

770592

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
EN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDE
Cr (VI) İNDİRGENMESİ**

İbrahim DOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

**DİYARBAKIR
HAZİRAN-2005**

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

İbrahim DOLAK tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

28/06/2005

Prof. Dr. Çetin AYTEKİN

ENSTİTÜ MÜDÜR



TEŐEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim esnasında tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürlerin temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Öğrenimim esnasında destek ve bilgilerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Doç Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI ve Doç. Dr. Ömer YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bilgi ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Remziye GÜZEL'e, Arş. Gör. İbrahim TEĞİN'e yardımını gördüğüm diğer tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

AMAÇ.....	i
ÖZET.....	ii
SUMMARY.....	v
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİ.....	4
2.1.Krom.....	4
2.1.1.Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	5
2.1.2.Kromun Çözeltideki Özellikleri.....	6
2.1.3.Kromun Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	10
2.1.4.Kromdan Kaynaklanan Kirlilik.....	13
2.1.5.Kromun Atık Sulardan Uzaklaştırılması.....	15
2.1.5.1.İndirgeme ve Kimyasal Çöktürme.....	15
2.1.5.1.1.Demir Bileşikleri ile İndirgeme.....	16
2.1.5.1.2.SO ₂ ve Türevleriyle İndirgeme.....	17
2.1.5.1.3.Diğer Maddelerle İndirgeme.....	18
2.1.5.1.4.Kromun Çöktürülmesi.....	18
2.1.5.2.Diğer Yöntemler.....	19
3.PİRİT HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	22
4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
5.MATERYAL VE METOT.....	31
5.1.Piritin Temini ve Hazırlanması.....	31
5.2.Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	31
5.3.Çözeltilerin Analizi.....	32
5.4.Deneysel Çalışma.....	34

6.BULGULAR.....	37
6.1.Piritin Örneklerinin Bileşim Analizi.....	37
6.2.Uygun Kavurma Sıcaklığının Tespiti.....	37
6.3.Derişik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Miktarı ve Ortamın Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	38
6.4.Seyrelik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi.....	41
6.5.Seyrelik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Miktarı ve Ortamın Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	45
6.6.Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Miktarı ve Başlangıç Cr(VI)Konsantrasyonunun Etkisi.....	49
6.7.Seyrelik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Partikül Boyutunun Etkisi.....	50
6.8.Ardışık İndirgeme.....	56
6.8.1.Derişik Ortamda Ardışık İndirgeme.....	56
6.8.2.Seyrelik Ortamda Ardışık İndirgeme.....	58
6.9.İndirgeme Etkinlikleri Sona Ermiş Pirit Örneklerinden Bakır ve Kobalt Geri Kazanımı.....	61
7.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	63
8.KAYNAKLAR.....	67
9.TABLO LİSTESİ.....	74
10.ŞEKİL LİSTESİ.....	75
11.ÖZGEÇMİŞ.....	76

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, çeşitli bileşikleri halinde endüstride yaygın bir kullanım alanına sahip olan, kullanıldığı endüstrilerin atıklarıyla tabi sulara karışan ve başta insan olmak üzere bütün canlılar için toksik etki gösteren Cr(VI)'yı ilkel bir madde olan ve bazı üretimlerde yan ürün olarak meydana gelen, yapısında yüksek oranda demir(II) ve kükürt içeren ve FeS₂ genel formülü ile gösterilen pirit ile Cr(III)'e indirgeyip ortamdan uzaklaştırmaktır.

Daha önce yapılan çalışmalarda pirit numunesinin bu şekilde kullanılmasının etkin bir indirgeme yapmadığı tespit edilmiştir. Pirit numunesinin havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavrulmasıyla indirgeme kabiliyeti çok daha yüksek olan ve daha homojen bir yapıya sahip olan FeS yapısına dönüştüğü göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada, pirit numunesinin belirtilen işleme tabi tutuktan sonra kullanılmasının Cr(VI) indirgenmesinde çok daha etkin olacağı düşünülmüştür.

Ayrıca indirgeme etkinlikleri sona ermiş pirit örneklerinin değerlendirilmesi amacıyla bu örneklerden bakır ve kobaltın geri kazanım yöntemi sunulmuştur.

ÖZET

Alaşımları ve bileşikleri halinde çok yaygın olarak kullanılan krom aynı zamanda çevre için önemli kirleticilerden birisini teşkil eder. Kromun (6+) oksidasyon basamağındaki şekli diğer türlerine göre daha toksik olup sularda bulunmasına müsaade edilen miktarı 50 µg/L olarak sınırlandırılmıştır. Sulu ortamda Cr(VI)'ın uzaklaştırılabilmesi için önce Cr(III)'e indirgenmesi gerekir. Bu amaçla uygulamada indirgen olarak demir(II)sülfat, SO₂ ve alkali sülfidler kullanılır.

Bu çalışmada, ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örnekleri kullanılarak kesikli deneylerle Cr(VI) indirgenmesi üzerine ortamın asit konsantrasyonu, pirit miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve pirit partikül boyutu gibi parametrelerin etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Ayrıca pirit örneklerinin indirgeme kapasitelerini belirlemek amacıyla örneklerin indirgeme etkileri kalmayınca kadar ardışık indirgeme işlemine tabi tutulmuş olup pirit örneklerinin indirgeme kapasiteleri belirlenmiştir.

Ayrıca indirgeme kapasiteleri sona ermiş pirit örneklerinin değerlendirilmesi amacıyla bu örneklerden bakır ve kobaltın geri kazanımına gidilmiştir. Geri kazanım verimine öngörülen sıcaklıkta kavurma süresi ve ortamın kükürt konsantrasyonu gibi parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Çalışma sistematik olmakla beraber ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin indirgeme kabiliyetlerinin karşılaştırılması şeklinde geçmiş ve beklenildiği gibi havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin indirgeme kabiliyetinin çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Belirli miktarda Cr(VI) içeren çözelti için pirit miktarı, temas süresi ve ortam sıcaklığının artırılması ile Cr(VI) indirgeme etkinliğinin arttığı tespit edilirken, ortamın asit konsantrasyonunun artması, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artması ve pirit partikül boyutunun büyümesiyle Cr(VI) indirgeme etkinliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Stokiyometrik oranda asit içeren 14700 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltilisine 2,5 g (-100 mesh) pirit örnekleri ilave ederek 25 °C'de 60 dk sürdürülen çalkalama işlemi sonunda havasız ortamda 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgediği tespit edilirken ham pirit örneğinin ortamdaki Cr(VI)'ın ancak % 75,40'ını indirgediği tespit edilmiştir. Yine stokiyometrik oranda asit içeren 147 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltilisine 0,5 g (-100 mesh) pirit örnekleri ilave ederek 25 °C'de 60 dk sürdürülen çalkalama işlemi sonunda havasız ortamda 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgediği tespit edilirken ham pirit örneğinin ortamdaki kromun ancak % 81,30'unu indirgediği tespit edilmiştir.

Aynı pirit örneğiyle arka arkaya uygulanan indirgeme deneylerinde havasız ortamda 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin derişik ve seyreltik ortamdaki indirgeme kapasitesi sırasıyla % 37,43 ve % 14,55 bulunurken, ham pirit örneğinin derişik ve seyreltik ortamdaki indirgeme kapasitesi sırasıyla % 12,00 ve % 2,78 bulunmuştur.

İndirgenmiş çözeltilerde pH 7,7'de uygulanan çöktürme işlemi sonucunda indirgenmiş kromun ve piritten çözeltiye geçen bazı ağır metal iyonlarının da çökerek uzaklaştığı tespit edilmiştir.

