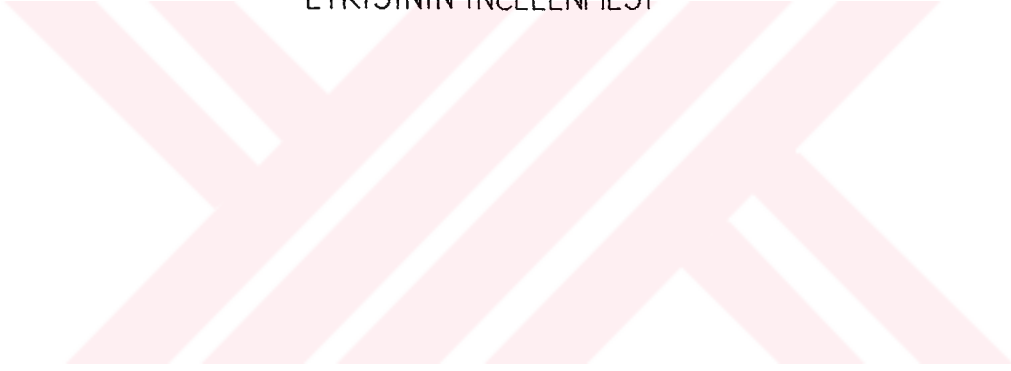


ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KROMİTİN YÜKSELTGENMESİNDE KİNETİĞİN VE SU BUHARININ  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ



Abdulkadir ÖZER

Yönetici: Doç. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

Yüksek Lisans tezi

## ÖZET

Bu çalışmada Erzurum yöresinden alınan kromit cevherinin 750\_900°C arasında % 8 O<sub>2</sub> içeren gaz akışında kromata dönüşümü ve bu dönüşüm üzerine subuharının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kromit, kireçtaşı, susuz soda taneciklerinden hazırlanan granüller bir boru fırın tarafından ısıtılan bir boru reaktör içinde kavruldu. Reaksiyonun ilerleyen dönüşüm modeline uyduğu ve kromite göre 2.Mertebeden kinetik ifadeye sahip olduğu bulundu. Reaksiyon için aktivasyon enerjisi 157 KJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Subuharının kısmi basıncının artışı reaksiyonu katalitik olarak hızlandırdığı ve bu etkinin sıcaklığın yükselmesi ile azaldığı saptandı.



## SUMMARY

In this study, the conversion of chromite ore to chromate in a gas stream containing  $O_2$  8 % in temperature range 750\_900°C and the effect of water vapor on this conversion is examined. For this aim, the granules prepared from chromite, calsite , anhydrous soda particules were roasted in a tube reactor heated by a horizontal tube furnace. It was found that the reaction followed the progressive conversion model and that the reaction had the second order kinetic equation with respect to chromite. The activation energy for the reaction was calculated as  $157 \text{ KJmol}^{-1}$ . It was determined that the increasing in partial pressure of water vapor increased catalitically the rate of the reaction and that this effect decreased with increasing temperature.



-iii-

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında gerekli yardım ve kolaylığı esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Şahin GÜLABOĞLU' na yakın ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN' e ve Kimya Mühendisliği Laboratuvarı teknik elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 1991

Abdulkadir ÖZER



## KISALTMALAR VE SİMGELER

- b ; Stokiyometrik katsayı
- $C_{Ag}$  ; Gazın konsantrasyonu,  $\text{kmol.m}^{-3}$
- $C_{A0}$  ; A maddesinin başlangıç konsantrasyonu,  $\text{kmol.m}^{-3}$
- $D_e$  ; Kül tabakasındaki reaktan için etkin difüzyon katsayısı,  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- $d_p$  ; Tanecik çapı, m
- k ; Hız sabiti
- $k_g$  ; Gazın denge sabiti
- $K_g$  ; Taneciğin kütle transfer katsayısı
- $q_b$  ; B maddesinin katı içerisindeki molar yoğunluğu,  $\text{kmol.m}^{-3}$
- R ; Taneciğin yarıçapı, m
- $R_i$  ; Küçük taneciğin büzüldüğü zaman ki boyutu
- $R_o$  ; Küçük bir taneciğin orijinal boyutu
- t ; Dönüşüm için geçen süre, s;
- $t^*$  ; Tam dönüşüm için geçen süre, s;
- U ; çizgisel hız,  $\text{m.s}^{-1}$
- y ; Bir akışkan içerisinde bir bileşenin mol fraksiyonu
- $X_A$  ; A maddesinin dönüşüm kesri
- $X_B$  ; B maddesinin dönüşüm kesri

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
KISALTMALAR VE SİMGELER .....	iv
1.GİRİŞ .....	1
2.MATERYAL VE METOD .....	20
2.1. Materyallerin temini ve hazırlanması .....	20
2.2. Granül hazırlama .....	20
2.3. Deney düzeneği ve çalışma şekli .....	21
2.4. Deneylerin yapılması .....	23
2.5. Analizlerin yapılması .....	23
2.5.1. Kromit cevheri analizi .....	23
2.5.1.1. Kromit cevherinin çözünürleştirilmesi .....	23
2.5.1.2. Kromit cevherinde $Cr_2O_3$ tayini .....	24
2.5.1.3. Kromit cevherinde $Fe_2O_3$ tayini .....	25
2.5.1.4. Kromit cevherinde $Al_2O_3$ tayini .....	25
2.5.1.5. Kromit cevherinde $SiO_2$ tayini .....	25

2.5.1.6. Kromit cevherinde CaO ve MgO tayini .....	26
2.5.2. Kireç taşı analizi .....	26
2.5.2.1. Kızdırma kaybının bulunması .....	26
2.5.2.2. Kireç taşının çözünürleştirilmesi ve bileşenlerinin analizi .....	26
2.5.3. Örneklerin analizi .....	27
2.5.4. Hesaplamanın yapılması .....	27
3. DENEMELER .....	28
3.1. Dönüşüme sıcaklığın ve sürenin etkisinin incelenmesi ..	28
3.2. Tane boyutunun etkisinin incelenmesi .....	28
3.3. Subuharının etkisinin incelenmesi .....	29
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	35
KAYNAKLAR .....	39

## 1.GİRİŞ

Teknolojinin hızla geliştiği dünyamızda her geçen gün krom bileşiklerinin tüketimi büyük bir hızla artış göstermektedir. Buna bağlı olarak krom sanayinin önemi de artmaktadır. Krom tabiatta en az bulunan elementlerden biridir ve saf halde bulunmaz. En önemli mineralleri kromit ( $Cr_2O_3FeO$ ) ve krokoit ( $PbCrO_4$ ) dir. Krom ilk defa Fransız kimyageri Vauguelin tarafından 1797 yılında krokoit filizinde keşfedilmiş ve bu mineralin bütün bileşikleri kuvvetli renklendirici oldukları için yunancada renk manasına gelen krom adı verilmiştir. Bu yeni elementin yapısı hakkındaki çalışmalar kısa zamanda gelişmiştir. Krom boyalarının üretiminde 1816 yılında ilk defa Londra'da Andreaz Krutz kurşun kromat kullanmıştır. Günümüzün krom koordinasyon kimyasının ilk uygulaması 1820 yılında Mordan boyasının bulunması ile ortaya çıkmıştır. Krom bileşikleri kimyasının geliştirilmesi ve teknolojiye uygulanması alanındaki çalışmalar daha çok 1824-1926 yılları arasında yapılmıştır. Günümüzdeki kaplamacılığın temeli de bu yıllarda atılmıştır<sup>(1)</sup>.

Krom yerkabuğunun yaklaşık % 0,037 sini oluşturur. %4-5 kadarda gök taşlarında bulunduğu spektrumlarla tesbit edilmiştir<sup>(2)</sup>.

Kromit tabiatta en bol bulunan krom filizdir. Kromitte  $Cr_2O_3$  oranı %32-68 arasında değişir. Kromitte FeO kısmen MgO,  $Cr_2O_3$  ise  $Al_2O_3$  ile yer değiştirmiştir. MgO; FeO'e nazaran daha güç eridiğinden bilhassa düşük sıcaklıklarda çalışan metotlarda fazla miktarda MgO ihtiva eden filizler tercih edilmez. Kromitin içinde birçok gang ve  $SiO_2$  de bulunur. Kromitten alkali kromat üretiminde fazla alkali sarfiyatına sebep olduğu için  $SiO_2$  istenmez<sup>(1)</sup>.

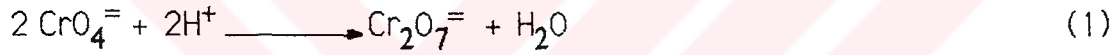
Kromit yarı metal parlaklığında bir filiz olup ilk kırıldığı zaman siyah ve siyaha yakın esmer renktedir. Kromit çok ince kırıldığı zaman kırmızıya yakın bir renk alır. Türkiye'de çıkan kromit filizleri daha açık renkli ve çabuk kırılırlar. Mohr sertlik derecesi 5,5 ve yoğunluğu 4,5-4,8 dir. Türkiye kromitleri çabuk kırıldığı için yoğunluğu az olan serpantinden yikanarak ayrılması ve neticede zenginleştirilmesi kolaydır<sup>(1)</sup>.



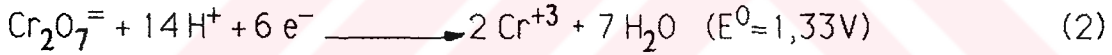
Kromun en önemli bileşikleri sırası ile; Krom (3) oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Krom (6) oksit ( $\text{CrO}_3$ ), Sodyum kromat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), Sodyum bikromat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) tir.

Kimya sanayinde herhangi bir krom bileşiğinin üretilebilmesi için kromitin önce sodyum kromat ve bikromata dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle krom bileşikleri sanayisinin gelişmesi için en önemli faktör sodyum kromat ve bikromatın üretilmesidir. Buna ilaveten özellikle tekstil sanayiinin memleketimizde önemli derecede ilerleme kaydetmiş olması sodyum bikromatın önemini kendiliğinden ortaya koymaktadır.

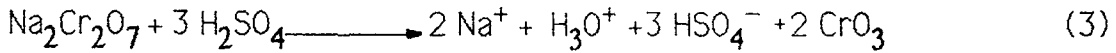
Bikromatlar asidik ortamda mevcuttur. Sarı renkli sodyum kromat çözeltisine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilirse turuncu renkli sodyum bikromat elde edilir.



Aşağıdaki reaksiyondan da görüldüğü gibi bikromat iyonu asidik ortamda çok kuvvetli yükseltgendir.



Kromat tuzlarına derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesi ile kırmızı  $\text{CrO}_3$  çözeltisi oluşur.



Bu çözeltiler son derece kuvvetli yükseltgeyicilerdir<sup>(1)</sup>.

Bu kadar değerli cevherin rezervine göz atacak olursak dünyanın toplam kromit rezervi 7,95 milyar ton olarak tahmin edilmekte olup en önemli rezervler Türkiye, Rodezya, Güney Afrika Cumhuriyeti, S.S.C.B. ve Filipinler'dedir.

Türkiye dünyada kromit üretimi yapan belli başlı ülkelerden biridir. Türkiye'de 19. yüzyılın ortalarından beri kromitle ilgilenilmektedir.

Türkiye'nin toplam kromit rezervi 34,4 milyon ton olup bunun 12,3 milyon tonu görünür, 17,8 milyon tonu muhtemel, 4,3 milyon tonu mümkün

rezervdir. Yabancı kaynaklara göre ise Türkiye'nin toplam kromit rezervi 60 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Türkiye'nin kromit rezervi dünya kromit rezervinin %0,4'üne karşılık gelmektedir<sup>(3)</sup> Türkiye kromitlerinin tenörü, filiz yataklarının coğrafi durumu, kalitesi dünya pazarlarında söz sahibi olacak kadar iyidir. Ortalama üretimi 500-600 bin ton dolayındadır, Kromit üretiminin dünya toplam maden üretimindeki payı ise % 5-6 civarındadır<sup>(4,5)</sup>.

Türkiye'de üretilen kromitin hemen hemen tamamının dış satılımı yapıldığından üretim miktarı dış piyasa şartlarına göre yıldan yıla değişmektedir. Bu dış satım ise toplam dış satımın % 2'sidir<sup>(3)</sup>.

Kromitin günümüzdeki yerinin önemi düşünülürse kromit cevherini ham cevher olarak dış satıma sürmektense, ham cevherden yeni ürünler elde ederek dış pazarlara sürülmesi döviz girdisini arttırılması ve geleceğimizin emniyeti açısından çok önemlidir.

Kromit sahasında son 25 yılda Türk mühendis ve madencileri tarafından önemli bir mesafe katedilmiştir. M.T.A. nin dökümanlarına göre M.T.A. nin elemanları tarafından 650 den fazla kromit yatağı üzerinde 36 ilde çalışmalar yapılmıştır. Muhtemel kromit yatakları arasında Eskişehir'de 125, Hatay'da 97, Muğla'da 58, Bursa'da 51, Kütahya'da 45, Balıkesir'de 23, Elazığ'da 20 tane saha vardır. M.T.A. enstitüsünden alınan bilgiye göre 25 ilde daha arama çalışmaları sürdürülmektedir. Bu çalışmalar dışında özel şirketlerde arama çalışmaları yapmaktadır.

Türkiye'de 36 ilde önemli miktarda kromit cevheri mevcuttur. Bunlardan en önemli sahalar şunlardır:

- 1\_Elazığ sahası (Guleman\_Soridağ v.d )
- 2\_Gaziantep\_Hatay sahası (İskenderun\_İsrahiye v.d )
- 3\_Seyhan\_İçel sahası (Pozantı\_Karsantı,Musalı v.d )
- 4\_Antalya sahası (Tekirova\_Atbükü v.d )
- 5\_Muğla sahası (Fethiye\_Üçköprü v.d )
- 6\_Denizli\_Burdur sahası (Mevrutlar\_Yeşilova v.d )
- 7\_Bursa sahası (Çatak\_Harmancık,Orhaneli v.d )
- 8\_Kütahya sahası (Dağardı\_Bozbelen v.d )
- 9\_Eskişehir sahası (Mihalıcak\_Kavak,Başören,Sepetcik v.d )
- 10\_Çankırı sahası (Kalecik v.d )
- 11\_Kastamonu sahası (Taşköprü v.d )

12\_Sivas sahası (Kangal\_Divriği v.d )

13\_Erzincan\_Erzurum sahası (Kopdağı\_Aşkale v.d )

Bu sahalardan çıkarılan kromitin üretimi kamu ve özel sektör eliyle gerçekleştirilmektedir. Kamu sektöründe tek üretici kuruluş Etibank'tır. Etibank'ın toplam üretimdeki payı %35 dolayındadır. Etibank halen Muğla\_Üçköprü ve Elazığ\_Guleman yörelerinin kromitlerini işletmektedir. Antalya'da düşük karbonlu, Elazığ'da ise yüksek karbonlu ferrokrom üreten tesisler vardır. Yukarıda da belirttiğimiz gibi Türkiye'de üretilen kromitin yaklaşık % 95 i dışarıya satılmakta ve yurt içi tüketiminin ise yaklaşık % 95 i ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır (5,6).

