

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KROMİTLERDEN Na-KROMAT ÜRETİMİNDE PROSES
PARAMETRELERİNİN ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cenk CENİKLİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

ARALIK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KROMİTLERDEN Na-KROMAT ÜRETİMİNDE PROSES
PARAMETRELERİNİN ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cenk CENİKLİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

ARALIK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506171226 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Cenk CENİKLİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FARKLI KROMİTLERDEN Na-KROMAT ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet Timur**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin Gürmen**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Hatice Kübra Akben
Gedik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Kasım 2019
Savunma Tarihi : 11 Aralık 2019





Aileme,



ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca değerli fikirlerini ve bilgilerini benden esirgemeyen, tecrübeleri ile bana yol gösteren saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Servet Timur'a,

Deney düzeneğimin oluşturulmasında yardımlarından ötürü Dr. Öğretim Üyesi Nuri Solak ve Sn. Emin Kondakçı'ya,

Çalışmalarımın önemli bir kısmını gerçekleştirdiğim Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi, Malzeme Analiz ve Karakterizasyon Müdürlüğü'nde bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan, güler yüzünü benden esirgemeyen başta Sn. E. Burak İzmirlioğlu, Sn. Şener Yılmaz, Dr. Fulya Elgin, Sn. Pelin Akkaya ve Sn. A. Melih Üstün olmak üzere tüm Şişecam Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı çalışanlarına,

Tez çalışmalarım boyunca tecrübeleri ve bilgileri ile bana yardımcı olan Dr. Nadiye Gür, Sn. Özlem Yüce ve tüm Soda Sanayii A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü çalışanlarına,

Çalışmalarıma sağladığı destekten ötürü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'ne,

Lisans öğrenimimden bu yana pek çok çalışmada beraber yer aldığım, yardıma ihtiyacım olduğunda büyük bir özveri ile desteğini benden esirgemeyen kıymetli dostum Sn. Rıdvan Orman'a,

Eğitim hayatım boyunca desteğini üzerimden eksik etmeyen, her zaman bana güvenen annem Sn. Lebriz Cenikli'ye ve babam Sn. Muzaffer Cenikli'ye,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2019

Cenk CENİKLİ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KROMİT CEVHERİ.....	3
2.1 Dünya’da ve Türkiye’de Kromit.....	3
2.2 Kromit Cevherinin Yapısı ve Özellikleri	5
3. SODYUM KROMAT	9
3.1 Sodyum Kromat Üretimi.....	9
3.2 Kromitin Sodayla Alkali Kavrulması ile Sodyum Kromat Üretimi.....	11
3.3 Sodyum Kromatın Kullanım Alanları.....	13
3.4 Sodyum Kromat Üretiminin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI	21
4.1 Farklı Tip Kromit ve Atık Çamur ile Kromat Üretiminin İncelenmesi	22
4.2 Kromat Üretim Verimine Soda Miktarının Etkisinin İncelenmesi	26
4.3 Kromat Üretim Verimine Demirin (Oksijenin) Etkisinin İncelenmesi.....	36
4.4 Kromat Üretim Verimine Tane Boyutu Etkisinin İncelenmesi.....	41
5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ VE ÖNERİLER	47
5.1 Spinelden Perovskite	48
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57



KISALTMALAR

XRD : X-ışınları Difraksiyonu

XRF : X-Işınları Floresans Spektrometresi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

EDS : Enerji Dağılım Spektrometresi

COPR : Kromit Cevheri Proses Artığı





SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
g	: Gram
L	: Litre
%	: Yüzde
i	: Pik şiddeti
R_v	: Gözlenen ve hesaplanan pik şiddetlerinin farkı
w_i	: En küçük kareler arttırımı
y_i^{obs}	: Gözlenen pik şiddeti
y_i^{calc}	: Hesaplanan pik şiddeti



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: İçerdiği Cr_2O_3 miktarına göre kromit cevherleri.....	6
Çizelge 3.1: Kromat üretim fırınlarının tasarımıyla ilgili bazı özellikler.....	11
Çizelge 4.1: Kullanılan kromitlere ait elemental analiz sonuçları.....	22
Çizelge 4.2: Kullanılan karışımların bileşimleri.....	22
Çizelge 4.3: Kullanılan kromite ait elemental analiz sonuçları.....	26
Çizelge 4.4: Şekil 4.7'ye ait EDS analizi sonuçları.....	28
Çizelge 4.5: Kullanılan kromite ait tane boyut dağılımı.....	29
Çizelge 4.6: Soda miktarı sınamasında kullanılan karışımların bileşimleri.	30
Çizelge 4.7: Demir etkisi incelemelerinde kullanılan karışımların bileşimleri.	36
Çizelge 4.8: Öğütülmüş verimi yüksek kromite ait tane boyut dağılımı.....	41
Çizelge 4.9: Öğütme etkisini incelemek için kullanılan karışımların bileşimleri.	41
Çizelge 4.10: Şekil 4.24'e ait EDS analizi.	44
Çizelge 4.11: Şekil 5.4.5'e ait EDS analizi sonuçları.....	46



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hindistan kromit minerali	3
Şekil 2.2 : Kromit üretiminin ülkelere göre dağılımı	4
Şekil 2.3 : Kromitin farklı sektörlerde kullanım oranı	5
Şekil 2.4 : Alpin tipi kromit içeren cevher	6
Şekil 2.5 : Genel spinel yapı ve manyetit spinel yapısı	7
Şekil 2.6 : Kromitin kristal yapısı	7
Şekil 3.1: Döner fırın	11
Şekil 3.2 : Kireçsiz Na-kromat üretimi basit akım şeması.	12
Şekil 3.3 : Kromitin kavrulma mekanizması.	13
Şekil 3.4 : Potasyum bikromat	14
Şekil 3.5 : Krom anhidrit	15
Şekil 3.6 : Krom kaplanmış kelepçeler	15
Şekil 3.7 : Krom kaplama hücreleri	16
Şekil 3.8 : Sodyum kromattan üretilen bazı krom bileşikleri	16
Şekil 3.9 : Hindistan'da kapatılmış tesisten kirlilik görüntüsü	18
Şekil 3.10 : Deri tabaklama kaynaklı kirliliğin yarattığı risk	19
Şekil 4.1 : Düşük verimli partinin hammaddelerinin ürününe ait XRD paterni.	23
Şekil 4.2 : Yüksek verimli partinin hammaddelerinin ürününe ait XRD paterni.	23
Şekil 4.3 : Düşük verimli kromite ait XRD paterni.	25
Şekil 4.4 : Yüksek verimli kromite ait XRD paterni	25
Şekil 4.5 : Kullanılan kromite ait XRD paterni.	26
Şekil 4.6 : Dönüşüm verimi yüksek atık çamura ait XRD paterni.	27
Şekil 4.7 : Dönüşüm verimi yüksek atık çamura ait SEM-EDS çalışması.	28
Şekil 4.8 : Kullanılan kromite ait elek analizi sonucu.	29
Şekil 4.9 : Karışım 1'in ürününe ait XRD paterni.	31
Şekil 4.10 : Karışım 2'nin ürününe ait XRD paterni.	31
Şekil 4.11 : Karışım 3'ün ürününe ait XRD paterni	32
Şekil 4.12 : Kek içerisindeki sert topaklanmalar.	33
Şekil 4.13 : Sert topaklanmalara ait XRD paterni.	34
Şekil 4.14 : Aglomere olmuş yapı içerisinde bulunan kromat	34
Şekil 4.15 : Suya bırakılan aglomere olmuş tanelerin görüntüsü.	35
Şekil 4.16 : Suya bırakılan aglomere tanelerin çözünmeden kalan kısmı.	35
Şekil 4.17 : Karışım 1'in ürününe ait XRD paterni.	37
Şekil 4.18 : Karışım 2'nin ürününe ait XRD paterni.	37
Şekil 4.19 : Karışım 3'ün ürününe ait XRD paterni.	38
Şekil 4.20 : Hematit çalışmasına ait XRD paterni.	39
Şekil 4.21 : Demirin (a) vüstit (FeO), (b) manyetit (Fe_3O_4) ve (c) hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bileşiklerinin kristal yapıları	40
Şekil 4.22 : Karışım 1'den elde edilen ürüne ait XRD paterni.	42
Şekil 4.23 : Karışım 2'den elde edilen ürüne ait XRD paterni.	42
Şekil 4.24 : Farklı tipte kromitler kullanılarak yapılan üretimin ardından oluşan atık çamur.	44

Şekil 4.25 : Verimi yüksek kromite ait SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.26 : Atık çamur içerisinde kromite ait SEM görüntüsü.....	45
Şekil 5.1 : İttriya kullanılarak yapılan çalışmaya ait XRD paterni	48
Şekil 5.2 : Döner fırında üretilen standart numuneye ait XRD paterni	49
Şekil 5.3 : Döner fırında itriya katkısıyla üretilen numuneye ait XRD paterni	49
Şekil 5.4 : Potadan çıkarılan kekin görüntüsü.	50
Şekil 5.5 : Fabrikadan gönderilen kekler.	50
Şekil 5.6 : İttriya ile yapılan çalışmalara ait ürünler.	50
Şekil 5.7 : Çözme deneyleri tamamlandıktan bir saat sonra çözeltilerin durumu (itriya kullanılan sağdakidir).	51
Şekil 5.8 : Tek ve çift kademeli deneylerin numuneleri ile hazırlanan çözeltiler (sağdaki çift kademelidir).	51



FARKLI KROMİTLERDEN Na-KROMAT ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Metalurji ve kimya için son derece önemli bir element olan kromun ekonomik olarak elde edilebildiği tek cevher olan kromit, çelik ve refrakter endüstrilerindeki kullanımının yanında yanında krom kimyasalları üretimi için de oldukça önemli bir hammadDEDİR. Özellikle de bu tez kapsamında üzerinde çalışılan sodyum monokromat bileşiğinin üretiminde en önemli endüstriyel hammadDEDİR.

Güney Afrika Cumhuriyeti Kromit üretiminde açık ara lider konumundadır. Bunun dışında Türkiye, Hindistan, Kazakistan ve Brezilya gibi ülkeler de sahip oldukları kromit rezervleri açısından önemli konumdadırlar. Türkiye’de kromit rezervleri ağırlıklı olarak haritada İç Anadolu ve Doğu Anadolu Bölgesi arasında kalan yörelerde bulunmaktadır. Kromit ithalatında ise Çin Halk Cumhuriyeti zirvededir.

Kromitin, Busweld ve Alpin olmak üzere minerolojik açıdan iki farklı tipi mevcuttur. Bununla birlikte içerdiği krom oksit (Cr_2O_3) miktarına göre de ekonomik olarak çok yüksek kromlu, yüksek kromlu, orta kromlu ve düşük kromlu olmak üzere dört kategoriye ayrılmıştır.

Doğada kübik spinel yapıya sahip olan kromit mineralinin yüksek ergime sıcaklığı ($1500-1900\text{ }^\circ\text{C}$) yapısında bulunan oksitlere ve bunların miktarına göre değişmektedir. Kromla birlikte yüksek oranda demiri de ihtiva eden kromit, bunun dışında alüminyum, magnezyum, silisyum gibi elementleri de yapısında bulundurmaktadır. Diğer bir deyişle FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 , FeAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 ve MgAl_2O_4 spineller topluluğundan oluşan bir katı çözelti olan kromit asitlere karşı daynaklıyken alkalilere karşı direnci zayıftır.

Sodyum monokromat, kromitin hammadde olarak doğrudan kullanıldığı alanlardan olan krom bileşikleri üretiminde en önemli ara üründür. Endüstriyel olarak kromitin döner fırınlarda soda ile alkali kavurmaya tabi tutulmasıyla üretilen sodyum monokromat bileşiği suda iyi çözünen bir bileşiktir. Fırından çıkışının ardından çözeltiye alınmasıyla bikromata dönüştürülen monokromatin kromik asit, bazik krom sülfat ve potasyum bikromat gibi farklı krom kimyasallarına doğru yolculuğu bu şekilde başlar.

Bu tez kapsamında endüstride yaygın olarak kullanılan kromitten alkali kavurma ile sodyum monokromat üretim prosesi incelenmiştir. Sodyum monokromat üretiminde alkali kavurma prosesine alternatif yöntemler bulunsa da bu yöntemler endüstriyel ölçekte kullanıma pek uygun değildir. Çalışmaların bir kısmı sabit sistemde gerçekleştirilirken bir kısmı da sanayide kullanılan teknolojiye uygun döner fırında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kimyasal bileşimi farklı Güney Afrika kromitleri kullanılmıştır. Günümüz teknolojisinde kromat üretim verimi üzerinde sınırlandırıcı etkide bulunduğu düşünülen yüzey kapanması, kekleşme, sodanın ve oksijenin sodyum kromat dışında farklı fazların oluşumunda yer alması gibi mekanizmalardan hareketle sodanın ve demirin prosese etkisi ile tane boyutunun etkisi incelenmiştir.

Ayrıca farklı kromitlerle yapılan çalışmalarla bu mekanizmaların oluşumuna kromitin kimyasal bileşiminin ve içerdiği fazların etkisi araştırılmıştır. Proseste kromit ve sodanın yanında proses artışı olan ve krom içeren atık çamur da hazırlanan harmanlarda kullanılmıştır. Kireçli teknoloji olarak bilinen ve kalsiyumun verimi arttıracak etkileri nedeniyle kullanılan yöntem çevre ve insan sağlığı nedeniyle dünyada terkedilmektedir. Bu sebepten ötürü yapılan deneysel çalışmalar da kireçsiz teknoloji ile gerçekleştirilmiştir. Ancak kalsiyumun yaptığı ve benzeri etkileri yansıtacak ayrıca yukarıda bahsi geçen ve verimi olumsuz etkilediği düşünülen mekanizmaları da engelleyerek verimin artmasını sağlayacak çözümler üzerinde çalışılmıştır. Bu tezde güdülen amaç reaksiyona girmeden prosesi terkeden kromitin miktarını minimize edilmesini sağlayarak üretim verimini arttırmaktır.

Günümüzde alkali kavurma ile kromat üretiminde maksimum verim % 85'in altındadır. Bununla birlikte Güney Afrika kromiti için bu oran %80-82 olarak ifade edilmektedir. Endüstride verimi yüksek şekilde ifade edilen kromitlerle bu verim değerlerine yaklaşıırken olan farklı kromitler kullanıldığında bu oran giderek düşmektedir. Bu yüzden deneysel çalışmalar sonucunda farklı kromitler kullanılarak minimumun %80 verim hedeflenmiştir. Bu hususta incelenen parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Buna ek olarak kromitin barındırdığı elementler ile bunların elektrokimyasal özellikleri göz önünde bulundurularak farklı katkıları yapıp kimyasal kompozisyonun prosese etkisi anlaşılma çalışılmış ve bu şekilde katkıları ile müdahaleler ile verim artırıcı çözümler üretilmiştir.

Kromitten kromata dönüşüm verimi artırılmak suretiyle verim artışının yanı sıra endüstriyel uygulamanın sonraki adımı olan çözeltiye alma işlemi de düşünülerek yapılan çalışmaların buradaki çözünme verimine etkisi üzerinde de çalışılmıştır.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON THE SODIUM CHROMATE PRODUCTION EFFICIENCY IN PRODUCTION FROM DIFFERENT CHROMITES

SUMMARY

For the metallurgy and chemistry, chromium is one of the most important elements, and chromite is the only ore of chromium which has economical feasibility to product alloys and chemicals. Chromite is used in steel making, refractory industry and chromium chemicals production. Especially; it is the most important raw material to obtain sodium monochromate which is studied in this thesis statement.

Today, Republic of South Africa is well ahead in chromite production and R.S.A has 75 % of world chromite reserves. Also Turkey, India, Kazakhstan and Brazil are other countries according to their chromite reserves. In the Republic of Turkey, chromite reserves are located in the center and east zone of Anatolia. In addition to these informations, P.R.C. is the leader of chromite importation.

There are two different mineralogical types of chromite, Bushveld and Alpine can be found on earth. For example; South Africa chromite is a Bushveld type chromite and chromites of Turkey are Alpine chromite. Together with this, chromite ores can be classified in four groups by their chromium oxide (Cr_2O_3) content as very high, high, medium and low chromium. This is an important quality criteria for chromite ores with their Cr/Fe ratios.

The melting point of cubic spinel structured chromite mineral can changed between 1500 and 1900 °C according to composition of oxides and their amounts in chromite. In addition to chromium, chromite minerals includes too much iron and aluminum, magnesium, silicon. In other words, chromite ore is a solid solution of FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 , FeAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 and MgAl_2O_4 spinel structures. Compositions of these spinel compounds in chromite effect chromate production efficiency. For example; two chromite samples can contain same amount of chromium, but the different amount of spinel phases which are given in above can change the difficulty level of extraction in chromate production process. In addition to this; in the crystal system of chromite, Fe^{2+} takes place in tetrahedral sites and Fe^{3+} takes places in octahedral sites. The main reason of this situation is some of these phases include iron as divalent but some others include iron as trivalent. This is another criterion for extraction difficulty in production. Moreover, it is durable against acid attacks, but alkaline resistance of chromite is weak.

Sodium monochromate is the most important by-product in chromium chemicals production and generally it is obtained by alkaline roasting of chromite in rotary kiln furnaces. Sodium monochromate can be solute in water easily and turned into sodium dichromate by water leaching after roasting to product other chemicals such as chromic acid, basic chrome sulphate or potassium dichromate.

In this study, sodium monochromate production process via alkaline roasting of chromite is investigated and which is the conventional method in the chromium

chemicals production industry. There are some other methods to produce sodium monochromate in laboratory scale but these methods are not compatible for industrial application. For this reason; alkaline roasting method is tried to improve for higher production efficiency.

Large part of experimental works are completed with crucibles in muffle furnaces and other part of studies are actualized in rotary tube furnaces which is designed congruently to the industrial technology. Experiments are done with chemically different and same South African chromites and the reason of the differences about production efficiency between chemically same chromites is investigated. There are some mechanisms like surface closure, sintering and existing of different phases by the effects of soda and oxygen are limitation for the chromate production efficiency. From this point of view, effects of soda, iron and grain size to the process are studied. Otherwise, effects of the chemical compositions of chromite and included phases in it studied to investigate these mechanisms. Moreover, chromite ore processing residue (COPR) included blends are used in experiments but there are no limes used in processes for the health and environmental safety. On the other hand, solutions are studied, and some of them have similar effects with calcium based technics to increase efficiency and prevent mechanisms which are given in above. The main purpose of this thesis statement is increasing production efficiency and minimizing of unreacted chromite amount with elimination of the several mechanisms which are given in above.

Today, known maximum efficiency of chromate production via alkaline roasting of chromite is below 85 %. In chromium chemicals industry, this ratio is accepted as 80-82 % for the South Africa chromite. Sometimes factories can reach near of this level with using chromites are known as highly efficient raw material in chromate production industry but usage of different ores together with these types of chromites causes reduction in efficiency. Because of this situation more than 80% efficiency is aimed in this study. For this purpose, process parameters are tried to optimize and by taking consideration into the elements in chromite and their electrochemical properties, effects of the chemical composition to the process is tried to understand and positive solutions are found with preparing different blends.

Changing chemical composition of the blend with additives increased extraction ratio of chromium from chromite to produce sodium monochromate provides occurring of the positive mechanism rather than other mentioned mechanisms. In addition to this, changing of the raw material crystal structure from spinel to perovskite via substitutions in spinel structure with different compounds and starting with raw material like this, alkaline roasting process becomes less complex and this situation makes it easier. Substitution can be applied separately. Moreover; hardness and agglomeration of sodium chromate products (cakes) can be decreased by usage of this method. As a result of these technics, chromium extraction from chromite becomes easier and sodium monochromate production efficiency is increased also; dissolution efficiency of sodium monochromate to produce sodium bichromate can be increased by reducing of agglomeration degree and some mechanical properties of cakes.

Taking into consideration of the second step of industrial application which is production of sodium dichromate with water leaching of sodium monochromate, solution efficiency of sodium monochromate is important because it is another parameter to determine amount of unreacted chromite ore. For this reason solubility efficiency of experimental products are investigated and prepared solutions analyzed.

In addition to increasing of monochromate production efficiency, its solubility efficiency is increased with same solutions by the help of changing chemical composition of blends and additives.





1. GİRİŞ

Metalurjik faaliyetler içerisinde özellikle ferrokrom ve paslanmaz çelik üretimi ile refrakter endüstrisinde kullanımı yaygın olan kromun sadece metal olarak değil kaplamacılık, dericilik, kozmetik ve farmakoloji gibi diğer sektörlerde de kromik asit, krom sülfat, sodyum bikromat gibi krom kimyasalları olarak da kullanımı mevcuttur. Gelişen teknoloji sayesinde büyüyen sanayi ve artan üretim hacmi ile krom ve krom kimyasallarının üretimi son on yıllarda insan sağlığı ve çevre ile ilgili kaygılara rağmen önemini korumaktadır.

Günümüzde kromun ve krom kimyasallarının ekonomik olarak üretilebildiği tek ekonomik kaynak kromit cevheridir. Ülkemizde de çeşitli yörelerde kaynakları mevcut olan krom metalinin doğal kaynağı olan kromit, spinel yapılı bir demir-krom oksittir. Hindistan, Kazakistan ve Güney Afrika kromit üretiminde lider konumda bulunan ülkelerdir. Kromit dünyada ağırlıklı olarak ferrokrom ve paslanmaz çelik sektörü için hammadde ihtiyacını karşılarlarken paslanmaz çelik sanayiinin gelişmediği ülkemizde krom kimyasalları üretiminde kullanılmaktadır.

Krom kimyasalları endüstrisinde nihai ürüne giden yol alkali kavurma ile sodyum ya da potasyum monokromat üretiminden geçer. Klasikleşmiş üretim yönteminde alkali kavurmada sodyum veya potasyum kaynağı hammadde kullanılmasındaki tercih sebebi ağırlıklı olarak ekonomik coğrafya ile ilgilidir. Ülkemizde kromitin soda ile alkali kavrulması sonucunda sodyum monokromat ve bunu takiben endüstriyel krom kimyasalları üretilmektedir. Türkiye krom kimyasalların üretiminde dünyada söz sahibi konumda bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında krom kimyasallarının üretiminde kullanılan ve sodanın alkali kavrulması ile elde edilen Na-Kromat bileşiğinin üretim prosesindeki soda miktarı, tane boyutu, demir miktarı gibi verimi olumsuz etkileyebileceği düşünülen değişken parametrelerin etkisi incelenirken üretim veriminin de söz konusu parametrelerin optimizasyonu ile arttırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit fırın sisteminde pota içerisinde etken parametrelerin tanımlanması ve verime etki eden temel büyüklüklerin belirlenmesi ile gerçekleştirilmiş ve ardından endüstride kullanılan

teknolojinin minyatürü olarak dizayn edilmiş döner fırın sisteminde idealize edilmiş koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir.



