

## KROMİTİN SODA KAVURMASI KİNETİĞİNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ

Güven YARKADAŞ ve Kenan YILDIZ

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya  
E-posta: kenil@sakarya.edu.tr

### ÖZET

Mekanik aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması kinetiği incelenmiştir. Reaksiyonun 700-900°C aralığında difüzyon kontrollü, 900-1200°C aralığında ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Mekanik aktive edilmemiş kromitin soda kavurmasında ilk kademenin aktivasyon enerjisi 170 kJ/mol olup bu değer 30 dakika aktive edilmiş kromit için 141.8 kJ/mol, 120 dakika aktive edilmiş kromit için 79 kJ/mol değerine düşmüştür. İkinci kademenin aktivasyon enerjileri ise aktive edilmemiş kromit için 64.7 kJ/mol, 30 dakika aktive edilmiş kromit için 43 kJ/mol ve 120 dakika aktive edilmiş kromit için 25.1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Mekanik aktivasyon, kromitin soda kavurması için gerekli aktivasyon enerjisini düşürmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** kromit, kromat, soda kavurması kinetiği, mekanik aktivasyon

## EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE SODA ROASTING KINETICS OF CHROMITE

### ABSTRACT

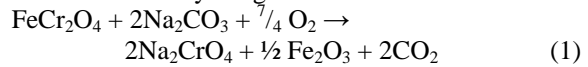
Soda roasting kinetics of non-activated and mechanically activated chromite was investigated. It was determined that the reaction was diffusion controlled between 700 – 900°C and chemical reaction controlled between 900 – 1200°C. The activation energy of first step for soda roasting of non-activated chromite was 170 kJ/mol and this value decreased to 141.8 kJ/mol for 30 min activated chromite and 79 kJ/mol for 120 min activated chromite. The activation energies for the second step was calculated as 64.7 kJ/mol for non-activated chromite, 43 kJ/mol for 30 min activated chromite and 25.1 kJ/mol for 120 min activated chromite. Mechanical activation reduced the activation energy for the soda roasting of chromite.

**Key words:** chromite, chromate, soda roasting kinetics, mechanical activation

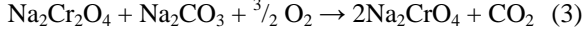
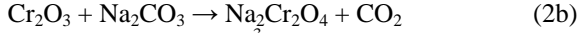
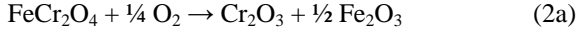
### I. GİRİŞ

Kromit, metalik krom ve krom bileşiklerinin tek mineralidir. Spinel grubu minerallerinden olup genel kompozisyonu (Mg, Fe<sup>2+</sup>)O.(Cr,Al,Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde gösterilir. Kromun en bilinen kullanım alanları özellikle paslanmaz çeliklerde olmak üzere metalurjik uygulamalar, krom kimyasalları olmak üzere deri tabaklama, pigmentler, boyalar, baskı endüstrisi, fotoğrafçılık ve metal kaplama alanları önde gelmektedir [1,2].

Krom kimyasalları bir ara ürün olan sodyum kromattan üretilmektedir. Kromitin soda kavurmasıyla kromat üretimi, 1100-1150°C sıcaklık aralığında döner fırında oksitleyici koşullarda gerçekleşmektedir. Kromitteki krom iyonu suda çözünebilir sodyum kromat oluşturmak üzere sodyum karbonatla reaksiyona girmektedir.



Reaksiyon (1), iki kademedede gerçekleşmektedir. İlk kademedede (Reaksiyon 2a ve b) kromit spinelindeki  $Fe^{+2}$  iyonu  $Fe^{+3}$  e okside olurken  $Cr^{+3}$  iyonları sodyum kromiti oluşturur. Bu şekilde oluşan sodyum kromit, takip eden ikinci kademe ile (Reaksiyon 3) oksijen mevcudiyetinde sodyum kromata dönüşmektedir [3-5].