Kromitin Dünya ve A.B.D. de kullanım alanları yüzde olarak Tablo 1.1 de verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Kromitin % olarak kullanım alanları

Kullanım alanları	Dünya	A.B.D.
Ferrokrom	62	66
Refrakter	22	17
Krom kimyasalları	13	16
Krom metal	3	1

Bugün krom bileşikleri sanayide büyük bir önem kazanmıştır. Bilhassa kimya ve metalurji sanayinde birçok alanda kullanılmaktadır.

**Kimya sanayi:** Kimya sanayinde krom cevheri, kromat, bikromat ve krom ihtiva eden diğer kimyevi bileşiklerin imal edilmesinde kullanılır. Bu sanayide kullanılan krom cevherinin erime kolaylığı nedeniyle toz veya konsantre cevher tercih edilir. Kimya sanayinde kullanılan cevherlerin krom okside nisbetle çok az yabancı bileşik ve gang ihtiva etmesi istenir. En az % 44  $Cr_2O_3$ , en fazla % 5  $SiO_2$  bulunduran ve Fe/Cr oranı 1/1.6

civarında olan kromitlere "**kimyasal kromit**" denir. Kromlu bileşikler, derilerin tabakalanmasında debagat maddesi olarak, kinon, antrakinon, benzoik asit v.s gibi maddelerin elde edilmesinde yükseltgen olarak, bazı katalizörlerin hazırlanmasında, çinko ve kurşun kromat, krom yeşili lak sanayinde, çinko ve kurşun kromat matbaacılıkta, krom yeşili keramik sanayinde, elyafın ıslahı ve boyanması için mensucat sanayinde, alevleme karışımına potasyum kromat ilavesi yapmak için kibrit sanayinde, odunun mantar ve haşarelere karşı korunması için kereste sanayinde kullanılır. Ayrıca bazı metalik cisimlerin yüzeylerinin kimyevi tesirlere karşı mukavemetli olması için kromlama yapılır. Buna ilaveten saf krom parlaklığı oksidasyona ve korozyona dayanıklılığı sebebiyle kromat sanayinde çok yaygın olarak kullanılır.

Krom kimyasallarının Dünya, A.B.D. ve Türkiye'de kullanım alanları yüzde olarak Tablo 1.2 de gösterilmiştir.

**Tablo 1.2.** Krom kimyasallarının % olarak kullanım alanları

Kullanım alanları	Dünya	A.B.D.	Türkiye
Krom kaplama	30	25	5.48
Boya sanayi	25	30	0.38
Dericilik	15	15	84.32
Diğer alanlar	30	30	9.82

**Metalurji sanayi:** Krom cevherinin en fazla harcandığı sanayi dalıdır. Fiziki özellik bakımından kullanılan cevherlerin sert parça cevherler olması tercih edilirse de konsantre kromda kullanılabilir. En iyi kalite metalurjik krom cevherleri Türkiye, Rodezya ve İran'da bulunmaktadır. İçerisinde en az %48  $Cr_2O_3$  bulunan Fe/Cr oranı 1/3 civarında ve silisyum oranı ( $SiO_2$  şeklinde) en fazla %8 olan kromite "**metalurjik kromit**" denir.

Metalurjik kromit krom metalinin elde edilmesinde ve özellikle çelik alaşımı yapımında kullanılan ferrokromun hazırlanmasında kullanılırlar.

**i) Paslanmaz çelik ve kromlu çelik üretimi** :Ferrokrom,krom ve demir elementlerinin meydana getirdiği bir alaşım olup,içinde az miktarda karbon ve silis bulundurmaktadır. Ferrokrom çelik sanayisinde önemli yer işgal eden bir ana alaşımdır. Bilhassa özel çelik imalinde, muhtelif miktarlarda çeliklere katılarak onların bileşimlerinde arzu edilen oranda krom bulunmasını sağlar. Ferrokromlar genellikle karbon muhtevasına göre adlandırılıp, bünyesindeki safsızlıklarına göre değerlendirilirler.

Dünya'da üretilen ferrokromların ASTM standartlarına göre gruplandırılması Tablo 1.3 de gösterilmiştir.

**Tablo 1.3.** Amerikan (ASTM) Standartlarına Göre Ferrokromların Sınıflandırılması

Fe Cr cinsi	Kalite	% Cr	% C	% Si
Yüksek Karbonlu Fe Cr	A	52_58	6_8	6 mak.
	B	55_64	4_6	8_14
	C	62_72	4_9.5	3 mak.
Düşük Karbonlu Fe Cr	A	60_67	0.025	1_8
	B	67_75	0.025	1 mak.
	C	67_75	0.050	1 mak.
	D	67_75	0.075	1 mak.
Düşük Karbonlu ve Kum Fe Cr	A	67_72	0.020	2 mak.
	B	67_72	0.010	2 mak.
	C	63_68	0.050	2 mak.
Azotlu Fe Cr	—	62_70	0.10	1 mak.

**ii)Refrakter imalatında:**Refrakter karakterli krom cevherleri yurdumuzda da üretilmekle birlikte en iyi refrakter kromit yatakları Filipinler ve Küba'da bulunmaktadır.

En az % 31  $Cr_2O_3$  bulunan ,  $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$  toplamı en az % 58 , $SiO_2$  miktarı en fazla % 6 olan ve  $Fe_2O_3$  miktarı düşük kromite **"Refrakter kromit "** denir.

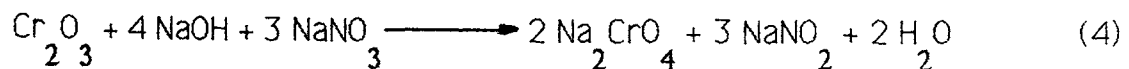
Metalurjide özellikle demir çelik endüstrisinde refrakter olarak kullanılan bu kromitlerin yukarıdaki özelliklerine ek olarak mekanik ve kimyasal bazı özellikleride taşınması gerekir. Bir çok metallerin üretiminde araç olan izabe fırınları ve çeşitli ocakların iç çeperlerinin yüksek ısıya dayanıklı metallerin eritilmesi esnasında meydana gelen cüruflla reaksiyona girmeyen bir kaplamaya ihtiyaç vardır. Bu ihtiyacı ya eşit karakterli malzemelerin oluşturduğu şamot tuğla veya bazik karakterli krom\_manyezit veya manyezit\_krom tuğlaları karşılamaktadır.

Kromitin kimya sanayi dallarında kullanılabilmesi için daha önce de açıkladığımız gibi kromitin sodyum kromat ve bikromata dönüştürülmesi gerekmektedir. Bunun için krom cevherinin bazı kimyasal aşamalardan geçmesi gerekmektedir.

Kromatlar krom tuzlarının veya genelde kromitin yükseltgenmesi ile elde edilirler. Günümüzde en basit ve çoğunlukla kullanılan metod krom oksidin alkali oksidasyonu ile suda çözünebilir kromatlara çevirme metodudur. Bu metodda önce oksidasyon aracı olarak potasyum nitrat kullanılarak potasyum kromat üretilmiştir<sup>(7)</sup>.Fakat nitrat tuzlarının maliyetinin yüksekliği bu metodun bırakılmasına sebep olmuştur. Kromit cevherinin alkali metal nitrat ve alkali metal hidroksit karışımı ile eritişinden 600°C civarında yüksek verimli alkali kromat eldesi üzerine patentlere rastlanmaktadır<sup>(8,9)</sup>.

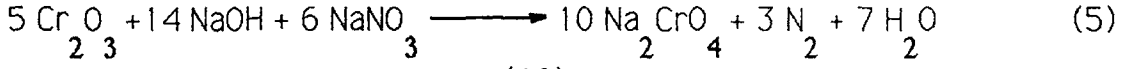
Kromit cevherinin sodyum hidroksit ve sodyum nitrat karışımı ile eritilişi sırasında 400°C nin altında ve üstünde iki ayrı reaksiyonun oluştuğu ileri sürülmektedir.

400°C nin altındaki reaksiyonun





400°C nin üstündeki reaksiyonun ise



şeklinde olduğu tesbit edilmiştir<sup>(10)</sup>.

Bir başka yöntemle krom cevherinin havanın oksijeninden faydalanan alkali eritışı ile kromata dönüşümü yapılmaktadır<sup>(10)</sup>. Kromit cevherinin NaOH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 1/1-1/4 arasında karışımları hazırlanarak 550-600°C de 1-4 saat arasında hava mevcudiyetinde eritiş yapıldığı ve yüksek oranlarda dönüşüm elde edildiği<sup>(11)</sup> ayrıca sodyum karbonat kullanılarak 750-900°C de eritiş yapıldığı % 30 civarında alkali kromat dönüşümü elde edildiği görülmüştür<sup>(12)</sup>. Daha sonra kireç ve kireç içeren bileşiklerin ilavesi ile cevherin içerdiği alüminyum oksit ve silisyum oksitin kolaylıkla bağlandığı ve alkali sarfiyatının azaldığı bulunmuştur.

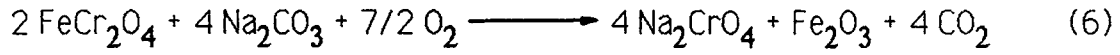
Katkı maddesi olarak kirecin etkisi yukarıda anlatılanların dışında çok daha önemlidir. Fırına yüklenen malzemeye gözeneklilik kazandırır. Bu yüzden oksijen, oksitlenecek kromite kolaylıkla ulaşır. Kireç miktarı bu yüzden en az cevherin asidik kısımlarını bağlaması için yeterli olacak kadar olmalıdır. Şu ana kadar kirecin yerini dolduracak bir katkı maddesi bulunamamıştır. Düşük tenörlü kromit cevherlerden soda ve kireç kullanılarak 950-1000°C de eritiş yapılmak suretiyle %85 lik dönüşümlere ulaşıldığı<sup>(13)</sup> ve 1100-1150°C de daha yüksek verimlerin elde edildiğine literatürde rastlanmaktadır<sup>(14)</sup>. Kireç yerine değişik katkı maddelerinin kullanılması teklif edilmiştir. Demir 3 oksidin ve alkalinin fazlasının ilavesi ile krom cevherini işlemek mümkündür. Fakat bu yöntem çok alkali gerektirdiği ve kalıntı fazla miktarda alkali içerdiğinden yüksek fırında çalışmayı verimsiz kıldığı için kullanılmamaktadır<sup>(15)</sup>.

Bu yöntemlerin dışında işleme sırasındaki ve baca gazlarındaki tozların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri düşünülerek kromit cevheri, soda ve toz kireç veya liç kalıntısı karışımından pelet veya briketler yapıldığı ve bunların 925-1260°C de kavrularak sodyum kromata dönüşümünün incelenmiş olduğuna rastlanmaktadır<sup>(16,17)</sup>.

Hem miktar, hem de katkı maddesinin cinsinin seçimini kavurma fırını belirler. Tava fırınlardaki çözünürleştirme için 100 kısım kromit (%44-45 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 65 kısım soda, 60 kısım kireç kullanılmıştır. Döner

fırınlardaki çözünürleştirmede ise daha fazla seyreltme yapılarak 100 kısım kromit (%44-45 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 65 kısım soda, 60-80 kısım kurutulmuş ekstraksiyon artığı bileşimine sahip olması gerekmektedir.

Soda eritişinin yapıldığı usullerde, cevher 1050-1150°C arasında hava ile aşağıdaki eşitliğe göre kromata dönüşür.



Bu eşitlikteki reaktanların oranları, cevherin içerdiği safsızlıklardan dolayı değişebilir. Safsızlıklar reaktanların tüketimine, ürünün bozulmasına, oksidasyon hızına ve daha sonraki ekstraksiyona etki eder. Bunların etkileri katkı maddelerinin ilavesi ile azaltılabilir ve uygun çalışma şartlarında ortadan tamamen kaldırılabilir.

Kromun ve krom bileşiklerinin sanayide yeri bu kadar önemli olduğu halde bu konularda yapılan çalışmaların çok az olduğu görülmüştür. Bu konularda ileri ülkelerde birçok araştırma ve inceleme yapıldığı halde bu çalışmalar patentli olduğundan yayın sayısı çok azdır. Bilimsel olarak yapılan çalışmalar birkaç taneyi geçmemektedir. Türkiye'de ise yine yaptığımız araştırmada bu konu hakkında birkaç yayın yapıldığı görülmüştür.

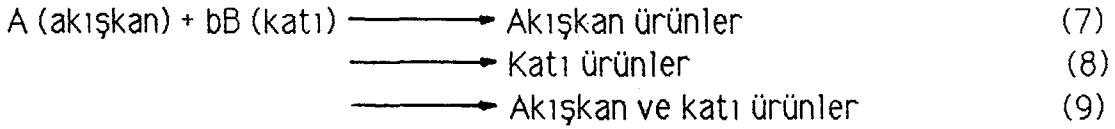
Bir yüksek lisans çalışmasında Guleman bölgesinde üretilen yüksek tenörlü kromit cevherinden sodyum kromat, sodyum bikromat ve krom oksit elde edilmesi şartları incelenmiş reaksiyon stokiyometrisine göre Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve CaO ilave edilerek kavurma işlemi uygulanmış ve optimum şartlar olarak 1100°C de 3 saatte kavurma yapılarak yaklaşık %98'lik verime ulaşıldığı görülmüştür<sup>(18)</sup>.