İndirgeme kabiliyetleri sona ermiş pirit örneklerinden bakır ve kobaltın geri kazanımıyla ilgili yapılan deneylerde, pirit örnekleri önce 600 °C sıcaklıkta 2, 3, 4, 5 ve 6 saat süreyle kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Havasız ortamda 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinden bakır ve kobalt geri kazanım veriminde en uygun kavurma süresinin 5 saat olduğu bulunmuş olup bu sürede yapılan kavurma işleminden sonra % 96,56 Cu ve % 97,00 Co geri kazanımı sağlanmıştır. Ham pirit örneğinden bakır ve kobalt geri kazanım veriminde en uygun kavurma süresinin 6 saat olduğu bulunmuş olup bu sürede yapılan kavurma işleminden sonra % 83,06 Cu ve % 68,08 Co geri kazanımı sağlanmıştır.

Bakır ve kobalt geri kazanım verimi üzerine ortamın kükürt konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde indirgeme kabiliyetleri sona ermiş pirit örneklerine değişik miktarlarda havasız ortamda 725 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği ilave

edilerek 600 °C'de 5 saat süreyle kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak havasız ortamda 725 °C'de kavrulmuş pirit örneklerinin ortama ilave edilen miktarı arttıkça bakır ve kobalt geri kazanım veriminin azaldığı tespit edilmiştir.



SUMMARY

Chromium, which is used widely as its alloys and its compounds, is an important pollution for environment. Cr(VI) is more toxic than the other forms. The permitted amount in water is 50 µg/L in order to remove Cr(VI) from aqueous medium, first it must be reduced to Cr(III). So, iron(II)sulphate, SO₂ and alkaline sulphides are used as reducing agents for this purpose.

In this study, the effects of parameters such as acid concentration of the medium, amount of pyrite, initial Cr(VI) concentration, contact time, temperature and particle size of pyrite on the reduction of Cr(VI) by discontinuous experiments using raw pyrite and the pyrite samples roasted at high temperatures in an airless medium were examined systematically. In addition, in order to determine reduction capacities of pyrite samples, the samples were treated with successive reduction process until their reduction effects lost and thus their reduction capacities were determined.

Moreover, to utilize the pyrite samples which had lost their reduction abilities copper and cobalt have been recovered from these samples at high yield. The effects of parameters such as roasting time at projected temperature and sulphur concentration of the medium on recovery yields were examined.

This study is systematic and compares the reduction abilities of raw pyrite and the pyrite samples roasted at high temperatures in airless medium. As expected, it was found that the reduction ability of latter was much higher.

It was determined that the reduction efficiency of Cr(VI) increased with increasing amount pyrite, contact time and temperature of medium for the solution containing certain amount of Cr(VI), while it decreased with increasing acid concentration of the medium, decreasing initial Cr(VI) concentration and enlarging particle size of pyrite.

It was found that at the agitation process at 25 °C for 60 minute by adding 2,5 g (100 mesh) pyrite samples into 50 mL Cr(VI) solution, concentration of which was 14700 mg/L and included stoichiometric ratio acid, the pyrite sample roasted at 700 °C in an

airless medium reduced all Cr(VI) in the medium, while raw pyrite sample reduced only 75,40 % of Cr(VI) in the medium. Also, at the end of agitation process at 25 °C for 60 minute by adding 0,5 g(100 mesh) pyrite samples into 50 mL Cr(VI) solution, concentration of which was 147 mg/L and included stoichiometric ratio acid, the pyrite sample roasted at 700 °C in an airless medium reduced all Cr(VI) in the medium, while raw pyrite sample reduced only 81,30 % of Cr(VI) in the medium.

It was found that in the successive experiments with the same pyrite sample the reduction capacities of the pyrite sample roasted in an airless medium at 700 °C in concentrated and diluted medium were 37,43 % and 14,55 % respectively, while those of raw pyrite were 12,00 % and 2,78 % respectively.

It was also determined that at the end of precipitation process held at pH 7,7 in reduced solutions, reduced chromium and some heavy metal ions passed from pyrite to solution removed by precipitation.

In the experiments related with recovery of copper and cobalt from pyrite samples lost their reduction abilities, the pyrite samples firstly treated with roasting at 600 °C for 2,3,4,5 and 6 hours, respectively it was found that the optimum roasting time of recovery yield of copper and cobalt from the pyrite sample roasted at 700 °C in an airless medium was 5 hours, and after roasting for that time 96,56 % copper and 97,00 % cobalt recovery was accomplished. The optimum roasting time of recovery yield of copper and cobalt from raw pyrite sample was found to be 6 hours, and after roasting for that time 83,06 copper and % 68,08 cobalt recovery was accomplished.

In the experiments examining the effect of sulphur concentration of the medium on the recovery yield of copper and cobalt, various amount of pyrite sample roasted at 725 °C in an airless medium was added into the pyrite samples lost their reduction abilities and roasted at 600 °C for 5 hours. Thus, it was found that the more pyrite sample roasted at 725 °C in an airless medium added into the medium, the recovery yield of copper and cobalt were decreased.

1.GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle bir taraftan insanoğlunun büyük boyutlara ulaşmış bulunan ihtiyaçları karşılanırken diğer taraftan oluşan artıkların ekolojik dengeyi bozması gibi düşündürücü bir sonuç doğmaktadır. Günümüzde çevrede zararlı etkiye sahip bir milyondan fazla türde kirletici maddelerin bulunduğu ileri sürülmektedir. Bunların sinerjik etkilerinin de olduğu göz önüne alınırsa olayın ne kadar karmaşık olduğu anlaşılmaktadır.

Çevre kirleticilerinin başında radyoaktif maddeler, pestisidler, fenolik bileşikler ve ağır metaller gelir. Bunlardan ağır metaller atıldıkları ortamda canlı organizmalar üzerinde toksik etki yaratırlar. Sulara verilen ağır metal iyonları çökme ve adsorbsiyonla sedimendlerde birikseler bile değişen şartlarda tekrar mobilize olarak gıda zinciri yoluyla insan ve diğer canlılara ulaşırlar.

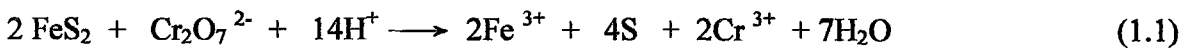
Önemli zararlı etkiye sahip ağır metallerden birisi de kromdur. EPA (Environmental Pollution Agency) tarafından yapılan bir sınıflandırmada krom, sular için tehlikeli kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu nedenle çeşitli tip sularda müsaade edilen miktarı çok küçük limitlerle sınırlandırılmıştır.

Krom özel çeliklerin üretiminde kullanılan çok önemli bir metaldir. Bunun yanında çeşitli bileşikleri halinde pülp ve kağıt, petrokimya, bazı organik maddelerin üretimi, deri, seramik, tekstil, cam, refrakter tuğla, elektrolitik kaplama endüstrilerinde ve güç santrallerinde yaygın kullanımı bulunan kromun özellikle sodyum bikromat üretimi, elektrolitik kaplama ve korozyon kontrolü amacıyla güç santrallerinde kullanımı esnasında toksik atıklar oluşur.

Bileşiklerinde çeşitli oksidasyon basamağında bulunan kromun katyonik ve anyonik yapıda çok çeşitli şekilleri vardır. Çeşitli ligandlarla çok sayıda kararlı kompleksler oluşturan kromun çözelti kimyası oldukça karmaşıktır. Sulara geçen ve kararlı olan iki şekli (3+) ve (6+) oksidasyon basamağındaki türleridir. Bunlardan (3+) oksidasyon basamağındaki krom atık sulardan kireç gibi basit ve ucuz kimyasalların kullanıldığı çöktürme prosesleriyle etkin bir şekilde giderilebilirken, (6+) oksidasyon basamağındaki

kromun konveksiyonel çöktürmeyle giderilmesi mümkün değildir. Bu nedenle kromun kuvvetli yükseltgen ve daha toksik olan (6+) oksidasyon basamağındaki türünün sulu ortamda çöktürme ile uzaklaştırılması için önce (3+) oksidasyon basamağına indirgenmesi gerekir.