2. KROMİT CEVHERİ

2.1 Dünya’da ve Türkiye’de Kromit

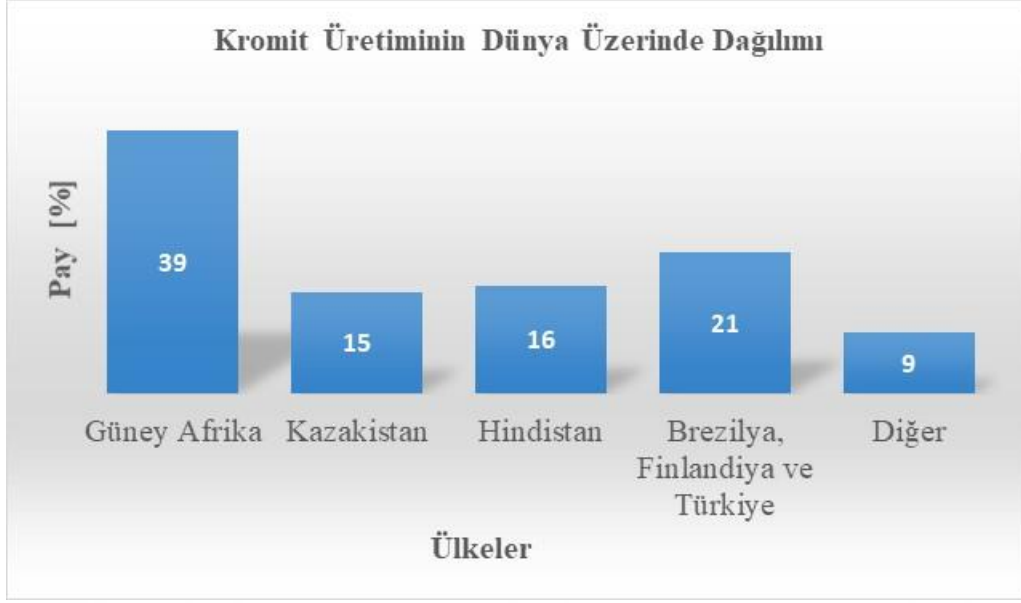
Bir krom-demir oksit olan kromit minerali, metalurjide özellikle de krom kimyasalları ve refrakter üretimi için doğal krom kaynağı olan önemli bir hammaddedir [1]. Kromun 1798 yılında Fransız kimyager Louis Nicolas Vauquelin tarafından keşfedilmesinin ardından 1845 yılında Wilhelm Haidinger yüksek krom içeriği nedeniyle bu minerale kromit adını vermiştir [2].

Şekil 2.1’de Hindistanda çıkarılmış bir kromit minerali görülmektedir.



Şekil 2.1 : Hindistan kromit minerali [2].

Kromit mineralinin önemi, günümüzde krom ve bileşiklerinin ekonomik olarak üretilbildiği tek cevher olmasıdır. Kromit cevheri 20’den fazla ülkede çıkarılmaktadır. Dünyada çıkarılan kromitin yaklaşık %80’i Güney Afrika, Hindistan, Kazakistan ve Türkiye’den elde edilmektedir. Güney Afrika Cumhuriyeti tek başına dünyadaki bilinen kromit rezervinin %75’ine sahiptir [3]. Kromit üretiminin dünya üzerinde dağılımı şekil 2.2’de verildiği gibidir.



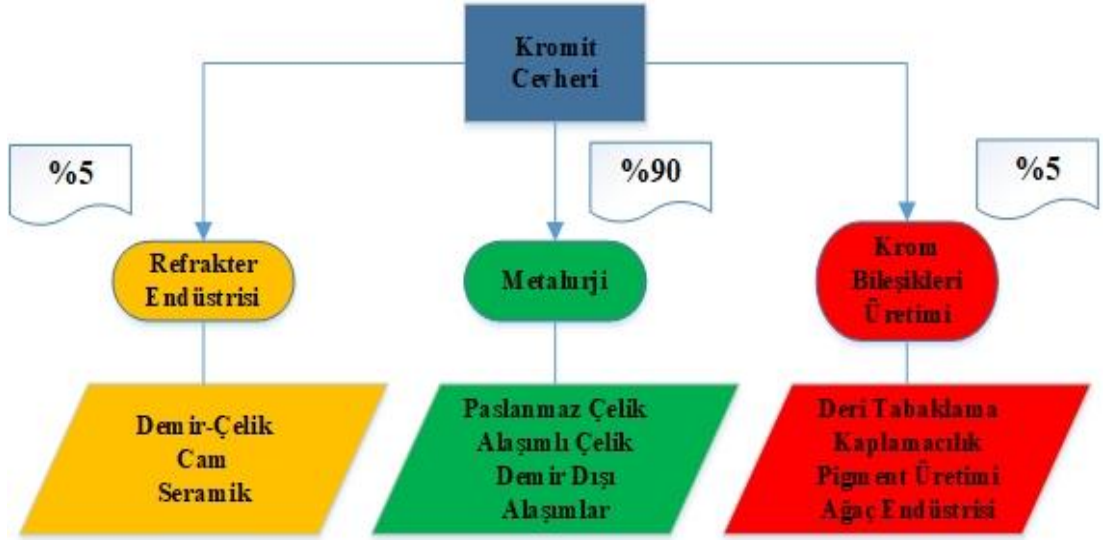
Şekil 2.2 : Kromit üretiminin ülkelere göre dağılımı [4].

Dünyadaki en büyük kromit rezervinine sahip Güney Afrika yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi üretimde de lider konumdadır [4]. 2015 yılı verilerine göre kromit ihracatında da üretimdeki liderliğini açık ara önde sürdüren Güney Afrika'yı Türkiye, Kazakistan, Arnavutluk ve Umman takip etmektedir. Bununla birlikte ithalatta birinci sırayı %91'lik aslan payı ile Çin Halk Cumhuriyeti alırken onu %7 ile Rusya Federasyonu takip etmektedir. İsveç, Hindistan, Almanya, Türkiye, ABD, Hollanda ve Japonya ise diğer önemli ithalatçı ülkelerdir [5].

Türkiye zengin kaynaklara sahip ve kromit üretiminde önemli bir ülke konumundadır. Kaynaklar 7 bölgede yoğunlaşmış olup bunlar;

- Guleman Bölgesi
- Muğla-Denizli-Burdur Bölgesi
- Bursa-Eskişehir Bölgesi
- Tokat-Erzincan Bölgesi
- Kayseri-Sivas Bölgesi
- Mersin- Bölgesi Bölgesi
- Antakya-Kahraman Maraş Bölgesi [6]

Bu kaynaklardan elde edilen kromitin büyük bölümü ferrokrom üretim metalurjisinde kullanılmaktadır. Kalan kısmı ise refrakter endüstrisinde ve krom kimyasalları üretiminde hammadde olarak değerlendirilmektedir. Şekil 2.3'te krom cevherinin farklı sektörlerde kullanım oranı göstermektedir.



Şekil 2.3 : Kromitin farklı sektörlerde kullanım oranı [7].

2.2 Kromit Cevherinin Yapısı ve Özellikleri

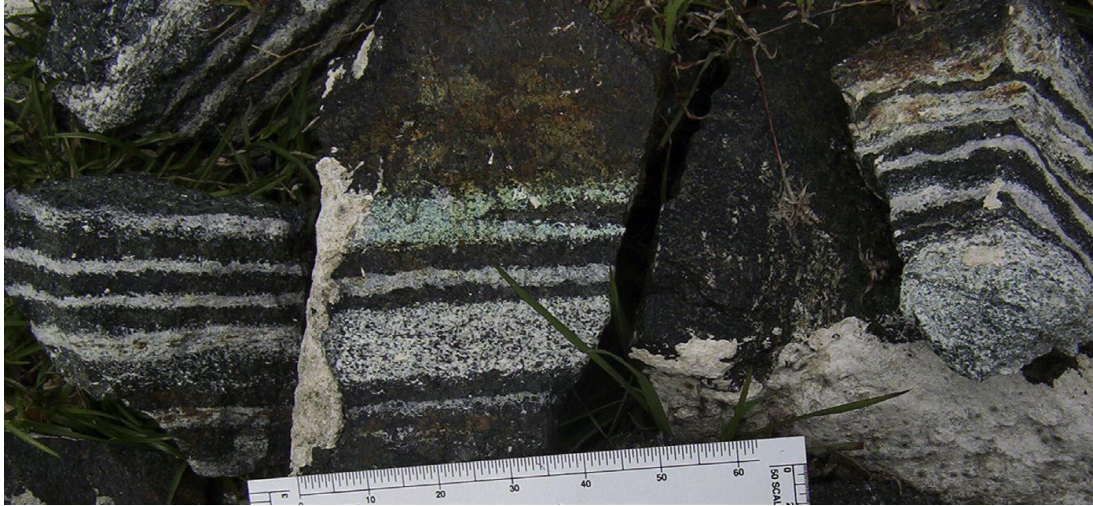
Bir demir-krom oksit olan kromit, kübik kristal sisteme sahip olsa da doğada nadiren oktahedral yapıda da bulunabilmektedir. Siyah renkli ve opak olan kromitin manyetik özelliği zayıftır [8]. Kromit mineralinin ergime sıcaklığı bileşimde yer alan diğer metaloksitlere bağlı olarak 1500-1900 °C arasındadır. Bununla birlikte porozite oranı % 19-34 aralığındadır. Ayrıca kromit cevheri spinel yapısı ve kromun katı asit oluşturma özelliğine bağlı olarak asitlere karşı direnç gösterken alkalilere karşı dayanıklı değildir.

Farklı tip kromitler, kalitelerine göre başlıca krom kimyasalları üretimi, refrakter endüstrisi ve ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır. Bir kromit cevheri için özellikle de ekonomik açıdan en önemli kalite göstergeleri içerdiği Cr_2O_3 miktarıdır ve yapıda bulunan Cr/Fe oranı da diğer bir kalite göstergesidir. Bununla birlikte kromit cevherini hammadde olarak kullanacak bir alıcı açısından krom ve demir oksit oranlarının yanı sıra kromitin içerdiği nem ve SiO_2 miktarı ile cevherin parça büyüklüğü de önemlidir [9]. Teorik olarak % 68 Cr_2O_3 ve % 32 FeO içerdiği kabul edilen kromitin %55 Cr_2O_3 , %14 FeO, %3 Fe_2O_3 , %13 MgO ve %15 Al_2O_3 içeren bir konsantresi ekonomik açıdan ideal kabul edilebilir bir bileşimdir. Ancak günümüzde bu kadar yüksek krom içeriğine sahip cevherler yerine, uygulama türüne göre daha fakir konsantreler tercih edilmektedir. Bu düşünceyle içerdiği krom oksit miktarına göre sınıflandırılan genel gruplar çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: İçerdiği Cr_2O_3 miktarına göre kromit cevherleri.

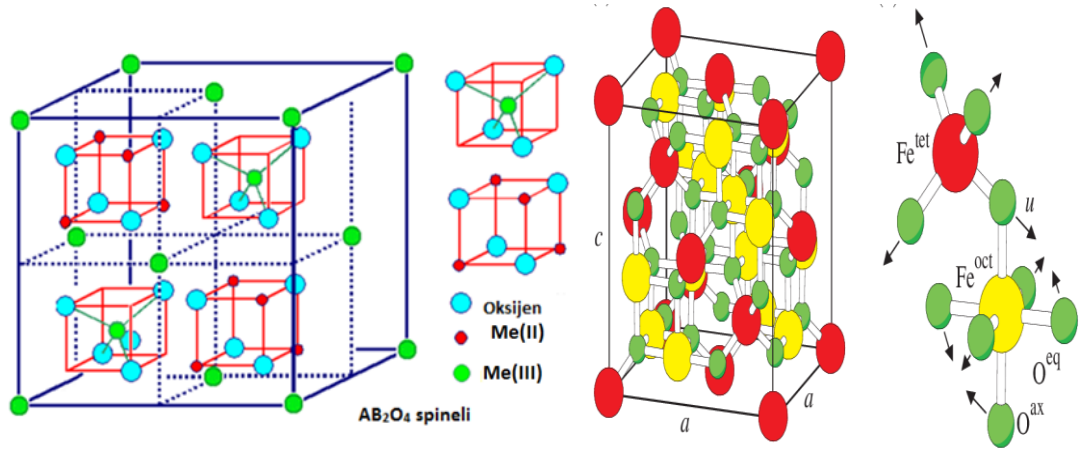
Kromit Cevherleri	Cr_2O_3 Miktarı (%)
Çok Yüksek Kromlu Kromit	54
Yüksek Kromlu Kromit	50-54
Orta Kromlu Kromit	38-50
Düşük Kromlu Kromit	5-38

Kromit yeryüzünde bulunduğu yataklar genel olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki tabakalı komplekslere bağlı olanlardır. Diğer adıyla Bushveld olarak bilinen bu yataklara Güney Afrika Cumhuriyeti ve Zimbabve’de bulunan rezerv bölgeleri örnek olarak gösterilebilir. İkinci tip kaynak ise alpin tipindeki ultrabazik kayalara bağlı olanlardır. Filipinler, Küba, Balkanlar ve Türkiye’de bulunan yataklar alpin tipi kromit yataklarıdır tipik bir kromit mineralini barındıran kayaca ait görsel şekil 2.4’te görülmektedir [10].



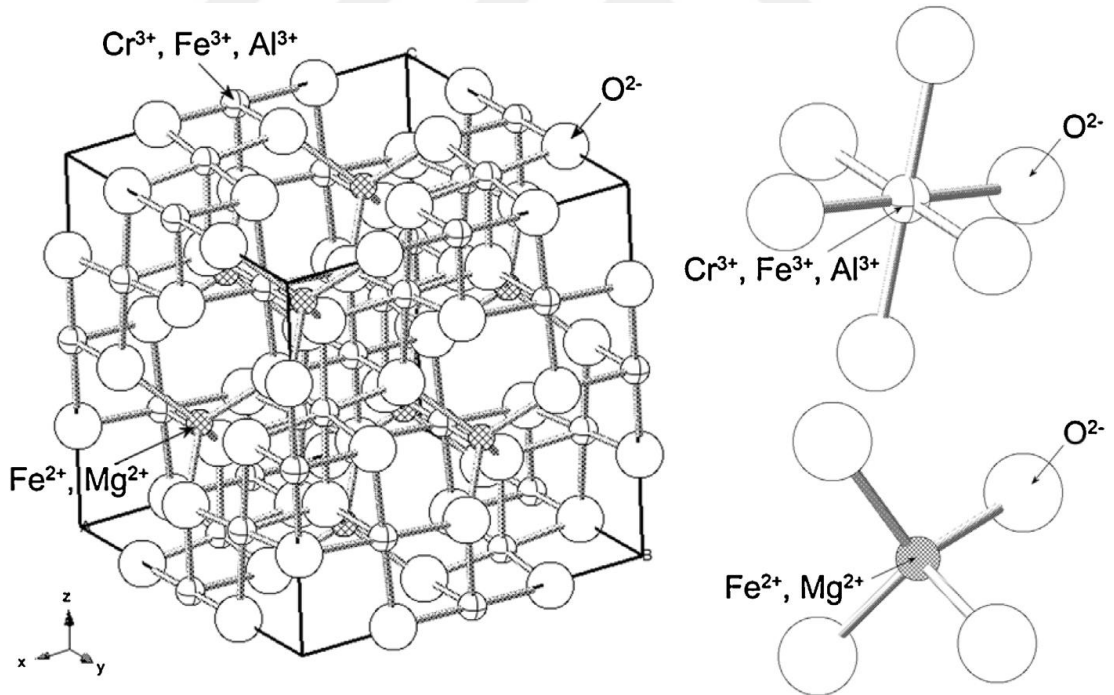
Şekil 2.4 : Alpin tipi kromit içeren cevher [2].

Kromit doğada farklı tipleri bulunan spinel yapılu bir mineraldir. Minerolojik açıdan aynı tip kromitler, içerdikleri krom ve demir miktarı ile bunların kristal yapı içerisinde konumlanmalarına göre kendi içinde de farklılıklar göstermektedir. Oldukça kararlı ve sert bir yapı olan spinellerin AB_2O_4 formülü ile gösterilmesi nedeniyle kromit cevherinin kimyasal formülü FeCr_2O_4 olarak gösterilir. Kromitin yapısında Cr, Fe, Mg ve Al elementleri bulunmaktadır ayrıca yapıda mineral oluşumuna bağlı olarak kalsiyum ve mangan da bulunabilir. Bu nedenle kromitin gerçek formülü $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ olarak kabul edilir ve bazı kaynaklarda $(\text{Mg,Fe,Ca})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ olarak da gösterilmektedir [11]. Aşağıda verilen şekil 2.5’te spinellerin genel yapısı ve manyetite ait spinel yapı görülmektedir.



Şekil 2.5 : Genel spinel yapı ve manyetit spinel yapısı [12, 13].

Kromit spinelinin yapısında Mg^{2+} ve Fe^{2+} kafes sistemi içerisinde tetrahedral bölgelerde bulunurken Fe^{3+} , Al^{3+} ile Cr^{3+} oktahedral bölümlere yerleşmiştir [14]. Bununla birlikte kristal yapısı şekil 2.6'da verilmiş ve doğada kübik spinel yapıda bulunan kromit mineralini $FeCr_2O_4$, Fe_3O_4 , $FeAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$ ve $MgAl_2O_4$ spineller topluluğundan oluşan bir katı çözelti olarak da tanımlanabilir [15].



Şekil 2.6 : Kromitin kristal yapısı [1].

Yukarıdaki şekilde görülen kristal yapı içerisindeki konumlanmalar kromat üretiminde kromitin kimyasal bileşimi kadar büyük bir öneme sahiptir.



3. SODYUM KROMAT

Kromit, metalik kromun ve diğer tüm krom bileşiklerinin üretildiği tek mineraldir. Krom bileşiklerinin elde edilmesi bir ara ürün olan sodyum kromattan gerçekleştirilir [16]. Sarı kül suyu olarak da bilinen sodyum kromat çözeltileri, krom kimyasalları endüstrisinde tüm nihai ürünlerin elde edilmesinde kullanılabilen temel bir ara üründür [17].

Sodyum kromat zehirli bir bileşik olup çevre ve insan sağlığı için son derece tehlikelidir. Tahriş edici olmasının yanı sıra yapısında Cr^{6+} olması nedeni ile akut toksik etki de oluşturabilir. Ayrıca sodyum kromat korozif bir bileşiktir [18].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan iki önemli kromat bileşiği sodyum kromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve potasyum kromattır ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Sodyum kromat yaygın olarak üretilse de dünyanın çeşitli bölgelerinde görsel olarak sodyum kromata çok benzeyen potasyum kromat da üretilmektedir. Sodyum kromat ve de bikromat bileşikleri endüstriyel kullanım açısından hammadde olarak önemli bir bileşik iken daha pahalı olan potasyum kromat ve bundan üretilen bikromat higroskopik özelliği ve kristalize su içermesi nedeniyle $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılamayan özellikle de laboratuvar ölçekli çalışmalarda tercih edilmektedir. İki bileşiğin üretiminde de krom kaynağı hammadde kromit cevheridir [9].

3.1 Sodyum Kromat Üretimi

Kromitten kromat üretimin tarihini incelendiğinde önceden sodyum kromat yerine potasyum kromat üretildiği görülmektedir. Kromit cevheri, potasyum nitrat ile akkor haline gelinceye kadar potalarda kavrularak K_2CrO_4 elde edilmekteydi. Gerçekleştirilen ilk geliştirme faaliyetleri sonucunda KNO_3 yerine potas kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra ise Norveç'te kromit ve K_2CO_3 karışımına kireç ilave edilerek katkılı kromat kavurma başlatılmıştır. 1840 yılında Fransız kimyager Jaklen'in kromitin kireç veya kalsiyum karbonat ile oksitleyici kavrulması sonucu elde edilen CaCrO_4 'ın H_2SO_4 ile CaCr_2O_7 haline getirilerek kromat üretimi yöntemini bulmuştur. Elde edilen CaCr_2O_7 bileşiğinden $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ elde edilmekteydi.

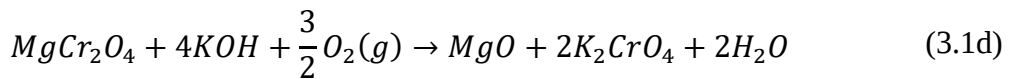
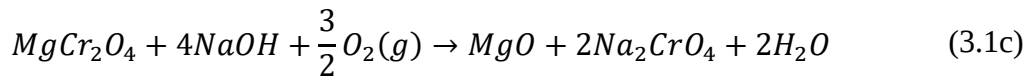
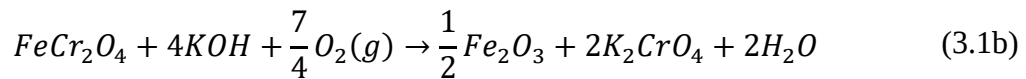
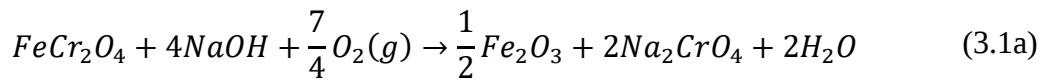
Yaşanan yeni gelişmeler ile sodanın ucuzlaması sonucu kromitin alkali kavurma prosesi günümüzde olduğu gibi soda ile yapılmaya başlanmış ve potasyum kromat ile potasyumbikromat yerini sodyum kromat ve de sodyumbikromata bırakmıştır [9].

Endüstride kromat üretimi öncelikle kromitin soda ile alkali kavrulması veya liçi ile sodyum ya da potasyum kromata dönüştürülmesiyle başlar. Ardından üretilmek istenilen krom bileşiği üretilir [19].

Sodyum kromat üretiminde sodyum kaynağı olarak Na_2CO_3 , NaOH ve NaNO_3 gibi bileşikler kullanılırken potasyum kromat üretiminde ise potasyum kaynağı olarak K_2CO_3 , KOH ve KNO_3 gibi alkali reaktanlar kullanılmaktadır.

Dünya üzerindeki kromitten kromat üretiminin yaklaşık %90'lık kısmı döner fırında kromitin alkali kavrulmasıyla yapılmaktadır. Harman karışımına dolomit ve kalsiyum karbonat ilave edilmesi sonucu önemli miktarda oluşan karsinojen CaCrO_4 bileşiği çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır [20].

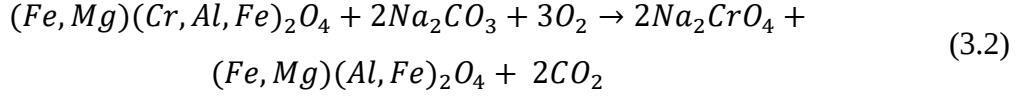
Günümüz teknolojik uygulamalarında kalsiyum bileşikleri kullanılmadan sodyum kromat üretimi yapılmaktadır. KOH ve NaOH gibi alkali bileşikler kullanılarak da doğrudan alkali liç yöntemiyle ve yine bu reaktanlar kullanılarak alkali kavurma ile kromat üretilmektedir. Kromitin NaOH ve KOH ile temel reaksiyonları denklem 3.1a, 3.1b, 3.1c ve 3.1d'de verilmiştir [21].



Endüstride sodyum kromat üretimi döner fırında yapılmaktadır ve teknoloji halen geçerli teknoloji konumundadır.

3.2 Kromitin Sodayla Alkali Kavrulması ile Sodyum Kromat Üretimi

Krom bileşiklerinin endüstriyel ölçekte üretimi kromit cevherinin soda ile döner fırınlarda kavrulması prosesiyle başlar. Reaksiyon genel olarak denklem 3.2’de ifade edilmiştir [22].