Bu konuda yapılan bir diğer çalışmada Erzurum yöresi kromitlerinden kromat eldesinde sıcaklık, süre, gaz akış hızı, katkı maddelerinin etkisi, sodyum kromatın etkisi ve gaz bileşiminin etkisi incelenmiş ve sonuçta Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e eşdeğer miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve asidik kısımlara eşdeğer miktarda CaCO<sub>3</sub> içeren granüllerin en yüksek verimi sağladıkları gösterilmiştir. Gaz ortamına CO<sub>2</sub> nin ilavesinin dönüşümü etkilemediği ve su buharının reaksiyonu hızlandırdığı ileri sürülmüştür<sup>(19,20)</sup>.



## 1.2.Heterojen reaksiyon modelleri

Kromitin bazik ortamda hava ile yükseltgenmesi herşeyden önce bir akışkan-katı reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar heterojen reaksiyonlardır. Bir gaz veya sıvının bir katı ile temas etmesiyle reaksiyon verir ve ürünlere dönüşürler<sup>(21)</sup>. Bu tür reaksiyonlar:



Katı taneciklerin boyutca değişmeden kalmasının iki sebebi vardır. Birincisi katı tanecikler (8) ve (9) reaksiyonlarına göre soyulmayan bir kabuktan ibaret bir ürün oluşturmasından, ikinci olarak yapılarında fazla miktarda safsızlıkların bulunmasından dolayı taneciklerin boyutu değişmeden kalır.

Katı taneciklerin boyutunun küçülmesinde iki sebebi vardır. Birincisi (7). reaksiyona göre akışkan bir ürün oluşturduğunda, ikinci olarak soyulan bir kabuk oluşturduğunda reaksiyon esnasında boyut küçülür.

Akışkan\_katı reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için başlıca iki model düşünülür.

### 1.2.1.İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyon taneciğın her tarafında meydana gelir. Başlangıçta az dönüşüm meydana gelirken zaman ilerledikçe dönüşüm miktarı artar. Burada homojen hız ifadeleri uygulanır.

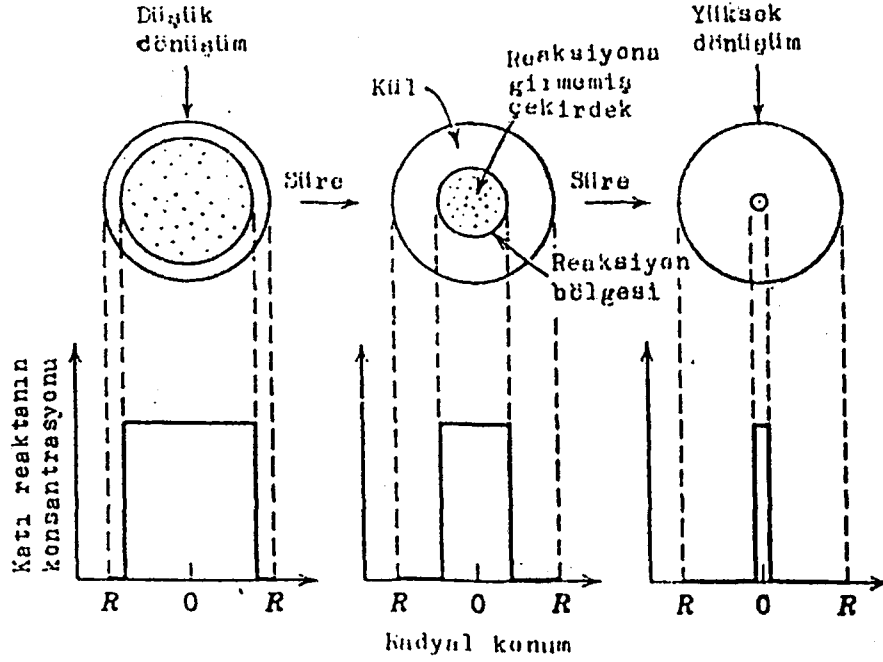
Homojen 1. mertebe reaksiyon için denklem



$$-dCA/ dt =k.CA \quad (10)$$

$$-\ln(1-XA) =k.t \quad (11)$$





**Şekil.1.2.**Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre reaksiyon katı taneciğin yüzeyinden içine doğru yavaş yavaş ilerler. Reaktan tamamını dönüştürünceye kadar yüzeyden geçer.

Kısmen reaksiyona giren katı bir taneciğin ara kesiti alınıp incelenirken genellikle reaksiyona girmemiş kısım incelenir. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin sınırı daima modelde görüldüğü kadar kesin olmayabilir. Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde tanecik boyutu ya değişmeden kalır ya da giderek küçülür. Buna göre reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde iki basit hali gözönüne almamız gerekir.

### 1.2.2.1. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

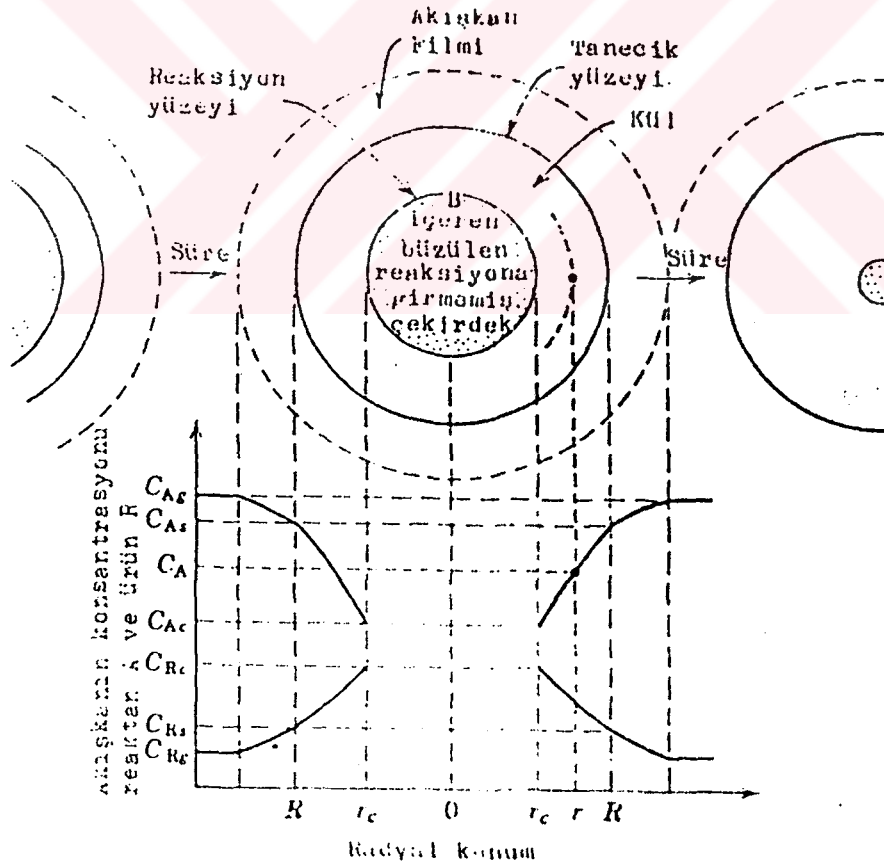
İlk olarak Yagi ve Kunii (1955) tarafından geliştirilen bu modelde, reaksiyon esnasında seri olarak meydana gelen 5 kademe gözönünde bulundurulmalıdır.

- 1\_ Akışkan reaktanın, katı taneciğin yüzeyine gelebilmesi için akışkan filminden difüzyonu
- 2\_ Kül filmi yüzeyine gelen akışkan reaktanın reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine ulaşabilmesi için kül filminden difüzyon
- 3\_ Bu reaksiyon yüzeyinde, akışkanın katı ile reaksiyona girmesi

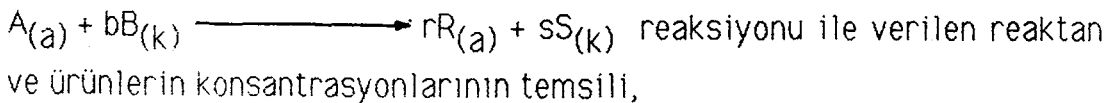
4\_ Oluşan akışkan ürünlerin, katının yüzeyinden geriye kül filmini geçerek akışkan filmine difüzyonu

5\_ Akışkan filmine gelen bu ürünlerin, akışkan kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütesine difüzyonu

Katı tanecik ile akışkan arasında oluşan reaksiyonlarda bu beş basamağın hepsinin bulunması şart değildir. Eğer gaz ürün oluşmuyorsa 4. ve 5. basamaklar meydana gelmeyecektir. Dolayısıyla sistem üç basamağa göre değerlendirilmelidir. Bu basamaklardan bazıları çok hızlı bazıları çok yavaş bir şekilde meydana gelebilir. Dolayısıyla çok hızlı bir basamak çok yavaş basamağa göre reaksiyon hızı üzerinde pek etkili olmayacak ve prosesin toplam hızı en yavaş basamağa göre belirlenecektir. Bu basamakların her biri toplam prosesin hızı üzerine bir direnç uygulayacaklar ve bu dirençler seri olarak toplanacaktır. Küçük olan dirençler ihmal edilip büyük dirençlere sahip basamaklar hesaplamalarda gözönüne alınacaktır.

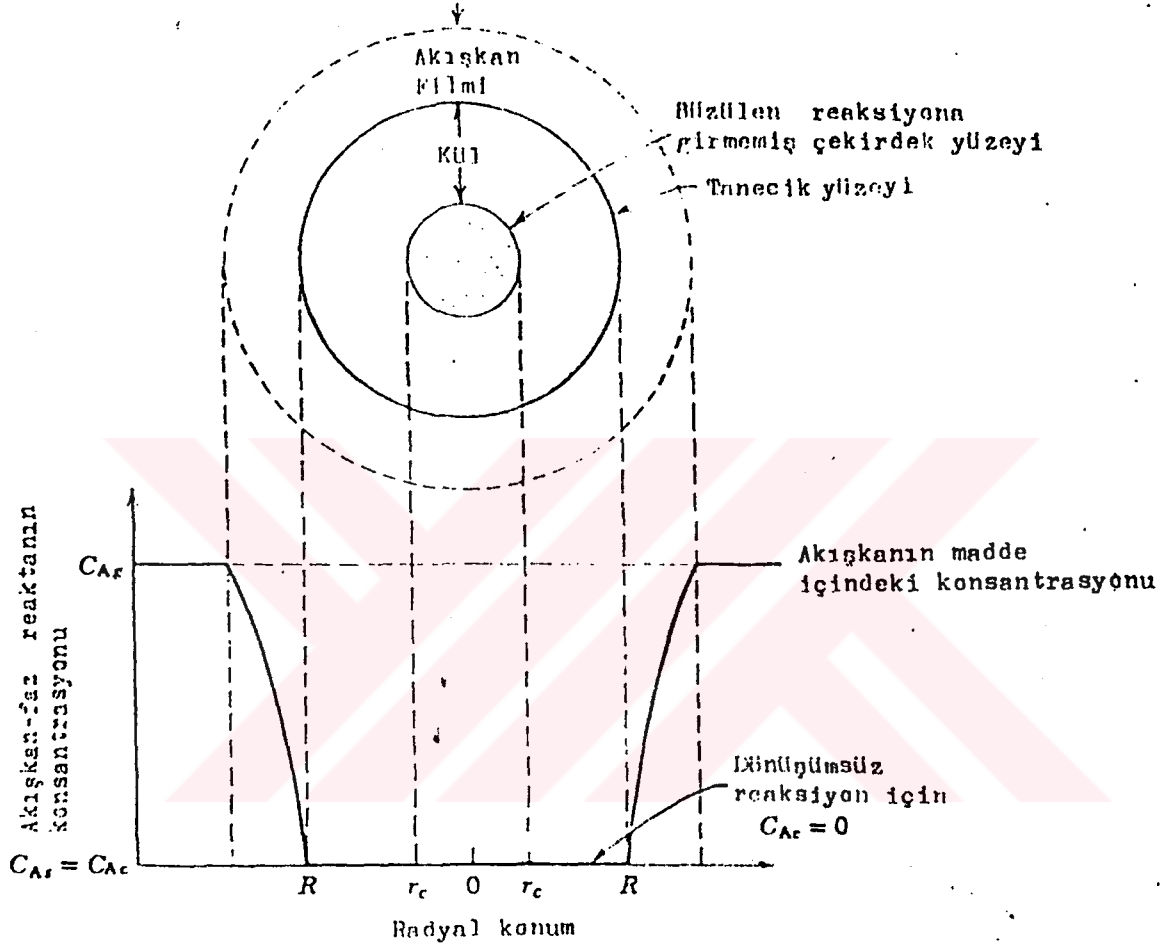


Şekil 1.3. Boyutu değişmeyen tanecik için



### 1.2.2.1.1. Akışkan filminden difüzyon kontrolü

Akışkan film kontrollü direncin, akışkan reaktanın konsantrasyon profili Şekil 1.4 de gösterilmiştir.