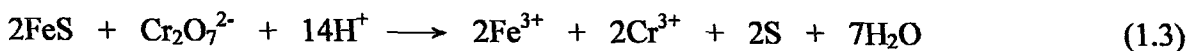
İndirgen olarak uygulamada demir (II) sülfat, kükürt dioksit ve alkali sülfid bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli organik maddeler ve bazı bakteriler de dahil olmak üzere bir çok indirgen Cr(VI) arıtımında araştırılmıştır. Bu husustaki en önemli faktör indirgenin etkinliği ve ucuzluğudur. Mamül maddeler yerine ilkel maddelerin bu alanda kullanılması daha ekonomiktir. Örneğin:



reaksiyonu doğada yaygın ve bol miktarda bulunan piritin bu alanda kullanılabileceğini akla getirmektedir. Piritin ilkel bir madde oluşu, bazı üretimlerde yan ürün olarak meydana gelmesi ve bünyesinde yüksek oranda demir(II) ve kükürt ihtiva etmesi gibi özellikleri göz önüne alınırsa Cr(VI) indirgenmesi için ideal olduğu söylenebilir. Ancak FeS₂ yapısındaki ham pirit örneğinin indirgeme veriminin düşük olması ve ham pirit numunesinin havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda;



reaksiyonuna göre indirgeme kabiliyeti çok daha yüksek olan ve daha homojen bir yapıya sahip olan FeS yapısına dönüşmesi pirit numunesinin bu şekilde kullanılmasını daha avantajlı kılmaktadır. Reaksiyon stokiyometrisi FeS yapısına göre yazılırsa indirgeme reaksiyonunun;



şeklinde olduğu söylenebilir.

Piritin bu özellikleri göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada, ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin sulu ortamda Cr(VI)'yı indirgeme özellikleri sistematik olarak araştırılmıştır. Bu amaçla

karakterize edilmiş pirit örnekleri kullanılarak ortamın asit konsantrasyonu, pirit miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve pirit partikül boyutu gibi parametrelerin sulu ortamda Cr(VI) indirgemesi üzerine etkileri ortaya konulmuştur. Piritin işlem görmesinden sonra tekrar kullanılabilmesini belirlemek amacıyla yapılan kesikli ardışık indirgeme deneyleri sonucunda pirit örneklerinin indirgeme kapasiteleri de belirlenmiştir.

Çalışma, sistematik olmakla beraber genel bir şekilde ham pirit örnekleri ile havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin indirgeme kabiliyetlerinin karşılaştırılması şeklinde geçmiş ve beklenildiği gibi havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin çok daha etkin bir indirgeme yaptığı görülmüştür.

Ayrıca indirgeme kapasiteleri sona ermiş pirit örneklerinin değerlendirilmesi amacıyla bu örneklerden yüksek verimle bakır ve kobalt kazanımı sağlanmıştır. Bu aşamada bakır ve kobalt geri kazanım verimi üzerine öngörülen sıcaklıkta kavurma süresi ve ortamın kükürt konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

2.GENEL BİLGİ

2.1.Krom

Atom numarası 24, kütle numarası 51,996 olan krom VI(B) grubu elementidir. Metalik halde kübik sistemde kristal yapısına sahip, mavimsi beyaz renkli, çok sert ve saf haldeyken kullanılmayacak kadar kırılgan bir metal olan kromun erime ve kaynama noktaları sırasıyla 1875 °C ve 2199 °C'dir. Yoğunluğu 20 °C'de 7,19 g/cm³ 'tür. Kararlı dört izotopu bulunan krom, yer kabuğunda % 0,033 oranında mineralleri halinde bulunur.

En yaygın cevheri kromittir (FeO.Cr₂O₃). Bu mineral spinel yapıda olup demir yerine magnezyum, krom yerine de alüminyum geçebilir. Yakutun kırmızı, zümrütün yeşil rengi ve diğer bir çok mineralin renkleri değişik krom oksitlerinden ileri gelmektedir. Bazı meteoritlerde de az miktarda kroma rastlanmıştır.

Krom, normal koşullarda hava ve suya karşı dayanıklıdır. Nemli havada okside olmadığı gibi yüksek sıcaklıklarda bile az okside olur. Elementel krom klor ile ısıtılınca CrCl₃'e dönüşür. Kükürtle ısıtılınca Cr₂S₃ oluşur. Değişik şartlarda bor, karbon , silisyum, azot ve fosforla da bileşikler verir.

Krom, oda sıcaklığında dış tesirlere ve korozyona karşı büyük mukavemet gösteren bir metaldir. İçinde karbon bulunan krom saf kroma göre daha dayanıklı ve daha serttir.

Kroma, asitlerin tesiri değişiktir. Krom, en iyi hidroklorik asit ve sülfürik asitte çözünür. Bunlarda çözünmesi ile tekabül eden tuzları meydana gelir. Seyreltik asitler soğukta yavaş, sıcakta daha hızlı olacak şekilde Cr²⁺ oluştururlar. Bu iyon havanın oksijeni ile Cr³⁺'e yükseltgenir. Derişik nitrik asit bir oksit filmi oluşturduğundan kromu pasifleştirir bu nedenle derişik nitrik asit ve altın suyunda soğukta hiç çözünmezken sıcakta çok az çözünür. Krom perklorik asitte de çözünür.

Kromun bileşiklerdeki önemli oksidasyon basamakları azalan kararlılıklarına göre (3+), (6+), ve (2+) dir. (1+), (4+) ve (5+) oksidasyon basamağındaki daha az kararlı

bileşikleri ve o oksidasyon basamağında olduğu bazı kompleks bileşikleri de bulunmaktadır.

2.1.1. Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Altı değerlikli krom tuzları yaygın bir şekilde metal kaplama işlerinde kullanılır. Alüminyum pasifleştirmesinde, deri teknolojisinde, boya üretiminde, kağıt üretiminde, patlayıcı madde yapımında, korozyon önlemede ve daha diğer bir çok yerde kullanılır. Üç değerlikli krom tuzlarının kullanım alanları daha sınırlı olup tekstil boyama endüstrisinde mordan olarak, seramik ve cam endüstrisinde renklendirici olarak, refrakter tuğla yapımında, katalizör yapımında ve fotoğraf endüstrisinde kullanılır

Krom metali parlak cilalı, sert ve korozyona karşı çok dayanıklı olduğundan, çelik alaşımlarının yapımında kullanılır. Kromlu paslanmaz çelikler uçak ve otomobil endüstrisinde, laboratuvar ve tıp aletleri yapımında çok kullanılır. Bazı metallerin üzeri krom ile kaplanarak da bu amaca erişilir. Bu nedenle krom kaplamacılıkta da çok kullanılır. Endüstriyel olarak krom kaplama prosesinde kullanılan elektrolit çözeltisi, sülfat, fosfat veya borat iyonunu ihtiva eden kromik kromatın $[\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3]$ asidik çözeltisidir. Krom kaplama atık suları özellikle Cr(VI) olarak tehlike arz ederler. Bu nedenle kaplama atık sularının arıtımına büyük önem verilmektedir. Ayrıca yüksek erime noktası olması ve kimyasal olarak inert olması nedeniyle kromatlar dizel motorlarda pas ve korozyon inhibitörü olarak kullanılırlar. Kromatlar korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında da çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Kromit, yüksek sıcaklığa, asit ve bazların etkilerine dayanıklı olduğundan yani refrakter özellik gösterdiğinden dolayı ateş tuğlası üretiminde kullanılır. Krom magnezit tuğla buna örnek verilebilir.