Reaksiyon 950-1200°C arasında gerçekleşirken yukarıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi tepkimenin gerçekleşmesi oksijen ile mümkündür. Bu nedenle proses esnasında fırın içerisine hava/oksijen de üflenir. Kromat üretim fırınlarının tasarımıyla ilgili bazı özellikler çizelge 3.1’de verilmiştir [9].

Çizelge 3.1: Kromat üretim fırınlarının tasarımıyla ilgili bazı özellikler.

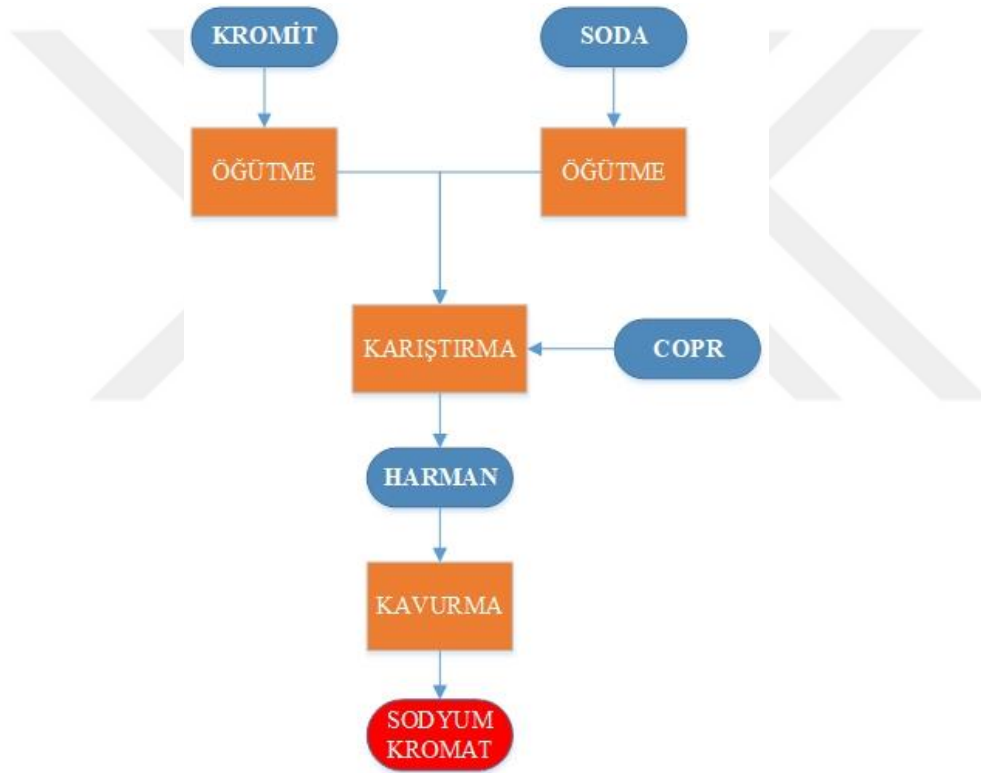
Dış Çap, D _{dış} (m)	İç Çap, D _{iç} (m)	Boy, L (m)	L/D _{iç}	Eğim Açısı	Dönüş Hızı (Dev./Dk.)
2,036	1,60	40	25	6	1,33
2,5	2,06	35	17	3	1,8
2,8	2,36	55	23,3	3	1,05
3,0	2,55	44	17	3	0,5-1,0

Kireçli ve kirecsiz olmak üzere iki şekilde gerçekleşen bu proseste verim % 85’in altındadır. Güney Afrika Kromiti için ise bu oran %20-82 arasında değişmektedir. Bunun nedeni üretim veriminin kromitin minerolojik yapısı ile doğrudan ilişkili olmasıdır. Prosesin gerçekleştiği döner fırınlar şekil 3.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1: Döner fırın [23].

Bu alkali kavurma işlemi, sodanın kalsinasyonu ile basit bir kavurma işleminden ibaret değildir. Bunun en büyük sebebi kromit cevherinin spinel yapıya sahip olması nedeniyle sert ve kararlı oluşu ve kimyasal yapısı itibariyle kompleks bir cevher olmasıdır. Proseste amaç kromit içerisindeki +3 değerlikli kromun +6 değerlikli halde sodyum kromat yapısına oksitlenmesini sağlamaktır. Kromit yapısında demir ve kromla birlikte önemli miktarda magnezyum ve alüminyum da içerir. Bununla birlikte kromit mineralinde nikel, bakır ve kobalt gibi metallerde çok az miktarda bulunabilmektedir. Bu nedenle proseste sodyum monokromat ile Fe_2O_3 oluşumunun yanı sıra magnezyum ve alüminyum içeren fazlar da ürün olarak elde edilmektedir. Aşağıdaki şekil 3.2’de sodyum kromat üretiminin akım şeması görülmektedir [9].



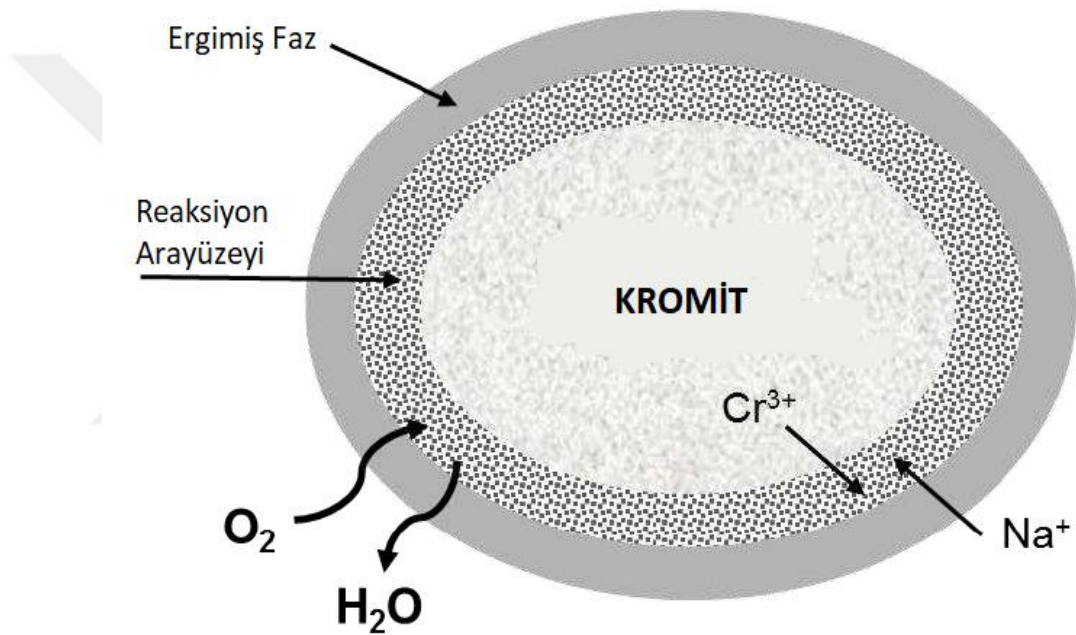
Şekil 3.2 : Kireçsiz Na-kromat üretimi basit akım şeması.

Kromit cevheri, reaksiyon verimi açısından kabul edilebilir tane boyutuna (74 micron) getirilmesinin ardından soda ve önceki işlemlerden geriye kalan ve COPR adı verilen proses artığı ile karıştırılarak harman hazırlanır ve fırına şarjlanır. Döner fırın çıkışında üretilen sodyum monokromat, oluşan diğer fazlar ile çözeltiye alınır. Suda iyi çözünen kromat fazı çözeltiye geçerken diğerleri çözünmeden kalır. Atık çamur olarak da adlandırılan bu karışım reaksiyona girmemiş krom içermektedir. Bu sebepten ötürü atık çamur kurutulur ve gerekli stokiyometrik hesaplamalar yapıldıktan sonra kromit

ve soda ile karıştırılarak tekrar üretimde kullanılır. Atık çamurun bu geri dönüşümü ile azami ölçüde krom geri kazanımı sağlanır [24].

Endüstriyel teknolojinin kireçli ve kireçsiz olarak gruplandığı bilinmektedir. İki teknoloji arasındaki fark isimlerinden de tahmin edileceği üzere birinde kalsiyum içeren hammadde katkısı bulunmasıdır. Günümüzde kireçli teknoloji kalsiyum kromatın çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkisi nedeniyle bırakılmaktadır. Kireç, proseste silisyum gibi gang elementlerin etkisini azaltmak için kullanılmaktadır ve aglomerasyonu azalttığı da bilinmektedir [25].

Aşağıda verilen şekil 3.3'te kromitin kavrulma mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.3 : Kromitin kavrulma mekanizması.

Yukarıda verilen şekilden de anlaşılabileceği üzere kromitin kavrulmasıyla oluşan sodyum monokromat kromitin etrafını sarmakta ve kromitin yüzeyindeki poroziteleri kapatarak difüzyon kontrollü reaksiyonun hızını düşürmekte ayrıca verimi de olumsuz etkilemektedir [26].

3.3 Sodyum Kromatın Kullanım Alanları

Sarı renkli ve suda çok iyi çözünebilen sodyum kromat bileşiği 70'den fazla krom bileşiğinin üretiminde kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları sodyum dikromat, potasyum kromat ve dikromat, krom oksit, kromik asit ve bazik krom sülfattır [27].

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kimyasal formülüne sahip sodyum dikromat ya da bikromat bileşiği sodyum kromattan nihai ürünlere giden yolda ikinci sıradadır. Sodyum kromatın çözeltiye alınmasının ardından elde edilen bu ürün bazı kaynaklarda krom kimyasallarının üretiminde kullanılan başlıca kimyasal olarak da kabul edilmektedir. Tekstilde kullanılan boyalar, krom pigmentleri, kozmetik sektörü ve farmakolojide kullanılmaktadır. Ayrıca dihidrat formuna göre %12 daha aktif bir maddedir [28]. Metalurjide zenginleştirme işlemlerinde kullanılabilen sodyum dikromat bileşiği turuncu ve kırmızımsı bir renge sahip olup piyasada granül şeklinde satılmaktadır. Sodyum bikromat ve sodyum silikat ile hazırlanmış karışım, bakırın Bakır-Kurşun konsantresinden flotasyonu işleminde kurşun için iyi bir bastırıcıdır [29].

Potasyum kromat sodyum kromattan önce krom bileşikleri üretiminde temel ara ürünken sodanın yaygınlaşması ile yerini sodyum kromata bırakmıştır. Günümüzde potasyum bikromat bileşiği sodyum bikromatın KCl ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Şekil 3.4'te görseli mevcut olan potasyum bikromat, ahşap ürünlerin korunması, pigment üretimi ile çeşitli laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır ayrıca foto mekanik prosesler gibi ilginç alanlarda da kullanımı mevcuttur [30].



Şekil 3.4 : Potasyum bikromat [31].

Sodyum kromattan sodyum bikromat elde edildikten sonra bu bileşikten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kimyasal formülüne sahip krom hidroksit elde edilebilmektedir. Bu bileşikten kullanım alanlarına göre farklı krom oksit bileşikler üretilir ancak Cr_2O_3 üretimi için yaygın yöntemler sodyum bikromatın kükürt ile redüksiyonu ile Şekil 3.5'te görülen krom anhidrit (CrO_3) bileşiğinden ısıtma işlemi ile krom oksit eldesidir [9].

Krom trioksit (CrO_3) kromat asitlerinin anhidriti olduğu için krom anhidrit olarak da bilinir. Krom trioksit bileşiği laboratuvar ölçekli çalışmalarda sodyum bikromatın

sülfirik asit ile muamele edilmesinden elde edilirken krom kimyasalları endüstrisinde de aynı karışımın tanklarda ısıtılması suretiyle üretilir [32].



Şekil 3.5 : Krom anhidrit [33].

Krom oksit nihai ürün olarak en çok kullanılan ve bilinen krom bileşiğidir. Kromik asidin kimyasal formülü H_2CrO_4 olsa da krom anhidrit olarak da bilinen krom trioksit (CrO_3) olarak satılır. Kromik asit, krom trioksit bileşiğinin suda çözülmesi ile elde edilir. Kromik asit, krom kaplama ve çeşitli yüzey işlemleri ile ağaç ürünlerin korunması gibi endüstriyel kullanım alanlarına sahiptir [34]. Bunların yanı sıra kromik asidin elektrolizi ile metalik krom üretilebilmektedir [35]. Krom metali, elektrometalurjik olarak krom-alum veya kromik asit elektrolitler kullanılarak elde edilebilmektedir.

Kromik asit elektrolit dekoratif ve korozyona karşı koruma sağlayan elektrolitik kaplama prosesi ile metalik krom üretiminde kullanılmaktadır. Krom kaplanmış parçalar günlük hayatta birçok yerde karşımıza çıkmaktadır bu şekilde kaplanmış parçalara ait görüntü şekil 3.6’da görülmektedir.



Şekil 3.6 : Krom kaplanmış kelepçeler [36].

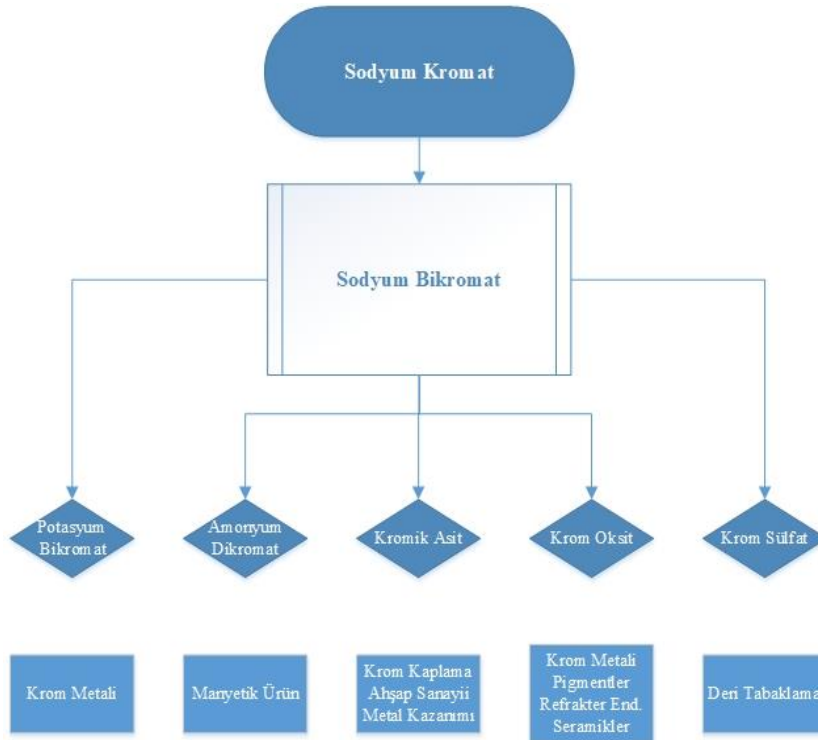
Bu süreçte anot olarak kurşun kullanılırken katot malzemesi olarak demir, nikel, bakır ve bu işlem için en uygun seçenek olarak kabul edilen alüminyum kullanılabilir [37]. Proses ticari amaçla yaygın olarak şekil 3.7’de görseli mevcut olan ve bunlara benzer hücrelerde gerçekleştirilir.



Şekil 3.7 : Krom kaplama hücreleri [38].

Mor ve yeşil renklere suda çözünebilen bazik krom sülfat ise deri sanayiinde kullanılmakta olan bir krom bileşimidir. Deri tabaklamada kullanılır.

Şekil 3.8’de sodyum kromattan bikromat üretildikten sonra sodyum bikromattan hangi kimyasalların üretilebileceği ve bunların kullanım alanları ile ilgili akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.8 : Sodyum kromattan üretilen bazı krom bileşikleri [39].

3.4 Sodyum Kromat Üretiminin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Krom kimyasalları üretimi çevreye olan etkisi ve sağlık ile ilgili kaygılara rağmen günümüzde hala önemini korumaktadır. Krom bileşiklerinin üretimi sonucu oluşan atıklardaki Cr^{6+} kontaminasyonu nedeniyle çevre üzerindeki olumsuz etkileri ve kromun solunum veya deri yoluyla vücuda girerek kan değerlerinde artmasıyla karsinojenik bir etkiye sahip olup insan sağlığı için son derece tehlikeli olması sebebiyle sahip olduğu bu kötü şöhret gerek metalurji gerekse kimyada birçok alanda yaygın olarak kullanılmasının önüne geçememiştir. Teknolojinin gelişmesi ve gerekli tedbirlerin en üst seviyede alınması ile üretimdeki riskler azaltılmıştır. Günlük hayatımızda krom kimyasallarını doğrudan kullanmasak da yaşantımız içerisinde herhangi bir anda kullandığımız çok sayıda cismin üretiminde ilgili adımlarda bu kimyasallar kullanılmaktadır.

70 kg bir insanın vücudunda 6 mg değerinden fazla krom bulunmaması gerekir. Buna ilaveten vücuda günlük alınan krom 0.06 mg değerinden yüksek olamamalıdır. Krom idrar yoluyla vücuttan atılabilse de bu değerlerin üzerine çıkıldığında toksik ve karsinojenik etkiler görülmektedir. Çevresel toksikolojide heksavalent krom için izin verilen en yüksek eğerler ise suda 0.01 mg/L atmosferik koşullarda ise ortama bağlı olarak 30 dakika için 0.2-0.005 mg/L, günlük ortalama olarak 0.1-0.02 mg/L ve yıllık olarak 0.0025-0.0038 mg/L'dir [40].

Ekonomik açıdan krom kaynağı olarak kullanılan hammadde olan kromitin kullanıldığı proseslerde kromit cevheri, soda (Na_2CO_3) ve kalsiyum içeren hammaddelerle karıştırılarak yüksek sıcaklıkta kromit içerisindeki trivalent kromu heksavalent kroma dönüştürmek için kavrulur. Bu şekilde yapılan kromat üretimi sonucu oluşan atığa COPR (chromite ore processing residue) adı verilmektedir [41]. Kromat üretiminde özellikle de kireçli teknolojiye proses artığı olarak ortaya çıkan ve yüksek miktarda Cr(VI) içeren COPR karsinojenik ve mutajenik olmasının yanı sıra zehirlidir. COPR için ıslah çalışmalarında genel olarak Cr^{6+} daha az toksik hatta mikro besin olarak da kullanılabilen Cr^{3+} haline getirilir [42].

Dünyada çıkarılan kromtin sahip olduğu kromun büyük çoğunluğu paslanmaz çelik ve alaşım üretimi ile refrakter endüstrisinde kullanılırken kalan kısmı krom bileşikleri üretiminde kullanılır. Ancak +6 değerlikli krom kaynaklı ve görseli şekil 3.9'da mevcut olan söz konusu bu kirliliğin en büyük kaynağı krom bileşikleri üretimidir.

Kalsiyum kaynağı hammadde olsun olmasın Cr(VI) kromat ve bikromat tuzlarının yapısında bulunur [1].



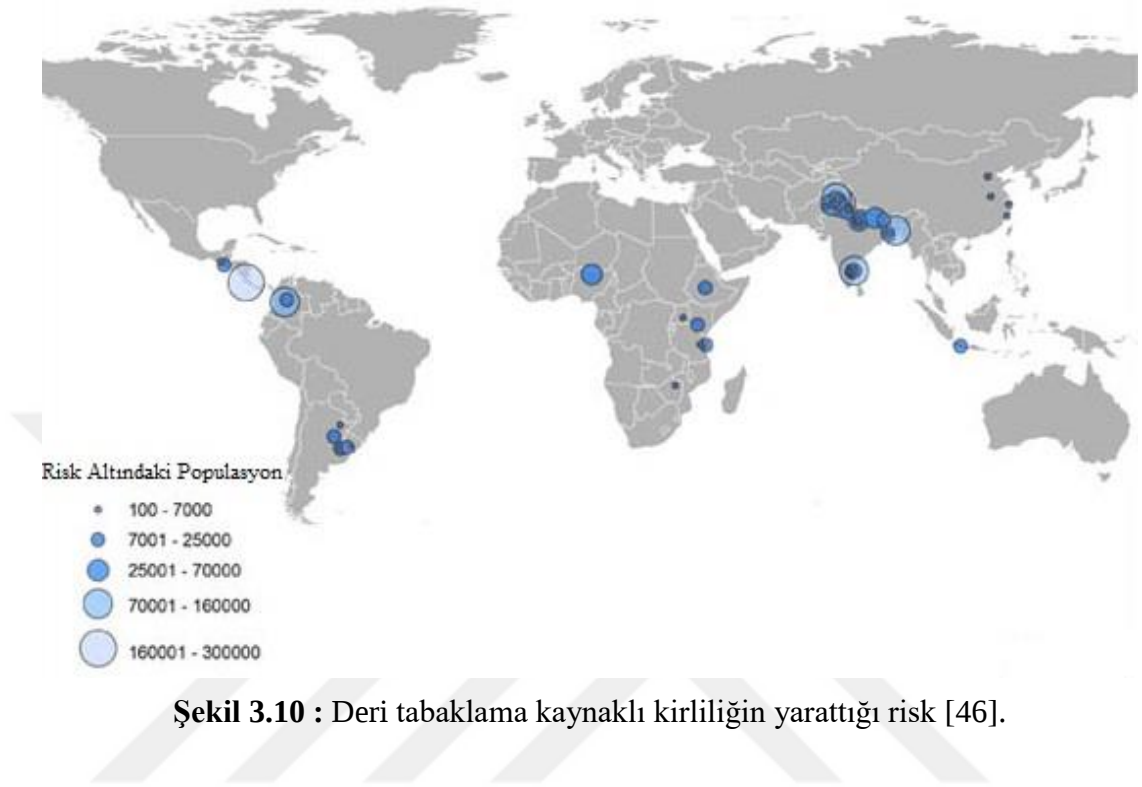
Şekil 3.9 : Hindistan’da kapatılmış tesisten kirlilik görüntüsü [43].

Kireçli teknoloji olarak tabir edilen kalsiyum içeren yöntemin tehlikeli yanı elde edilmek istenen nihai ürün olan sodyum kromatın yanı sıra zehirli ve uçucu olan kalsiyum kromat bileşiğinin de oluşmasıdır. Amerika Birleşik devletleri ve Birleşik Krallık high-lime adı verilen bu prosesi 60’lı yıllarda yasaklasa bile Rusya ve Hindistan gibi önemli üretici konumundaki ülkeler bu tekniği kullanmaktadırlar.

Kromat üretimi ve kullanımında lider konumda bulunan Çin’de hükümetin 2004 yılında COPR için attığı adım sonucunda bertaraf çalışmaları için 6 yöntem belirlenmiştir. Bunlar sırasıyla; çimento mineralizörü olarak COPR kullanımı, demir üretiminde kireç taşı ve dolomit yerine COPR kullanımı, siklon fırınlarında COPR yakılması, yeşil cam üretiminde renklendirici olarak COPR kullanılması, COPR için kuru detoksifikasyon ile gelişmiş ıslak detoksifikasyon yöntemleridir. Bunlardan kuru detoksifikasyon en yaygın olarak kullanılan yöntemdir [44].