Şekil.1.4. Akışkan filminden difüzyon kontrollü mekanizmada reaksiyona giren bir taneciğin temsili,

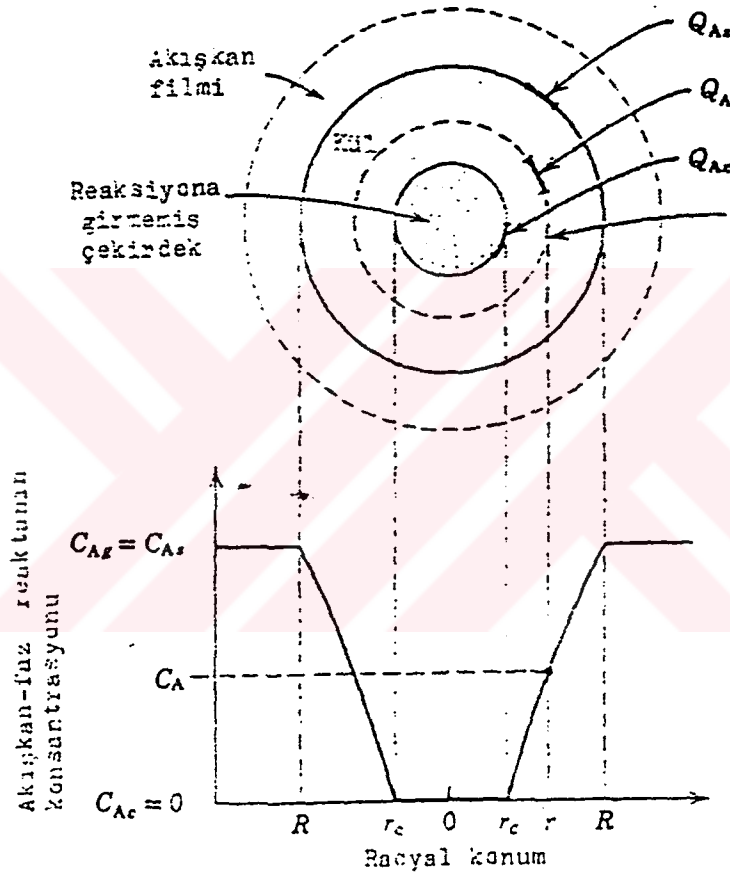
Reaktanın yüzeyde mevcut olmadığı anlaşılır. Böylece yüzeyde konsantrasyon yürütücü kuvveti  $C_{Ag} - C_{As}$  olacaktır ve reaksiyon esnasında bu fark sabit olacaktır.

$A (g) + bB (k) \longrightarrow rR (g) + sS (k)$  reaksiyonuna göre dönüşüm oranının zamana göre değişimi:

$$t^* = \frac{Q_B \cdot R}{3b \cdot K_g \cdot C_{Ag}} \quad (14)$$

$$\frac{t}{t^*} = X_B \quad (15)$$

### 1.2.2.1.2. Kül filminden difüzyon kontrolü



Şekil.1.5. Kül filminden difüzyon kontrollü mekanizmada reaksiyona giren bir taneciğin temsili,

- $Q_{As}$  : Taneciğin dış yüzeyinden geçen A'nın akısı (kmol/s)
- $Q_A$  : Herhangi bir r yarıçaplı yüzeyden geçen A'nın akısı (kmol/s)
- $Q_{Ac}$  : Reaksiyon yüzeyinden geçen A'nın akısı (kmol/s)

Şekilde hem A reaktanı hem de reaksiyona girmemiş çekirdek sınırları merkeze doğru ilerlemektedir. Ancak reaksiyona girmemiş çekirdeğin çapının küçülmesi yaklaşık olarak reaksiyona girmemiş çekirdeğe doğru akışkanın akış hızının 1000 katı daha yavaştır ve bu oran katının yoğunluğunun gazın yoğunluğuna oranına yaklaşık eşittir. Bu nedenle reaksiyona girmemiş çekirdeğin durgun olduğunu ve herhangi bir anda kül tabakasındaki A'nın konsantrasyon gradientini gözönüne almak gerekir. Dönüşüm oranının zamana göre değişimi aşağıdaki ifade ile verilmiştir.

$$t^* = \frac{q_B \cdot R}{6b \cdot D_e \cdot C_{Ag}} \quad (16)$$

$$\frac{t}{t^*} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (17)$$

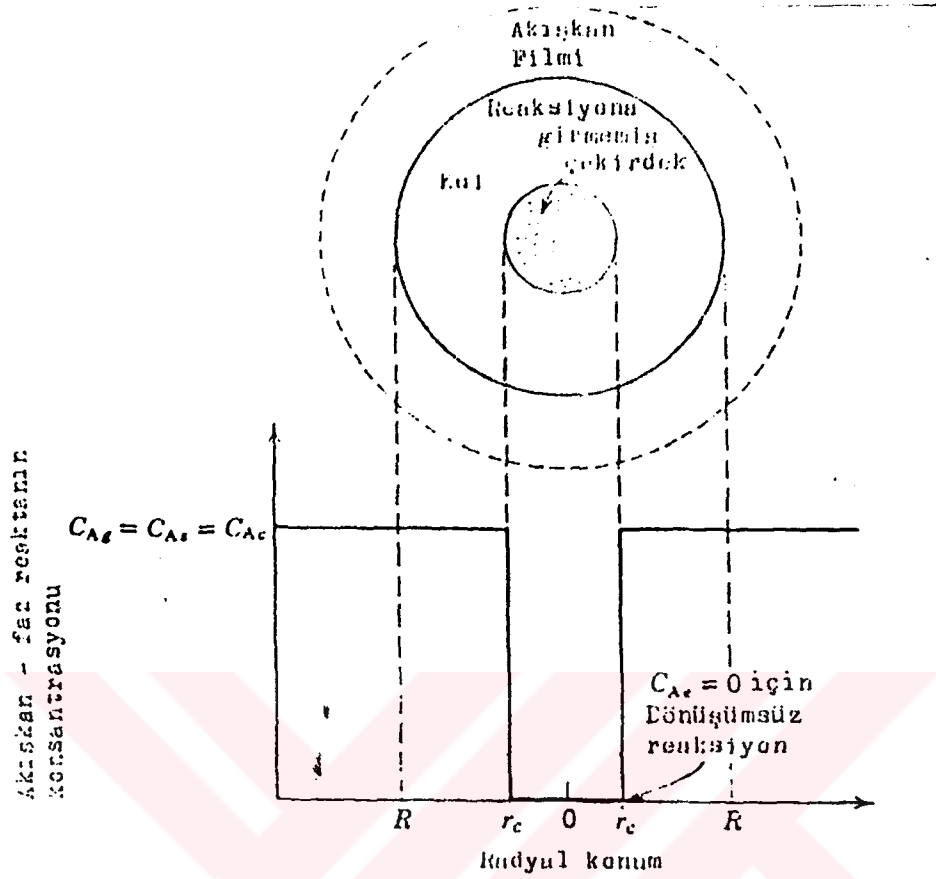
### 1.2.2.1.3. Kimyasal reaksiyon kontrolü

Durgun akışkan filmi ve kül filmi içindeki akışkan reaktanın konsantrasyonunun değişmediği Şekil 1.6 da görülmektedir.

Dönüşüm oranının zamana göre değişimi

$$t^* = \frac{q_B \cdot R}{b \cdot K_S \cdot C_{Ag}} \quad (18)$$

$$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (19)$$



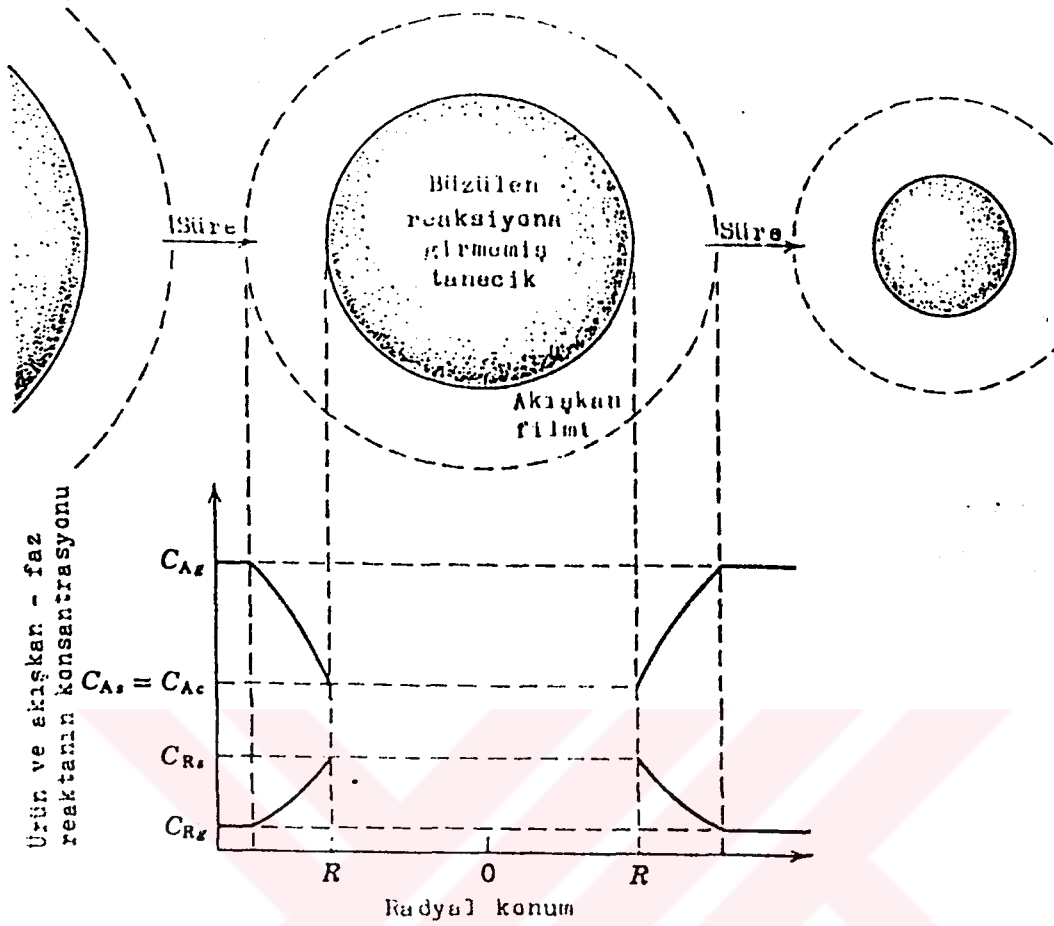
**Şekil 1.6.**  $A(a) + bB(k) \longrightarrow$  Ürünler, reaksiyonun oluşmasıyla, kimyasal reaksiyon kontrollü mekanizmada reaksiyona giren bir taneciğin temsili,

### 1.2.2.2. Boyutu değişen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Örneğin saf karbonun hava ile yakılması reaksiyonunda, reaksiyona giren parçacıklarda kül oluşmaz. Bu proses Şekil 1.7. de gösterilmiştir. Bu çeşit reaksiyonlar birbirini takip eden üç kademedeki oluşur

- 1\_Akışkan reaktanın, akışkan filminden geçerek katı taneciğin yüzeyinde difüzyonu
- 2\_Akışkan reaktan ile katı arasında bir yüzey reaksiyonunun oluşması
- 3\_Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinden tekrar geriye akışkan filmini geçerek, akışkan kütlesine difüzyonu





**Şekil.1.7.** Büzülen katı tanecik ve akışkan arasında  $A_{(a)} + bB_{(k)} \longrightarrow rR_{(a)}$  reaksiyonu ile verilen reaktan ve ürünlerin konsantrasyonlarının temsili,

#### 1.2.2.2.1. Kimyasal reaksiyon kontrollü

Boyutu değişmeyen tanecik modelindeki, kimyasal reaksiyon kontrollü mekanizmada dönüşüm oranının zamana göre değişimini veren (16) ve (17) numaralı denklemler kullanılır. (Şekil 1.6.)

#### 1.2.2.2.2. Akışkan filminden difüzyon kontrollü

Taneciğin yüzeyindeki film direnci çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar, tanecik ile akışkan arasındaki nispi hız, taneciğin boyutu ve akışkanın özellikleridir. Katı bir akışkan çeşitli metodlarla temas ettirildiğinde mevcut şartlarda bu faktörler arasındaki bağıntılar türetilebilir. Dolgulu yataklar, akışkan yataklar ve katının serbest düştüğü hallerde bu türetmeler yapılabilir.

Katının serbest olarak düştüğü bir akışkan içerisindeki bir bileşenin kütle transferi Ran Marshall tarafından şu şekilde verilmiştir.

$$\frac{K_g \cdot d_p \cdot y}{D} = 2 + 0.6 (Sc)^{1/3} \cdot (Re)^{1/2} \quad (20)$$

Küçük bir taneciğin orijinal boyutu  $R_0$ , büzüldüğü zaman ki boyutu da  $R$  olduğunda,

$$t^* = \frac{q_B \cdot R_0^2 \cdot y}{2b \cdot D \cdot C_{Ag}} \quad (21)$$

$$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (22)$$

Büyük tanecikler için;

$$t^* = \frac{R_0^{3/2}}{C_{Ag}} \quad (23)$$

$$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/2} \quad (24)$$

Daha öncede birkaç defa tekrarladığımız gibi kromit cevherinin, bilhassa iyi kalitede cevherler çıkan Türkiye'de halkımızın ve devletimizin geleceği açısından büyük bir gelir kaynağı olduğunu fakat bunun ham cevher olarak ihracatı yerine işlenerek ürünlerinin ihracı hem döviz girdisi açısından hemde birkaç yerde açılacak fabrikalarda o yöredeki işsiz insanlar açısından bir iş imkanı sağlanmış olur.

Yukarıda açıklanan çalışmaların ışığında Erzurum bölgesi kromitlerinin kromata dönüşümü kinetiğinin incelenmesi zorunlu görülmektedir. Bu yüzden bu çalışmada çalışma şartlarına uygun olarak hazırlanmış peletlerin dönüşümü ve bu dönüşüme su buharının etkisinin geniş sıcaklık aralığında incelenmesi amaçlanmıştır.

## BOLUM 2

### 2. MATERİYAL VE METOD

#### 2.1. Materyallerin temini ve hazırlanması

Bu araştırma da kullanılan kromit cevheri Erzurum ili Narman ilçesinden, kireç taşı da Palandöken (Erzurum) den alınmıştır. Bu alınan numuneler Gamak marka bir kırıcıda kırılıp Mühle marka laboratuvar tipi bir öğütücüde -200 meş den geçecek şekilde öğütülmüştür.

Kromit cevherinin analizi bölüm 2.5, de anlatılan yöntemlerle yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.1. de gösterilmiştir.

**Tablo 2.1.** Kromit cevherinin analiz sonuçları

$Cr_2O_3$	FeO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	MgO	CaO
43.05	15.15	17.95	6.81	16.12	0.28

Kireç taşı örneğinin analizi bölüm 2.5. de anlatılan yöntemlerle yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.2. de gösterilmiştir.