Krom bileşiklerinden kromat ve bikromatlar yükseltgen olarak en çok kullanılan maddelerden biridir. Bikromatlar sülfürik asitli ortamda oksijen vererek indirgenir. Bu nedenle bir çok uygulamada özellikle organik maddelerin sentezinde yükseltgen olarak çok kullanılırlar.

Bir çok krom bileşiği boya üretiminde pigment olarak kullanılır. Krom kırmızısı (bazik kurşun bikromat), krom yeşili (Krom(III)oksit), krom sarısı (Kurşun bikromat), çinko sarısı (Potasyum bikromat-Çinko kromat çifte tuzu) olarak bilinen pigmentler boya yapımında çok kullanılır.

Kerestenin mikroorganizmalardan korunması için yılda yaklaşık 1,3 milyon kg kromun tüketilmesi bu metalin bileşiklerinin tüketimi açısından bir fikir verebilir (1).

Kromun kullanım alanının bu denli geniş oluşu çevreye geçiş kaynaklarının da çeşitli ve bol olması anlamına gelir. Su kirlenmesindeki öneminin daha iyi anlaşılması için kromun çözültideki davranışları hakkında bilgi vermek gerekir.

2.1.2. Kromun Çözültideki Özellikleri

Kromun çözültideki en kararlı ve en önemli oksidasyon basamağı (3+)'tür. Cr(III)'ün çeşitli mineral asitlerde oluşturduğu tuzlara ilaveten çözültide ve katı halde kararlı olan çok sayıda kompleks bileşiği vardır. Cr(III)'ün bu tür bileşiklerdeki koordinasyon sayısı genellikle altıdır. En çok bilinen kompleksleri amin kompleksleridir. Bu bileşikler genel olarak $[Cr(Am)^{(6-m-n)}(H_2O)_nR_m]^{(3-m)+}$ formülü ile gösterilirler. Burada amonyak yerine etilendiamin gibi bir polidentat (çok dişli) ligand da olabilir. R ise halojenür, nitro veya sülfat iyonu olabilir. Cr(III) hidrokso kompleksleri ve oksijen köprülü polinükleer (çok merkezli) kompleksler de oluştururlar. HSAB teorisine göre kuvvetli asit olarak tanımlandığından oksijen donörlü ligandlarla oldukça kuvvetli kompleksler oluşturur. Tablo 2.1'de Cr(III)'ün organik komplekslerinin kararlılık sabitleri verilmiştir.

Cr(III) tuzlarının sulu çözültileri yeşil veya menekşe renklidirler. Böyle çeşitli renk göstermelerinin sebebi Cr^{3+} iyonunun çeşitli derecelerde su molekülü koordine etmesinden ileri gelir. Yani burada izomer aqua kompleksleri söz konusudur.

Cr^{3+} kasyonu bir asittir. Sulu çözültelerde hidroliz olarak H^+ iyonu verir. Örneğin:

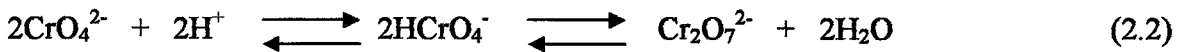


Tablo 2.1. Krom(III) organik komplekslerinin kararlılık sabitleri (2)

Ligand	Formül	Donör atom	Log		
			B ₁	B ₂	B ₃
Oksalik asit	C ₂ H ₂ O ₄	O	5,34	10,51	15,44
Glisin	C ₂ H ₅ O ₂ N	O,N	8,62	16,27	
α -Alanin	C ₃ H ₇ O ₂ N	O,N	8,53	15,97	
Serin	C ₃ H ₇ O ₃ N	O,N	8,00	14,20	19,40
Süksinik asit	C ₄ H ₆ O ₄	O	6,42	10,99	13,85
Ftalik asit	C ₈ H ₆ O ₄	O,O	5,52	10,00	12,48
Aspargin	C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	O,N	7,70	13,60	18,50
Etilen diamin	C ₂ H ₈ N ₂	N,N	16,5	<30,5	
Sülfoksin	C ₉ H ₇ O ₄ NS	O,N,S	10,99	21,04	
EDTA	C ₁₀ H ₁₀ O ₈ N ₂	O,N	23,40		

Cr³⁺ tuzları oksalat ve tartaratlarla kompleks meydana getirdiğinden ve bu kompleksler de suda kolayca çözüldüğünden bunların bulunduğu hallerde çöktürme reaksiyonları pek mümkün olmaz. Bu nedenle ağır metal çöktürme işlemlerinde çöktürülmesi istenen metal iyonunun kuvvetli kompleks teşkil eden iyonlarla birlikte bulunması onun giderilmesini zorlaştırır. Uygulamada önce kompleks teşkil edici madde bozundurulur, daha sonra çöktürme işlemi yapılır.

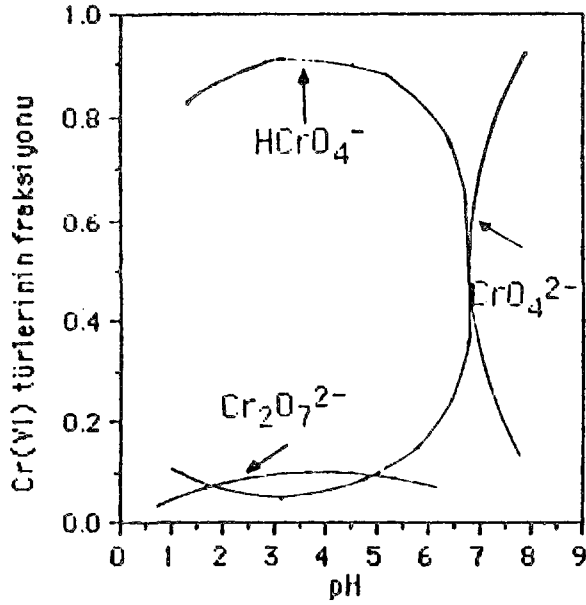
Kromun diğer kararlı şekli (6+) oksidasyon basamağındaki kromatlar ve bikromatlardır. CrO₄²⁻ genel formülüyle gösterilen kromatlar asidik ortamda bikromatlara dönüşürler. Kromat ve bikromat arasındaki pH'ya bağlı ilişki Şekil 2.1'de verilmiştir.



Bikromat çözeltileri üzerinde yapılan spektroskopik çalışmalar derişik asidik çözeltilerde Cr₂O₇²⁻ iyonunun hakim olduğunu ve seyreltmeyle hidroliz sonucu HCrO₄⁻ iyonunun meydana geldiğini göstermiştir (3).

Bikromat iyonu bazik ortamda kromata dönüşür.





Şekil 2.1. Kromat ve bikromat arasında pH'ya bağlı olarak dönüşüm eğrisi (2)

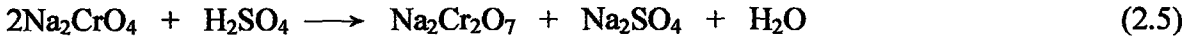
$K_2Cr_2O_7$ ve K_2CrO_4 tuzlarına tekabül eden asitlerden $H_2Cr_2O_7$ ve H_2CrO_4 'ten su çıkmasıyla CrO_3 oluşur. Daha ileri dehidrasyonlarla $H_2Cr_3O_{10}$ ve $H_2Cr_4O_{13}$ oluşur. Bu bileşiklerin limit durumu ise CrO_3 'tür. CrO_3 bikromat tuzlarının sulu çözeltisine derişik sülfürik asit ilavesiyle oluşur

Yukarıdaki eşitliklerin bir sonucu olarak alkali kromatların sulu ortamda hidrolizlenerek bazik reaksiyon, alkali bikromatların ise asidik reaksiyon gösterdiği ifade edilebilir. 0.1 M potasyum kromat çözeltisinde $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-10}$ M ve 0.1 M potasyum bikromat çözeltisinde ise $[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M olduğu belirtilmiştir (4).