Mekanik aktivasyon işlemi ekstraktif metalurjide proses süreçlerini etkileyen önemli bir ön işlemdir. Spesifik yüzey alanındaki artış ve yapısal bozulmaların oluşması reaksiyonları hızlandırmaktadır [6,7]. Daha önce yapılan çalışmada [8], kromitin soda kavurmasına mekanik aktivasyonun etkisini incelenmiştir. Başlangıçta 1.42 m<sup>2</sup>/g olan yüzey alanı, 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında 6.71 m<sup>2</sup>/g değerine, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası 9.81 m<sup>2</sup>/g değerine ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da 10.66 m<sup>2</sup>/g değerine çıkmıştır. Bununla birlikte 15 dakikalık aktivasyon sonrası kromit yapısında yaklaşık %65, 60 dakikalık aktivasyon sonrası yaklaşık %83 ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da yaklaşık %87'lik amorflaşma tespit edilmiştir. 800°C lik kavurma sıcaklığında aktive edilmemiş kromitten yaklaşık %18'lik kromata dönüşüm sağlanırken bu değer 120 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %74 değerine çıkmıştır. Bu çalışmada, kromitin soda kavurma kinetiğine mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir.

## II. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Kromit konsantresi Şetat Madencilik (Orhaneli – Bursa) firmasından temin edilmiştir. Konsantre öğütülmüş ve 100 µm elek altı boyuta indirilmiştir. Kromitin kimyasal analizi, %40.06 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %18.15 FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %21.55 MgO, %15.11 SiO<sub>2</sub>, %2.53 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0.58 CaO+MnO ve %2.02 kızdırma kaybıdır.

### 2.2. Deneysel Metot

Kromitin mekanik aktivasyonu bir gezegensel değirmende (Planetary Mono Mill Pulverisette 6) gerçekleştirilmiştir, aktivasyon süreleri 0, 30 ve 120 dakika alınmıştır. Aktivasyon işleminde bilya/cevher oranı 20 olarak alınmıştır. Öğütme tungsten karbür kapta (250 ml), 10 mm çaplı tungsten karbür bilyalar kullanılarak kuru ortamda ve 600 devir/dakika hızda gerçekleştirilmiştir.

Soda kavurması deneylerinde kromit konsantresi soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile 1:2 oranında harmanlanmış ve akabinde 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C de 15, 30, 45, 60, 90, 120

ve 150 dakika süreyle kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma işlemleri sonrası numuneler su ile ortam sıcaklığında 30 dakika süreyle liç edilmiştir. Liç işlemleri sonrası sıvı kısımda bulunan kromat miktarı yağ analiz yöntemleriyle analiz edilmiş ve sodyum kromata dönüşen krom miktarı Denklem (4) ile tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Kromata Dönüşüm} = [Cr]_t / [Cr]_0 \quad (4)$$

Burada  $[Cr]_0$ ,  $Cr^{+3}$  den dönüşen ve sodyum kromat formunda olan suda çözünebilir  $Cr^{+6}$  iyonlarının başlangıç konsantrasyonu,  $[Cr]_t$  ise nihai konsantrasyonudur. Farklı zaman ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrası elde edilen kromata dönüşüm verileriyle kinetik irdeleme yapılmıştır.

## III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Kromitin soda kavurması

Aktive edilmemiş (A0), 30 dakika aktive edilmiş (A30) ve 120 dakika aktive edilmiş (A120) kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 1(a-c)'de verilmiştir. Aktive edilmemiş kromitin 700 ve 800°C de gerçekleştirilen soda kavurmasında düşük oranda kromata dönüşüm gerçekleşirken 900°C den sıcaklık arttıkça kromata dönüşüm oranlarının arttığı görülmüştür. Genel olarak reaksiyon ilk 90 dakika içerisinde gerçekleşmekte, kavurma süresinin daha da artmasıyla kromata dönüşüm oranlarında çok fazla artış sağlanmamaktadır. Bununla birlikte kromit konsantrasyonuna ön işlem olarak mekanik aktivasyon işlemi uygulandığında, kromata dönüşüm yüzdelerinin arttığı görülmektedir.