**Tablo 2.2.** Kireç taşının analiz sonuçları

CaO	MgO	FeO	$SiO_2$	Kızdırma Kaybı
53.91	1.12	0.12	2.01	42.84

#### 2.2. Granül hazırlama

-200 meş den geçecek şekilde öğütülen cevher ve kireç taşından, 200 g ince cevher, 133.5 g kireç taşı ve 120.1 g susuz  $Na_2CO_3$  karıştırılıp 30 dakika değirmende öğütülmüştür. Homojen bir karışım elde edildikten sonra 30 cm çapında bir tavada elle döndürülmek suretiyle % 8

oranında su püskürtülerek granüller hazırlanmıştır. Granüller 110°C de 2 saat süre ile bir etüvde kurutulduktan sonra değişik meş aralığındaki eleklerden geçirilerek elek aralığına göre sınıflandırılıp deneylere hazır hale getirilmiştir.

### 2.3. Deneý düzeneđi ve çalıřma řekli

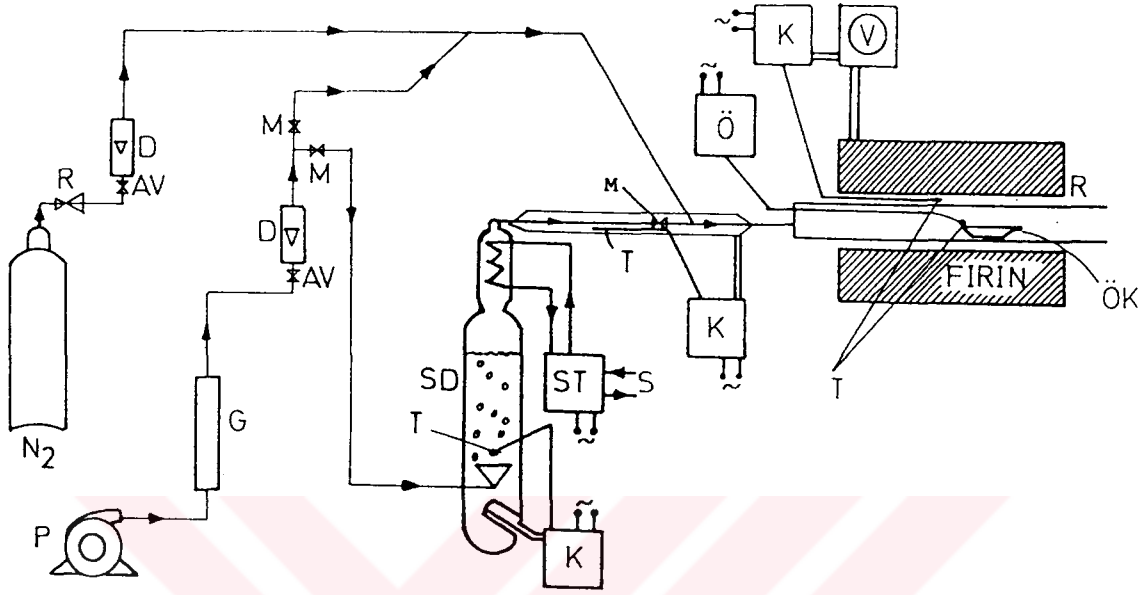
Kavurma işlemlerinde şekil 2.1. de şematik olarak gösterilen sistem kullanılmıştır.

Hava bir kompresörden alınarak kurutuculardan geçirildikten sonra ince ayar ventilli bir debimetreye gönderilir. Reaktöre girmeden önce istenilen oranda azot ile karıştırılır. Karışan azot ve havanın debileri % 8 oksijen ihtiva edecek şekilde debimetrelerden ayarlanır. Deneyler nemsiz ortamlarda yapılacaksa azot ve hava karışımı direk olarak reaktöre gönderilir. Eğer deneyler nemli ortamlarda yapılacaksa debimetreden çıkan hava bir su buharı doyrucusundan geçirilerek istenilen nemlilik sağlandıktan sonra azot gazı ile karıştırılıp reaktöre gönderilir.

Azot gazı basıncılı tüplerden beslenmektedir. Basıncı atmosfer basıncına getirildikten sonra kurutuculardan geçirilir ve debimetreden ayarlanarak reaktör girişinde hava ile karıştırılıp reaktöre gönderilir.

Nemli ortamda yapılan deneylerde kullanılan subuharı doyrucusu iten elektrikle ısıtılmakta olup, ısıtıcı bir ölüm ve kontrol cihazı tarafından kontrol edilmektedir. Kontrol cihazının termokupulu subuharı doyrucusunun içinde bulunmaktadır. Alttan su doyrucusuna gönderilen hava, bir sirkülasyonlu termostat ile beslenen soğutucu etrafından geçerek istenilen şebnem noktasına ayarlanabilmektedir.

Reaktör kısımda bulunan kantal boru daha önce laboratuvarında yapılmış olup 2 termokupl ile sıcaklık ölümü yapılır. 1. Termokupl bir kontrol cihazına bağlı olup boru fırın ile porselen reaktör arasına boru fırının cidarına temas edecek ve u tarafı reaktörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. 2.Termokupl bir sıcaklık göstergesine bağlı olup, porselen boru içerisine kavurma için gönderilen kayıkcık borunun ortasında durduğu zaman kayıkcık ile temas edecek şekilde yerleştirilir. Bu termokupl reaksiyon ortamının sıcaklığını ölçmektedir.



Şekil.2.1. Kromitin kavrulmasında kullanılan deney düzeneği

AV: Ayar vanası

D : Debimetre

G : Gaz kurutma kolonu

M : Musluk

P : Pompa

R : Basınç ayarlayıcısı

K : Ölçüm ve kontrol cihazı

Ö : Ölçüm cihazı

ÖK: Örnek kayıkçığı

SD: Subuharı doyurma cihazı

ST: Sirkülasyonlu termostat

S : Soğutma suyu

T : Termokupl

R : Reaktör

## 2.4. Deneylerin yapılışı

İstenilen boyutlarda granüle edilmiş cevher +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $\text{CaCO}_3$  karışımı standart boyuttaki kayıcıklar içersine üstüste gelmeyecek şekilde konulup tartıldıktan sonra istenilen sıcaklığa getirilmiş reaktör içine 2. termokupla temas edecek şekilde gönderilir. Ortamda izotermal şartların oluşması için saf azot akışında bekletilir. Daha sonra % 8 oksijen içeren ve toplam giriş gaz debisi 27 l/saat olacak şekilde ayarlanmış azot ve hava karışımı reaktöre gönderilerek istenilen sürelerde bekletilir. Bu akış hızı granüllerin dönüşümünü etkilemeyen ve denemelerle bulunan minimum akış hızının üç katı büyük değerde seçilmiştir.

Bu ortamda kromit aşağıdaki reaksiyon ile kromata dönüşür.



Sürenin sonunda reaktöre gönderilen hava kesilir ve azot akımında reaktörün soğuk kısmında örnek soğuyuncaya kadar bekletilir. Reaktörden çıkarılan kayıcıkların içindeki kavru lan karışım saf su ve seyreltilmiş  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile çözülüp analizi yapılır.

## 2.5. Analizlerin yapılışı

### 2.5.1. Kromit cevheri analizi

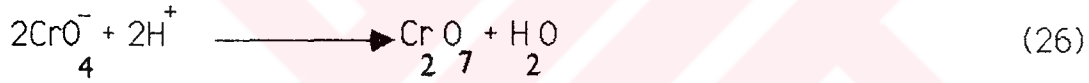
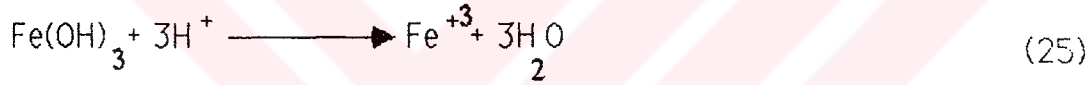
#### 2.5.1.1. Kromit cevherinin çözünürleştirilmesi

Çok ince toz haldeki kromit cevheri 105°C de 1 saat kurutulduktan sonra 0.2\_0.3 g kadar hassas şekilde tartılır. Kuru halde NaOH peletlerinden bir nikel krozeye 1/4 ü kadar doldurulur. Bir maşa yardımı ile bek alevinde kroze tamamen kızıl dereceye gelecek şekilde ısıtılır. Kızıl derecede 2 dakika bekletilir ve krozenin içinde erimiş NaOH ile krozenin iç çeperleri sıvanacak şekilde çevrilir. İçi NaOH ile sıvanan krozenin içine hassas tartılmış örnek ve 5 katı kadar  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve 3 katı NaOH ilave edilerek kızıl derecede 5 dakika çevrilerek eritiş yapılır. Soğutulan kroze 400 ml lik bir beher içersinde yaklaşık 50 ml sıcak su içine atılır ve kaynatılır.

Kroze pens ile tutularak içi saf su ile iyice temizlenir. Temizlenen kroze dışarı alınır.

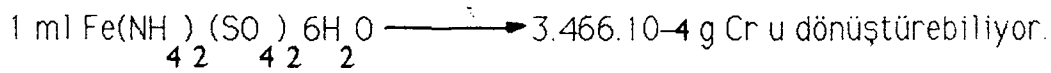
Çözelti içersine kafi miktarda  $\text{Na}_2\text{O}$  ilave edilip bir saat kaynatılır. Çözelti 250 ml ye seyreltilerek süzgeç kağıdından süzülür. Kalıntı sıcak su ile yıkanır. Kalıntı siyah ise kurutulduktan sonra süzgeç kağıdı ile birlikte kroze içinde yakılır. Sonra tekrar çözünürleştirme işi  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  ilavesiyle tekrarlanır. Süzüntü 600 ml lik bir beher içine alınır. 50\_60 ml 1/1 seyreltilmiş  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile asitlendirilir ve 500 ml ye tamamlanır. 1 saat daha kaynatılarak  $\text{H}_2\text{O}$  nin tamamen uzaklaşması sağlanır. Çözelti süzülür ve bir balon jøjeye alınır(23).

Çözeltinin nötralleşmesi için katılan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamı nötr hale getirir.



#### 2.5.1.2. Kromit cevherinde $\text{Cr}_2\text{O}_3$ analizi

Çözünürleştirmeden elde edilen çözülden bir miktar alınıp üzerine 40 ml 1/2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 ml derişik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve 4 damla Baryum difenil amin sülfonat indikatörü ilave edilir. Ayarlı  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ile renk menekşe (mor) dan yeşile dönünceye kadar titre edilir(23).



$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Harcanan } \text{Fe}^{+2} \text{ (ml)} \cdot 3.466 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{151.99}{51.996} \cdot F}{\text{Kromit cevherinin ağırlığı} \cdot 0.1646} \cdot 100 \quad (27)$$

### 2.5.1.3. Kromit cevherinde $Fe_2O_3$ tayini

Demir genellikle  $Fe_2O_3$  olarak tayin edilir. Çözünürleştirmeden elde edilen çözeltiden bir miktar alınıp seyreltilir ve çözeltinin pH sı 2\_2.5 a ayarlanır. İndikatör olarak 1ml sülfosalisil asidi konur. Renk kırmızıdan sarıya dönüncye kadar E.D.T.A. ile titre edilir ve  $Fe_2O_3$  miktarı hesaplanır(25).

1ml 0.1 molar E.D.T.A. = 7.984 mg  $Fe_2O_3$

### 2.5.1.4. Kromit cevherinde $Al_2O_3$ tayini

Çözünürleştirmeden elde ettiğimiz çözeltiden bir miktar alınır. Üzerine 5\_8 ml derişik HCl ilave edilir ve 200 ml ye seyreltilir. Kaynatılarak  $NH_3$  ile çöktürülür. Çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye iki damla %2 lik alkollü metil kırmızısı ilave edilip renk sarıya dönüncye kadar  $NH_3$  ilave edilir. Sıcak sıcak süzülür. Çökelek amonyum nitrat ve birkaç damla metil kırmızısı ile yıkanır. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber kurutulmadan bir porselen krozede kül oluncaya kadar yakılır. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırılır ve sabit tartıma getirilerek tartım alınır. Bulunan miktar  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde ettiğimiz  $Fe_2O_3$  miktarı çıkarılırsa  $Al_2O_3$  miktarı bulunmuş olur(25).

### 2.5.1.5. Kromit cevherinde $SiO_2$ tayini

Çözünürleştirmede süzgeç kağıdından asitlendirilmiş çözeltiyi süzdükten sonra süzgeç kağıdı üzerinde kalan siyah kalıntılar süzgeç kağıdı ile birlikte alınır. Bu işlem birkaç kez yapıldığı için süzgeç kağıtları toplanıp bir platin krozede 900°C de iyice yakılır ve tartım alınır. Üzerine HF ilave edilip yavaş yavaş buharlaştırılır, kalıntı kızdırılır ve tekrar tartım alınır. Elde edilen fark  $SiO_2$  miktarıdır(25).



#### 2.5.1.6. Kromit cevherinde CaO ve MgO tayini

Çözünürleştirmeden elde ettiğimiz çözeltilerden bir miktar alınır, üzerine 2 ml %15 lik NaOH çözeltisi ve 0.2 ml de calcon carboxylic asidin %4 lük sulu çözeltisinden katılıp 1/10 molar Titripleks 3 çözeltisi ile renk pembe(menekşe) den maviye dönünceye kadar titre edilir ve CaO miktarı hesaplanır.

1 ml 0.1 molar Titripleks 3 çözeltisi = 5.608 mg CaO

Titrasyondan sonra çözeltiliye 1 ml perhidrol ilave edilir ve çözeltilinin rengi tamamen kayboluncaya kadar buhar banyosu üzerinde ısıtılır. Teşekkül eden magnezyum hidroksit çökeltisi klörür asidi ilavesi ile çözülür. 1 Adet indikatör Puffer Tableti ve 1-2 ml de amonyak çözeltisi ilave ettikten sonra Titripleks 3 çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilir ve Mg miktarı hesaplanır<sup>(22)</sup>.

1 ml 0.1 molar Titripleks 3 çözeltisi = 4.032 mg MgO

#### 2.5.2. Kireç taşı analizi

Alınan bir miktar kireç taşı 105°C de etüvde 2 saat bekletilerek nemi giderilir.

##### 2.5.2.1. Kızdırma kaybının bulunması

Kızdırma kaybını bulmak için 1 g ince toz edilmiş kireç taşı platin bir krozede önce bunzen beki alevinde ve daha sonra 1000°C de fırında kızdırılır ve tartılır. Elde edilen miktar toplam kızdırma kaybını verir. Bu da yaklaşık olarak ortamdaki CO<sub>2</sub> ye eşittir<sup>(25)</sup>.