Ekseri kromat tuzları suda çok çözünür. Çözünürlüğü düşük olan kromatlar başlıca baryum, kurşun (II) ve gümüş kromatlarıdır.

Potasyum kromat, kaynar bir bikromat çözeltisinin potasyum karbonatla reaksiyonundan elde edilir. Bikromatlar ise asitlendirilmiş kromat çözeltisinin deriştirilmesi ile elde edilir. Kromatlardan daha önemli olan bu maddeler sanayide kromitin kireç veya alkali karbonatla kavrulmasından oluşan kromatın sülfürik asitle muamele edilmesiyle elde edilirler.





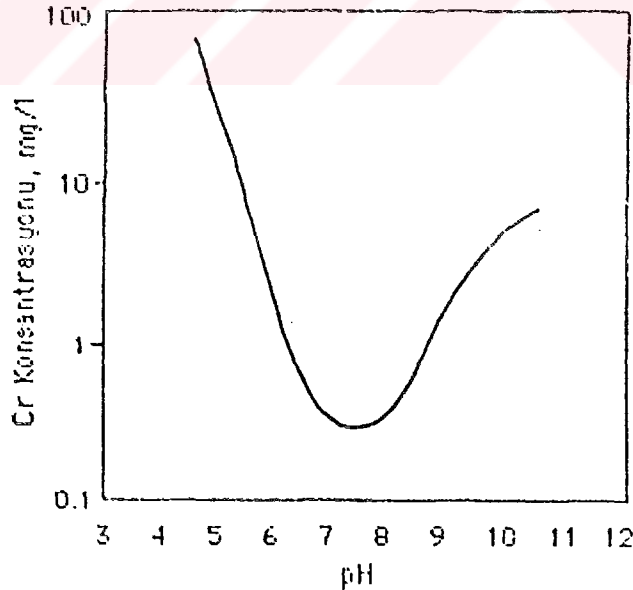
Krom(III) iyonu, bazik ortamda $\text{Cr}(\text{OH})_3$ teşkil ederek çöker.



Hidroksit olarak çökmesi kromun su ortamından giderilmesinde önemli bir özelliğidir. Şekilden de görüldüğü üzere $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'in minimum çözünürlükteki çökme pH'sı 7.5'dir. Kromun hidroksiti halinde çökmesinin ortamın pH'sı ile ilişkisi Şekil 2.2'de verilmiştir. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ alkali fazlasında kromit teşkil ederek çözünür. Sonuç olarak $\text{Cr}(\text{OH})_3$ amfoter bir madde olup sulu çözeltide:



Dengesi söz konusudur. Bu denge H^+ fazlasıyla sağa, OH^- fazlasıyla sola kaymaktadır.



Şekil 2.2. Kromun hidroksiti halinde çökmesinin pH'ya bağlılığı (5)

Krom(III)sülfür sulu çözeltide oluşmazken ancak susuz ortamlarda elde edilebilir. Bu nedenle atık sulardaki krom, sülfür şeklinde çöktürülerek giderilemez.

Kromun bir diğerk oksidasyon basamağı (2+)’dir. Cr(II) tuzları kararsız bileşikler olup ancak katı halde ve Ar veya N₂ gibi inert atmosferlerde kararlıdır. Bunlar havanın oksijeninin tesiriyle kararlı olan Cr(III) tuzlarına dönüşürler. Kromun az sayıda (4+) ve (5+) oksidasyon basamağında olduğu bileşikleri de mevcuttur. Ancak bu bileşikler kararsız olup kromun kararlı olan (3+) ve (6+) oksidasyon basamağına geçiş teşkil ederler.

2.1.3. Kromun Canlılar Üzerindeki Etkileri

Kromun yaygın iki oksidasyon basamağındaki bileşiklerinin canlılar üzerindeki etkisi esas itibariyle çok farklıdır.

Üç değerlikli krom bileşikleri canlılar için toksik olmadığı gibi yapılan araştırmalarda, üç değerlikli kromun insülin ile birlikte etki eden ve hormonların fiziksel etkisini arttıran temel bir mikro besleyici olduğu saptanmıştır. Finlandiya, Norveç, İsveç, Türkiye ve USA’da yapılan çalışmalarda, krom(III) bileşiklerinin vücuda alınmasıyla glikoz ve bazı durumlarda da yağ metabolizmalarında düzelmeler olduğu saptanmış ve bazı canlı topluluklarında krom eksikliğinin risk taşıdığı öne sürülmüştür (1). Vücuda krom alınması şeker hastalarında, yaşlı insanlarda ve beslenmesi yetersiz çocuklarda glikoz toleransını düzenler. Eksikliği ise aortta plakalar oluşumu, kolesterol dolaşımının yükselmesi ve glikoz toleransının azalması ile sonuçlanır. Bu etkilerin tümü kalp hastaları için gerçek bir risk faktörü olarak kabul edilmektedir (1,6). Uzun süre parenteral beslenme uygulanan hastalarda krom eksikliğinin ortaya çıktığı belirtilmiştir (1). Ayrıca krom(III) eksikliğinin kurşunun toksisitesini arttırdığı belirtilmiştir (6,7).

Krom(III) akciğerlerde krom(VI)’dan daha çok miktarda tutulur (8). Krom(III) hücre zarlarını geçemeyerek plazma proteinlerine bağlanır ve böylece deri, akciğer, kas ve yağlarda birikir (6,7,9).

Bir çok iz elementin aksine dokulardaki krom miktarı yaşlanmayla azalmaktadır. Ayrıca yaşlanmayla kalp, karaciğer, böbrek ve dalakta krom miktarı azalırken akciğerde artma eğilimi gösterir (6,10).

Kromun toksik etkisi, oksidasyon basamağı, bileşiklerinin türü, konsantrasyonu ve pH gibi faktörlerle ilişkilidir. Krom bileşiklerinin toksisitesi ile ilgili yapılan

araştırmalarda, krom(VI)'nın bağırsaklardaki absorbsiyon hızının krom(III)'den daha fazla olması sebebiyle krom(III) bileşiklerinin vücut dokusu için zararlı olmadığı, toksik etkinin krom(VI) bileşiklerine ait bir özellik olduğu sonucuna varılmıştır. Altı değerlikli krom bileşiklerin biyolojik membranlara kolayca geçmesi sonucunda hücreyi esas bileşikleriyle birlikte etkilediği de belirtilmiştir (1,11,12).

Kromun gastrointestinal absorbsiyonun düşük olduğu ve yaklaşık % 5 ve daha az miktarlarda absorbe olduğu ifade edilmektedir. Vücuda alınan kromun % 80'inin idrarla, bir kısmının ise safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmektedir (6,7). Düşük çözünürlüğe sahip kromatlar başlıca gastrointestinal yolla atılırken, fazla çözünen kromatlar kanda absorblanırlar. Sindirim sistemindeki krom(VI) bileşiklerinin uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalarda bileşiklerin sudaki çözünürlüğüyle uzaklaştırma hızı arasında bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. İn vitro çalışmalar ise mide öz suyunun Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemedede etkili olduğunu göstermiştir (8).