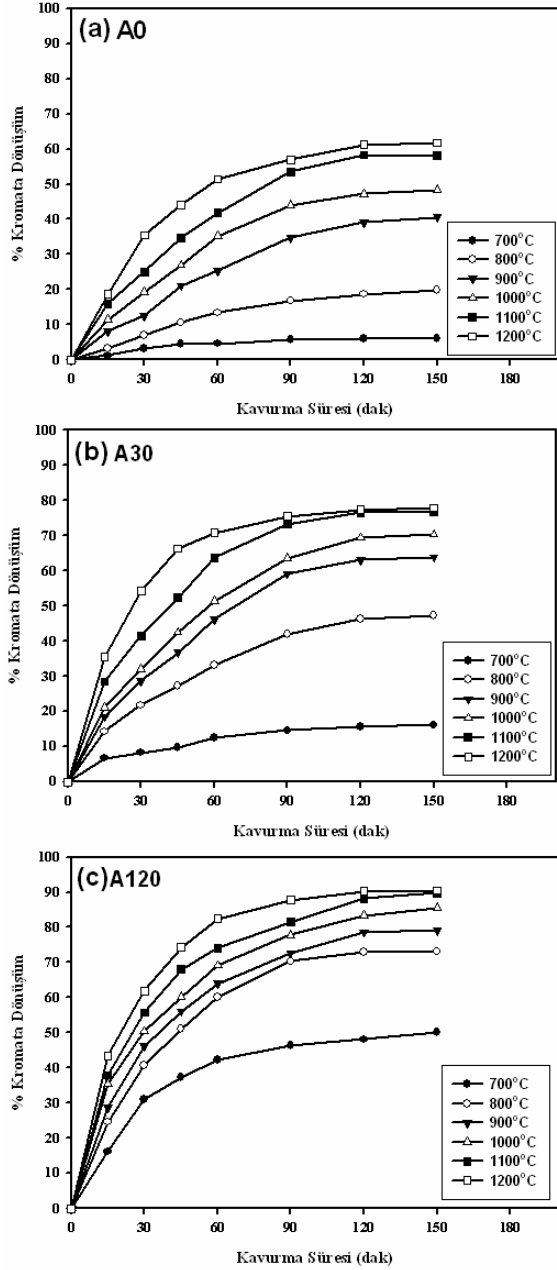
Aktive edilmemiş kromitin 800°C de 120 dakika süreyle soda kavurması sonucu yaklaşık %18 lik kromata dönüşüm gerçekleşirken, bu değer 30 dakikalık aktive edilmiş kromitte yaklaşık %47 ve 120 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %74 olarak gerçekleşmiştir. Diğer bir ifadeyle mekanik aktivasyon işlemi, kromitin reaksiyona girme kabiliyetini arttırmıştır. Tromans ve Meech [9,10], mekanik aktivasyonla minerallerin yapısında dislokasyonların arttığını, bununla birlikte yapılarda gerilim alanlarının oluştuğunu ve sonuçta yarı kararlı amorf fazların oluştuğunu ifade etmişlerdir. Yapısal düzensizliklerin artışı ile katıların reaksiyona girme kabiliyetlerinin artacağını da belirtmişlerdir.

### 3.2. Kromitin soda kavurma reaksiyon kinetiği

Katı hal reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmaları için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden Ginsling & Braunshtein (G-B) modeli, ürün tabakasının büyüdüğü ve arayüzey alanının azaldığı, ürün tabakası

içerisinden difüzyon yoluyla kontrol edilen reaksiyonlara uygulanan bir denklem (Denklem 5) ortaya koymaktadır. Literatürde [5,11] kromitin soda kavurması üzerine yapılan reaksiyonlarda G-B modelinin uygun olduğu da ifade edilmiştir.