Cr(III) içeren tuzlar da VI değerlikli krom içeren bileşikler kadar öneme sahiptir. Özellikle deri tabaklama işleminde bazik krom sülfat olarak bilinen $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ bileşiği kullanılmaktadır. Bu bileşiklerdeki krom 6+ değerliğe indirgenirse çevre ve insan sağlığı için çok daha tehlikeli hale gelmektedir. Kanserojen Cr(VI) bileşikleri Cr(III)

bileşiklerine göre yaklaşık 500 kat daha zehirlidir [45]. Şekil 3.10'da deri tabakhanelerinin atıklarından oluşan krom kirliliğinin hangi bölgelerde ne kadar insan için risk oluşturduğu gösterilmektedir.



Şekil 3.10 : Deri tabaklama kaynaklı kirliliğin yarattığı risk [46].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

Bu tez kapasamında yapılan çalışmalarda Güney Afrika kromiti, sodyum karbonat ile kül fırınında alümina esaslı potalarda kavrularak sodyum monokromat üretilmiştir.

Deneylerde Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. kuruluşu olan Mersin Kromsan fabrikasından temin edilen kromit cevherleri ve soda ile söz konusu kromitler yanı sıra firmada yapılan kromat üretimin sonucunda oluşan ve atık çamur adı verilen proses artığı (COPR) an girdi malzemeleri olarak kullanılmıştır. Bu hammaddelere X-ışınları floresans (XRF) yöntemiyle, AAS ve kimyasal yöntemler ile elemental analiz, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile enerji dağılım spektromesi (EDS) yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kromitin soda ile kavrulmasına yönelik endüstriyel ve akademik çalışmalardan elde edilen veriler gözönünde bulundurularak deneysel çalışmalarda verimi etkileyen kimyasal parametrelerden kompozisyon ile ilgili olanlarına odaklanılmıştır. Bu sebeple yapısında Cr ile birlikte magnezyum, alüminyum ve Fe(II) ve Fe(III) formunda demir içeren kromitin soda ile kavrulması sonucunda gerçekleşen reaksiyonların ve bu reaksiyonlar sonucunda oluşan fazların proses verimine etkisini belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bileşim açısından soda, hematit, manyetit miktarlarının kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Kavurma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerdeki fazlar ve bileşenlerin miktarları X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve sonrasında Rietveld yöntemi kullanılarak yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Rietveld yöntemi ile XRD analizlerinden bileşiklerin % dağılımının hesaplanmasında aşağıda verilen formül ve ilgili değişkenler kullanılmıştır. Hesaplamalar bir program yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan Rietveld analizleri için Malvern Panalytical HighScore Plus programı kullanılmış olup formülasyon denklem 4.1’de ifade edilmiştir.

$$R_v = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (4.1)$$

i : Pik şiddeti

R_v = Gözlenen ve hesaplanan pik şiddetlerinin farkı

w_i : En küçük kareler arttırımı

y_i^{obs} : Gözlenen pik şiddeti

y_i^{calc} : Hesaplanan pik şiddeti

4.1 Farklı Tip Kromit ve Atık Çamur ile Kromat Üretiminin İncelenmesi

Bu deney serisinde üretimde kullanıldığında içerdiği krom oranı aynı olmasına karşın verimi yüksek olduğu bilinen kromit ve bunun artığı olan atık çamur kullanılarak ilk karışım hazırlanmış ardından verimi düşük olan ve aynı şekilde bunun proses artığı olan atık çamur kullanılarak ikinci karışım hazırlanmıştır. Kullanılan hammaddelere ait analiz sonuçları çizelge 4.1’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.1: Kullanılan kromitlere ait elemental analiz sonuçları.

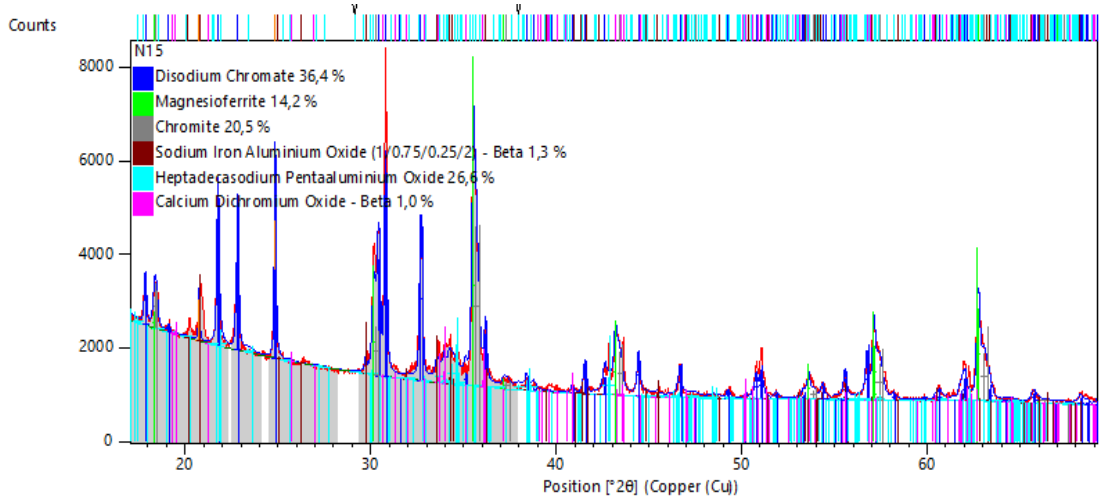
	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
Verimi Düşük Kromit	42,5	30,0	9,3	15,4
Verimi Yüksek Kromit	42,4	31,2	9,0	16,5

Her iki karışımında 50 g olarak hazırlanış olup aynı kompozisyona sahiptir. Karışımların bileşimi aşağıda verilen çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Kullanılan karışımların bileşimleri.

Bileşenler	Verimi Düşük Bileşenlerle Hazırlanan	Verimi Yüksek Bileşenlerle Hazırlanan
Kromit	%47	%47
Soda	%28	%28
Atık Çamur	%25	%25

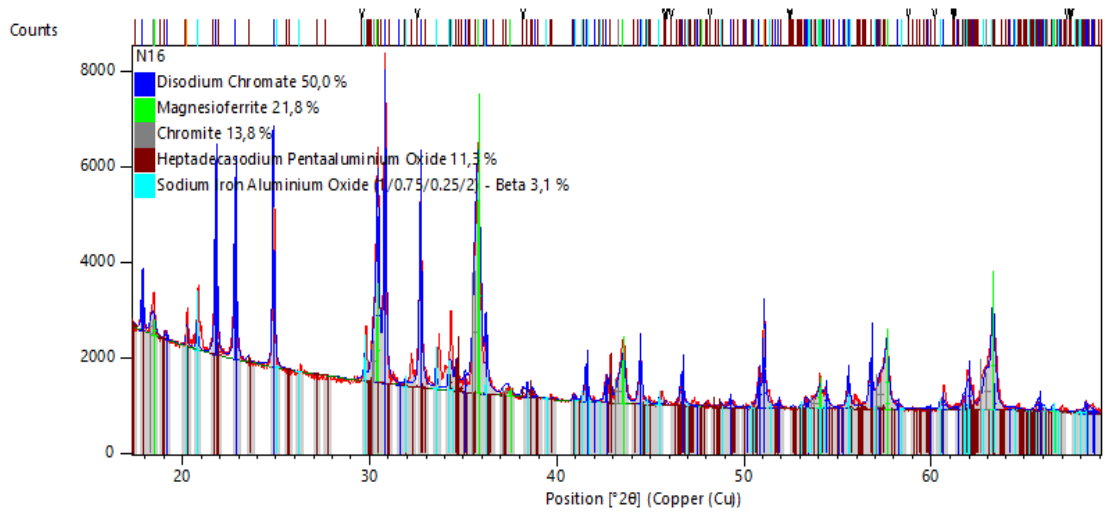
Hazırlanan bu karışımlar alümina esaslı potalarda 1050 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kül fırınında kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurmanın ardından potalardaki tüm ürün alınmış ve tüm ürünü temsilen numune alınarak öğütülmüştür. Havanda öğütülen numuneler XRD çalışmalarında kullanılmıştır. Verimi düşük partiye ait hammaddelerle yapılan kromat üretiminin ardından elde edilen ürüne ait XRD paterni şekil 4.1’de verildiği gibidir.



Şekil 4.1 : Düşük verimli partinin hammaddelerinin ürününe ait XRD pateni.

Kullanılan soda miktarları aynı olmasına rağmen verimi düşük olarak ifade edilen hammaddeler ile yapılan üretimde elde edilen disodyum kromat fazının oranı (% 36,4) yüksek olana göre (% 50) oldukça azdır.

Yapıda oluşan sodyum oksit alüminyum oksit bileşikleri baz alındığında (Sodyum Demiraluminat [$\text{Na}_2\text{FeAlO}_5$] ve Heptadecasodyum Pentaaluminat) sodanın kromit içerisinde bulunan alüminyum ile reaksiyon vermesi sonucu oluşan fazın miktarları arasında da ciddi bir fark (% 26.6'ya karşın % 11.3) vardır. Sodanın krom yerine alüminyum ile reaksiyon vermesi üretim verimini olumsuz etkilemektedir. Soda ile alüminyum oksit arasında gerçekleşen reaksiyonlar krom çözünme veriminin azalması üzerinde etken nedenlerden biridir. Verimi yüksek partinin hammaddeleriyle yapılan çalışmaya ait XRD pateni aşağıda verilen şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2 : Yüksek verimli partinin hammaddelerinin ürününe ait XRD pateni.

Yüksek verim beklenen hammadde ile yapılan kromat üretimine ait XRD sonuçlarında görülen disdoyum kromat fazının oranı gerek tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar gerek ise endüstriyel kazanım verimleri açısından oldukça yüksek bir orandır. Calvert ve arkadaşlarının çalışmasında da belirtildiği gibi alkali kavurma ile sodyum kromat üretiminde maksimum dönüşüm % 85'in altındadır. Güney Afrika kromiti için bu oran maksimum % 80-82 aralığında olarak ifade edilmiştir [22].

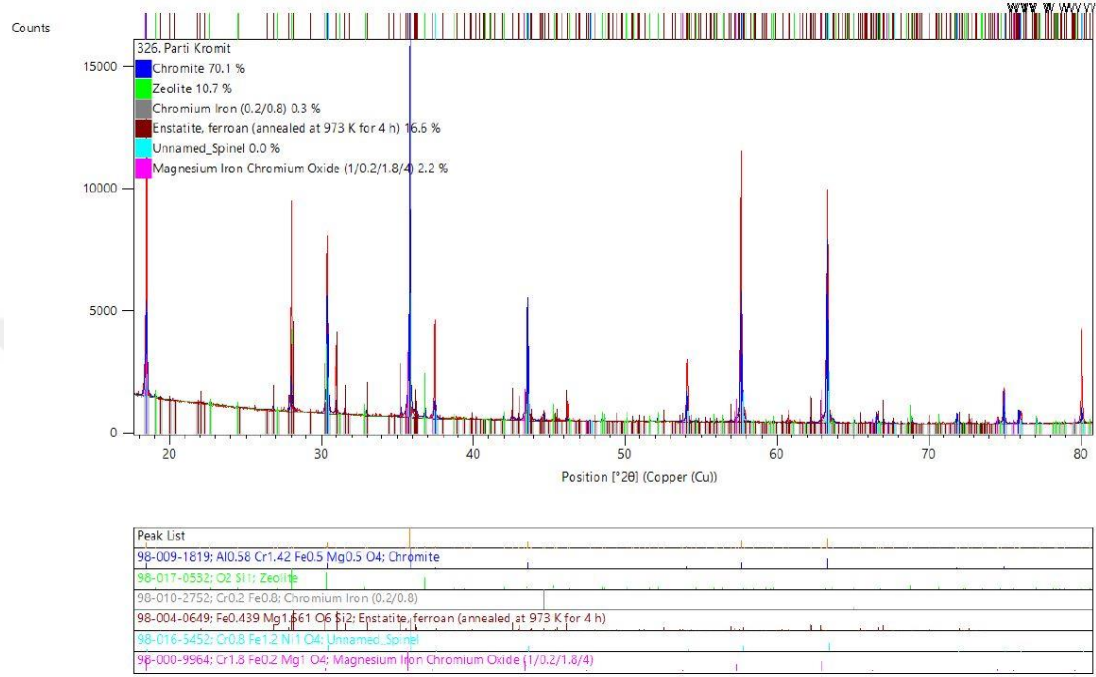
Kullanılan kromillerle ilgili içerdikleri krom oksit miktarı üzerinden bir verim hesabı yapıldığında söz konusu bu hammaddeler ile yapılan çalışma için; karışımın elemental analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda 9,964g yani 0,065 mol Cr_2O_3 ve 14 g yani 0,132 mol soda içerdiği görülmektedir. Atık çamurdan da gelecek krom hesaba katıldığında reaksiyona toplamda 11.089g yani 0,073 mol Cr_2O_3 girdiğini göstermektedir. Bu miktarla 23,65g kromat üretilebilecekken kullanılan soda miktarı nedeniyle üretilebilecek maksimum kromat miktarı 21,38g'da kalacaktır. Yapılan çalışma sonunda elde edilen ürün 43,2g'dır. Yaklaşık 1g kadar ürünün de refraktere yapışması nedeniyle kaybedildiği düşünülmektedir.

Yapılan Rietveld çalışması sonucunda da ürünün %50 (şekil 4.2) sodyum kromat içerdiği görülmüştür. Bu durum yapılan çalışmanın veriminin çok yüksek olduğunu işaret etmektedir ancak yapılan çalışmalar numuneler öğütülerek yapıldığından üretilen sodyum kromatın endüstride direkt fırından çözeltiye alınabilmesi düşünüldüğünde ürünün öğütülmeden çözeltiye alınıp buradan alınan numunelere uygulanacak yaş analizde de XRD çalışmasında olduğu gibi yüksek bir verim görülmesi hedeflenmiştir.

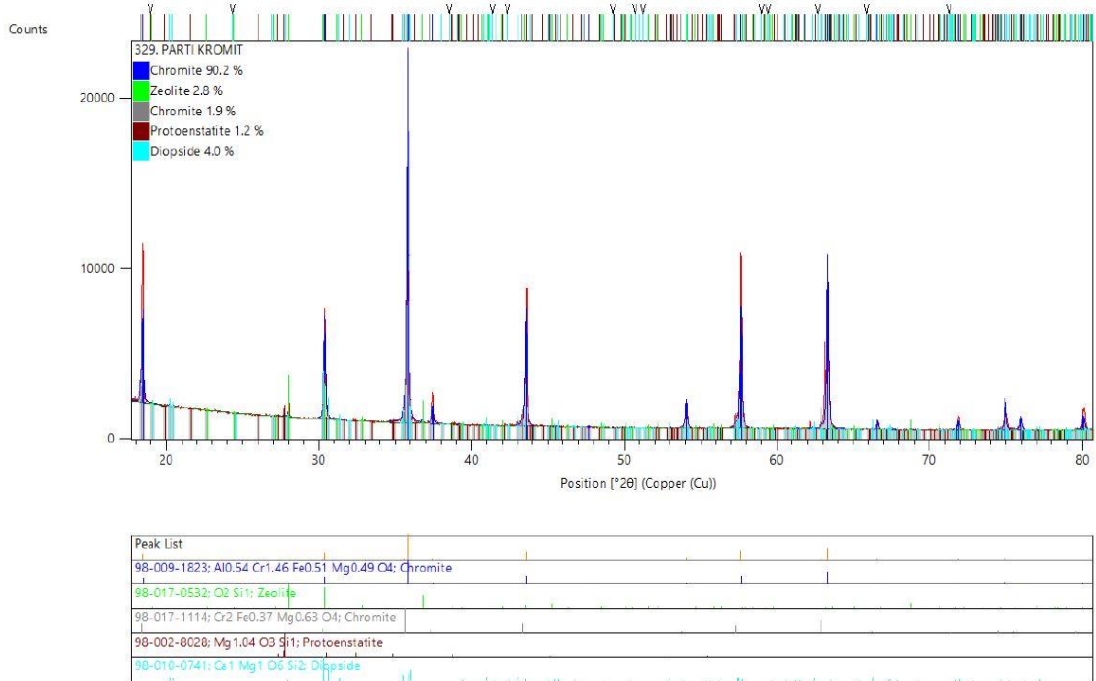
Kullanılan farklı iki tip kromitin ve atık çamurlarının içerdiği krom miktarları birbirlerine yakın olduğu halde kromat üretimi arasında bu kadar fark olmasının en önemli sebebi kromitlerin arasındaki yapısal farklılıklardır. Şekil 4.3'te verilen üretim verimi yüksek kromit ile şekil 4.4'te verilen verimi düşük olan kromite ait XRD paternlerinde bu fark belirgin bir şekilde görülmektedir.

Şekil 4.3 ve 4.4'te görüldüğü üzere düşük verimli kromit ve yüksek verimli kromite ait XRD paternleri incelendiğinde düşük verimli olarak nitelenen kromit çok farklı fazları da çeşitli miktarlarda ihtiva etmektedir ve paternler incelendiğinde de kromit fazları arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. Burada değinilmesi gereken önemli nokta ise silisyum içeren fazlar grubunun analiz sonuçlarında farklı bir orana sahip

olmasıdır. Bu fazlar kromata dönüşüm verimini kötü etkilemektedir. Ayrıca söz konusu bu fazlar soda ile reaksiyonun ardından oluşturdukları amorf sodyum silikat amorf yapıların oluşmasına neden olmaktadır [24]. Ayrıca silisyumun sodanın alkali etkisini düşürmesi de proses için olumsuz bir etkidir [26]. Bu durum ürünlerden alınan numunelere uygulanan XRD sonuçlarında net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.3 : Düşük verimli kromite ait XRD paterni.



Şekil 4.4 : Yüksek verimli kromite ait XRD paterni

4.2 Kromat Üretim Verimine Soda Miktarının Etkisinin İncelenmesi

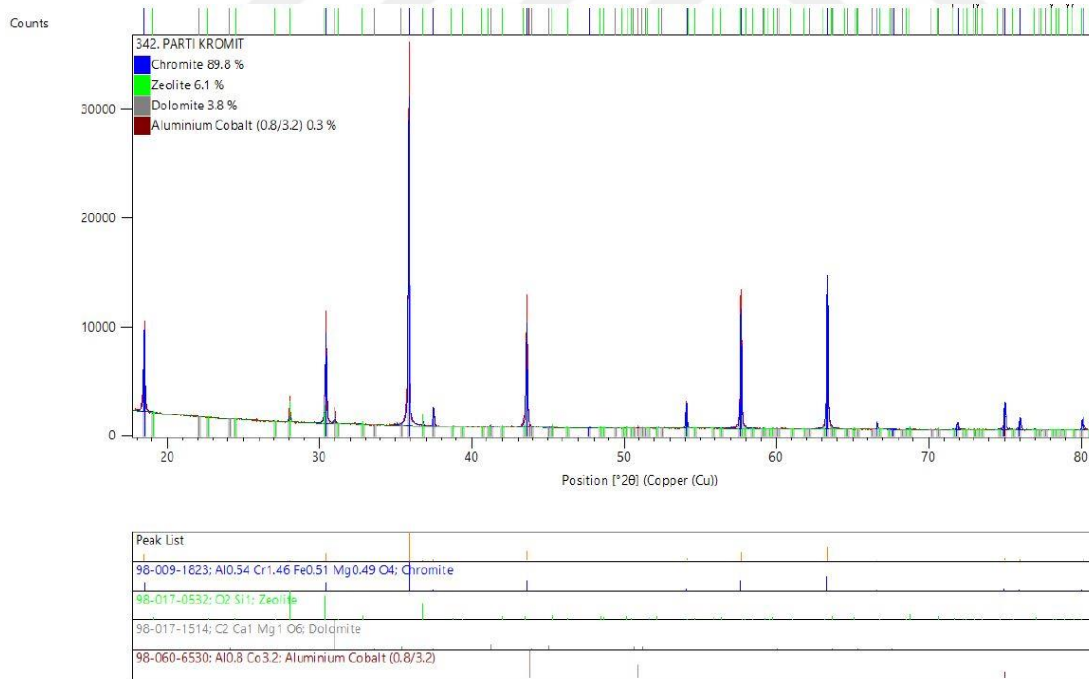
Sodyum monokromat üretiminde kullanılan soda miktarının üretime etkisini belirlemek amacıyla verimi yüksek tipte kromit ile fabrikadan elde edilen verilerde dönüşüm verimi yüksek olarak nitelenen atık çamur kullanılmıştır. Kromite ait kimyasal bileşim değerleri çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Kullanılan kromite ait elemental analiz sonuçları.

	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
%	40,3	31,43	16,49	10,1

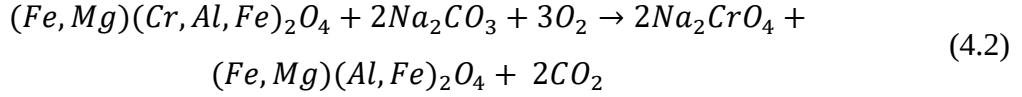
(Çizelge 4.3'te demir toplam olarak Fe₂O₃ formunda verilse de aslında hem Fe₂O₃ hem de FeO halinde bulunmaktadır bu durumun prosese olan etkisi ileride değinilecektir.)

DeneySEL çalışmalarda kullanılan ve işletmeden temin edilen kromitin genel karakterizasyonu XRD analizi (Şekil 4.5) ile ele alındığında yapıda temel olarak kromit ve dolomitin yanı sıra silikatlı fazlar bulunmaktadır. Konsantre yapısında bulunan silikatlı ve kalsit içeren yan kayaç miktarlarının artması proses için olumsuz etki oluşturduğu bilinmektedir [22].



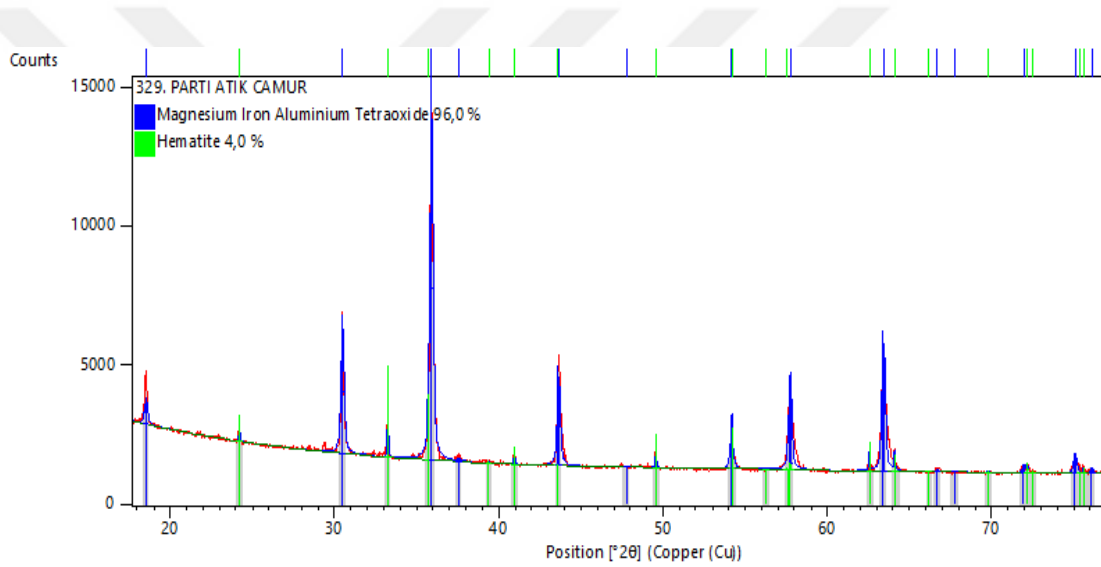
Şekil 4.5 : Kullanılan kromite ait XRD paterni.