Çözünebilen kromatların yetişkinlerdeki öldürücü dozlarının 50-70 mg/kg-vücut ağırlığı arasında olduğu tahmin edilmektedir. Toksisitesinin klinik bulguları kusma, diyare, kanama diathesisi, ve kalp krizinin sebep olduğu sindirim sistemindeki kan kaybıdır. Eğer hasta 8 gün içerisinde ölmezse oluşacak önemli etkiler karaciğer ve böbreklerin nekrozu ve kan zehirlenmesi şeklinde özetlenebilir (1).

Altı değerlikli kromun kronik etkileri yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Önemli bulguların çoğu deri ve mukoza membranlarındaki değişimler, alerjik vakalar ve bronş pulmoner sistemindeki etkilerdir. Önemli sistemik etkilerin ise karaciğer, böbrek, sindirim sistemi ve dolaşım sisteminde meydana geldiği ifade edilmiştir (13).

Kromatlarla temas sonucunda deride başlıca ülser, alerjik dermatit ve egzamalar oluşur. Dermatitlerin başlangıcında genellikle krom deliği veya krom yarası olarak adlandırılan ülserler meydana gelir. Ülser oluşumu için uygun kısımlara tırnak dipleri, parmak boğumları ve elin iç kısmı örnek verilebilir.

Solunum yoluyla kromat veya kromik aside maruz kalan kişilerde ortaya çıkan kronik etkilerden biri de burun bölmesinin delinmesidir. Teneffüs edilen havada 20-46 mg

kromik asit/m³ seviyelerinde kroma maruz kalmış 14 kişiden 10'unda burun bölmesi ülseri ve delinmesi gözlenmiştir

Hava ortamındaki krom trioksit, bronş pulmoner bölgesinde hızlı bir şekilde absorbe olduğundan dolayı solunum sistemi rahatsızlıklarına neden olur. Özellikle ferrokrom üretiminde çalışan kişilerde akciğer tüberkülozuna rastlanmıştır. Krom endüstrisinde çalışan kişilerde nefrit ve üremi gibi böbrek hastalıklarının da meydana geldiği saptanmıştır (8).

Yapılan epidemiyolojik bir çalışmada, krom endüstrisinde çalışan işçilerde düşük bir oranda karaciğer sirozuna rastlanmıştır (14).

Krom tuzları üretiminde çalışanların sindirim sistemlerinde hyperchlorydia, yüksek pepsinojen seviyesi, hyperaemia ve mukozanın tahrişi, polyposis dyskinesia ve gastrit belirtilerine rastlanmıştır (1).

Epidemiyolojik çalışmalar, meslekleri nedeniyle kroma maruz kalan kişilerde kanserlerin oluştuğunu ortaya koymuştur. Akciğer kanseri riskinin çoğunlukla ferrokrom, krom pigmenti ve kromatların üretiminde çalışan işçilerde yüksek bir oranda çıktığı belirlenmiştir. (1,12,15).

Ferrokrom üretimi esnasında işçilerin akciğer ve sindirim sistemlerinde aşırı derecede kanser riskine maruz kaldıkları ileri sürülmüştür. Krom pigmenti üretiminde çalışanlar üzerinde yapılan epidemiyolojik çalışmalarda, özellikle akciğer kanseri saptanmıştır. Ayrıca az çözünen kromatların daha fazla kanserojen oldukları ifade edilmiştir (1). Krom trioksidin açığa çıktığı krom kaplama endüstrisinde çalışan kişiler üzerinde yapılan bir incelemede 1238 kaplama işçisi arasında 17 akciğer kanseri vakası saptanmıştır (1).

Kromatlara maruz kalan kişilerin lenfositlerinde kromozom bozukluklarının yaygın bir şekilde arttığı bulunmuştur. Mutajenlik ve bununla ilgili çalışmalar, krom(VI)'nın kesinlikle genetik olarak aktif olduğunu ortaya koymuştur. Krom(III) bileşikleri ise bir çok sistemde genetik olarak aktif değildir. Krom bileşiklerinin üretiminde çalışan işçilerde

periferik kan lökositlerinin kromozom bozukluklarında % 3-8'lik bir artış olduğu saptanmıştır (1,8).

Krom(VI), su organizmaları tarafından pasif difüzyon ile akümüle edilir ve bu canlılarda krom(III) ve krom(VI) toksisitesi genellikle düşüktür (16). Çoğu ortam şartlarında cıva, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko kromdan daha toksiktir. 0,5-5 mg/L Cr(VI) seviyesinde iken genellikle büyümeyi engellemesine karşılık, bazı türlerin büyümesini uyarır (12).

Balıklar üzerinde yapılan toksisite çalışmalarında, ortamın pH'sı ve balık türünün etkili faktörler olduğu belirtilmiştir. pH 7,5'in üzerinde kroma maruz kalmış balıkların böbrek ve midelerinde histolojik hasarlar olduğu, pH 6,5'in altında ise solungaçların önemli bir şekilde etkilendiği ifade edilmiştir (17).

Bitkiler içinde temel bir element olan krom, tüm bitkilerin kök ve yaprak yüzeylerinde absorbe olmuş bir durumda bulunur. Kromun bitkiler üzerindeki toksik etkisinin toprağın pH'sı, organik kelatlı bileşikler ve diğer mineraller, ortamdaki diğer ağır metaller, karbondioksit ve oksijen konsantrasyonu ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Krom(VI) konsantrasyonunun artması halinde (0,01-1,0 mg/L) karbonhidrat metabolizmasının ve yaprağın klorofil konsantrasyonunun azalması gibi etkiler meydana gelir. Yüksek konsantrasyonlardaki krom bitkiler için toksiktir (1).

2.1.4. Kromdan Kaynaklanan Kirlilik

Krom su, hava ve toprak ortamında bulunan bir elementtir. Topraktaki krom konsantrasyonları genelde düşüktür. Fakat bazı kirlenmiş topraklarda 4 g/kg'ın üzerinde kroma rastlandığı belirtilmiştir. Kentsel havadaki krom ortalamasının 0,015 mg/m³ olduğu ve bunun 0,350 mg/m³'e kadar çıkabildiği belirtilmektedir. Hava kirliliğindeki kromun nedeni tam olarak bilinmemekle beraber ihtimal dahilindeki bazı kaynakların metalurji endüstrisi, kromat üretim endüstrisi, krom kaplama, kömürün yakılması ve krom bileşiklerinin pigment, korozyon inhibitörü, dibağ vasıtası ve bazı yakıtlara katkı maddesi olarak kullanılması olduğu belirtilmektedir (18).

Krom genellikle yüzey sularında 0,01 mg/L'den daha az konsantrasyonlarda ve tabii sularında nadir bulunan bir elementtir. Deniz suyunda genellikle 0,001 mg/L'den daha az konsantrasyonlarda ve mevcut elementler arasında 27. sırada bulunur (19).

Sularda tabii konsantrasyonların üzerindeki krom konsantrasyonları endüstriyel aktivitelerden kaynaklanır. Sulara krom geçişine sebep olan başlıca endüstri kolları, pülp ve kağıt, boya, petrokimya, klor alkali ve inorganik kimyasal madde üretimi, gübre, çelik ve demir dışı metal üretimi, otomotiv, cam, çimento, asbest, tekstil ve deri endüstrileri ile buhar üreten güç santralleridir (20).

Boya endüstrilerinde mordan olarak, deri endüstrilerinde dibağlama vasıtası olarak, seramik ve cam endüstrisinde renklendirici olarak krom bileşiklerinin kullanılması sonucunda meydana gelen atık sularında Cr(III) kirliliğine sebep olmaktadır. Cr(III) bileşiklerinden daha geniş bir kullanım alanına sahip olan Cr(VI) bileşikleri, elektrolitik kaplama, pickling ve yüzey temizleme gibi metal işleme endüstrilerinde, korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında ve temizlik maddelerinde, boya, seramik ve kağıt endüstrilerinde kullanılmaktadır (11,12,21).