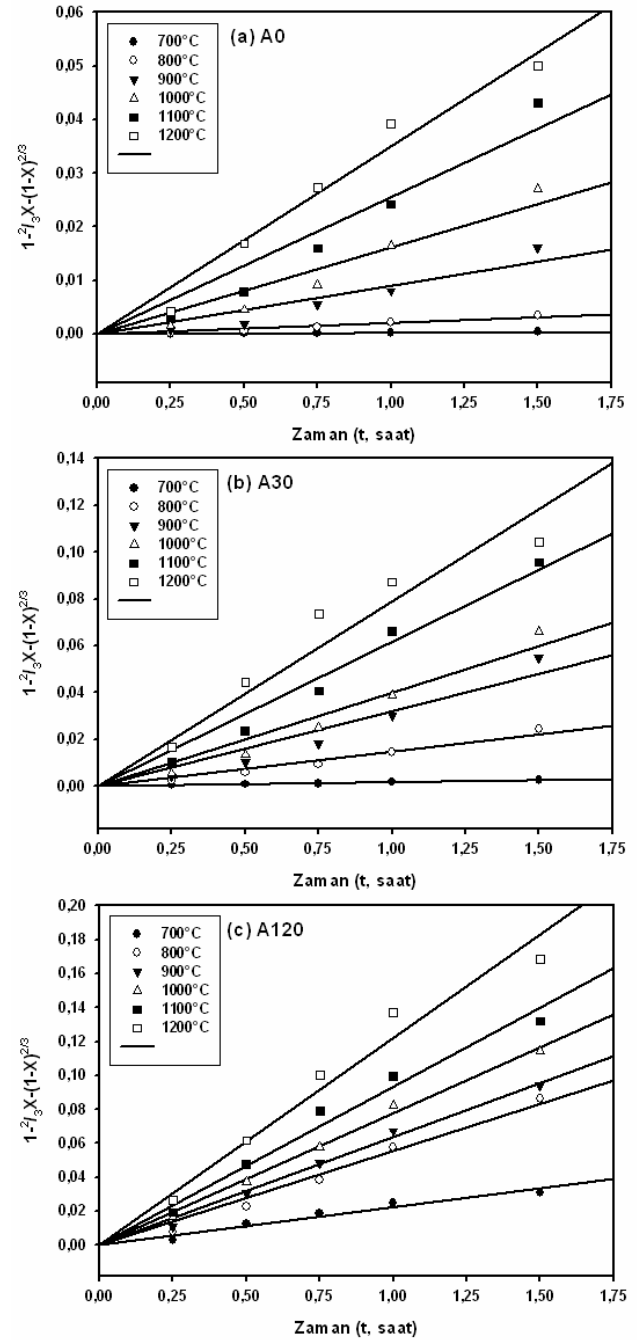
sırasıyla aktive edilmemiş, 30 dakika aktive edilmiş ve 120 dakika aktive edilmiş kromitin soda kavurması için  $[1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3}] - \text{zaman (t)}$  grafikleri verilmiştir. Tablo 1’de aktive edilmemiş kromitin, Tablo 2’de 30 dakika aktive edilmiş kromitin ve Tablo 3’de 120 dakika aktive edilmiş kromitin soda kavurmasında reaksiyon hız sabitleri verilmiştir.



Şekil 1. (a) Aktive edilmemiş, (b) 30 dakika aktive edilmiş ve (c) 120 dakika aktive edilmiş kromitin soda kavurması

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

Bu denklemde X, kromata dönüşüm oranını, k reaksiyon hız sabitini ve t zamanı temsil etmektedir. Şekil 2(a-c) de,



Şekil 2. (a) Aktive edilmemiş, (b) 30 dakika aktive edilmiş ve (c) 120 dakika aktive edilmiş kromitin soda kavurması için  $[1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3}] - \text{zaman (t)}$  grafiği

Şekil 2'deki grafiklerin eğimlerinden ortalama reaksiyon hız sabitleri elde edilmektedir. Bu veriler Tablo 4'de sunulmuştur. Aktive edilmemiş, 30 ve 120 dakika aktive

edilmiş kromitin soda kavurma kinetiğinde elde edilen Arrhenius eğrileri ( $\ln k - 1/T$ ) Şekil 3'de verilmiştir.

Tablo 1. Orijinal kromitin soda kavurmasının reaksiyon hız sabitleri (k)

	Kavurma Sıcaklığı (°C)					
	700	800	900	1000	1100	1200
Reaksiyon Süresi (s)	Reaksiyon hız sabiti (k, 1/saat)					
0,25	0,000064311	0,000449928	0,003024678	0,006087	0,012106	0,016986
0,50	0,000230737	0,001091259	0,003739504	0,009075	0,015695	0,033614
0,75	0,000292424	0,001747337	0,007299175	0,012241	0,021308	0,036525
1,00	0,000239929	0,002123041	0,008049986	0,016494	0,024241	0,039165
1,50	0,000255705	0,002262841	0,010721715	0,018073	0,028733	0,033370

Tablo 2. 30 dak mekanik aktive edilmiş kromitin reaksiyon hız sabitleri (k)

	Kavurma Sıcaklığı (°C)					
	700	800	900	1000	1100	1200
Reaksiyon Süresi (s)	Reaksiyon Hız Sabiti (k, 1/saat)					
0,25	0,002109	0,009669	0,016716	0,022011	0,04139	0,066893
0,50	0,001582	0,011674	0,02101	0,026800	0,047453	0,088865
0,75	0,001481	0,012476	0,024151	0,033395	0,054386	0,098085
1,00	0,001831	0,014427	0,030338	0,038959	0,066325	0,087305
1,50	0,001682	0,016166	0,036602	0,044039	0,063802	0,069627