Bilindiği üzere kromitin soda ile reaksiyonu aşağıda verilen denklem 4.2 uyarınca gerçekleşmektedir.



Fırında gerçekleşen bu reaksiyon baz alındığında temel etkenin spinel yapıda bulunan kromun soda ile reaksiyonun tek başına gerçekleşmesinin yeterli olmayacağı en önemli adımın reaksiyon çıktısının yine spinel yapıda AB_2O_4 formasyonunda spinel bir yapı oluşturmaktır. Bu karmaşık reaksiyonlar serisi sonucunda suda çözünebilir Na_2CrO_4 fazı oluşurken geriye suda çözünmeyen $[(Fe, Mg)O][(Al, Fe)_2O_3]$ yapısının kalması ve bu yapı içinde Cr(III) yapısının bulunmaması istenir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve işletmeden temin edilen atık çamura ait XRD paternleri şekil 4.6’da verilmiştir.

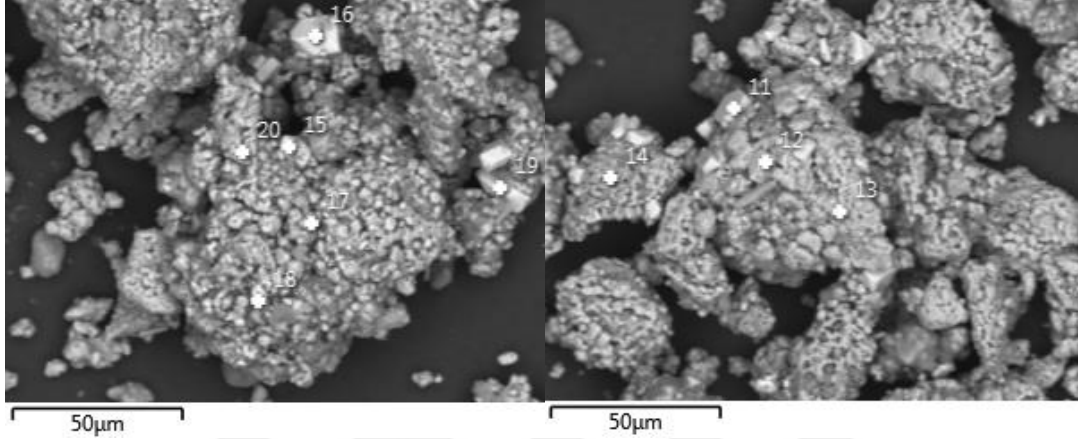


Şekil 4.6 : Dönüşüm verimi yüksek atık çamura ait XRD paterni.

Şekil 4.6’da verilen atık çamurda krom içeren faz görülmemesine rağmen yapılan EDS analizlerinde bu proses artığının krom içerdiği tespit edilmiştir. XRD difraktogramlarında kromit içeren fazların görülmemesinin temel iki nedeni özellikle fırın içinde erken ergiyen ve camsı özellik gösteren fazların kromit tanelerini sarmasının yanı sıra reaksiyon zonunda oluşan ve düşük ergime sıcaklığına sahip krom içeren bir fazın amorf yapıda olmasıdır. Yapısı bu tez çalışmasından önce tanımlanmamış olan bu ara bileşik zaten düşük krom veriminin de ana nedenidir.

XRD analizinde krom içeren fazların tanımlanamıyor olması muhtemelen krom içeren fazların proseste oluşan diğer reaksiyon sıcaklığında sıvılaştıran amorf fazlar tarafından kuşatılmaktadır. Bu durum da üretim verimini düşürdüğü gibi krom içeren fazların XRD paternlerinde gözükmemesinin muhtemel nedenidir. Şekil 4.7’de verilen geri

saçınım SEM görüntüsü ve ilgili EDS analizi sonuçlarında krom içeren fazlar ve etrafındaki yapılar açıkça görülmektedir. Krom barındıran bölgeler parlak renkli yani daha ağır elementlerin bulunduğu konumlarda değil topaklanmaların merkezi civarındadır. Bu da kromitin yüzeyinin proses esnasında mekanik olarak sarıldığını ve reaksiyona giremediğini işaret etmektedir.



Şekil 4.7 : Dönüşüm verimi yüksek atık çamura ait SEM-EDS çalışması.

Görüntüde yekpare ve açık renkli olarak görülen kısım yüksek miktarda demir içermektedir. Etrafını kuşatan çeşitli oksitli fazlar ile birlikte bulunmaktadır. İlgili EDS analizi sonuçlarında aşağıda verilen çizelge 4.4’te görülmektedir.

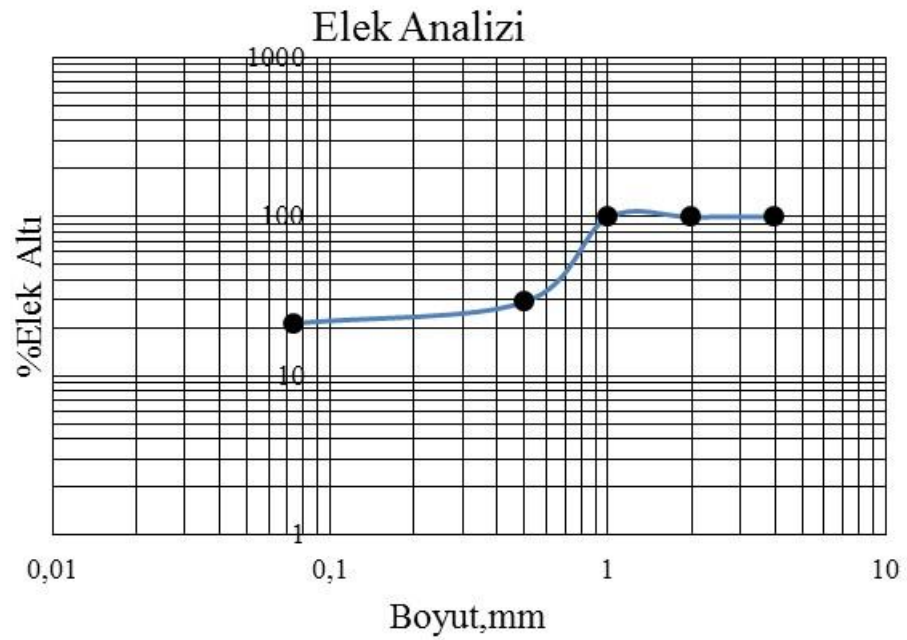
Çizelge 4.4: Şekil 4.7’ye ait EDS analizi sonuçları.

Spektrum No.	Cr	Fe	Al	Mg
11	1,78	85,61	7,03	2,43
12	1,62	89,26	3,75	1,87
13	7,84	64,73	14,55	10,22
14	7,59	39,24	28,12	17,48
15	1,99	79,70	8,11	2,61
16	2,93	72,57	9,85	3,69
17	4,99	44,25	24,83	18,44
18	5,16	49,33	23,65	18,37
19	2,51	92,94	1,08	0,23
20	5,16	49,33	23,65	18,37

Yapılan soda sınamalarında kullanılan kromit cevheri, kromitin kavrulma formasyonu ve reaksiyon esnasında oluşan fazların kuşatıcı etkisi göz önünde bulundurularak bunların etkilerini azaltmak amacıyla öğütülmeden kullanılmıştır. Çünkü soda miktarının artmasının sodyum monokromat üretim hızını ve miktarını arttıracığı ve öğütülmüş kromit kullanıldığında bu etkinin daha yoğun gözlenerek endüstriyel şartlardan uzaklaşmaya neden olacağı ve dolayısı ile deneysel çalışma sonuçlarının

uygulamaya taşınmasının problemlili olacağı düşünülmüştür. Tathavadkar ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada proses esnasında $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ sisteminden oluşan sıvı fazların karbonat / kromit arayüzeyinde porları doldurduğunu ve artan sıvı faz miktarıyla birlikte Na_2CrO_4 konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon için sınırlayıcı bir bileşen olan oksijenin bir difüzyon bariyeriyle karşılaşmasına neden olduğu ve reaksiyon hızını ciddi şekilde düşürdüğünü belirtmişlerdir [47].

Kullanılan kromite ait elek analizi sonuçları aşağıda görülen şekil 4.8’deki gibidir.



Şekil 4.8 : Kullanılan kromite ait elek analizi sonucu.

Çizelge 4.5’te kromit cevherine ait tane boyut dağılımı verilmiştir.

Çizelge 4.5: Kullanılan kromite ait tane boyut dağılımı.

	Boyut(mm)	Miktar(g)	Miktar(%)	Elek Altı(%)
4	+2	0,7	0,71	100
2	-2+1	0,8	0,82	99,3
1	-1+0,5	68	69,60	98,46
0,5	-0,5+0,212	7,52	7,70	28,9
0,074	-0,212+0,106	14,14	14,47	212
0,037	-0,106+0,053	6,29	6,44	6,7
	-0,053	0,26	0,26	0,26

Soda miktarının etkisini incelemek amacıyla endüstriyel uygulamada fırın hacminin efektif kullanılması ve girdi tüketim değerlerinin ekonomik etkileri dikkate alınarak 3 adet karışım hazırlanmıştır. Bu karışımların her birinin kütlesi 100 g’dır ve ilave edilen

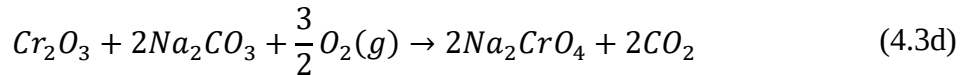
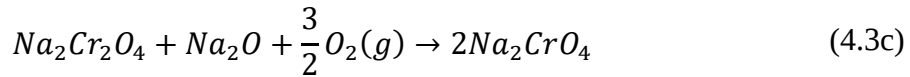
soda miktarı % 28 ± 1 seviyesinde tutulmuştur. (Endüstriyel uygulama % 25–29) . Karışımların içerdiği bileşenlerin oranı aşağıda çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6: Soda miktarı sınamasında kullanılan karışımların bileşimleri.

Bileşenler	Karışım 1	Karışım 2	Karışım 3
Kromit	%47	%47	%47
Soda	%27	%28	%29
Atık Çamur	%26	%25	%24

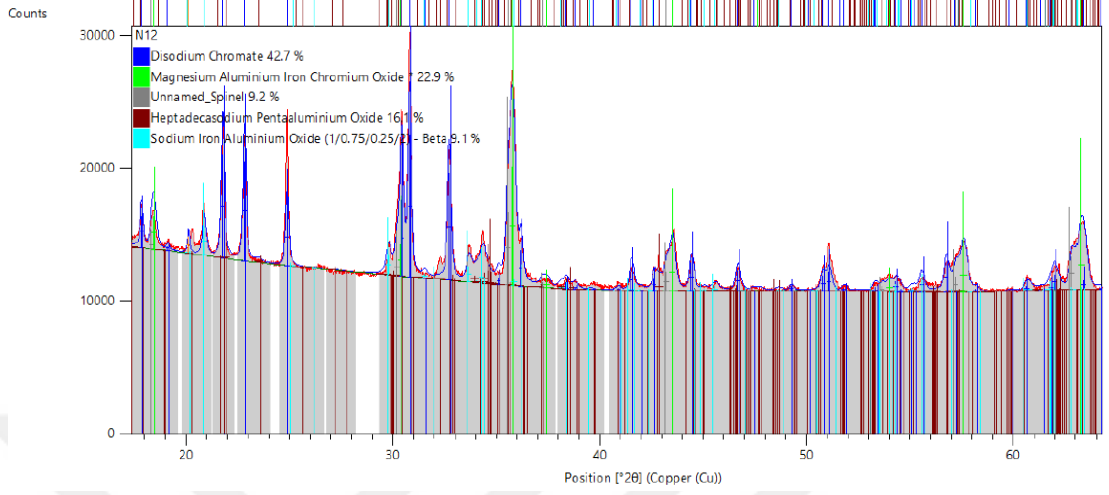
Hazırlanan harmanlar alümina esaslı potalarda ve statik kül fırınında kavrulmuştur. Deneyisel çalışmalarda alkali kavurma işlemleri 1050°C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmalar yapılırken ağırlıklı olarak kütlece %28 soda kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalarda sodyum kromat üretilirken soda ve kromitteki krom arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilen denklem 4.3a, 4.3b, 4.3c görüldüğü gibidir ve ana reaksiyon ise 4.3d’de verildiği gibidir [24].



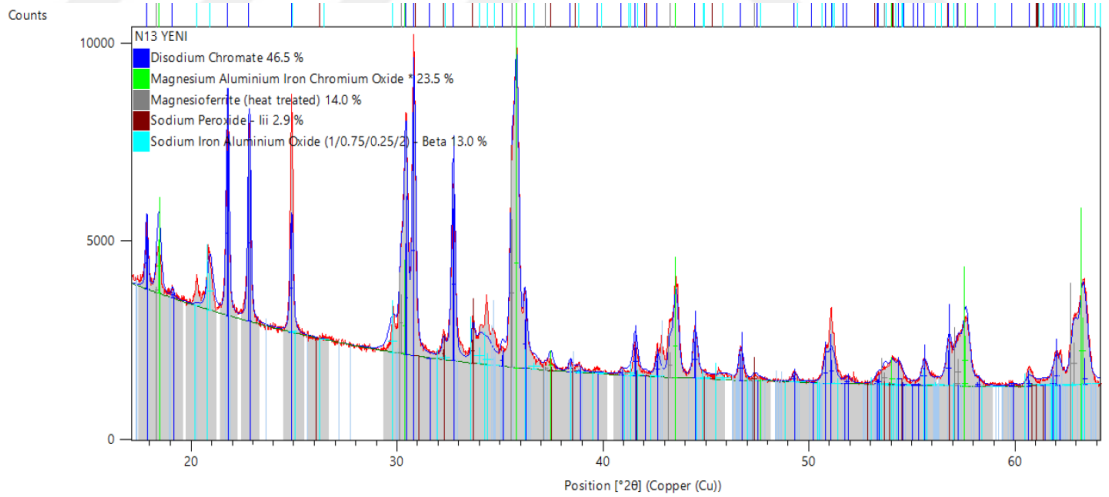
Çizelge 4.3’te verilen XRF analizi sonuçları göz önünde bulundurulduğunda yüksek verimli kromitin % 40.3 ve kullanılan atık çamurun ise tesisten alınan verilerde % 9 Cr₂O₃ içerdiği görülmektedir. Deneyisel çalışmalarda 47 g kromit kullanılmıştır. bu da 0.1246 mol Cr₂O₃ bulunduğu anlamına gelmektedir. Sodanın sadece krom oksit ile reaksiyona girdiğini kabul edersek mevcut krom oksidin tamamından sodyum mono kromat üretebilmek için 0.2492 mol yani 26.41 g soda kullanmak gerekir. Buna ek olarak atık çamurdaki kromit nedeniyle çalışmalara 29.67 g soda ile başlamak gerekir. Ancak çalışmanın endüstriyel uygunluğunu koruması istendiğinden üretimde problem yaşanmaması için kullanılan soda miktarı % 29’u aşmamıştır.

Yapılan deneylerin ardından elde edilen ürünün tamamı agat havanda öğütülerek XRD yöntemiyle faz analizine tabi tutulmuştur. Analizlerden elde edilen sonuçları sırasıyla şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.9 : Karışım 1’in ürününe ait XRD paterni.

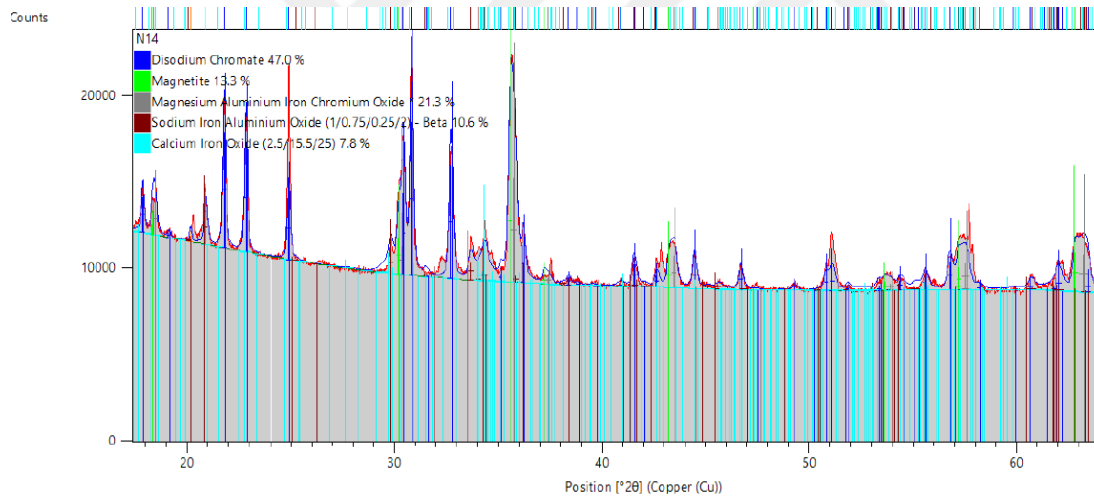
Yukarıdaki XRD paternindeki faz oranlarından hareketle kullanılan sodanın % 1 miktarda arttırılmasının kromat üretimini az da olsa bir olumlu etkisinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 : Karışım 2’nin ürününe ait XRD paterni.

Artan soda miktarı ile verimde olumlu anlamda değişiklik gözükürken farklı fazların oluşumu da görülmektedir. Soda miktarının artışına bağlı olarak kromat oluşumu artarak toplam içinde sodyum dikromatın yüzdesi sırası ile 42,7, 46,50 ve 47 olmaktadır.

XRD paternleri incelendiğinde alüminyum veya başka bir +3 değerlikli element soda ile reaksiyona girmedeği faz da görülmektedir. +3 değerlikli bileşenlerin soda ile reaksiyona girmemiş olmaları kromitin yapısında Cr^{3+} formunda bulunan kromun da soda ile reaksiyona girmesini zorlaştırmaktadır. Soda miktarının artışı ile üretilen kromat miktarı artarken geride kalan kromlu faz artık kromit yapısında değil kromite benzeyen ama farklı bir AB_2O_4 yapısı olan Magnezyum-Alüminyum-Krom Oksit formunda gözükmemektedir. Kromitin kavrulurken mono kromat oluşukça yine kromit gibi spinel yapıli olan bu tip sert oksitli fazlar ve ferritlerin oluşmasının ekstraksiyonu ve mono kromat üretiminin ardından çözeltiye alma işleminde çözünme verimini olumsuz etkilediği düşünölmektedir. Antony ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kavurma sonrasında benzer şekilde $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bakımından zengin fazların kaldığını vurgulamıştır [47]. Buna ek olarak Pavlov ve Averbukh'un çalışmaları bu fazların oluşumundan bahsedilirken buna ilaveten kromitte magnezyum gibi +2 değerlikli element miktarının artışının da benzer etkilere neden olduğunu göstermişlerdir [9].



Şekil 4.11 : Karışım 3'ün ürününe ait XRD paterni

Fabrikadan alınan bilgi doğrultusunda kullanılan soda miktarı %29'un üzerine çıkarılmamıştır. Bu miktarın üzerinde soda kullanımının üretimde ciddi problemlere yol açtığı bilindiğinden çalışmaların endüstriyel uygulanabilirliği açısından bu miktarın üzerine çıkılmamıştır. Sodayın fazla kullanılmasının mono kromat üretimini bir miktar arttırmasıyla birlikte hızlandırabileceği ve bu durumun kromitin yüzeyinin birikme nedeniyle daha kolay kapanmasına neden olarak prosesin verimini belirli bir seviyeye kadar arttırabileceği fikrini ortaya çıkarmaktadır. Hatta bir yerden sonra da soda miktarının bu sebeplerden ötürü prosesin verimini düşürebileceği düşünölmektedir.

Fabrikanın da kullandığı soda miktarını %29 seviyesinin üzerine çıkaramamasının nedeninin de benzer olduğu anlaşılmaktadır.

XRD çalışmaları ve analiz sonuçları gözönünde bulundurulduğunda proste kullanılan sodanın, ilk etapta kullanılan kromit miktarı için gerekenden az bir şekilde örneğin; denklem 4.3d'den hareketle kromitteki Cr_2O_3 mol sayısına göre yapılan stokiyometrik hesaplama sonucu belirlenen soda miktarının yarısı kadar verilmesi ile kademeli olarak çalışmasının üretimi olumlu etkileyeceği düşünülmektedir.

Artan soda miktarıyla birlikte oluşan kekin mukavemet kazandığı görülmüştür. Artan mukavemete bağlı olarak daha kompakt bir yapı ortaya çıkmakta ve bu durum oksijenin oluşan mono kromat ve diğer faz tabakalarından geçerek en dipte kalan kromitlerin oksijen ile buluşmasını ve dolayısı ile 4.3d numaralı temel reaksiyon olan dönüşümün gerçekleşmesini zorlaştırmaktadır.

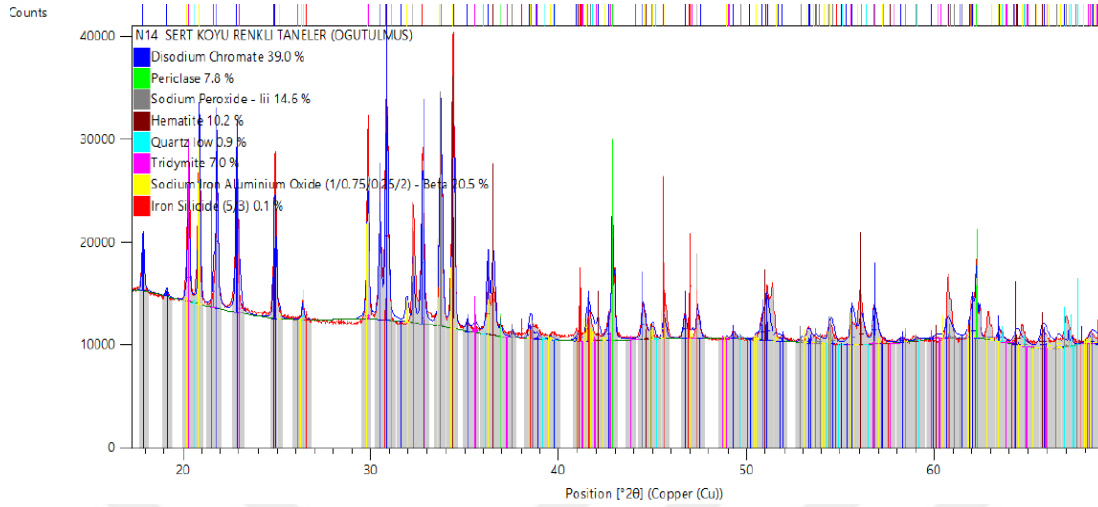
Yukarıda verilen bilgilere ek olarak soda miktarı arttırıldığında mevcut kek ve parçalarının yanı sıra keke göre daha sert olan topaklanmalar oluşmaya başlamıştır; buna ait görsel şekil 4.12'de ve XRD paterni şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12 : Kek içerisindeki sert topaklanmalar.

