

MEKANİK AKTİVE EDİLMİŞ KROMİTİN GRAFİTLE KARBOTERMAL REDÜKSİYON KİNETİĞİ

Fatih APAYDIN¹, Ahmet ATASOY², Kenan YILDIZ³

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bartın

²Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi, Sakarya

³Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya

E-posta: kenyil@sakarya.edu.tr

ÖZET

Mekanik aktive edilmiş kromitin argon atmosferi altında grafitle karbotermal redüksiyon kinetiği 1100 – 1400°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Aktive edilmemiş kromitin redüksiyon kinetiğinde Zhuravlev-Lesokhin-Tempelmann (ZLT) metodu kullanılmış ve aktivasyon enerjisi 401,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 60 dakika aktive edilmiş kromitin redüksiyon kinetiğinde katı hal difüzyon metodu kullanılmış ve aktivasyon enerjisi 283,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisindeki bu düşüş, mekanik aktivasyonla kromit yapısındaki yapısal düzensizliklerle sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: kromit, karbotermal redüksiyon, kinetik, mekanik aktivasyon

CARBOTHERMAL REDUCTION KINETICS OF MECHANICALLY ACTIVATED CHROMITE WITH GRAPHITE

ABSTRACT

The carbothermal reduction kinetics of mechanically activated chromite with graphite under an argon atmosphere was investigated at temperatures between 1100 and 1400°C. Zhuravlev-Lesokhin-Tempelmann (ZLT) method was used in the reduction kinetics for non-activated chromite and the activation energy was calculated as 401,7 kJ/mol. Solid-state diffusion method was used in the reduction kinetics for 60 min-activated chromite and the activation energy was calculated as 283,3 kJ/mol. This decrease in activation energy was due to structural disordering in chromite structure by mechanical activation.

Keywords: chromite, carbothermal reduction, kinetics, mechanical activation

I. GİRİŞ

Kromit metalik kromun, krom bileşiklerinin ve kimyasallarının tek bilinen mineralidir. Spinel grubu minerallerinden olup geniş bir kompozisyon aralığına sahiptir ve $(Mg, Fe^{2+})O.(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_3$ şeklinde sunulur [1-3]. Dünyada bilinen 3.6 milyar tonluk kromit rezervinin % 96'sı Güney Afrika, Zimbabve ve Kazakistan'da bulunmaktadır. Ülkemiz, tespit edilmiş bulunan rezerv

miktarı açısından değilse bile, kalitesiyle dünyada önde gelen kromit üreticisi ülkelerinden biridir [4]. Alpin tipi Türk kromitleri uluslar arası piyasalarda her zaman en üst seviye fiyatlarda talep gören nitelikli, metalurjik kalite cevherler arasındadır. Dünya krom cevheri üretimi ve ferrokrom üretimi ile bunların ihracat ve ithalat verileri incelendiğinde, krom cevheri üreten ülkelerin çoğunluğunun ürettikleri cevheri ferrokroma dönüştürerek ihraç ettikleri görülmektedir. Dolayısıyla, Türkiye'nin ham cevheri

doğrudan ihraç etmek yerine katma değeri yüksek olan ferrokrom üretmek ihraç etmesiyle döviz girdisini 3-4 kat artırması mümkündür. Hatta paslanmaz çelik üretimine yönelmek suretiyle hammaddelerin katma değerini azami ölçüde artırmak ülke menfaatlerimiz açısından oldukça önemli olacaktır [5].

Ferrokrom, paslanmaz ve yüksek alaşımli ferritik çeliklerin üretiminde kullanılan en önemli alaşımlama malzemelerinden biridir. Yüksek karbonlu ferrokrom günümüzde ark fırınlarında üretilmektedir. Ancak hem metalurjik kokun hem de elektrik enerjisinin pahalı olması, bununla beraber her cevherin kullanılabilmesi bu prosesin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Maliyetleri geliştirmek üzere katı hal karbotermal redüksiyon işlemi gittikçe önem kazanmaktadır [6,7].