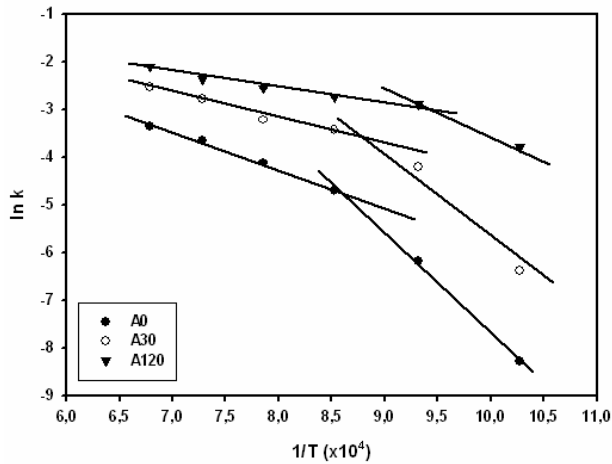
Tablo 3. 120 dak mekanik aktive edilmiş kromitin reaksiyon hız sabitleri (k)

	Kavurma Sıcaklığı (°C)					
	700	800	900	1000	1100	1200
Reaksiyon Süresi (s)	Reaksiyon Hız Sabiti (k, 1/saat)					
0,25	0,012586	0,030327	0,042545	0,066809	0,077762	0,105631
0,50	0,025135	0,045638	0,060991	0,074764	0,095445	0,123486
0,75	0,025130	0,051499	0,064467	0,076746	0,105444	0,133837
1,00	0,024771	0,057560	0,067233	0,082543	0,099618	0,137040
1,50	0,020535	0,057421	0,062961	0,076414	0,087936	0,112375

Tablo 4. Aktive edilmemiş, 30 ve 120 dakika aktive edilmiş kromitin soda kavurma kinetiği verileri

T (°C)	1/T (x10 <sup>4</sup> )(K <sup>-1</sup> )	A0		A30		A120	
		k	Ln k	k	Ln k	k	Ln k
700	10,277	0,000252	-8,28608	0,001691	-6,38243	0,022347	-3,80106
800	9,320	0,002060	-6,18505	0,014870	-4,20841	0,055522	-2,89097
900	8,525	0,009067	-4,70311	0,032139	-3,43768	0,063773	-2,75242
1000	7,855	0,016168	-4,12472	0,039977	-3,21945	0,077699	-2,55491
1100	7,283	0,025589	-3,66559	0,061799	-2,78387	0,093456	-2,37026
1200	6,789	0,034972	-3,35321	0,078918	-2,53934	0,121852	-2,10495

Şekil 3'deki aktive edilmemiş kromit için çizilen Arrhenius grafiği ( $\ln k - 1/T$ ) incelendiğinde  $900^{\circ}\text{C}$  nin altında ve üstünde olmak üzere iki farklı mekanizma bölgesi gözlenmektedir. Bu durum literatürdeki bir çalışma [5] ile benzerlik göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde,  $700-900^{\circ}\text{C}$  aralığında spinel fazındaki krom iyonlarının katı hal difüzyonunun hız belirleyici kademe olduğu ifade edilmiştir.  $900^{\circ}\text{C}$  nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kromoksit ve/veya sodyum kromit oksitlerin sodyum kromata dönüşümünün gerçekleştiği ve bu sıcaklık aralığında kimyasal reaksiyon kontrollü bir proses olduğu ifade edilmiştir.  $700-900^{\circ}\text{C}$  aralığında tespit edilen aktivasyon enerjisi yaklaşık  $170 \text{ kJ/mol}$ ,  $900-1200^{\circ}\text{C}$  aralığında ise  $64,7 \text{ kJ/mol}$  dür. Literatürde tespit edilen aktivasyon enerjisi değerleri ise düşük sıcaklık bölgesi için  $205-220 \text{ kJ/mol}$ , yüksek sıcaklık bölgesi için  $45-48 \text{ kJ/mol}$  aralığındadır.