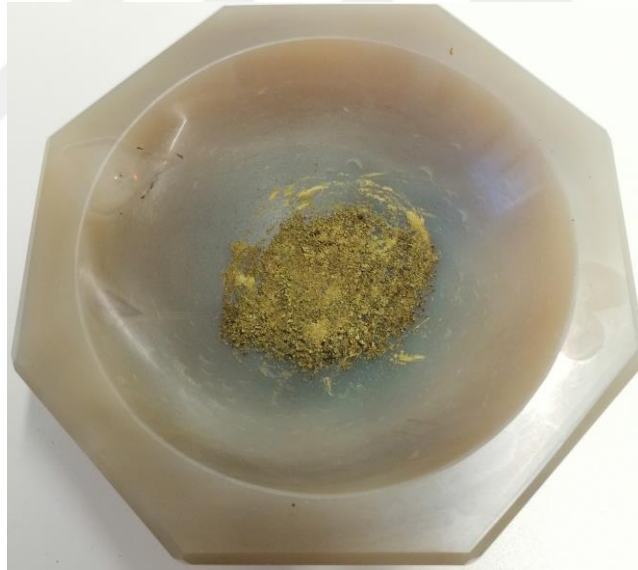
Bu sert taneler öğütüldüğünde ise beklendiği gibi iç bölgelerde kromat bulunmaktadır. XRD paterninde sodyum peroksit fazı dikkat çekmektedir. Sadece sodyum peroksit göre yapılan termodinamik hesaplar sodadan Na_2O_2 oluşumunun zor olduğunu gösterebilir; proste diğer bileşenlerin de etkisiyle daha önce yapılan çalışmalarda bir

miktar sodyum peroksit oluşabileceği kabul edilmektedir. Ayrıca Na_2O_2 kromit yüzeyine oksijen taşıyıcılardan biri olarak da kabul edilmektedir [9].



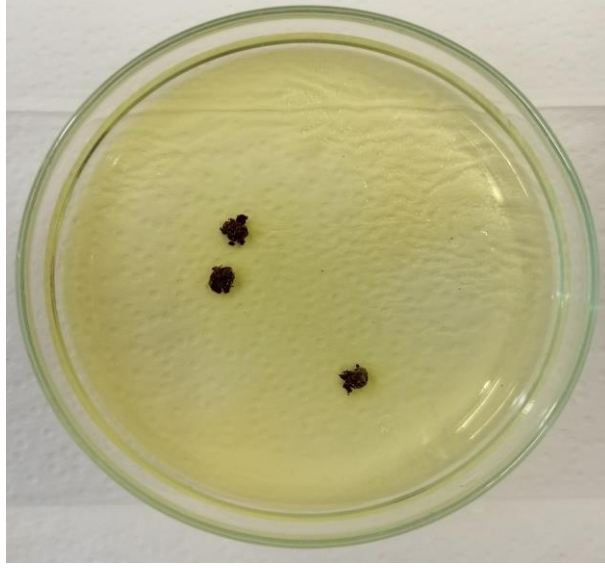
Şekil 4.13 : Sert topaklanmalara ait XRD paterni.

Şekil 4.14’te topaklanmış yapı içinden öğütme sonucu açığa çıkan kromat yapısına ait görsel verilmiştir.



Şekil 4.14 : Aglomere olmuş yapı içerisinde bulunan kromat.

Oluşan topak yapısı suda çözünürlüğü çok iyi olan sodyum kromat içermektedir ve proses sonucu elde edilen ürün endüstriyel uygulamada fırın çıkışında direkt olarak çözeltiye alınmaktadır. Bu topaklanmaların sudaki davranışını görebilmek maksadıyla kek içerisinde öğütülmemiş olanlarından alınarak suya bırakılmıştır. Suya bırakılan aglomere olmuş tanelerin görüntüsü şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.15 : Suya bırakılan aglomere olmuş tanelerin görüntüsü.

Topaklaşmış yapılar suya bırakıldığında yukarıda görüldüğü gibi çözeltide kromat kaynaklı renk değişimi gerçekleşmektedir. Ancak çözünme sonrası aşağı verilen görselde de açıkça görüldüğü üzere reaksiyona girmemiş ve camsılaşmış yapı çözünmeden kalmaktadır. Bu çözünmeyen yapı krom veriminde yaşanan düşüklüğün temel nedenlerinden birini oluşturmaktadır. Söz konusu yapı şekil 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4.16 : Suya bırakılan aglomere tanelerin çözünmeden kalan kısmı.

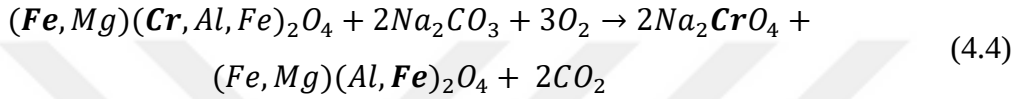
Renk değişiminin beklenenden çok az olması ve de kavrulma sırasında gerçekleşen mekanizmalar göz önünde bulundurulduğunda kromit ve hatta sodyum monokromatin bu şekilde yüzeyinin kapanarak izole olduğu anlaşılmaktadır. Alınan XRD kırınım

grafiklerinde amorf olan bu fazlar tespit edilemezken kimyasal analizlerde çözünen ve çözünmeden kalan yapıda tespit edilen krom oluşumu bu olasılığı desteklemektedir.

4.3 Kromat Üretim Verimine Demirin (Oksijenin) Etkisinin İncelenmesi

Kromit dönüşümünde demir oksitlerin etkisini görmek açısından farklı oranlarda demir oksit (manyetit ve hematit) ilavesi ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kromun proseste soda ve oksijen sayesinde +3 değerlikten +6 değerliğe yükseltgenmesi gibi demirde +2 değerlikten +3 değerliğe yükseltgenme eğilimindedir. Aşağıda verilen denklem 4.4'te görüleceği üzere oksijen kromat üretiminde verim

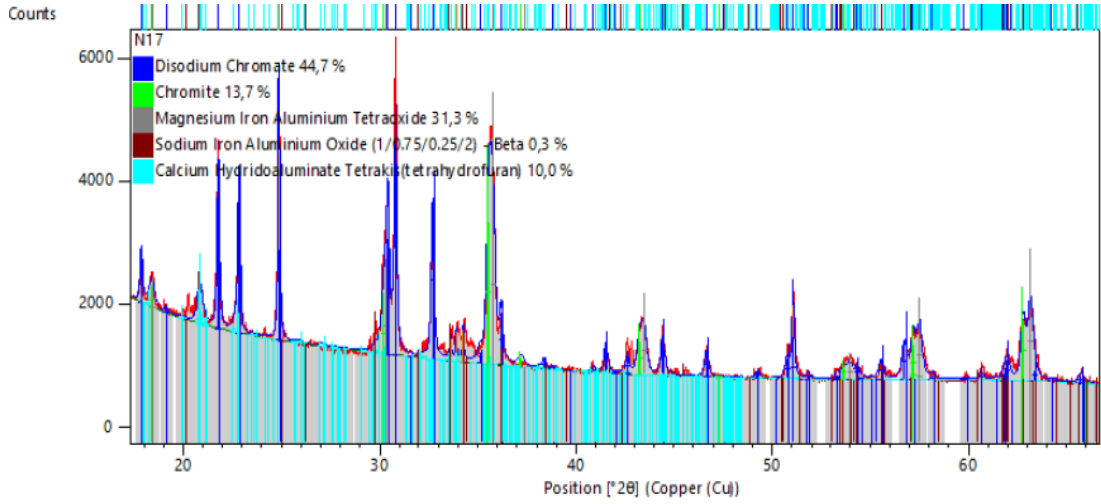


Fırında gerçekleşen bu reaksiyon baz alındığında temel etkenin spinel yapıda bulunan manyetit içinde bulunan Fe^{2+} nin oksijen tüketerek Fe^{3+} formuna oksidasyonudur. Bu nedenle oksijeni krom yerine demirin kullanması istenilmeyen bir durumdur. Hazırlanan harmana proses artığı yerine manyetit ilavesi yapılarak diğer çalışmalarda olduğu gibi deney yapılmış ve kromitten değil de dışarıdan gelen ve 2+ değerlikten 3+’e yükseltgenmeye çalışan demirin dolayısıyla da oksijenin prosese etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan kromit, soda, atık çamur ve manyetit karışımlarının bileşim oranları çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Demir etkisi incelemelerinde kullanılan karışımların bileşimleri.

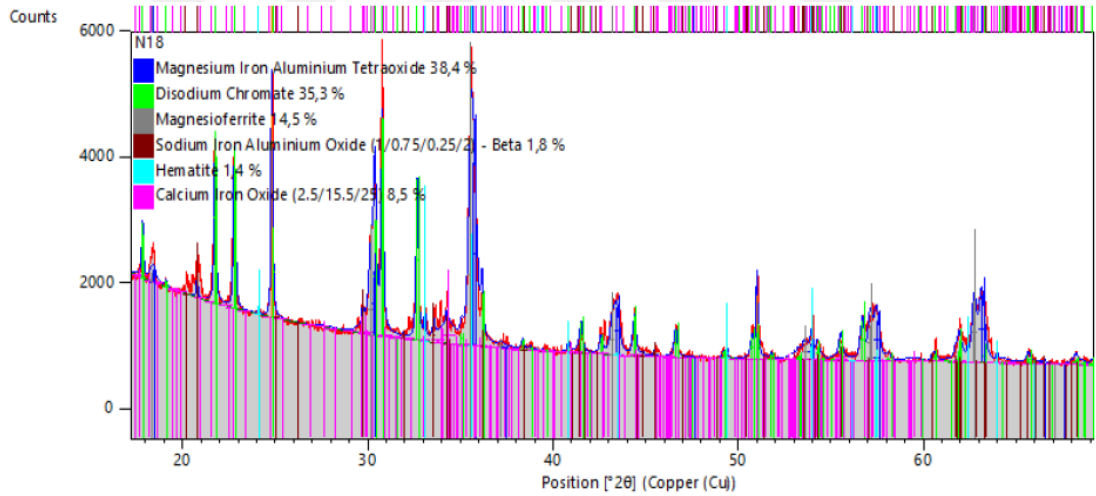
Bileşenler (%)	Karışım 1	Karışım 2	Karışım 3
Kromit	47	47	47
Soda	28	28	28
Atık Çamur	21	19	17
Manyetit	4	6	8

Hazırlanan karışımlar 1050 °C sıcaklıkta alümina potalarda kül fırınında 2 saat boyunca kavrulmuş ve atık çamur olarak da soda sınaması çalışmalarındaki gibi dönüşüm verimi yüksek atık çamur kullanılmıştır. Demir etkisinin incelenmesi deneylerinde soda sınamalarından farklı olarak öğütülmüş ve yüksek verimli kromit kullanılmıştır. Karışım 1 ile yapılan üretimin ait XRD paterni Rietveld çalışması sonucu şeklinde şekil 4.17’de verilmiştir.



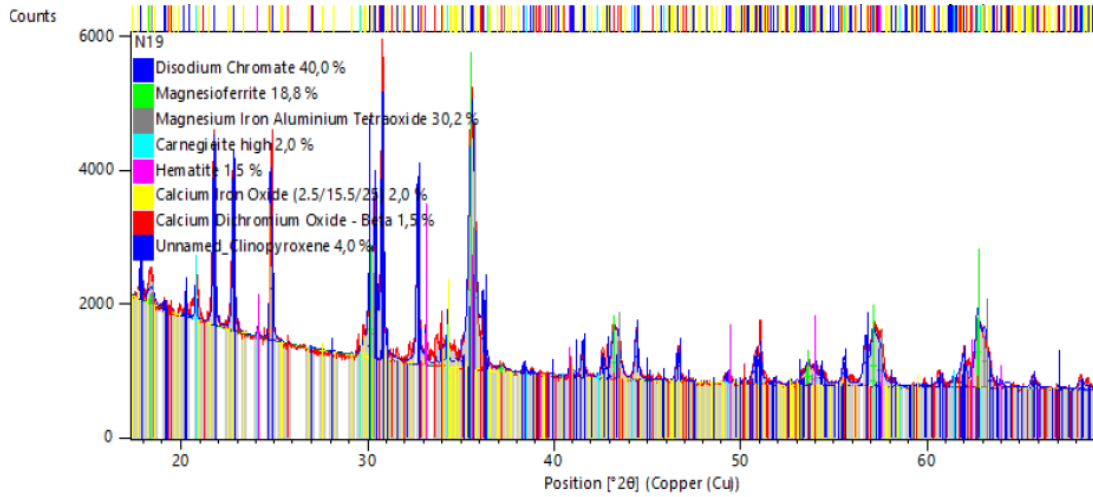
Şekil 4.17 : Karışım 1'in ürününe ait XRD paterni.

Hazırlanan karışıma kütlece % 4'lük manyetit ilavesine XRD sonuçları incelendiğinde proste krom verimi açısından düşüş gözlenmiştir. Elde edilen verim aynı koşullarda yapılan soda sınavasındaki Karışım 2'nin ürününe ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında kromat fazının oranında az bir düşüş gözükmemektedir. Karışım 2'nin kavrulmasıyla elde edilen ürüne ait XRD analizi sonuçları ise şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.18 : Karışım 2'nin ürününe ait XRD paterni.

Şarja yapılan manyetit katkısı % 6 seviyesine çıkarıldığında prosesin kesin olarak olumsuz etkilendiği belirgin bir biçimde ortaya çıkmaktadır. Reaksiyonlar sonucu yapıda spinel deiroksitler dışında net olarak gözlenebilen hematit fazı da kendini göstermeye başlamıştır. Şekil 4.19'da verilen karışım 3'ün ürününe ait paternde de benzer durum gözükmemektedir.



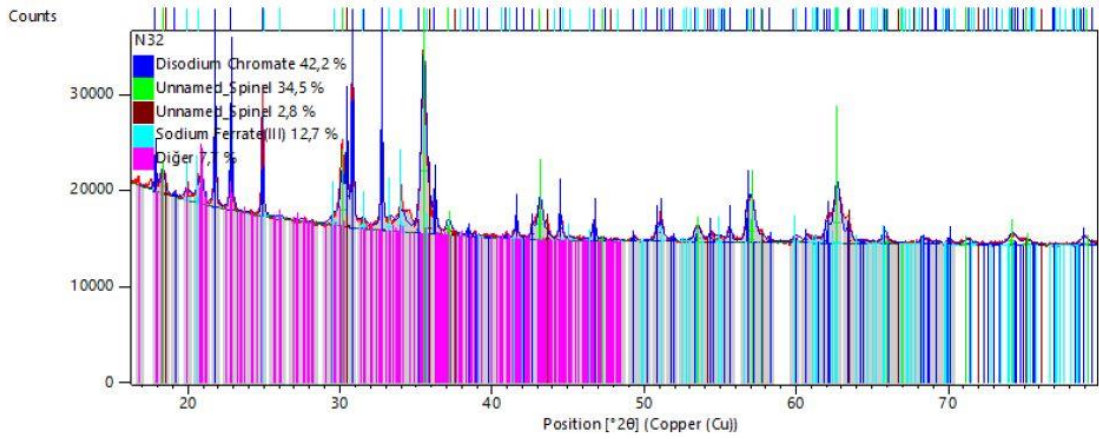
Şekil 4.19 : Karışım 3'ün ürününe ait XRD paterni.

Manyetit katkısı % 8 seviyesine yükseltildiğinde ise kromat fazının oranında beklenmedik şekilde artış tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni ise yapıda yeni bir spinel faz olan magnezyoferrit ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) fazının oluşumudur. Oluşan bu stabil faz, kromit yapısının bozulmasına neden olarak serbest kalan krom oksit fazının soda ile reaksiyonunu aktive etmektedir.

Demir miktarının artmasının diğer gözlemlenen bir sonucu da ürünün sertliğinin artan demir miktarı ile birlikte artmasıdır. Kekleşmenin artması nedeniyle ürünün yüzey alanının azalması ve kekin mekanik özelliklerindeki artış krom kimyasalları üretim prosesinin sonraki aşaması olan çözeltiye alma işleminde muhtemelen verimi olumsuz etkileyecektir.

Manyetit ilavesi çalışmalarına ek olarak ince taneli hematit kullanılarak hematitin proseste ne gibi bir fark yarattığı belirlenmeye çalışılmıştır. Manyetit ile yapılan çalışmaya benzer şekilde %47 kromit, %28 soda kullanılmış ve %15'lik atık çamura ilaveten %10 hematit oranlarıyla karışım hazırlanmış ve aynı şartlarda kavrulmaya bırakılmıştır. Yapılan bu çalışmaya ait XRD paterni şekil 4.20'de görüldüğü gibidir.

Şekil 4.20 incelendiğinde standart tarama ile tanımlanamamış olmakla beraber artan hematit ilavesi ile yeni spinel fazları oluşumu gerçekleşmiştir. Önceki bölümlerde de ele alındığı üzere fırın içinde gerçekleşen reaksiyonlarla kromit yapısında bulunan 2+ değerlikli metal oksitlerin hematit ile oluşturdukları AB_2O_4 spinel yapısı krom oksidin serbest kalmasını sağlayarak reaksiyon verimini artırmaktadırlar. Ancak yeni oluşan bu spinel fazlar kek mukavemetini artırmakta ve dolayısı ile topaklanmış yapıların fırın çıkışında dağılmadan kalmasına neden olabilmektedir.

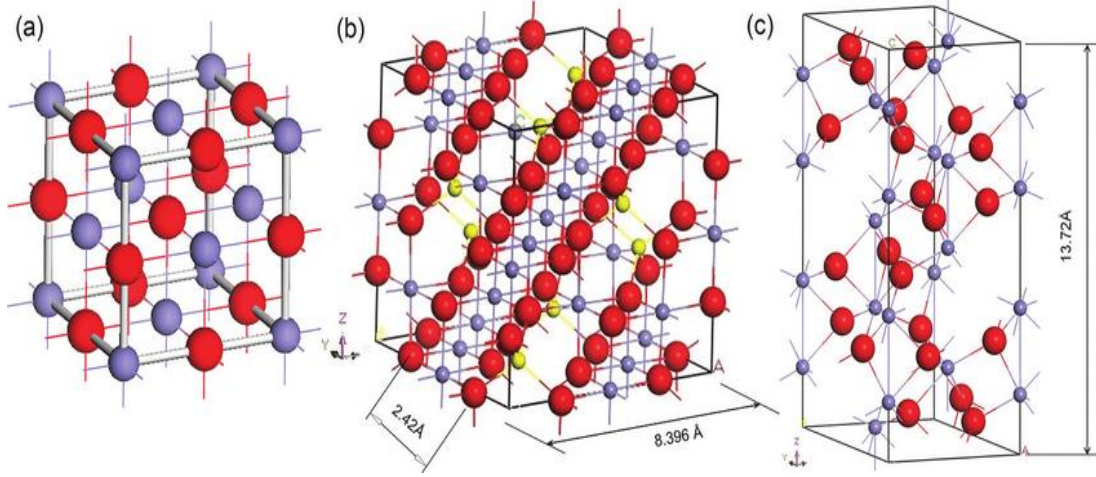


Şekil 4.20 : Hematit çalışmasına ait XRD paterni.

Beklenen şekilde kromat yüzdesi, %10 hematit seviyesine çıkıldığında %8 manyetit ilave edilmiş olan çalışmaya göre daha yüksek olsa da oluşan kek oldukça serttir. Bu sertliğin kaynağının verilerde krom barındırmadığı görülen ve Rietveld çalışması sonucunda çok yüksek orana sahip spinel fazlardan oluştuğu görülen yapıdır. Hematit miktarının gereksiz yükseltilmesinin diğer bir negatif etkisi de sodanın belirli bir kısmının krom yerine demir oksit ile reaksiyona girerek sodyumferrat (%12,7) oluşturmasıdır. Sodyum kromat yerine sodyum ferrat oluşması üretim verimini olumsuz olarak etkilemektedir.

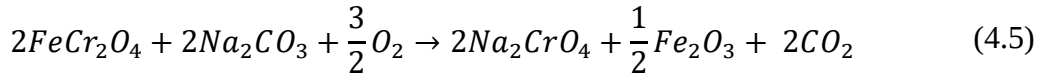
Kromit içerisinde elementel olarak en yüksek ikinci konsantrasyona sahip element demirdir. Demir, alışlagelmiş gösterimin aksine kromit içerisinde sadece hematit (Fe_2O_3) olarak değil hem vüstit (Fe_{1-x}O) ve hem de manyetit yapısında bulunan +2 (FeO) ve +3 (Fe_2O_3) değerlikli olarak da bulunur. Farklı değerlikli bu demir oksitler tek bir bileşik olarak manyetit (Fe_3O_4) diğer bir gösterimle ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) formunda da bulunmaktadır. Kromit dönüşümünde $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ yapısının $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ formülasyonuna denk geliyor olması prosesin en önemli aşamalarının detaylı yorumlanması önünde önemli bir uygulama engeli oluşturmaktadır. Demirin farklı oksidasyon seviyelerinde sahip olduğu kristal yapıları (Şekil 4.21) aşağıda verilmiştir.

Demir oksitlerde Fe/O oranına bağlı olarak kristal yapısında da önemli değişimler gerçekleştiği ve kristal yapıda atomların yerleşimlerinin değiştiği ve bunun da reaksiyon afinitesine direkt olarak etki edebileceği gözardı edilmemesi gereken bir husustur. Manyetit (Fe_3O_4) spinel yapılıdır ve katyonların dağılımı realitede (Fe^{3+}) [$\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$] O_4 yapısındadır (*parantez içinde yazılı yapı tetrahedral, köşeli parantezde yazılı bölüm oktahedral kenarları gösterir*) [48].

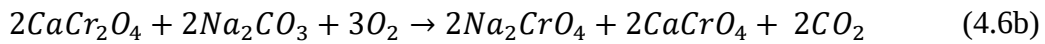
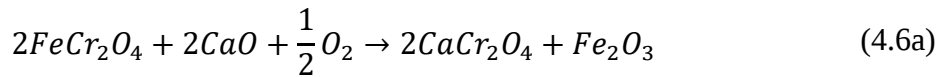


Şekil 4.21 : Demirin (a) vüstit (FeO), (b) manyetit (Fe₃O₄) ve (c) hematit (α-Fe₂O₃) bileşiklerinin kristal yapıları [48].

Kromin alkali kavrulması esnasında sisteme önceki işlemlerden kalan COPR (chromite ore processing residue) ilavesi ile krom kazanım verimi yükseltilirken aynı zamanda COPR yapısında bulunan hematitin reaksiyon koşullarında inert davranarak oksijen geçirgenliğini artırması hedeflenir. Gerek COPR yapısından gerek ise kromit bünyesinden gelen Fe(II) atomları, kavurma ortamında kromit yapısının soda ile reaksiyona girme aşamalarında öncelikle manyetit, yeterli oksijen varlığında da hematit oluştururlar. Denklem 4.5'te görüldüğü gibi kromitin soda ile reaksiyonunda yan ürün olarak hematit oluşabilmektedir.