Kromitin karbotermal redüksiyonu, redüksiyon kinetiği ve reaksiyon mekanizmaları birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmalarda kromitin karbotermal redüksiyonunun karmaşık bir proses olduğu, cevherin tipine, partikül boyutuna, reaksiyon sıcaklığı ve süresine, redükleyiciye bağlı olduğu ifade edilmiştir [8-14]. Soykan ve arkadaşları [12,13] iyonik difüzyon mekanizmasını baz alan bir genel hız modeli geliştirmişler ve kromit spinelinin dört kademeli bir redüksiyon mekanizması içerdiğini ortaya koymuşlardır;

- 1.Kademe: Kromitin yüzeyinde $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ dönüşümü ve akabinde Cr^{3+} katyonlarının Cr^{2+} 'e redüksiyonu
- 2.Kademe: Yüzey altında bulunan Fe^{3+} 'in redüksiyonu (partikül merkezine difüzyon)
- 3.Kademe: Fe^{2+} katyonlarının yüzeye difüzyonu ve metalik hale redüksiyonu
- 4.Kademe: Cr^{3+} katyonlarının redüksiyonu ve demirin redüklenmesinin tamamlanmasından sonra Cr^{2+} 'in metalik kroma dönüşüm ve $MgAl_2O_4$ spinelinin oluşumu.

Minerallerin mekanik aktivasyonu, artan yüzey alanıyla beraber reaksiyon kinetiğinde pozitif bir etkiye neden olmaktadır. Yüksek enerjili öğütme olarak da isimlendirilen mekanik aktivasyon işlemi, latis hatalarının artmasına, dolayısıyla yapısal düzensizliğin artmasına neden olmakta, bu sayede yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine imkan sağlamaktadır [15-17].

Daha önce yayınlanan çalışmalarımızda [18-20], kromitin farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi sonrasında kromit yapısında gerçekleşen amorflaşma ve spesifik yüzey alanındaki değişimler verilmiştir. Aktive edilmemiş kromitin yüzey alanı $1.98 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bu değer 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında sırasıyla

$6.89 \text{ m}^2/\text{g}$, $9.15 \text{ m}^2/\text{g}$, $12.51 \text{ m}^2/\text{g}$, $15.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $16.12 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine çıkmıştır. Spesifik yüzey alanındaki bu artış, kromitin grafitle karbotermal redüksiyon kinetiğini hızlandıracaktır. Kromit yapısında 15 dakikalık aktivasyon sonrasında % 51, 60 dakikalık aktivasyon sonrasında % 79 ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında ise % 85 lik amorflaşma sağlandığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, kromit konsantresinin grafitle karbotermal redüksiyonun kinetik incelemesi ve mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir.

II. MALZEMELER VE METOT

2.1. Kromit konsantresi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kromit konsantresi Muğla bölgesinden temin edilmiştir. Öğütme işlemleri sonrasında konsantre $100 \mu\text{m}$ elek altına indirilmiştir. Kromit spinelinin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kromit spinelinin kimyasal analizi

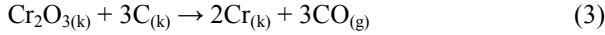
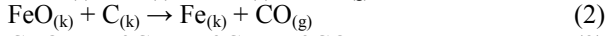
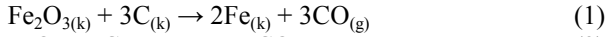
	Oksitler	Ağırlık %
Redüklenebilir oksitler	Cr_2O_3	46.72
	FeO	13.33
	Fe_2O_3	1.82
Redüklenmeyen oksitler	MgO	15.20
	Al_2O_3	15.30
	SiO_2	5.57
	CaO	0.21
Kızdırma kaybı		1.85

2.2. Metot

Kromit konsantresinin mekanik aktivasyonu Planetary Mono Mill Pulverisette 6 cihazında gerçekleştirilmiştir. Çalışma 10 g numune, 200 g tungsten karbür bıyık ile öğütme süreleri 0 ve 60 dakika, öğütme hızı 600 devir/dakika olacak şekilde kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.