Krom, ilgili endüstrilerde meydana gelen atıkların gerek doğrudan doğruya su kaynaklarına deşarj edilmesi sonucunda ve gerekse de katı atık halinde atılan atıkların atmosferik etkileşimlerle çözünüp sızması sonucunda su kaynaklarına karışmaktadır. Atıkların kontrolsüz bir şekilde deşarjı sonucunda sulardaki konsantrasyonu artar ve toksik etki göstererek su canlılarını tehdit eden bir hal alır. Bu tür zararları önlemek ve canlı yaşamını korumak amacıyla çeşitli otoritelerce endüstriyel atıkların içereceği maksimum krom konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneğin, Almanya'da kaplama endüstrisi atık sularının direkt veya indirekt deşarjı durumunda müsaade edilen maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 0,5 mg/L olduğu belirtilmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde bu değer direkt deşarj durumunda 0,05 mg/L, indirekt deşarj durumunda ise 0,09 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (22).

Cr(III)'e göre daha toksik olan Cr(VI)'nın içme sularında müsaade edilen maksimum konsantrasyonu 0,05 mg/L olarak verilirken (23,24,25), çeşitli kıta içi sularında bulunması istenen miktarı da aynı şekilde sınırlandırılmıştır. Kromun çeşitli kıta içi sularında sınırlandırılan miktarları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Kromun çeşitli kalitedeki kıta içi sularındaki konsantrasyon standartları (26)

Kıta İçi Standardı	Toplam Cr Konsantrasyonu (mg/L)
I. Kalite	0,02
II. Kalite	0,05
III. Kalite	0,20
IV. Kalite	0,20'den büyük

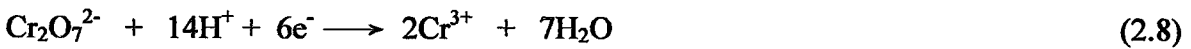
2.1.5. Kromun Atık Sulardan Uzaklaştırılması

Atık sulardan kromun uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Atık sulardaki Cr(III) alkali ilavesiyle hidroksiti şeklinde direkt olarak çöktürülüp uzaklaşırken, Cr(VI)'ın bir indirgen vasıtasıyla önce Cr(III)'e indirgenmesi gerekir (5,15,27).

İyon değişirme, buharlaştırma, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve adsorbsiyon da kromun atık sulardan uzaklaştırılmasında araştırma yapılan yöntemlerdir. Aşağıda bu yöntemler özetlenmiştir.

2.1.5.1. İndirgeme ve Kimyasal Çöktürme

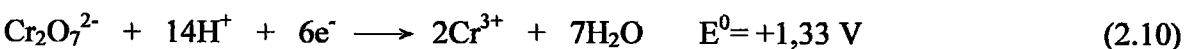
Atık sulardaki Cr(VI)'nın indirgenmesinde indirgen olarak demir(II) tuzları, kükürt dioksit ve alkali sülfidler kullanılır. Cr(VI) indirgemisini temsil eden;

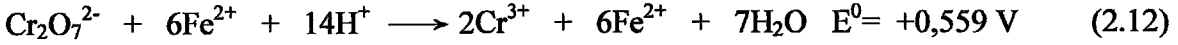


Yarı reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli +1,33 V'dur. Buna karşılık örneğin;



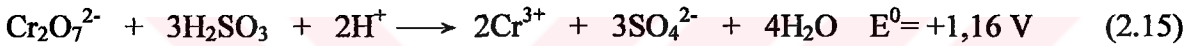
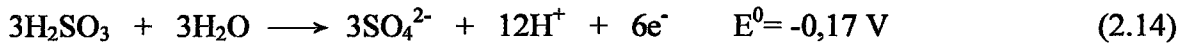
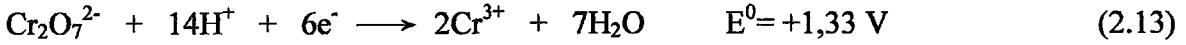
Yarı reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli ise +0,77 V'dur. Buna göre;





E^0 değeri pozitif olduğu için net reaksiyon yazıldığı şekilde kendiliğinden yürür. Yani asidik ortamda Cr(VI), Fe(II) iyonu tarafından Cr(III)'e indirgenir.

Kükürt dioksit ile indirgeme de mümkündür. Şöyleki;



Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ortamın pH'ına, reaksiyon süresine, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonuna ve indirgen reaktif miktarına bağlıdır. Cr(VI)'yı indirgemek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları Tablo 2.3'te verilmiştir.

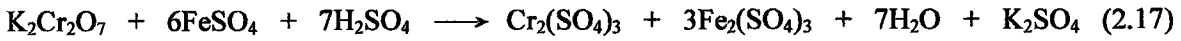
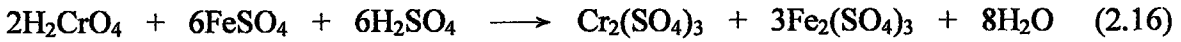
Tablo 2.3. Sodyum bikromat ve kromik asidin birim kütesini indirgemek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları (28)

Kullanılan Reaktif	Kromik asit		Sodyum bikromat
	CrO ₃ olarak	H ₂ CrO ₄ olarak	Na ₂ Cr ₂ O ₇
Kükürt dioksit, SO ₂	0,96	0,814	0,733
Sodyum sülfat, Na ₂ SO ₃	1,89	1,602	1,443
Sodyum bisülfat, NaHSO ₃	1,56	1,322	1,191
Sodyum metabisülfat, Na ₂ S ₂ O ₅	1,43	1,208	1,088
Demir (II) sülfat, FeSO ₄ .7H ₂ O	8,43	7,144	6,40
Demir (II) sülfat, FeSO ₄	4,56	3,684	3,47

2.1.5.1.1. Demir Bileşikleri ile İndirgeme

Cr(VI)'nın indirgenmesi için metalik demir ve demir(II) tuzları indirgen reaktif olarak kullanılmaktadır. Demir(II)sülfat başta metalurji endüstrileri olmak üzere bir çok endüstriyel prosesin yan ürünü olup en ucuz indirgeyici reaktifdir. Demir(II)sülfat'ın

kromik asit ve kromatları krom sülfata indirgemesi aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



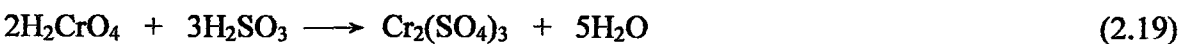
Reaksiyonlar $\text{pH} < 3$ ortamında hızlı bir şekilde cereyan etmektedir. Ancak bu indirgenin tek dezavantajı indirgeme işlemi takip eden çöktürme işleminde ortamdaki demir(III) iyonlarından $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde koloidal ve hacimli bir çamur meydana gelmesidir. Bu çamur çöktürme işlemi sonrasındaki süzme işlemi güçleştiği için ayrı bir kirlilik olarak da ortaya çıkmaktadır (5,27).

Demir(II)sülfatla indirgeme işlemi atık suların siyanür içermemeleri gerekir. Çünkü siyanürün işlem esnasında ferrosiyanür komplekslerinin oluşmasına neden olarak Demir(II)sülfatın indirgeyici özelliğini azalttığı ileri sürülmüştür (28).