##### 2.5.2.2. Kireç taşının çözünürleştirilmesi ve bileşenlerinin analizi

1 g kireç taşı tartılarak 250 ml lik bir beher içine konur. Üzerine bir saat camı kapatılır ve içerisine 18 ml su, 10 ml HCl ve 1 ml perklorat asidi ilave edilerek çözülür. Bir su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Soğuttuktan sonra üzerine 3 ml 1/1 HCl ve 10 ml su katılır. Yaklaşık yarım saat ısıttıktan sonra çözeltili bir süzgeçten süzülüp 250 ml ye su ile tamamlanır. Kalıntı sıcak su ile yıkanıp süzgeç kağıdı ile birlikte platin krozede 900°C de kızdırılarak sabit tartıma

getirilir. Kalıntıya daha sonra HF ilave edilip yavaş yavaş buharlaştırılır daha sonra kızdırılır ve sabit tartıma getirilir. İki tartım arasındaki fark  $\text{SiO}_2$  miktarını verir<sup>(25)</sup>.

Süzerek ayırdığımız kısımda CaO ve MgO tayinleri 2.5.1.6. da verilen metoda göre yapılır.

### 2.5.3 Örneklerin analizi

Reaktörde kavurma işlemi uygulanan içinde cevher bulunan kayıkcıklar reaktörden çıkarıldıktan sonra bir beher içerisinde saf su ve daha sonra seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile bir baget yardımı ile kayıkcıktan temizlenirler. Temizlenen kayıkcıklar dışarı alınır. Beher içerisindeki cevher ise bir ısıtıcı üzerinde baget yardımı ile iyice ezilerek çözülür. Çözelti 2.5.1.2. deki metod ile analizi yapılır.

### 2.5.4. Hesaplamanın yapılışı

Dönüşümün hesaplanması için analiz sonuçları aşağıdaki denkleme kullanılır.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  dönüşüm kesri

$$X = \frac{B}{A} \quad (28)$$

B = Kavurma işleminden sonra granüllerin analizinden bulunan yükseltgenmiş  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miktarı, g;

A = Başlangıçta alınan granüllerdeki  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miktarı, g;

### 3.DENEMELER

#### 3.1. Dönüşüme sıcaklığın ve sürenin etkisinin incelenmesi

Granül haldeki taneciklerle kuru gaz karışımında 750,800,850,900°C lerde ve 60,120,240,480,900,1800 saniyelik sürelerde yapılan denemelerin sonuçları Tablo 3.1 ve Şekil 3.1 de gösterilmiştir.

**Tablo.3.1.** Dönüşüm Üzerine Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi  
(% 8 O<sub>2</sub>, 27 l/saat gaz akış hızı, -35 + 60 meş aralığındaki granüller)

		Sıcaklık °C			
		750	800	850	900
Süre (s)	Dönüşüm				
	60	0.28	0.35	0.56	0.75
	120	0.35	0.44	0.64	0.80
	240	0.43	0.56	0.72	0.86
	480	0.60	0.71	0.82	0.94
	900	0.73	0.80	0.89	0.96
	1800	0.77	0.86	0.93	1

#### 3.2. Tane boyutunun etkisinin incelenmesi

Değişik elek aralığındaki granüllerin kuru gaz karışımında 800°C de 60,120,240,480,900,1800 saniyelerde yapılan denemelerin sonuçları Tablo 3.2 ve Şekil 3.2 de gösterilmiştir

**Tablo.3.2.** Tane Boyutunun Dönüşüm Üzerine Etkisi  
(% 8 O<sub>2</sub>, 800°C, 27 l/saat gaz akış hızı, -35 + 60, -18 +25, -16 + 18 meş aralığındaki granüller)

Dönüşüm	Elek aralığı (meş)		
	-35 + 60	-18 +25	-16 +18
60	0.35	0.33	0.31
120	0.44	0.46	0.43
240	0.56	0.60	0.58
480	0.71	0.74	0.72
900	0.79	0.82	0.81
1800	0.86	0.92	0.88

### 3.3. Subuharının etkisinin incelenmesi

Granüllerin reaksiyonu üzerine % 4, % 9, % 16 H<sub>2</sub>O içeren ve su içermeyen gaz karışımının etkisi incelenmiştir. Gaz karışımı her bir deneyde % 8 O<sub>2</sub> içerecek şekilde hazırlanmıştır. Diğer parametreler 3.1 de verilmiş deneylerdeki ile aynıdır.

Sonuçlar herbir sıcaklık için Tablo 3.3, Tablo 3.4, Tablo 3.5, Tablo 3.6 ve Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 da verilmiştir.

**Tablo.3.3.** 750°C de Subuharının Etkisi  
(% 8 O<sub>2</sub>, 27 l/ saat gaz akış hızı, -35 +60 meş aralığındaki granüller)

		H <sub>2</sub> O (%)			
		0	4	9	16
Süre (s)	Dönüşüm				
	60	0.28	0.31	0.32	0.38
	120	0.35	0.39	0.43	0.52
	240	0.43	0.49	0.53	0.63
	480	0.60	0.63	0.66	0.73
	900	0.73	0.76	0.79	0.83
1800	0.77	0.82	0.87	0.92	

**Tablo.3.4.** 800°C de Subuharının Etkisi  
(% 8 O<sub>2</sub>, 27 l/saat gaz akış hızı, -35 +60 meş aralığındaki granüller)

		H <sub>2</sub> O (%)			
		0	4	9	16
Süre (s)	Dönüşüm				
	60	0.35	0.38	0.42	0.48
	120	0.44	0.48	0.54	0.63
	240	0.56	0.60	0.65	0.74
	480	0.71	0.75	0.80	0.88
	900	0.80	0.83	0.88	0.96
1800	0.86	0.91	0.97	1	

**Tablo.3.5.** 850°C de Subuharının Etkisi

( % 8 O<sub>2</sub>, 27 l/saat gaz akış hızı, -35 +60 meş aralığındaki granüller)

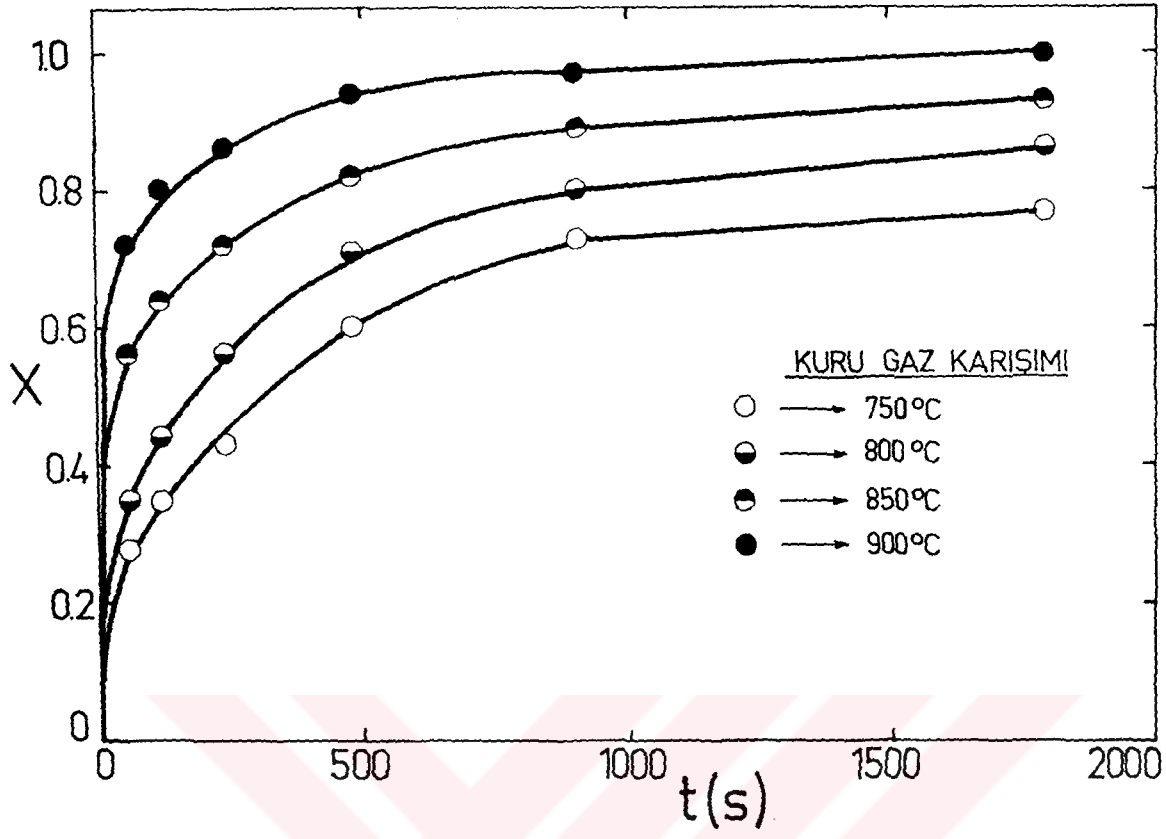
(NOT: 850°C de su içermeyen ve sadece % 9 su içeren denemeler yapıldı.)

	Dönüşüm	H <sub>2</sub> O(%)	
		0	9
Süre(s)	60	0.56	0.65
	120	0.64	0.70
	240	0.72	0.79
	480	0.82	0.86
	900	0.89	0.93
	1800	0.93	0.97

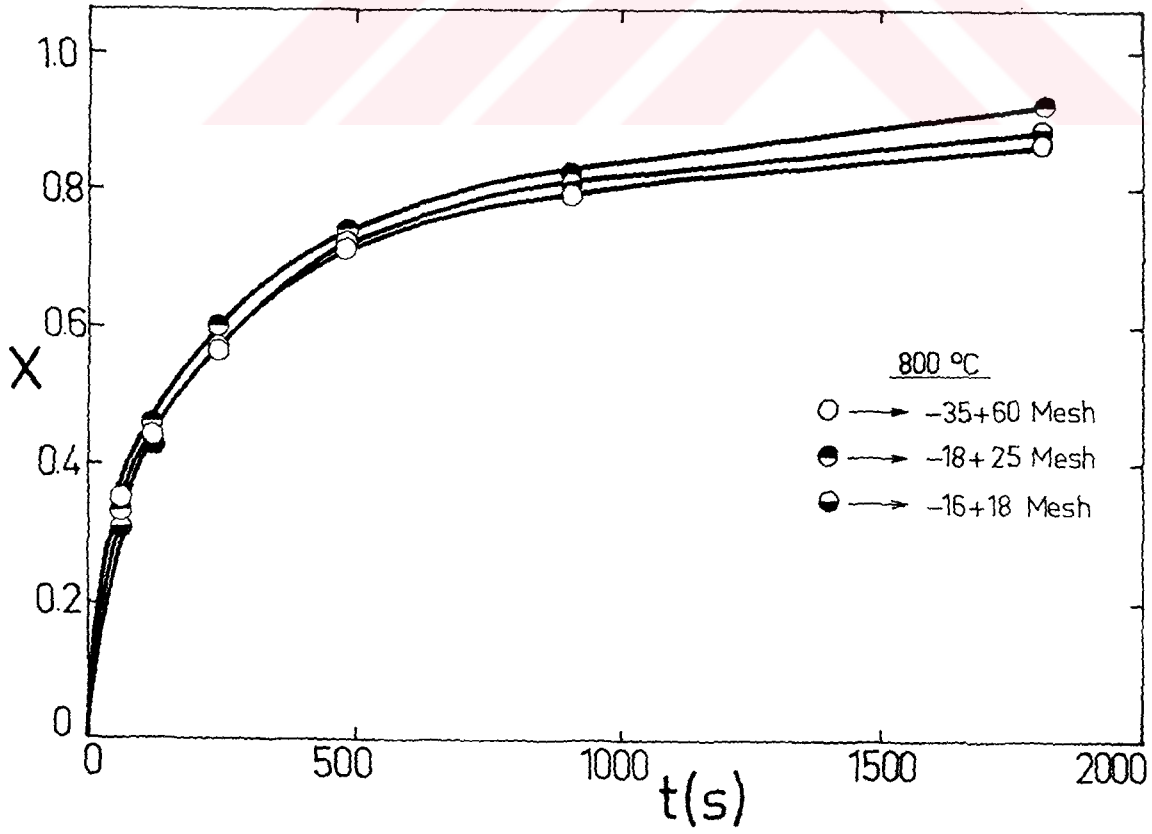
**Tablo.3.6.** 900°C de Subuharının Etkisi

( % 8 O<sub>2</sub>, 27 l/saat gaz akış hızı, -35 +60 meş aralığındaki granüller)