Redüksiyon deneyleri yatay tüp fırında ve argon atmosferi altında $1100 - 1400^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 30, 60 ve 120 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. Kromit (2 g) ve grafit (4 g) harmanlanmış, bir alumina potaya yerleştirilmiş ve fırına konulmuştur. Fırın redüksiyon sıcaklığına argon atmosferi altında ($150 \text{ mL}/\text{dak}$) ısıtılmış, redüksiyon sıcaklığında belirli sürelerde bekletilmiş ve argon atmosferi altında soğutulmuştur. Ağırlık değişimlerinden redüksiyon dereceleri tespit edilmiştir. Redüksiyon işlemleri sonrası ürünlerdeki faz oluşumu JEOL 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Kromit spinelindeki redüklenebilir oksitler FeO, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ olup bu oksitler aşağıda verilen reaksiyonlarla katı karbon ile redüklenerek metalik hale geçmekte, sistemden CO çıkışı gerçekleşmektedir.



Reaksiyon sonucu oluşan CO gazı sistemdeki ağırlık kaybını vermektedir. Redüksiyon derecesi ise aşağıdaki formüller yardımıyla tespit edilmiştir.

$$R_{\%} = \frac{\text{Giderilen oksijen kütlesi}}{\text{Giderilebilir oksijen kütlesi}} \times 100 \quad (4a)$$

$$R_{\%} = \frac{16/28 \text{ CO}_{\text{ÇIKAN}}}{\text{RO}_{\text{TOPLAM}}} \times 100 \quad (4b)$$

Burada R_% redüksiyon derecesi, CO_{ÇIKAN} ise kromit+grafit karışımının redüksiyonu esnasında çıkan CO miktarı, yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} kromitteki redüklenebilir oksitlerden giderilebilir oksijen miktarıdır [21].

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Kromitin grafitle karbotermal redüksiyonu

Aktive edilmemiş ve 60 dakika aktive edilmiş kromitin argon atmosferi altında, 1100 – 1400°C sıcaklık aralığında ve 30, 60 ve 120 dakikalık redüksiyon sürelerinde grafitle yapılan karbotermal redüksiyon çalışmaları sonucu elde edilen redüksiyon dereceleri Tablo 2’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde, redüksiyon sıcaklığının artmasıyla redüksiyon derecesinin de arttığı gözlenmektedir. Özellikle 1200°C nin altında demir oksitlerin redüklenmesi ve krom oksidin daha az redüksiyona uğraması, 1200°C nin üzerinde ise krom oksidin de hızla redüksiyona uğraması, bu sıcaklığın üzerinde redüksiyon derecelerini daha fazla arttırmıştır. Aktive edilmiş kromitin redüksiyon derecesi değerleri ise aktive edilmemiş kromite nazaran daha fazla gerçekleşmiştir. Mekanik aktivasyonla kromit yapısında sağlanan düzensizlikler, bu redüksiyon artışlarında en büyük etken olmuştur.

3.2. Kromitin grafitle karbotermal redüksiyon kinetiği

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

- reaktanların ürün tabakası içinde difüzyonu
- faz sınırında reaksiyon
- çekirdeklerin büyümesi şeklinde ifade edilmektedir [22,23].

Literatürde kromitin redüksiyon kinetiği ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Sundar Murti ve Seshadri’nin çalışmasında [23], sentetik kromitin karbonla redüksiyonu incelenmiş ve redüksiyonun başlangıç kademesinde oksijen difüzyonunun prosesi kontrol eden mekanizma olduğu ve katı hal difüzyon prosesi için gerekli aktivasyon enerjisinin yaklaşık 238,5 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık Algie ve Finn [24], bu çalışmayı kritize etmiş ve proste ürün tabakasının oluşmadığını ve küçülen çekirdek modeline uymadığını belirtmişlerdir. İlave olarak oksijen difüzyonunun hızı kontrol eden kademe olmadığını ifade etmişlerdir.