Yukarıda verilen durum kireçli teknolojide ise aşağıda verilen denklem 4.6a ve denklem 4.6b'de görüldüğü gibi iki kademedede gerçekleşmektedir.



Bilindiği üzere kavurma reaksiyonu da oksijene ihtiyaç duyduğundan demir ve diğer elementlerin oksijen tüketmesi tercih edilmez. Deneysel çalışmalarda sisteme ilave edilen manyetit, reaksiyonda oksijen tükettiğinden dolayı Fe₃O₄ şarj miktarının artışına bağlı olarak verimin düşmesine neden olmaktadır. Şekil 4.21'de verilen yapı incelendiğinde (Fe³⁺) [Fe³⁺Fe²⁺] O₄ formunda oksijen tüketecek Fe²⁺ yapısının olduğu açıkça görülmektedir. Bileşim içinde oktahedral yapıda bulunan bu Fe(II)

oksitlenerek tetrahedral hematite dönüşümü tamamlarken yapıda düzensizliklere ve kromit yapısında bulunan Fe^{2+} değerli demir atomlarının da oksitlenememesine dolayısı ile kromit yapısının reaksiyona girmeden atığa gitmesine neden olmaktadır.

4.4 Kromat Üretim Verimine Tane Boyutu Etkisinin İncelenmesi

Proseste kullanılan kromite uygulanan öğütme işleminin kromat üretimine etkisini incelemek amacıyla yüksek verime sahip kromitin hem öğütülerek kullanıldığı hem de öğütülmeden direkt olarak kullanıldığı iki deney yapılmıştır. Deneylerde kullanılan öğütülmüş malzemelerin tane boyutu dağılımı aşağıdaki çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Öğütülmüş verimi yüksek kromite ait tane boyut dağılımı.

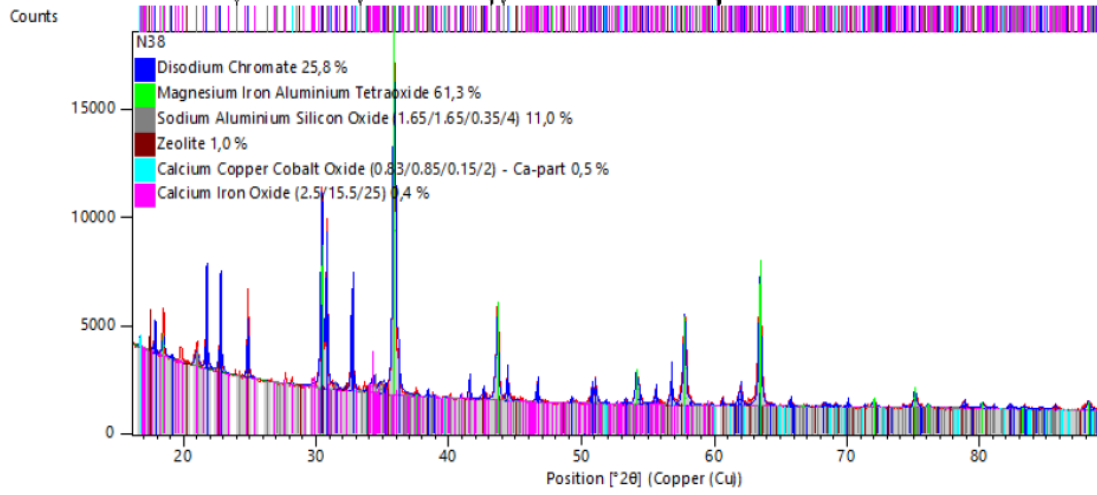
	Boyut(mm)	Miktar(g)	Miktar(%)	Elek Altı(%)
1	-2+1	0	0	100
0,15	-1+0,15	11,3	58,55	100
0,106	-0,15+0,106	6	31,15	41,45
0,075	-0,106+0,075	1,6	8,23	10,36
0,063	-0,075+0,063	0,4	2,07	2,07

Ayrıca bu deneylerde dönüşüm veriminin düşük olduğu proses artığı kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlara ait kompozisyonlar çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Öğütme etkisini incelemek için kullanılan karışımların bileşimleri.

Hammadde	Karışım 1	Karışım 2
Kromit	%47	%47
Soda	%28	%28
Atık Ç.	%25	%25

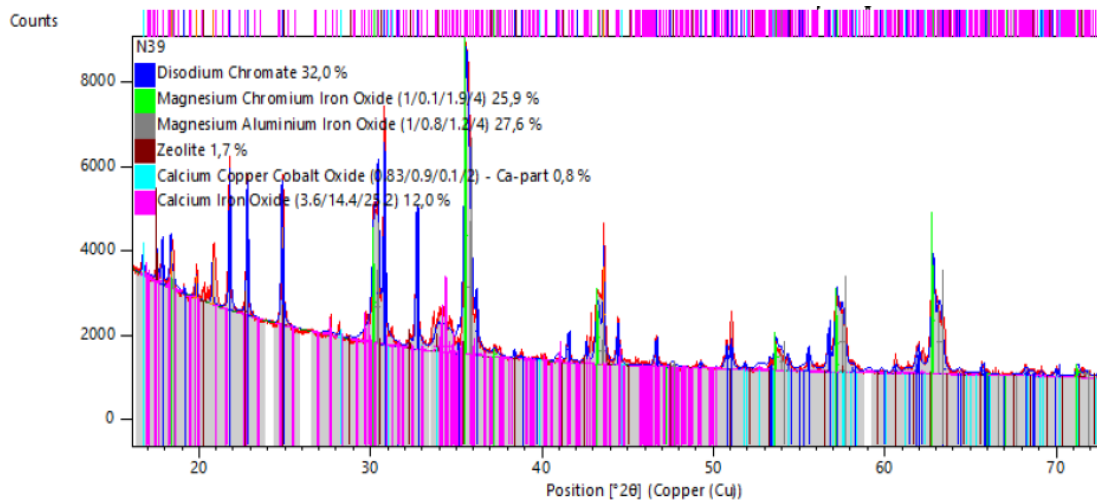
Deneyler diğer çalışmalarda olduğu gibi 1050 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle alümina potalar kullanılarak kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Ortalama 128 mikron tane boyutuna sahip öğütülmüş kromit ile yapılan deney sonucunda hazırlanan numuneye uygulanan XRD yönteminin ardından yapılan Rietveld analizinin sonuçları şekil 4.22’de verilmiştir. Öğütülen kromitle yapılan deneyin sonucunda üretilen kromat miktarı yapılan faz analizinde daha düşük olarak gözükmemektedir. Buna ek olarak kromata dönüşmeyen kromun bulunduğu herhangi bir faz da XRD analizi sonucunda görülmemiştir.



Şekil 4.22 : Karışım 1’den elde edilen ürüne ait XRD paterni.

Tane boyutunun küçülmesi yüzey alanını arttırdığından dolayı kromitin oksijen ile teması ve soda ile reaksiyona girmesi kolaylaşmaktadır. El-Dars ve arkadaşlarının yüksek silika içeriğine sahip kromitle yaptığı çalışmada da 0.074 mm’den daha düşük tane boyutunun oksidasyonu olumlu etkilediği belirtilmiştir [25]. Ancak bu durum kek oluşumunu da kolaylaştırmaktadır. Buna ek olarak kromit içerisindeki diğer bir 3+ değerliğe sahip element olan alüminyumun da soda ile reaksiyon verdiği görülmektedir. Yapılan bu çalışmada kromat miktarı diğer çalışmalara göre daha düşük bir yüzdeye sahiptir ancak diğer deneylerde verimi yüksek olarak nitelendirilen kromitlerin öğütülmüş haliyle yapılan çalışmalarda çok daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Öğütülmemiş kromit ile yapılan çalışmadan elde edilen numuneye ait XRD paterni de şekil 4.23’te görülmektedir.

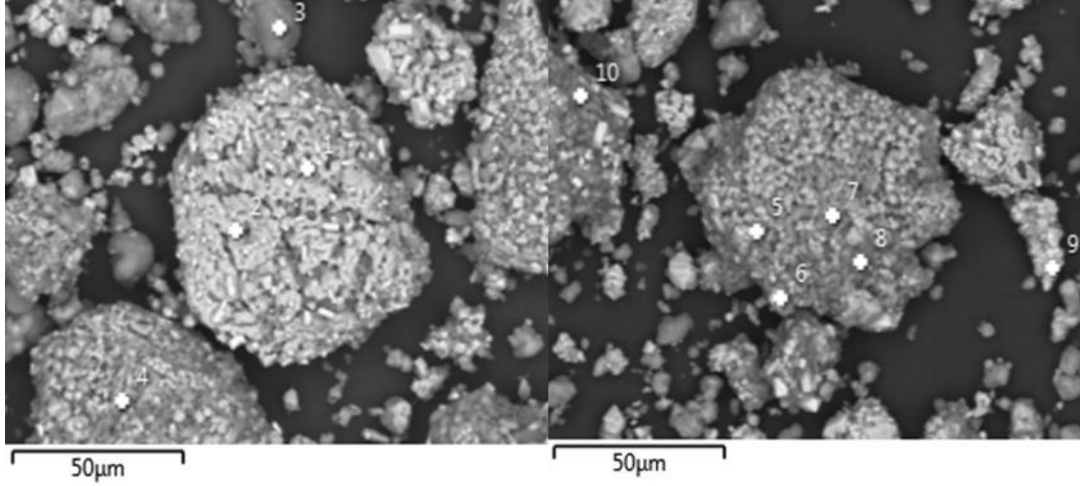


Şekil 4.23 : Karışım 2’den elde edilen ürüne ait XRD paterni.

Öğütülmemiş ve boyut dağılımı soda sınavası bölümünde verilmiş olan verimi yüksek kromit ile yapılan çalışmada üretilen kromat miktarının % 6.2 kadar daha fazla olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bu deneyde XRD paterninde daha amorf bir yapı gözükmesine rağmen kromata dönüştürülemeyen kromun bulunduğu faz gözükmemektedir. Kromun bulunduğu faz hakkında bilgi sahibi olunması prosesin verimini artırma çalışmalarında daha kolay yol alınmasını sağlasa da kek oluşumu açısından öğütülmüş ve öğülmemiş kromitler ile yapılan deneyler arasında önemli bir fark yoktur hatta iki üründen de numune alınıp öğütülerek suda çözüldüğünde elde edilen analiz sonuçlarında öğütülmüş kromitle yapılan çalışmanın ürünü olan çözeltinin %9 daha fazla krom içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında XRD analizlerinde kromat miktarının yüksek olduğu ve reaksiyona girmeyen kromun da bulunduğu fazın tanımlanabildiği sonuçlar elde etmeye yönelik çalışılırken aynı zamanda ürünün tamamının çözeltiye alındığında verimi de yüksek tutacak çözümler üzerinde durulmuştur.

Kek oluşumunun pota içersinde soda ile kavrulan kromitten kromat oluşurken ürünün sinterlenmesiyle meydana geldiği ve üretilen kromat miktarının artmasının proses için olumlu gözükse de diğer yandan bu sinterlenme mekanizmasını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Kromitin kavrulma formasyonu göz önünde bulundurulduğunda kekleşme ve benzeri durumların yüzeyin kilitlenmesi gibi bir mekanizmayı kolaylaştırdığı bu nedenle hem faz analizlerinde görülen kromat oluşumunun daha düşük seviyede kaldığı hem de reaksiyona girmeyen kromitin diğer fazlar (monokromat ve çeşitli oksitler) tarafından kuşatıldığı düşünülmektedir. Diğer bir önemli nokta ise yaşanan bu durumun reaksiyonda sınırlayıcı etkisi bulunan oksijenin, kromit ile proste geçen sürede buluşamamasına neden olduğu düşünülmektedir. Jha ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada oluşan sıvı fazların reaksiyona girmemiş kromitin yüzeyinde kaplama davranışı gösterdiği belirtilirken reaksiyon difüzyon kontrollü olarak kabul edildiği için bu durum Na^+ iyonları ile oksijenin krom ile reaksiyona girmesini giderek zorlaştıracaktır [26]. Bahsi geçen bu mekanizmalar ve kuşatıcı fazlar nedeniyle XRD analizlerinde de krom maskelenmekte ve amorf ya da oksitli fazların altında kalmaktadır. Bu yüzey kapanması farklı tip atık çamur numunelerine ait SEM görüntülerinde ve EDS analizlerinin sonuçlarında görülebilmektedir.

Fabrikadan temin edilen farklı kromitlerle yapılmış üretimin ardından oluşan çamura ait SEM görüntüleri şekil 4.24'te verilmiştir.



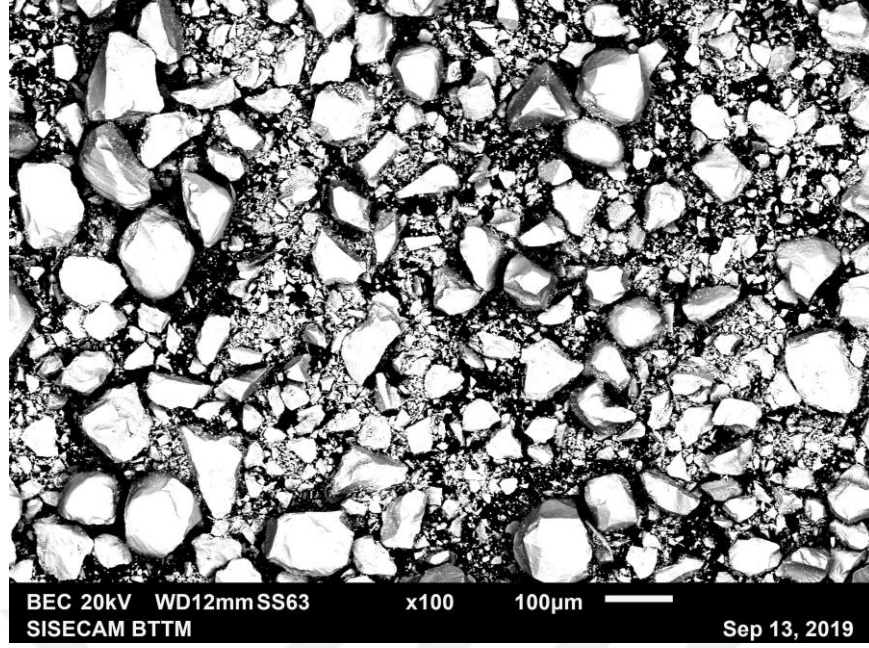
Şekil 4.24 : Farklı tipte kromitler kullanılarak yapılan üretimin ardından oluşan atık çamur.

Kromun önceki sayfalarda dönüşüm verimi yüksek atık çamur ile yapılan incelemelerde belirtildiği gibi açık renkli bölgelerde değilde koyu renkli bölümlerde görülmesi etrafının diğer oksitli yapılarla sarıldığını göstermektedir. Dönüşüm verimi yüksek atık çamura yapılan SEM çalışması ile yukarıda verilen görseller büyük ölçüde uygunluk göstermektedir. Bu çalışmaya ait EDS analizleri de çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10: Şekil 4.24’e ait EDS analizi.

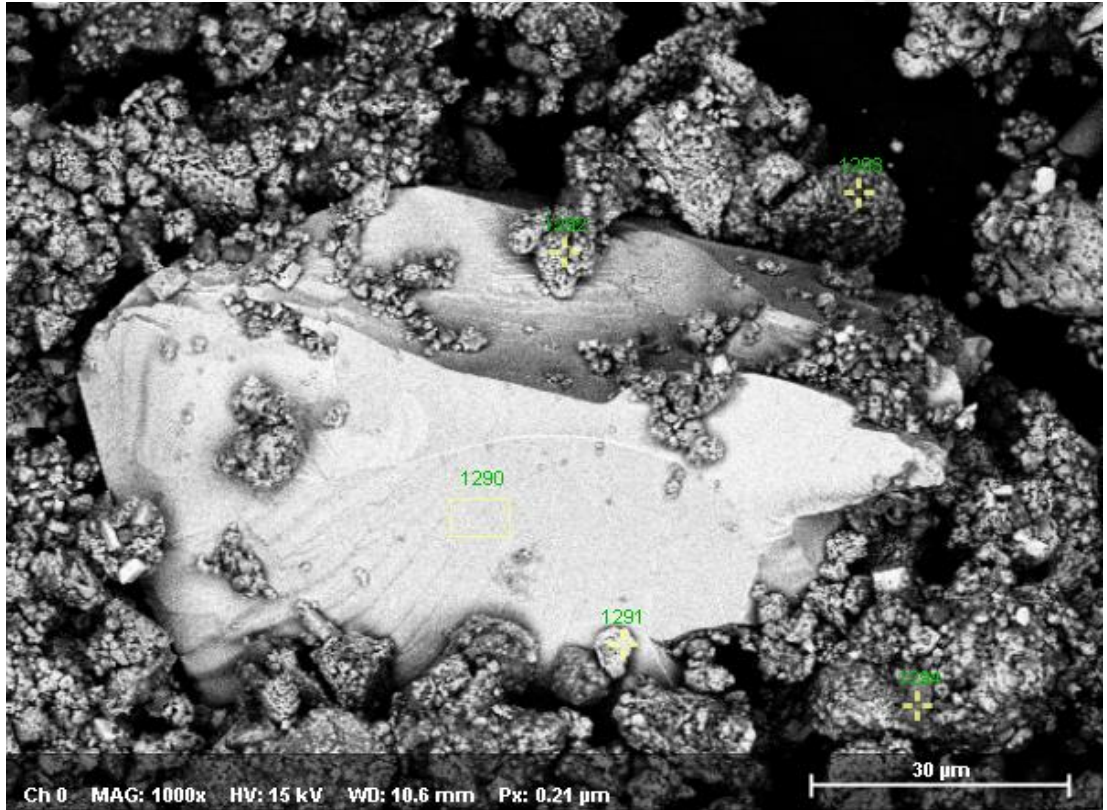
Spektrum No.	Cr	Fe	Al	Mg	Na
1	2,79	83,18	5,91	3,99	-
2	8,31	53,25	17,80	18,26	1,46
3	19,78	9,05	49,10	1,67	9,92
4	8,46	22,69	24,43	6,71	10,86
5	2,28	79,68	10,22	1,64	2,08
6	1,77	83,31	8,67	1,58	1,59
7	8,21	32,33	35,85	4,08	7,37
8	13,61	60,10	7,17	2,62	2,66
9	9,86	69,16	8,58	8,90	2,33
10	39,22	39,22	29,52	20,89	3,47

SEM görüntüleri gibi yukarıdaki EDS analizi sonuçları da görüldüğü üzere dönüşüm verimi yüksek atık çamur ile daha önce yapılmış çalışma ile büyük uyumluk göstermektedir. Söz konusu bu durumu daha iyi görebilmek için şekil 4.25’te kromite verimi yüksek olan kromitten alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden hareketle şekil 4.26’da etrafı kuşatılmış olarak görülen kromit daha rahat fark edilecektir.



Şekil 4.25 : Verimi yüksek kromite ait SEM görüntüsü.

Yukarıda verilen kromitlerin atık çamur içerisindeki SEM görüntüsü ise şekil 4.26’da verilmiştir. Etrafı tam kuşatılamamış kromite ait olan bu görüntü kromitin proseste yüzeyinin nasıl kapandığını göstermektedir.



Şekil 4.26 : Atık çamur içerisinde kromite ait SEM görüntüsü.

Bu kromite ve çamur içerisinde etrafını kuşatan fazlara uygulanan EDS analizi sonuçları da aşağıda verilen çizelge 4.11’de bulunmaktadır.

Çizelge 4.11: Şekil 5.4.5’e ait EDS analizi sonuçları.

Spektrum No.	Cr	Fe	Al	Mg	Na
1290	23,84	23,98	7,63	4,28	-
1291	6,81	33,03	9,38	8,70	1,53
1292	11,21	47,07	10	5,25	2,77
1293	3,01	41,05	6,48	2,44	2,48
1294	2,56	17,22	15,83	2,89	7,67

Yukarıda verilen SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları reaksiyona girmeyen kromitin proseste oluşan diğer fazlar tarafından nasıl kuşatıldığını göstermektedir.

5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ VE ÖNERİLER

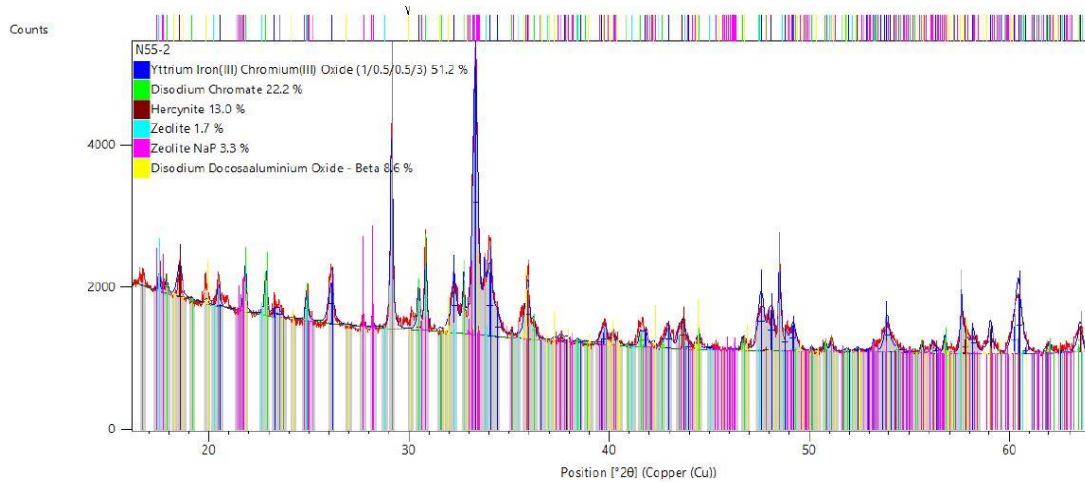
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular incelendiğinde üretim verimini olumsuz etkileyen en önemli sorunların kavurma esnasında gerçekleşen yüzey büyümeleri ve reaksiyon ana ürünü olan sodyum monokromat ve alkali içeren gang mineraller kaynaklı ve bir kısmı da amorf olan fazların yüzey kapanmalarına neden olması sonucuna varılmıştır. Kromitin kavrulma mekanizması ve proses parametreleri incelendiğinde literatür çalışmaları ve fabrikadan alınan bilgilerin ışığında sıcaklık ile kullanılan refrakter tipi gibi parametreler üzerinde değişikliğe gidilmemiştir. Çalışmanın ilk safhalarında yapılan deneme çalışmalarında da bunların incelemesi yapılmıştır. Sadece literatürde 1150 °C verimin en yüksek olduğu sıcaklık olarak belirtilmesine rağmen bu tez kapsamında 1050 °C sıcaklıkta sınamalar gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni hem sinterlenme mekanizmasını kontrollü olarak elimine etmek suretiyle verime etkisini görebilmek hem de endüstride brulör sıcaklığı 1150 °C yer yer de 1200 °C olarak ifade edilsede fırın içerisindeki sıcaklık gradyantına bağlı olarak reaksiyonun önemli bölümünün bu sıcaklık değerine daha yakın bir değerde gerçekleştiğinin düşünülmesidir. Özetle verimin 1050 °C sıcaklıkta arttırıldığında 1150 °C sıcaklıkta da artacağı kuvvetli muhtemeldir.