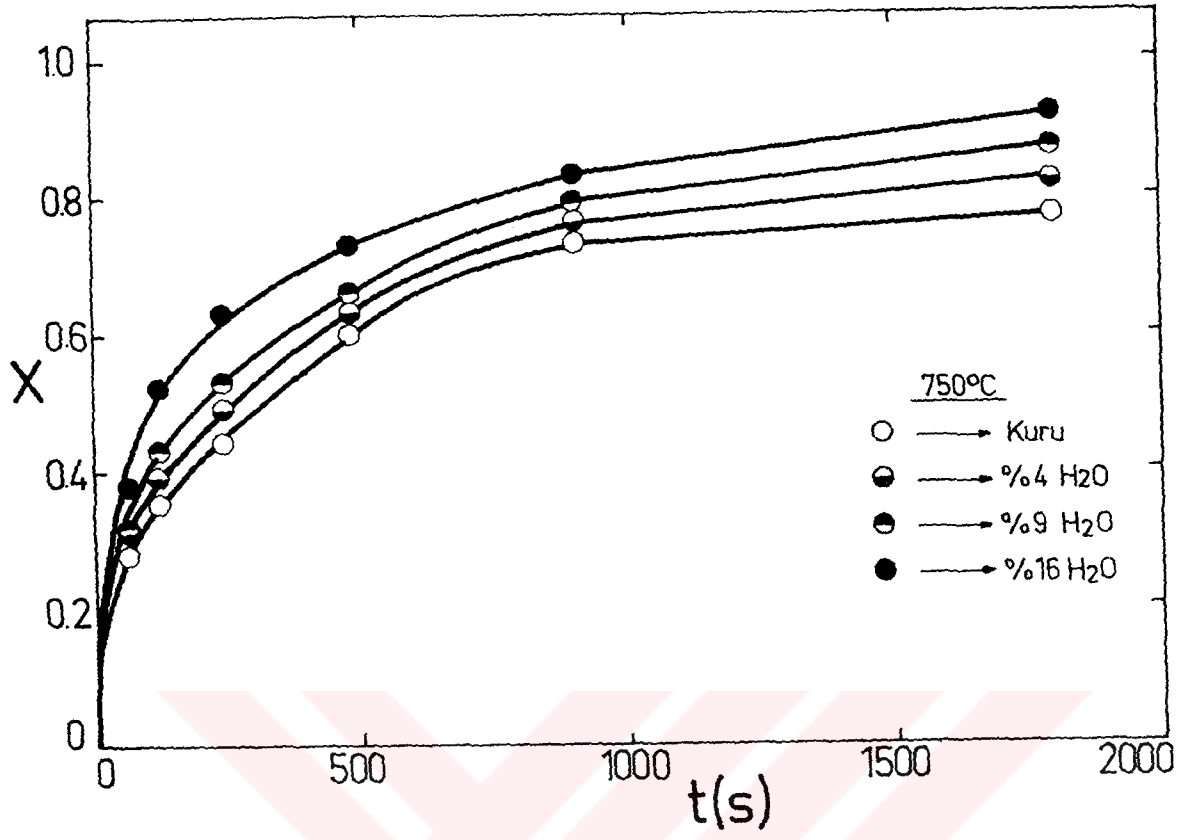
	Dönüşüm	H <sub>2</sub> O (%)			
		0	4	9	16
Süre (s)	60	0.75	0.80	0.84	0.87
	120	0.80	0.84	0.87	0.90
	240	0.86	0.89	0.92	0.95
	480	0.94	0.96	0.97	0.99
	900	0.97	0.98	0.99	1
	1800	1	1	1	1



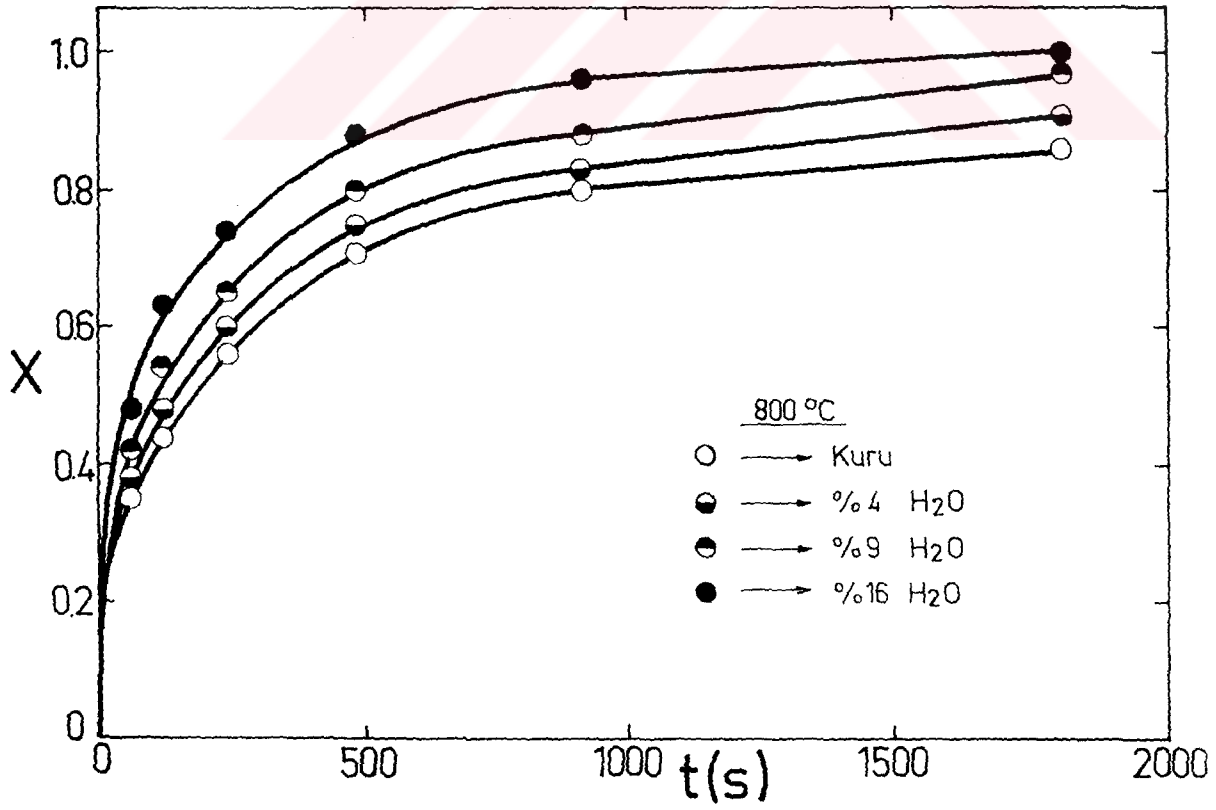
Şekil.3.1. Dönüşüm üzerine sıcaklığın ve sürenin etkisi



Şekil.3.2. Tane boyutunun dönüşüm üzerine etkisi

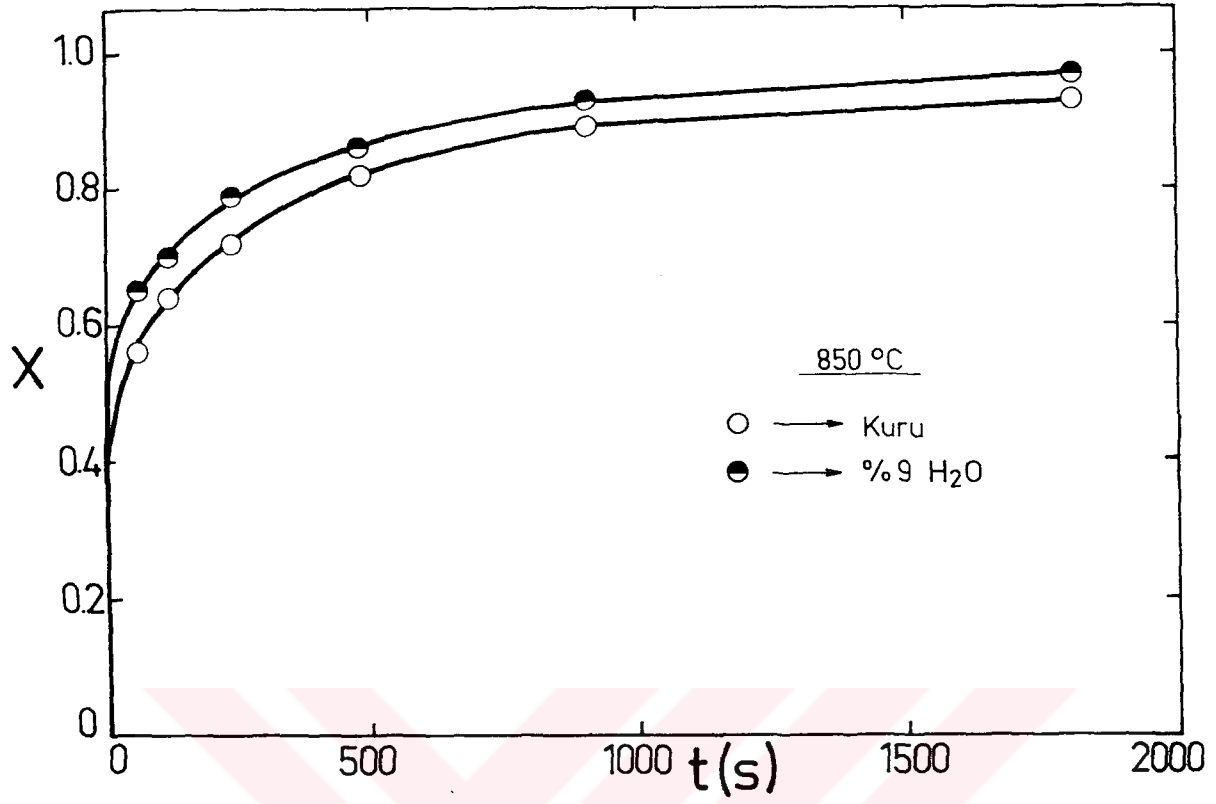


Şekil.3.3. 750°C de Subuharının etkisi

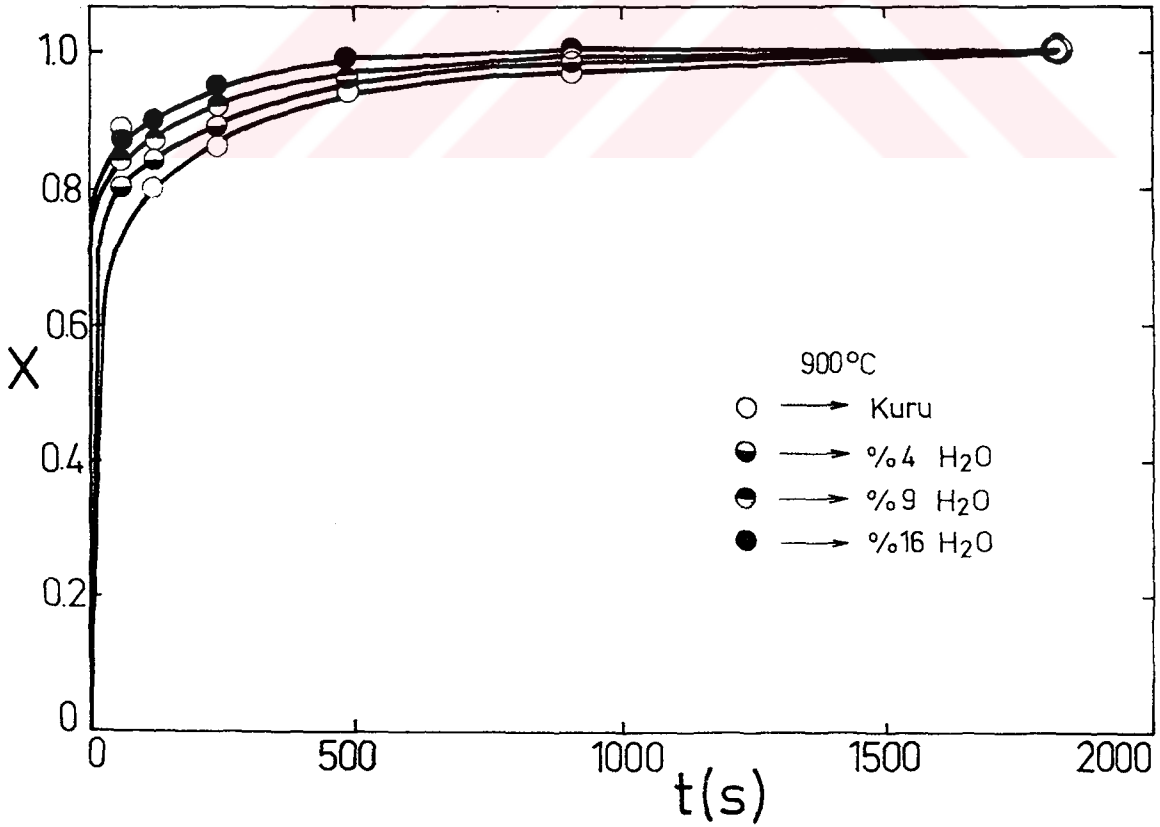


Şekil.3.4. 800°C de Subuharının etkisi





Şekil.3.5. 850°C de Subuharının etkisi



Şekil.3.6. 900°C de Subuharının etkisi

## TARTIŞMA ve SONUÇ

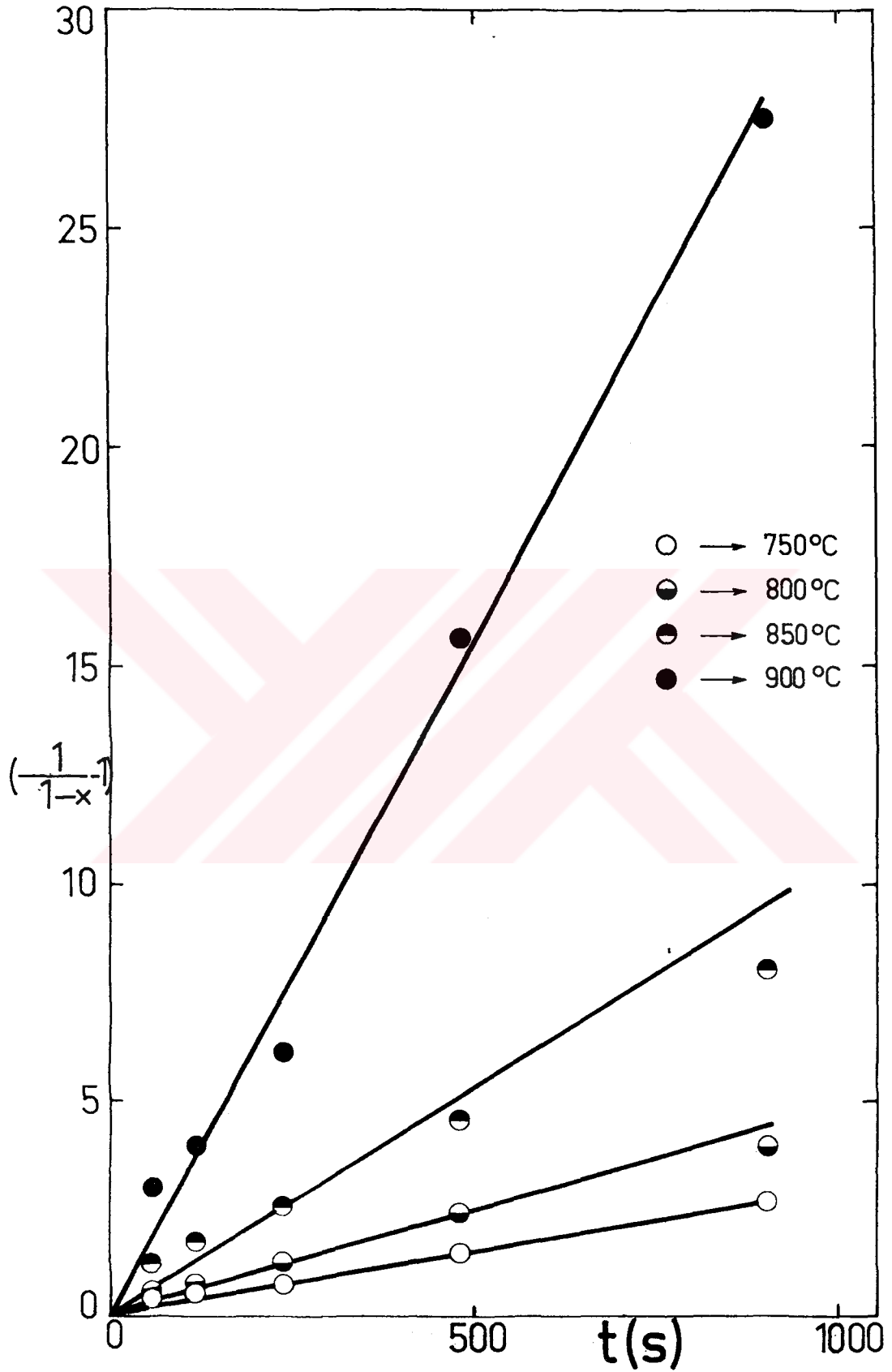
Kromit, kireçtaşı ve susuz soda taneciklerinin yığıştırılması ile elde edilen granüllerin teknolojik şartlara uygun bir gaz ortamında (% 8 O<sub>2</sub>) izotermal şartlarda kromata dönüşüm reaksiyonu incelenmiştir. CO<sub>2</sub> gazının etkisi ihmal edilir olduğundan gaz ortamına katılmamıştır(20).