Tablo 2. Aktive edilmemiş (G0) ve 60 dakika aktive edilmiş (G60) kromitin redüksiyon dereceleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	Redüksiyon Derecesi (%)	
		G0 (Aktive edilmemiş kromit+grafit)	G60 (60 dakika aktive edilmiş kromit+grafit)
1100	30	10,93	16,35
	60	11,45	16,59
	120	11,92	16,89
1200	30	16,29	30,66
	60	17,67	32,02
	120	28,17	45,15
1300	30	46,83	66,61
	60	52,19	67,49
	120	57,58	78,95
1400	30	73,25	91,17
	60	76,49	94,79
	120	90,57	99,94

Ataie ve arkadaşları [25], yüksek karbonlu ferrokrom – kromit kompozit peletlerinde kromitin katı hal redüksiyonunu incelemişler, redüksiyon prosesinin iki kademede gerçekleştiğini, ilk kademede katı hal redüksiyonunun kimyasal reaksiyonla gerçekleştiğini ve aktivasyon enerjisinin 127,2 kJ/mol olduğunu, ikinci kademeden ise karbon difüzyonuyla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 93,1 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir.

Ding ve Warner [26], karbon – kromit kompozit peletlerinin CaO ilavesiyle redüksiyonunu incelemişler ve kinetik açıdan üç kademeli redüksiyon mekanizmasını ortaya koymuşlardır. Birinci kademede demir oksidin redüksiyonunun gerçekleştiğini, bu kademeden çekirdeklenme ve/veya kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 139 – 161 kJ/mol

aralığında olduğunu ifade etmişlerdir. İkinci kademenin ise spinelde geri kalan demirin redüksiyonu, üçüncü kademenin de kromun redüksiyonu olduğunu belirtmişlerdir. Kromun oksit fazında difüzyonunun üçüncü kademe prosesi kontrol eden kademe olduğu ve aktivasyon enerjisinin yaklaşık 410 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir.

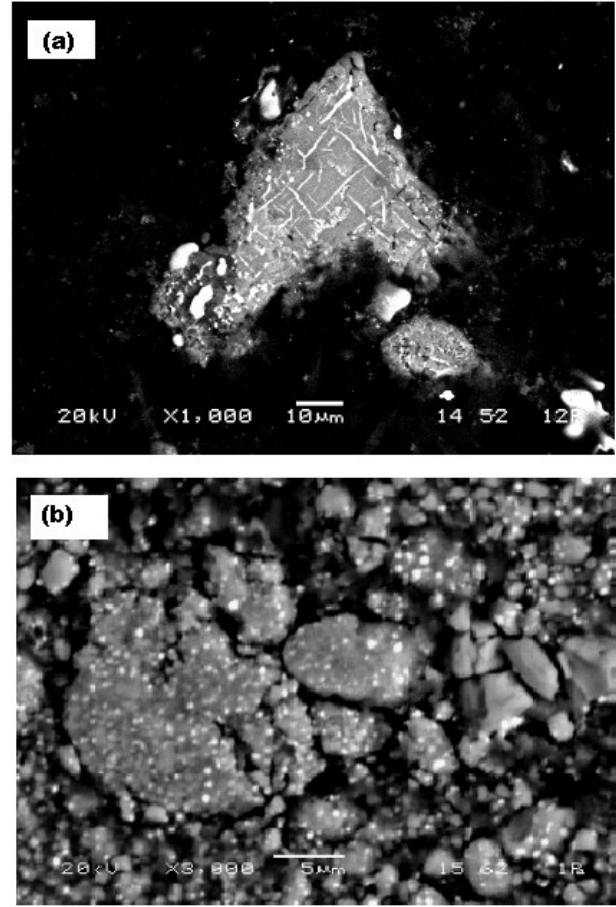
Çeşitli yıllarda farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen redüksiyon kinetiği çalışmaları bir raporda [27] özetlenmiştir. Buna göre yapılan birçok çalışmada farklı mekanizma denklemleri göz önüne alınmış ve cevherin karakteristiğine bağlı olarak redüksiyon için aktivasyon enerjilerinin 114 ile 600 kJ/mol gibi geniş bir aralıkta değiştiği ifade edilmiştir. Bu rapora göre en güncel önerilen mekanizma ZLT (Zhuravlev – Lesokhin – Tempelman) denklemi olup bu model reaksiyon zonunun hem partikül dış çeperinde hem de bu zonun partikül iç kısımlarına penetre olarak iç kısımlarda da gerçekleştiği tezine dayanmaktadır. Mekanik aktive edilmemiş kromitin (G0) grafitle farklı sıcaklıklarda redüklenmesinden sonra elde edilen ürünlerin daha önceki çalışmalarda [19,20] yapılan incelemelerde, ZLT modelinin önerdiğine benzer redüksiyon gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 1(a)'da mekanik aktive edilmemiş kromitin grafitle 1350°C de 30 dakika redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü bu modeli doğrulamaktadır. Bu nedenle aktive edilmemiş kromitin redüksiyonunun kinetiğinin incelenmesinde bu model (Denklem 5) uygulanmıştır.