Şekil 3. Aktive edilmemiş, 30 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için Arrhenius eğrileri

$700-900^{\circ}\text{C}$  aralığında aktivasyon enerjisi  $141,8 \text{ kJ/mol}$  olarak tespit edilmiştir. Bu değer orijinal kromit için  $170 \text{ kJ/mol}$  olduğuna göre reaksiyonun aktivasyon enerjisinde bir azalma gözlenmiştir. Yine aynı şekilde 30 dakika aktive edilmiş kromitin  $900-1200^{\circ}\text{C}$  aralığındaki soda kavurmasında aktivasyon enerjisi  $43 \text{ kJ/mol}$  olarak tespit edilmiştir. Orijinal kromitin bu sıcaklık aralığında ki soda kavurmasının aktivasyon enerjisi olan  $64,7 \text{ kJ/mol}$  ile karşılaştırıldığında gerekli aktivasyon enerjisinin düştüğü tespit edilmiştir. 120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin  $700-800^{\circ}\text{C}$  aralığında soda kavurmasında aktivasyon enerjisi  $79 \text{ kJ/mol}$  olarak tespit edilmiştir. Bu değer orijinal kromit için  $170 \text{ kJ/mol}$  olup reaksiyonun aktivasyon enerjisi azalmıştır.  $800-1200^{\circ}\text{C}$  aralığındaki soda kavurmasında aktivasyon enerjisi ise  $25,1 \text{ kJ/mol}$  olarak tespit edilmiştir. Orijinal kromitin bu sıcaklık aralığındaki soda kavurmasının aktivasyon enerjisi olan  $64,7 \text{ kJ/mol}$  ile karşılaştırıldığında gerekli aktivasyon enerjisinin düştüğü

tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyonun kromit yapısında sağladığı dislokasyon yoğunluğunun (buna depolanmış enerji de denmektedir) artması reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltacağı literatürde de [10] ifade edilmiştir.

#### IV. SONUÇLAR

$700-900^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak,  $900-1200^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında ise kimyasal kontrollüye dönen kromitin soda kavurması reaksiyonunda, mekanik aktivasyonla kromite yüklenmiş dislokasyon enerjisi reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli dışarıdan verilecek enerji miktarında azalmaya neden olmuş yani aktivasyon enerjisini düşürmüştür. Aktive edilmemiş kromit konsantrasyonunun  $700-900^{\circ}\text{C}$  soda kavurma sıcaklığı aralığında reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi  $170 \text{ kJ/mol}$ ,  $900-1200^{\circ}\text{C}$  aralığında ise  $64,7 \text{ kJ/mol}$  değerinden, mekanik aktivasyon süresinin 120 dakikaya kadar çıkması ile  $700-800^{\circ}\text{C}$  aralığında  $79 \text{ kJ/mol}$  değerine,  $800-1200^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında ise  $25,1 \text{ kJ/mol}$  değerine azalmıştır. İlave olarak gerçekleşen ilk kademe sıcaklık aralığı  $800^{\circ}\text{C}$  nin altına inmiştir. Genel olarak mekanik aktivasyon işlemi sayesinde daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek kromata dönüşüm değerleri elde edilirken, bu proses için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri de azalmıştır. Mekanik aktivasyonun kromit yapısında sağladığı yapısal bozunmalar, hem verim artışlarında hem de aktivasyon enerjilerinin düşmesinde önemli rol oynamıştır.

#### KAYNAKLAR

- [1] K.Yıldız, Muğla yöresi kromitlerden alkali füzyon yöntemiyle kromat üretimi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Ens., 1996.
- [2] G.Yarkadaş, F.Apaydın, K.Yıldız, "Mekanik aktivasyonun kromit yapısına etkileri", 18.Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Eskişehir, 26-29 Ağustos 2007.
- [3] W.B.Lauder, W.D.Hartford, "Production of sodium chromate from chromite ores", US Patent No 3.095.266, 1993.
- [4] S.J.Hultman, G.L.Rich, D.B.Dailey, D.E.Tunison, "Roasting chromite ore to produce soluble sodium chromate", US Patent No 3.336.102, 1967.
- [5] V.D.Tathavadkar, M.P.Antony, A.Jha, "The soda ash roasting of chromite minerals: kinetic considerations", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol.32B, 593-602, 2001.
- [6] P.Balaz, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000.
- [7] K.Yıldız, A.Alp, "Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon", Metal Dünyası, 146, 119-121, 2005.
- [8] G.Yarkadaş, K.Yıldız, "Effects of mechanical activation on the soda roasting of chromite", Canadian Metallurgical Quarterly, 48(1), 69-72, 2009.

- [9] D.Tromans, J.A.Meech, “Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation”, *Minerals Engineering*, 12(6), 609-625, 1999.
- [10] D.Tromans, J.A.Meech, “Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation”, *Minerals Engineering*, 14(11), 1359-1377, 2001.
- [11] M.P.Antony, A.Jha, V.D.Tathavadkar, “Alkali roasting of chromite ores: thermodynamic and kinetic consideration”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 115, 71-79, 2006.