Nem içermeyen gaz ortamındaki sıcaklığa bağlı dönüşüm Tablo 3.1 ve Şekil 3.1 de verilmiştir. Burada 750°C de zamanla rölatif yavaş artan dönüşümün, sıcaklık arttıkça hızlandığı görülmektedir. 900°C de 30 dakikalık süre sonunda kromit tamamen kromata dönüşmektedir.

Kinetik ifadenin ortaya konulması için Bölüm 1 de açıklanan heterojen reaksiyon modellerinin ilgili formüllerinde Şekil 3.1 deki veriler kullanılarak hangisinin doğru verdiği araştırıldı. İlerleyen dönüşüm modelinin iyi bir şekilde uyum gösterdiği ve reaksiyonun kromite göre ikinci mertebeden bir kinetik ifade verdiği bulundu. Bu bağıntı Şekil 4.1 de grafik olarak verilmiştir.

Granüller çok ince öğütülmüş taneciklerin yığıştırılması ile hazırlanmışlardır. Bu gözenekli kütle bir ön ısıtma periyodu sonunda çevresi ile eş sıcaklığa getirilmiştir. Bu işlemden sonra % 8 O<sub>2</sub> içeren gaz tüm tanecikleri eşit şartlarda süpürecek şekilde yüksek bir akış hızında verilmiştir. Bu yüksek akış hızı granülün dış yüzeyindeki gaz fazı kütle aktarım direncinin ihmal edilir seviyede tutulmasına sebep olmuştur(26).

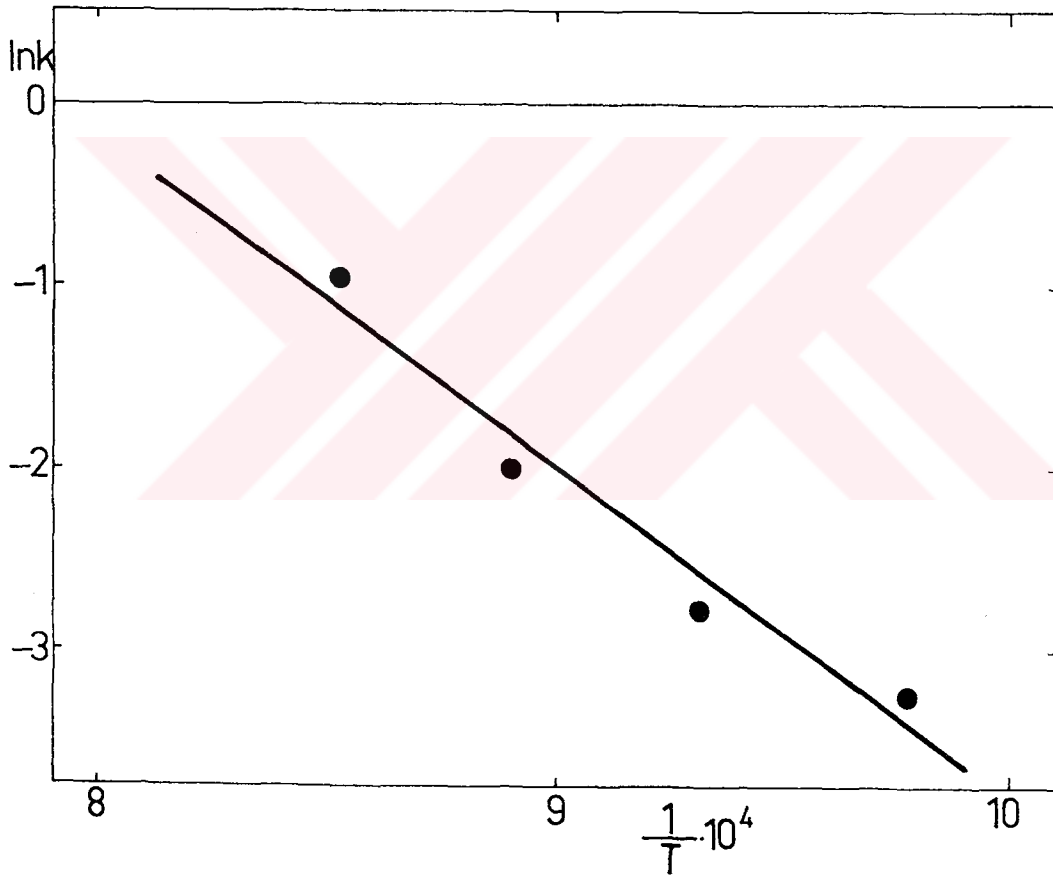
Tanecik boyutunun küçük olması granülün iç yüzeyinde O<sub>2</sub> difüzyonu bakımından farklılaşmaların da önüne geçmiştir. Böylece granülün içindeki her bir tanecik diğerleriyle aynı sıcaklık ve aynı akışkan reaktant konsantrasyonuna sahip olacağından, ilerleyen dönüşüm modelinin deneysel sonuçlara uyması beklenen bir sonuçtur.



Şekil.4.1. İlerleyen dönüşüm modeline göre kromitin ikinci merteye kinetik doğruları

Bu durumda Şekil 4.1. deki doğruların eğimi  $k.C_{A0}$  a eşit olacaktır. Granüllerin karışımına giren taneciklerin oranı  $C_{A0}$  teorik olarak hesaplanmış ve  $4.858 \text{ kmol/m}^3$  olarak bulunmuştur. Bu değer yardımı ile hız sabitleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.1 deki doğruların eğiminden hesaplanan hız sabitleri kullanılarak Şekil 4.2 de gösterilen doğru elde edildi. Buradaki doğrunun verilerinden faydalanılarak Arrhenius bağıntısına göre  $E_a = 157 \text{ KJmol}^{-1}$  ve  $A = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bulunmuştur.



Şekil. 4.2. Kromitin dönüşümüne ait Arrhenius doğrusu

Şekil 3.2 de tane boyutunun değişim üzerine farklı bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu da İlerleyen Dönüşüm Modelinin doğruluğunu iyi bir şekilde onaylamaktadır<sup>(27-28)</sup>.

Şekil 3.3 , 3.4 , 3.5 ve 3.6 da subuharının etkisi görülmektedir. Her bir sıcaklıkta subuharının konsantrasyonunun artması dönüşümü hızlandırmaktadır. Fakat düşük sıcaklıklarda bu etki fazla, sıcaklık yükseldikçe bu etki hissedilir şekilde azalmaktadır. Su , ana reaksiyondan da görüleceği gibi eşitlikte yer almamaktadır. Kromitin kromata yükseltgenmesi üzerine literatür bilgisi azdır. Mevcut literatürde de su buharının etkisine rastlanılmamıştır. Subuharının,  $\text{CaCO}_3$  in bozunması sırasında katalitik etkisi olduğu belirtilmiştir<sup>(29)</sup>. Burada da subuharının kısmi basıncının artması ile bozunma hızlanmakta, sıcaklık artışı ile etki azalmaktadır.  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin yüzeyde iyonik adsorpsiyonu sonucu reaksiyonu hızlandırması şeklinde yorumlanmıştır.

Kromitin dönüşümünün incelendiği bu çalışmada da reaksiyonun benzer şekilde yürümesi subuharının katalitik etkisinin bir sonucu olmalıdır.

## KAYNAKLAR

- 1\_ Basmacıyan, S.G.K.,1964, Krom kimyası ve Teknolojisi, İstanbul, 1\_26
- 2\_ Ulmanns.,1954, Encyclopadie der technischen Chemie, 5. Band.
- 3\_ D.P.T.,1984, Beşinci beş yıllık kalkınma planı, Ankara
- 4\_ Kirk,R.E. and Othmer,D.F.,1966, Encyklopadie of Chemical Technology, Vol.16.
- 5\_ T.S.K.B.,1979, Kimya Sektör araştırması. Ek araştırmalar. KROM. İstanbul
- 6\_ M.T.A.,1976, Türkiye ve Dünyada Metal ve Mineral Kaynakları, KROM, İstanbul
- 7\_Ulmanns.,1977, Encyclopadie der technischen Chemie, 9. Band.
- 8\_Okabe, T. and Kashiwase, K.,1974, Sodyum Chromate, Japan Pat. 74,109, 300 (Cl.15,p.3),Chem. Abs.Vol.82,113666h
- 9\_ Okabe, T., Kashiwase, K. and Sato,G.,1974, Alkali Chromate, Japan Pat. 74,72,200 (Cl.15,p.3), Chem. Abs. Vol.82,5763d
- 10\_Ans, D. J. and Löffler, J.,1930, Ber.63, 1454
- 11\_Hundley, G.L. and Nilsen, D.N. and Siemens, R.E.,1985, Extraction of chromium from demestic (U.S.A.) chromites by alkali fusion U.S.A. Pat. R.1,8977, Chem. Abs. Vol.103, 127010d
- 12\_Thompson, S.C. and Lawson, F.,1984, Alkali roasting of Chromite. Australia Pat. 3168, Chem. Abs. Vol.102,82218p
- 13\_Shaikh, A.H. and Qurashi, S.A.,1977. Studies on indigenous chromite ore, Pak. Pat. 20(2), 115\_19 (Eng), Chem.Abs. Vol.90, 73986u
- 14\_Kenneth, F. and Arnold, I.G.,1974, Alkali metal Chromate U.S.A. Pat. 3,819,800 (Cl.428\_58; ClO g), Chem. Abs. Vol.81, 123813x

- 15\_Madhavan, R.,1984, Sodium chromate from a mixture of soda ash, chrome iron ore and limestone in a finely divided form prepared in briquet form, Indian Pat.153,435 CI (C01G37/00), Chem. Abs. Vol.103, 73354y
- 16\_Bruen, C.P., Frick, D.G., Gancy, A.B., Low, W.W. and Smalley, E.W.,1975, Consersion of chromite ore to sodium chromate. African Pat. 7403,604 (Cl.C22 b), Chem. Abs. Vol.84, 46770p
- 17\_Çukur, A.,1983, Yerli olanaklarla bazik krom sülfat elde edilmesi. Doktora tezi, Fırat Üniv. Fen\_Edebiyat Fak. Elazığ
- 18\_Soykan, Ö.,1983, Türk kromit cevherlerinden sodyum kromat, sodyum dikromat ve krom oksit elde edilmesi. Yüksek lisans tezi, O.D.T.Ü. Met. Müh. Bölümü Ankara
- 19\_Künkül, A.,1988, Erzurum yöresi kromitlerinden kromat eldesinde bazı parametrelerin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniv. Kimya Müh. Bölümü Erzurum
- 20\_Gülaboğlu, M.Ş., Künkül, A., Bayrakçeken, S.,1990, Kromit cevherinden kromat eldesinde bazı değişkenlerin etkilerinin incelenmesi. Doğa\_Tr. J. Eng. and Env. Sci. 14, 70\_78
- 21\_Levenspiel, O.,1972, Chemical Reaction Engineering, Second Edition, J. Wiley, Sons,Inc. 178146, 357\_77
- 22\_Gülensoy, H.,1984, Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar. İstanbul, 192\_220
- 23\_Furman, N.H.,1961\_62 , Standart methods of chemical analysis, Sixth Edition , P.Van Mostrand Company. Inc. 350\_376,
- 24\_Gündüz, T.,1975, Kantitatif Analiz laboratuvar kitabı, Ankara, 240\_42
- 25\_Erdem, B., ve Baykut, F.,1978, Analitik Kimya, İstanbul, 108\_415
- 26\_Doğu, T., 1979, Gözenekli kireçtaşı ve SO<sub>2</sub> arasındaki Heterojen Reaksiyon, Doçentlik tezi, O.D.T.Ü. Müh. Fak. Ankara

- 27\_Sludge, D., Shah, Y. T. and Joshi, J. B., 1980, Kinetics of oxydesulfurization of Upper Freeport Coal, Ind. Eng. Chem Process. Des. Dev. 19, 294\_300
- 28\_Joshi, J.B., Shah, Y.T., Ruether, J.A. and Ritz, H.J., 1983, Particle Size Effects on Oxidation of Pyrite in Air/Water Chemical Coal Cleaning. Fuel Processing Technology, 7, 173\_190
- 29\_Weisweiler, W., Hoffmann, R., 1983, Einfluss von Wasserdampf auf die Calcinerung von Kalkstein in einem Wirbelschichtreaktor. Zement\_Kalk\_ Gips, 10, 561\_566