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

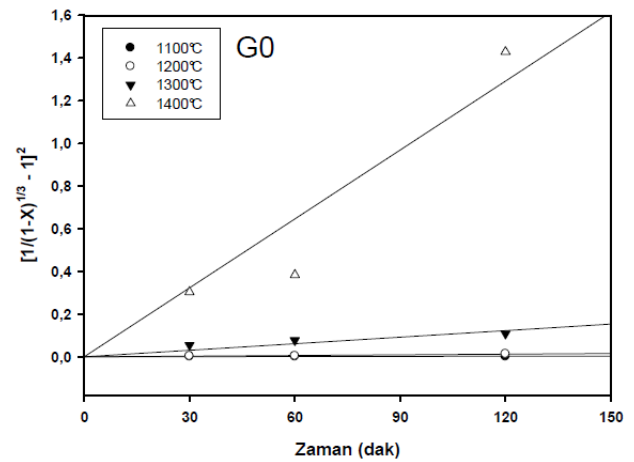
Aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda ise ZLT denklemini kullanma imkanı yoktur. Bunun nedeni, redüksiyonun partikülün iç kısımlarına porlar vasıtasıyla yayılmamasıdır. Şekil 1(b)'de gösterildiği gibi çok küçük partiküllerin bulunması nedeniyle redüksiyon reaksiyonları birçok noktada aynı anda başlamaktadır. Bu nedenle aktive olmuş kromitin redüksiyon kinetiği incelenirken katı hal difüzyon denklemi (Denklem 6) kullanılmıştır.

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = k.t \quad (6)$$

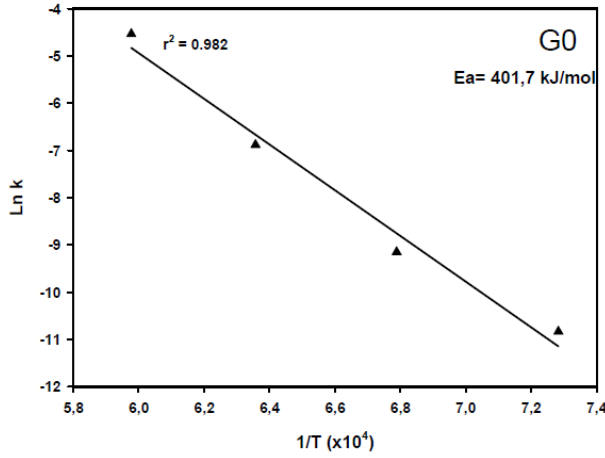
ZLT modeline göre aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2 - t$ (zaman) grafiği Şekil 2'de, $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius grafiği) ise Şekil 3'de verilmiştir. Aktive olmuş kromitin redüksiyonunda Denklem (6) kullanılarak elde edilen kinetik grafikleri Şekil 4 ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Arrhenius eğrilerinin eğimi $-(E_a/R)$ değerine eşit olup buradan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır



Şekil 1. (a) Aktive olmamış kromitin redüksiyon ürünü [1350°C, 30 dak] ve (b) Aktive olmuş kromitin redüksiyon ürünü [1250°C, 30 dak]



Şekil 2. Aktive olmamış kromit (G0) için $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2 - t$ grafiği