Kireçli teknolojinin olumlu etkileri ve mevcut durumda prosesi olumsuz etkileyen mekanizmalar düşünülerek çözümler üretilmeye çalışılmıştır. Bu hususa ilk olarak kromitin spinel yapısı dönüştürülmeye çalışılmıştır. Ardından reaksiyonu olumsuz etkileyen demirin stabil kalabileceği faza alınması ve bunun dışında reaksiyon için gerekli oksijeni kullanmadan redüklenmesiyle yapının daha kontrollü bozularak kromun ekstraksiyonunun kolaylaşmasına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda kromat üretim veriminde ilave yapılan karışımlarda yapılmayanlara göre daha az kekleşme görülmüştür. Bununla birlikte kekleşmiş ya da aglomere olmuş ürünlerin sertliği önemli miktarda düşürülmüştür. Bu durum çözünme verimini de olumlu etkilemiştir. Üretilen kromat miktarı artarken toz olarak beslenen harmandan toz halinde ve az aglomere olmuş ya da kekleşmiş ürün alınması çözünme verimini olumlu etkilemiştir.

Elde edilen sonuçlardan ışığında sabit sistemde pota içerisinde gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları endüstride kullanılan teknolojinin benzeri döner fırında tekrarlanmıştır. Döner fırın çalışmaları sabit sistemde elde edilen önemli sonuçların endüstriyel uygulanabilirliğinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları düşünüldüğünde döner fırında reaksiyonu olumsuz etkileyecek oluşumlar daha az gözlemlendiği için sabit sistemde 2 saat sürede yapılan çalışmalar döner fırında 20 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Refrakter-hammadde etkileşimini azaltmak ve alakali atağına karşı dirençli fırın ile çalışmak adına döner fırın çalışmaları fused alumina tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir.

5.1 Spinelden Perovskite

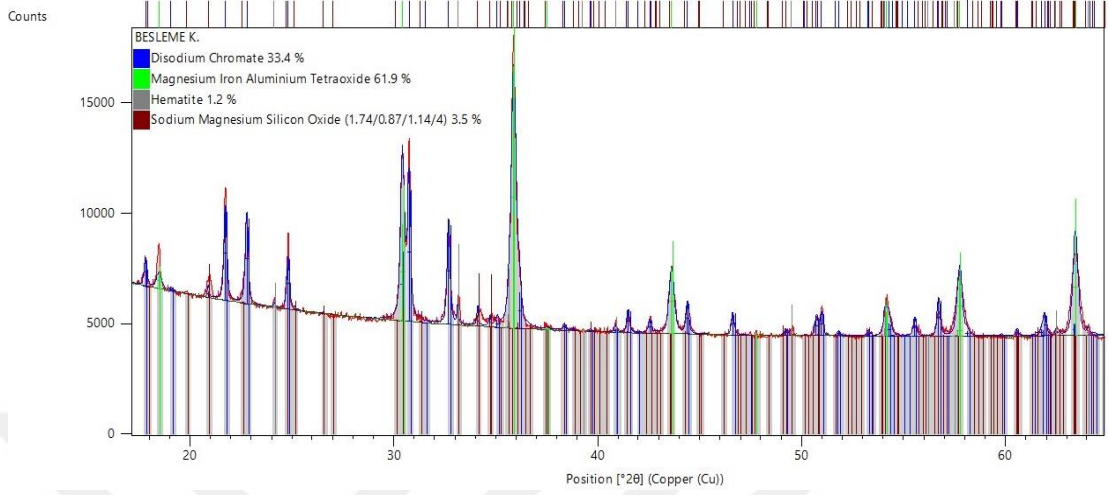
La_2O_3 ve Y_2O_3 gibi bileşikler kullanılarak hazırlanan harman reçetelerinden yukarıda bahsedilen amaçlar doğrultusunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bunula birlikte kromit içerisindeki krom, demir ve alüminyum gibi elementlerin miktarı ve kullanılan soda miktarı göz önünde bulundurularak yapılan çalışmalar doğrultusunda reaksiyon için gerekli soda miktarı doğrudan değil kademeli kullanıldığında diğer bir deyişle kavurma çift kademede gerçekleştirildiğinde sodyum kromatın üretim ve çözünme veriminin artırılabilceği düşünülmektedir. Çift kademeli deneylerin olumlu etkisi itriya (Y_2O_3) ile yapılan çalışmalarda da tespit edilmiştir. İttriya kullanılarak yapılan örnek bir çalışmaya ait XRD paterni aşağıda verilen şekil 5.1’de görülmektedir.



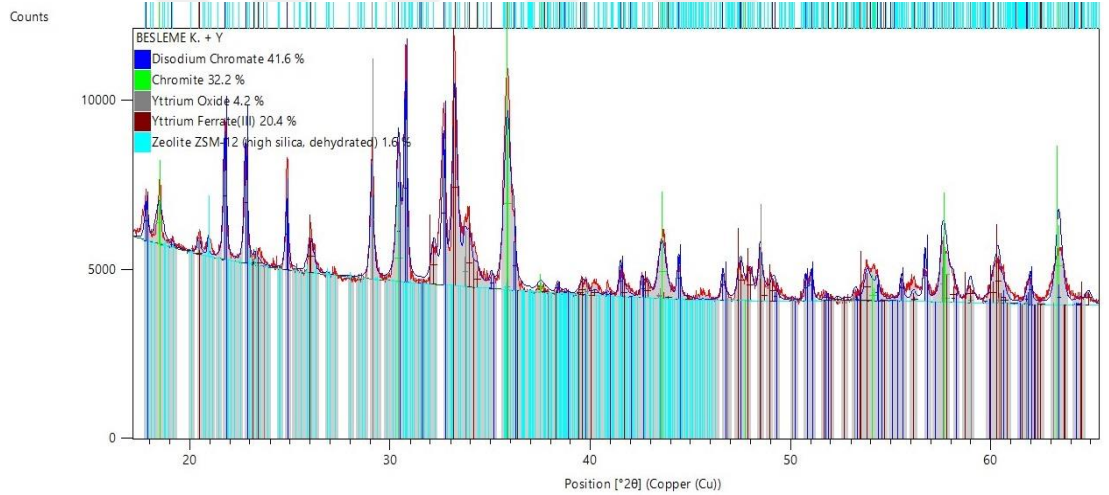
Şekil 5.1 : İttriya kullanılarak yapılan çalışmaya ait XRD paterni

Yukarıda verilen XRD paterninden de anlaşılacağı üzere spinel yapılı kromit itriya sayesinde perovskit yapılı itriyum demir krom okside dönüştürülmüştür. Burada

dikkat çeken bir diğer önemli nokta ise demirin yapıda 3+ değerlikte bulunmasıdır. Döner fırın çalışmalarına ait XRD paternleri ile yapılan Rietveld çalışmasının sonuçları da aşağı verilen şekil 5.2 ve şekil 5.3'te görülmektedir.



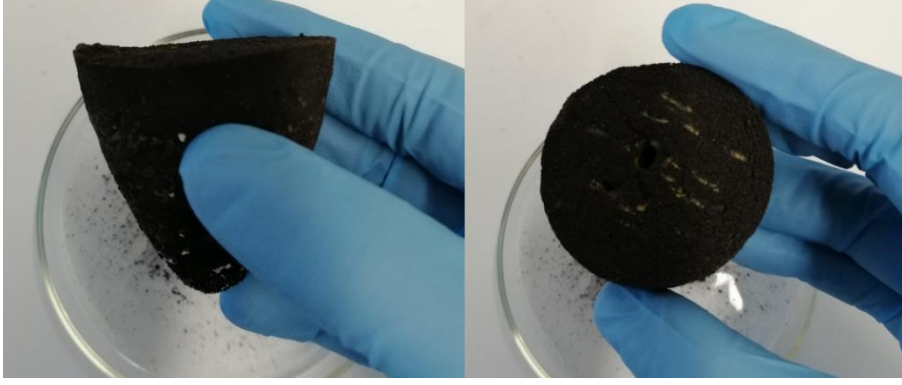
Şekil 5.2 : Döner fırında üretilen standart numuneye ait XRD paterni.



Şekil 5.3 : Döner fırında itriya katkısıyla üretilen numuneye ait XRD paterni.

İttriyumunun etkisi ile kromat fazının oranı artmış ve reaksiyona girmeyen kromit de net olarak gözükmemektedir.

Yapılan çalışmalarda ürünlerdeki kekleşme ile birlikte yüzey alanı küçülmesi ciddi oranda azaltılmıştır. Bununla birlikte döner fırında yapılan çalışmalarda da aynı bulgulara rastlanılmıştır. Şekil 5.4'te sabit sistemde üretilen kromat keki görülmektedir.



Şekil 5.4 : Potadan çıkarılan kekin görüntüsü.

Aşağıda verilen şekil 5.5’te ise fabrikadan gönderilen numuneler görülmektedir.



Şekil 5.5 : Fabrikadan gönderilen kekler.

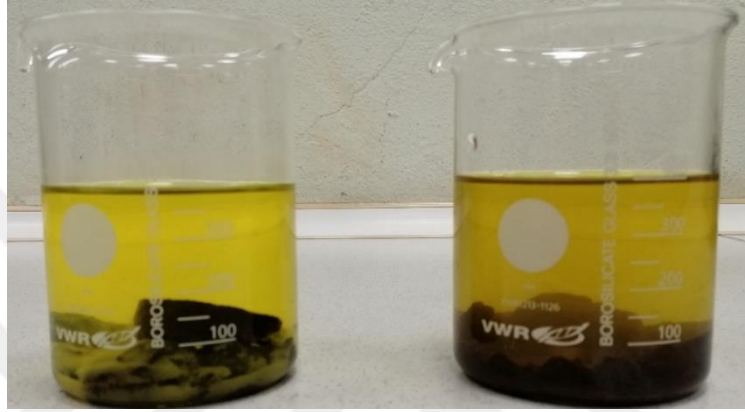
Hem sabit sistemde yapılan çalışmalar hem de endüstriyel uygulamanın sonucunda yukarıda görseli verilen ürünlerin sahip olduğu yüzey alanı ve mukavemeti prosesin sonraki aşaması olan çözünme işleminde olumsuz etki yaratacağından bu aglomerasyon ve ya kekleşmeyi azaltarak minimum seviyeye indirecek çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların örneği olan Y_2O_3 ile yapılmış düşük miktarda soda kullanılan ve herhangi bir öğütme işlemi uygulanmamış ürünlere ait görüntü aşağıdaki şekil 5.6’da görüldüğü gibidir.



Şekil 5.6 : İtriya ile yapılan çalışmalara ait ürünler.

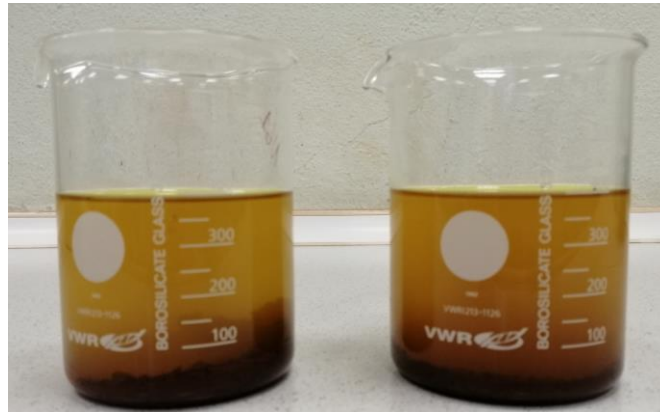
Toz hammaddeden minumum yüzey küçülmesi hedefi ile yukarıda verildiği gibi büyük bölümü toz olan ürünler elde edilmiştir. Ayrıca kullanılan soda miktarı arttıkça oluşan monokromat miktarı ve bu bileşiğin oluşma hızının etkisiyle kekleşme artmaktadır. Bu nedenle çift kademeli çalışma önerilmektedir.

Çözünme verimi ile ilgili çalışmalarda da kekleşmenin ve mevcut keklerin mukavemetinin azaltılması sayesinde gelişmeler saptanmıştır. İtriya kullanılarak yapılan çalışmaların çözeltiye etkisi şekil 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.7 : Çözme deneyleri tamamlandıktan bir saat sonra çözeltilerin durumu (itriya kullanılan sağdakidir).

Yttria ile üretilen yöntem kullanılarak yapılan çözünme deneylerinin sonuçları incelendiğinde mevcut yöntemle yapılan çalışmaya göre verim %10 artırılmıştır. Bu çalışmanın ardından çift kademeli çalışma yapılmıştır bu sayede sodyum içeren bağlayıcı fazların etkisinin azaldığı ve çözünme veriminin %14 artırıldığı tespit edilmiştir. Aşağıda verilen şekil 5.8’de tek ve çift kademeli olarak yapılmış iki deneyin ürünleri ile hazırlanan çözeltiler görülmektedir.



Şekil 5.8 : Tek ve çift kademeli deneylerin numuneleri ile hazırlanan çözeltiler (sağdaki çift kademelidir).

Hazırlanan çözeltiler görsellerden de anlaşılacağı üzere yapılan müdahalelerle giderek daha derişik hale getirilmiştir.

Özetle; proseste daha yüksek verimle çalışabilmek adına yüzey kapanması ve büyümesi gibi mekanizmaları elimine etmek için kademeli kavurma işlemleri yapılabilir. Bu şekilde çalışılarak soda ile reaksiyona giren kromitteki kromdan farklı elemetler kaynaklı kuşatıcı fazlar ile oluşan sodyum mono kromat bileşığının yüzeyi kapaması azaltılabilir. Ayrıca mevcut teknolojiye alternatif olabilecek spinel yapıyı perovskite çevirme yöntemi kademeli kavurma işlemlerinde kullanılabildiğı gibi normal teknolojiye de yüksek yatırım maliyetlerine ihtiyaç duyulmadan uygulanabilir. Bu sayede hem sodyum monokromat üretim verimi hem de ardından gerçekleşen bikromata dönüştürme verimi arttırılabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Jiang, M., Zhao, Q., Liu, C., Shi, P., Dapeng, Y., Saxén, H., Zevenhoven, R., & Li, B. (2016). A cleaner method for preparation of chromium oxide from chromite, *Process Safety and Environmental Protection*, 91-100.
- [2] Haldar, S. K. (2017). Introduction. *Platinum-Nickel-Chromium Deposits* (pp. 1-35) . Perth : Elsevier.
- [3] Koleli, N., Demir, A. (2016). Chromite. *Environmental Materials and Waste* (pp. 245-263) . Mersin : Academic Press.
- [4] Murthy, Y. R., Tripathy, S. K. & Kumar, C. R. (2010). Chrome ore beneficiation challenges & opportunities – A review, *Minerals Engineering*, 375-380.
- [5] Url-1 <<https://www.alsermaden.com/T%C3%BCrkiye%20ve%20D%C3%BCnyada%20Krom-14-4>>, erişim tarihi: 29.09.2019.
- [6] Daş, B., Arık, F., Öztürk, A. & Altay, O. (2012). Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüze İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri, *Journal of Life Sciences*, 77-88.
- [7] Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N. & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 272-291.
- [8] Url-2 <<http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kromit>>, erişim tarihi: 03.09.2019.
- [9] Averbukh, T. D., Pavlov, P. G. (1973). *Krom Bileşikleri Teknolojisi*, Leningrad : Himiya.
- [10] Özkoçak, O. (1972). Alpin Tipindeki Kromit Yataklarının Özellikleri ve Araştırılması, 25-38.
- [11] Shen, S. B., Hao, X. F. & Yang, G. W. (2008). Kinetics of selective removal of iron from chromite by carbochlorination in the presence of sodium chloride, *Journal of Alloys and Compounds*, 653-661.
- [12] Friák, M., Schindlmayr, A. & Scheffler, M. (2007). Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite, *New Journal of Physics*.
- [13] Issa, B., Obaidat, I., Albiss, B. & Haik, Y. (2013). Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications, *International Journal of Molecular Sciences*, 21266-21305.
- [14] Jiang, M., Zhao, Q., Liu, C., Shi, P., Zhang, B., Dapeng, Y., Saxén, H. & Zevenhoven, R. (2014). Sulfuric acid leaching of South African chromite. Part 2: optimization of leaching conditions, *International Journal of Mineral Processing*, 102-107.

- [15] **Tathavadkar, V. D., Antony, M. P. & Jha, A.** (2005). The Physical Chemistry of Thermal Decomposition of South african Chromite Minerals, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 75-84.
- [16] **Yarkadaş, G., Yıldız, K.** (2010). Kromitin Soda Kavurması Kinetiğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 128-133.
- [17] **Jarosinski, A.** (2006). Comparative Study of Properties of Chromite Sintering Products, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 109-115.
- [18] **National Center for Biotechnology Information.** PubChem Database. Erişim: 09 Eylül 2019, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-chromate>.
- [19] **Weng, W., Wang, M., Gong, X., Wang, Z., Wang, D. & Guo, Z.** (2016). Direct electro-deposition of metallic chromium from K_2CrO_4 in the equimolar $CaCl_2$ -KCl molten salt and its reduction mechanism, *Electrochimica Acta*, 162-170.
- [20] **Liu, L. J., Du, H., Zhang, Y., Zheng, S. & Zhang, Y.** (2016). Leaching of chromite ore in concentrated KOH by catalytic oxidation using CuO as catalyst, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 891-900.
- [21] **S. Parirenyatwa, S., Escudero-Castejon, L., Sanchez-Segado, S., Hara, Y. & Jha, A.** (2015). Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals, *Hydrometallurgy*, 213-226.
- [22] **Antony, M. P., Tathavadkar, V. D., Calvert, C. C. & Jha, A.** (2001). The Soda-Ash Roasting of Chromite Ore Processing Residue for the Reclamation of Chromium, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 987-995.
- [23] **Url-3** <<http://www.breaker-machine.com/rotary-kiln/>>, erişim tarihi: 05.11.2019.
- [24] **Gür Hız, N.** (2015). *Krom Bileşikleri Üretimi Katı Atığı; Bileşenleri, Ayırma Yöntemleri ve Kullanım Alanlarının Araştırılması*. (Doktora Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] **El-Dars, F. M. S., Shalabi, M. E. H., Abuzeid, H. A. M., Khalifa, M. G. & Farag, A. B.** (2008). A comparative study of the formation of sodium chromate from el-baramiya high silica chromite ore concentrate using ckd and limestone, *The Journal of Ore Dressing*, 9-15.
- [26] **Escudero-Castejon, L., Sanchez-Segado, S., Parirenyatwa, S. & Jha, A.** (2016). Formation of Chromium-Containing Molten Salt Phase during Roasting of Chromite Ore with Sodium and Potassium Hydroxides, *Journal for Manufacturing Science and Production*.
- [27] **Dettmer, A., Nunes, K. G., Gutterres, M. & Marcílio, N. R.** (2010). Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes, *Chemical Engineering Journal*, 8-12.
- [28] **Şişecam Kimyasallar.** Şişecam Topluluğu. Erişim: 26 Eylül 2019, http://www.sisecamkimyasallar.com/tr/faaliyet-alanla_rimiz/krom-kimyasallari.
- [29] **Url-4** <<http://www.ecskimya.com/tr/urunler/sodyum-bikromat/>>, erişim tarihi: 26.09.2019.

- [30] **Url-5** <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-dichromate>>, erişim tarihi: 24.09.2019.
- [31] **Url-6** <<https://www.indiamart.com/proddetail/potassium-dichromate-2870534397.html>>, erişim tarihi: 27.09.2019.
- [32] **Tezcan, R. & Tezcan, H.** (2007). *Metaller Kimyası*, Ankara : Nobel Yayın.
- [33] **Url-7** <<https://www.indiamart.com/proddetail/chromic-acid-flakes-2870428748.html>>, erişim tarihi: 26.09.2019.
- [34] **Url-8** <<https://www.reade.com/products/chromic-acid-chromium-oxide-cr03>>, erişim tarihi: 26.09.2019.
- [35] **National Research Council** (1995). Electrolytic Chromium-Metal Production, *High-Purity Chromium Metal: Supply Issues for Gas-Turbine Superalloys* (pp. 29-37) . Washington DC : The National Academies Press.
- [36] **Url-9** <<http://www.enduracoatings.com/hard-chromium-plating.html>>, erişim tarihi: 26.09.2019.
- [37] **Udy, M. J.** (1956). *Chromium*, New York : Reinhold Publishing.
- [38] **Url-10** <<http://www.nw-chrome.com/chrome-plating>>, erişim tarihi: 27.09.2019.
- [39] **Fei, Y. H., Liu, C.** (2016). Detoxification and Resource Recovery of Chromium-Containing Wastes, *Environmental Materials and Waste*, 265-284.
- [40] **Kowalski, Z., Mazanek, C.** (1998). Sodium chromate-material flow analysis and technology assessment, *Journal of Cleaner Production*, 135-142.
- [41] **Tinjum, J. M., Benson, C. H. & Edil, T. B.** (2007). Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment, *Science of the Total Environment*, 13-25.
- [42] **Zhang, D., He, S., Dai, L., Hu, X., Wu, D., Peng, K., Bu, G., Pang, H. & Kong, H.** (2009). Treatment of Chromite Ore Processing Residue by pyrolysis with rice straw, *Chemosphere*, 1143-1145.
- [43] **Price, D. M., Price, L. C.** (2017). Skin Deep: Feeding the Global Lust for Leather, *Undark*. [Erişildi: 28 Eylül 2019]. <https://undark.org/article/leather-tanning-bangladesh-india/>.
- [44] **Wu, J., Li, C. & Yang, F.** (2015). The disposition of chromite ore processing residue (COPR) incorporating industrial symbiosis, *Journal of Cleaner Production*, 156-162.
- [45] **Zhao, Q., Liu, C., Li, B., Zevenhoven, R., Saxén, H. & Jiang, M.** (2017). Recovery of chromium from residue of sulfuric acid leaching of chromite, *Process Safety and Environmental Protection*, 78-87.
- [46] **Url-11** <https://www.worstpolluted.org/projects_reports/display/88>, erişim tarihi: 29.09.2019.
- [47] **Tathavadkar, V. D., Antony, M. P. & Jha, A.** (2000). The Soda-Ash Roasting of Chromite Minerals: Kinetics Considerations,» *Metallurgical And Materials Transactions B*, 593-602.

- [48] **Xianglong, Y., Ji, Z.** (2017). Grain Boundary in Oxide Scale During High-Temperature Metal Processing, *Study of Grain Boundary Character*, Rijeka : InTech.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Cenk CENİKLİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.05.1994 / Şişli
E-posta : ceniklic@itu.edu.tr / ccenikli@sisecam.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : Devam Ediyor, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Ekim 2019- Halen / Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. / Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı / Fırın Teknolojileri Müdürlüğü / Y. Proje Mühendisi

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

AN ALTERNATIVE PROCESS DESIGN FOR PRODUCTION OF $Mg(OH)_2$
FROM WASTE DOLOMITE

*19th International Metallurgy and Materials Congress, ISTANBUL/TURKEY, 25 October
2018*

CENIKLI CENK, TANISALI ESRA, ORMAN RIDVAN, KILIÇ YASIN, KARTAL ŞİRELI
GULDEM, TIMUR SERVET İBRAHİM