Şekil 3. Aktive olmamış kromit (G0) için ln k – 1/T grafiği

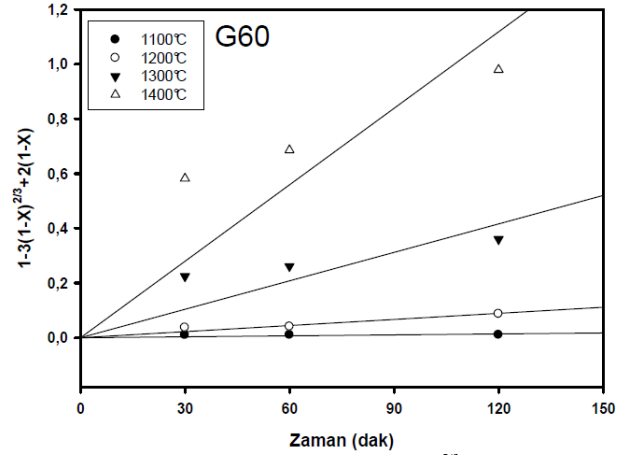
Kinetik hesaplamalar sonrası mekanik aktive edilmemiş kromitin grafitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi 401,7 kJ/mol iken bu değer 60 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda 283,3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, kromitin mekanik aktive edilmesi, kromitin kristal yapısında düzensizliklerin artmasına neden olduğundan reaksiyona girmesi için gereken aktivasyon enerjisini de azaltmıştır.

IV. SONUÇLAR

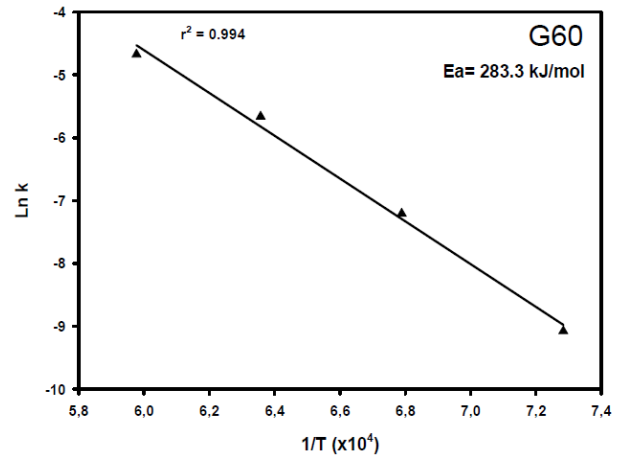
Mekanik aktivasyon, kromitin yapısında amorflaşma ve yüzey alanında artışlar sağlayarak reaksiyona grime kabiliyetini arttırmıştır. 1100-1400°C sıcaklık aralığında, hem aktive edilmemiş hem de 60 dakika aktive edilmiş kromit argon atmosferi altında grafitle redüksiyona tabi tutulmuş, aynı redükleme sıcaklığı ve süresinde aktive olmuş kromitte daha yüksek redüksiyon dereceleri elde edilmiştir. Aktive edilmemiş kromitin redüksiyon kinetiği ZLT (Zhuravlev – Lesokhin – Tempelman) metoduna göre incelenmiş ve aktivasyon enerjisi 401,7 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Aktive edilmiş kromitin redüksiyon kinetiği ise katı hal difüzyon kinetiği göz önüne alınarak incelenmiş ve aktivasyon enerjisi 283,3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kromit yapısındaki bozunmalar sayesinde aktivasyon enerjisi düşmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK – Proje No: 108M111) tarafından maddi olarak desteklenmiş olup teşekkürlerimizi sunarız.



Şekil 4. Aktive edilmiş kromit (G60) için $1-3(1-X)^2+2(1-X) - t$ grafiği



Şekil 5. Aktive edilmiş kromit (G60) için ln k – 1/T grafiği

KAYNAKLAR

- [1] H.M. Mikami, Industrial Minerals and Rocks, fifth ed., Vol.1, AIME, New York, 1983.
- [2] K.K. Chatterjee, Uses of Metals and Metallic Minerals, New Age Int. Ltd Pub., New Delhi, 2007.
- [3] G. Yarkadaş, K. Yıldız, Effects of mechanical activation on the soda roasting of chromite, Can. Metal. Quarterly 48(1), 69-72, 2009.
- [4] E. Tahtakıran, Kromit, Ferro-krom ve Paslanmaz Çelik Sektörlerine Genel Bir Bakış, Madencilik Bülteni, 81, 44-47, 2007.
- [5] Y.Z. Kayır, Türkiye'de ve Dünyada Paslanmaz Çelik, Metalurji Dergisi, Sayı 146, 2007.
- [6] P. Weber, R.H. Eric, The reduction of chromite in the presence of silica flux, Minerals Eng. 19, 318-324, 2006.
- [7] Y.L. Ding, N.A. Warner, Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime, Thermochemica Acta 292, 85-94, 1997.

- [8] A. Atasoy, Mineral processing and reduction of Turkish chromite ore, PhD Thesis, UMIST, 2001.
- [9] A.R. Barnes, C.W.P. Finn, S.H. Algie, Prereduction and smelting of chromite concentrate of low chromium to iron ratio, J. South African Inst. of Min. And Metal. 83(3), 49-54, 1983.
- [10] G.W. Healy, Carbon reduction of chromites in Bird River and other ores and concentrates at 1200-1700°C, Can. Metal. Quarterly 27(4), 281-285, 1988.
- [11] R.H. Nafziger, J.E. Tress, J.I. Paige, Carbothermic reduction of domestic chromites, Metallurgical Transactions B 10B(1), 5-12, 1979.
- [12] O. Soykan, R.H. Eric, R.P. King, Reduction mechanism of a natural chromite at 1416°C, Metallurgical Transactions B 22(1), 53-63, 1991.
- [13] O. Soykan, R.H. Eric, R.P. King, Kinetics of the reduction of Bushveld complex chromite ore at 1416°C, Metallurgical Transactions B 22(6), 801-810, 1991.
- [14] A.B. Hazar-Yoruc, Reduction mechanism of chromite spinel with carbon, Minerals and Metal. Proces. 24(2), 115-120, 2007.
- [15] P. Balaz, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science, Amsterdam, 2000.
- [16] P. Balaz, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer Verlag, Berlin, 2008
- [17] D. Tromans, J.A. Meech, enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation, Minerals Engineering 14(11), 1359-1377, 2001.
- [18] F. Apaydın, A. Atasoy, K.Yıldız, Effects of mechanical activation on the carbothermal reduction of chromite with metallurgical coke, SAU Fen Bilimleri Dergisi, 14(1), 33-38, 2010.
- [19] F. Apaydın, A. Atasoy, K. Yıldız, Kromitin karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım 2010, İstanbul.
- [20] F. Apaydın, A. Atasoy, K. Yıldız, Effect of mechanical activation on carbothermal reduction of chromite with graphite, Canadian Metallurgical Quarterly, 50(2), 113-118, 2011.
- [21] A. Atasoy, F.R. Sale, An investigation on the solid state reduction of chromite concentrate, J. Solid State Phenomena 147-149, 752-757, 2009.
- [22] N.S. Murti Sundar, V. Seshadri, Kinetics of reduction of synthetic chromite with carbon, Transactions ISIJ, Vol.22, 1982.
- [23] F. Habashi, Kinetics of metallurgical processes, Metalurgie Extractive Quebec, Quebec – Canada, 1999.
- [24] S.H. Algie, C.W.P. Finn, Reaction mechanisms in the reduction of Winterveld chrome spinel with graphite and carbon, Mintek, South Africa, 1-40, 1984.
- [25] A. Ataie, S. Heshmati-Manesh, S. Sheibani, R. Khayati, Y. Firozbakht, J. Sargeini, Solid state reduction of chromite in high carbon ferrochromium – chromite composite pellets, Iranian Journal of Material Science and Engineering, 5(1), 22-28, 2008.
- [26] Y.L. Ding, N.A. Warner, Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime, Thermochemica Acta, 292, 85-94, 1997.
- [27] J.N. Meegoda, Z. Hu, W. Kamolpornwijit, Conversion of chrome ore processing residue to chrome steel, Final Report, New Jersey Institute of Technology, December, 2007.