2.1.5.1.2. SO_2 ve Türevleriyle İndirgeme

Serbest SO_2 , sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler aktif indirgeme reaktifleridir. Bu reaktifler daha az miktarda atık oluşturduklarından ve süzülmesi daha kolay karışımlar oluşturduklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. SO_2 ucuzluğu nedeniyle krom atıklarının arıtılmasında kullanılan en popüler reaktiflerden biridir. SO_2 indirgeme prosesinin yapıldığı sistemlere gaz difüzörleri yardımıyla beslenirken, sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler çözelti halinde beslenirler.

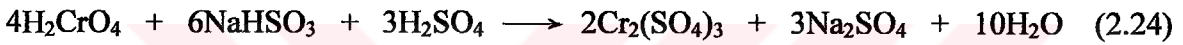
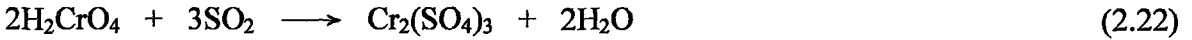
SO_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanıldığında, indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H_2SO_3 yardımıyla meydana gelir (5).



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sulu ortamda hidroliz olarak NaHSO_3 'e dönüşür ve meydana gelen NaHSO_3 hidroliz olarak H_2SO_3 'i oluşturur (19).



İndirgemenin cereyan ettiği toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.



2.1.5.1.3. Diğer Maddelerle İndirgeme

Cr(VI) 'yı indirgemek amacıyla demir(II) tuzları ve SO_2 türevleri dışında değişik maddelerle de çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasında organik bileşikler (Aldehit, keton, azot ve kükürt gruplarını içeren alifatik ve aromatik asitler,... Vb) ve çeşitli mikroorganizmalar önemli bir yer tutar

2.1.5.1.4. Kromun Çöktürülmesi

Atık suların ihtiva ettiği Cr(III) iyonları, kireç yada NaOH yardımıyla Cr(OH)_3 'in çözünürlüğünün minimum olduğu pH 7,5-8,3'te çöktürülerek uzaklaştırılır (27).



Çöktürme işleminde gerekli pH'yı sağlamak amacıyla genellikle kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit, dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ve NaOH kullanılır. Kireç ve kostik

kullanılarak yapılan çöktürme işlemi sonucunda Cr(III) konsantrasyonunun 0,5 mg/L seviyelerine düştüğü belirtilmektedir.

Cr(VI)'nın indirgedikten sonra çöktürme yöntemleri ile uzaklaştırmanın yanında direkt çöktürme amacıyla da çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Geliştirilen bir proseste, BaCO₃ kullanılarak, HNO₃ ve HCl ile asitlendirilmiş çözeltilerden Cr(VI)'nın BaCrO₄ halinde direkt çöktürüldüğü ifade edilmiştir (29).

Cr(VI)'yı doğrudan çöktürmek amacıyla yapılan başka bir çalışmada ise Pb(NO₃)₂ kullanılarak Cr(VI)'nın PbCrO₄ şeklinde çöktürüldüğü belirtilmiştir(30).

Bu metotlarda çöktürme vasıtası olarak kullanılan baryum ve kurşunun ağır metal olmaları nedeniyle bu defa bunların kontrolü de gerekir.

2.1.5.2. Diğer Yöntemler

Atık sulardan kromun uzaklaştırılması için uygulanan yöntemlerden biri iyon değiştirme yöntemidir. Arıtım için iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine üzerindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetlerle tutunan iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi ile gerçekleşir. İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel grupları negatif yüklü olduğunda katyon değiştirici, pozitif olduğunda ise anyon değiştirici olarak hareket ederler (5,22). İyon değiştirici reçineler organik maddeleri adsorbe etmeye meyillidirler. Bu nedenle iyon değişimi atık akımından organik maddelerin uzaklaştırılmaları gerekir (31). İşlem sırasında doyumluğa ulaşan reçineler bir asit veya bazla rejenere edilir (27).

İyon değiştirme yöntemi atık miktarının az olduğu ve kromun tekrar kullanımının istendiği durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Atık sulardan Cr(III)'un kazanılmasında veya uzaklaştırılmasında katyon değiştirici reçineler, kromat şeklinde anyonik Cr(VI) iyonları içinde anyon değiştirici reçineler kullanılır (15).

Endüstriyel atık sular üzerine yapılan bir çalışmada iyon değiştirme işleminin krom kazanılması için ekonomik olduğunu ve atık suların zararsız hale getirilmesi için kullanılabileceği belirtilmiştir(32).

Anyonik yapıdaki Cr(VI) iyonlarının değiştirildiği reçineler NaOH ile rejenere edilerek Na₂CrO₄ kazanılır. Bu çözeltiler uygun katyon değiştirici reğineden geçirilerek kromik asit kazanmak da mümkündür (15).

Atık su hacminin az ve krom konsantrasyonunun yüksek olduğu atık sulardan kromu geri kazanmak ve yüksek konsantrasyonlu krom çözeltileri elde etmek amacıyla buharlaştırma yöntemi de uygulanabilir. Buharlaştırma yöntemi basit evoperasyon tekniklerine dayanmaktadır. 500 mg/L'den daha fazla krom içeren atık sular için uygun bir yöntemdir.

Atık su hacmi, ihtiva ettiği su miktarının buharlaştırma ile uzaklaştırılması sonucunda azalır ve konsantre bir çözelti elde edilir. Bu proses genellikle metal kaplama endüstrisi yıkama çözeltilerinin içerdii kromik asit ve kromatları deriştirmek için uygulanır. Yapılan bir çalışmada sadece birkaç mg kromik asit bulunduran kaplama prosesi durulama suyundan 900 mg/L'nin üzerinde kromik asit içeren bir konsantre elde edildiği belirtilmiştir (33).

Atık çözeltilerin deriştirilerek tekrar kullanılması amacıyla uygulanan yöntemlerden birisi de dondurma yöntemidir. Yöntemde atık çözeltinin dondurulmasıyla konsantre bir çözeltiyle birlikte konsantrasyonu düşürülmüş bir akım elde etmenin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Yapılan bir çalışmada böyle bir teknikle günde 2500 galon atık işleyen bir pilot tesiste 100 mg/L konsantrasyonunda arıtılmış bir akım elde edilmiştir (34).

Atık suların arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem de solvent ekstraksiyonu yöntemidir. İşlem, uygun bir reaktif ile metal içeren çözeltilerin teması sonucu sıvı fazda bir iyon değişimidir. Solvent ekstraksiyonunda çözeltiye ilave edilen reaktif ile metal iyonu reaksiyona girer ve organik bir çözücüde çözünebilen metal kompleksleri oluşur. Organik faza alınan organik metal kompleksleri safsızlıklardan arındırılmış olur. Ekstraksiyon fazı diye adlandırılan bu faz asitle stripping işlemine tabi tutulur ve metal safsızlıklardan arındırılmış olarak tekrar su fazına alınır. Başlangıç hacmine göre daha küçük bir hacimde toplanarak konsantre edilmiş metal konveksiyonel tekniklerle kazanılır (20). Ekstraksiyon işleminin cereyan ettiği genel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yapılan bir çalışmada, kromik asit içeren yıkama çözeltilerinden kromik asidi safsızlıklardan ayırmak ve konsantre etmek için bir proses geliştirilmiştir. Bu süreçte aseton ekstraksiyonuyla su ve kromik asidin aseton fazına alındığı ve ekstrakte edilen fazdan aseton uzaklaştırılarak yıkama çözeltisinin kromik asitçe konsantre edildiği belirtilmiştir (35).

Ters osmoz işlemi de atık suların arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Osmoz, temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranlar kullanılarak çözücü moleküllerinin seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye geçmesi olayıdır. Eğer derişik çözeltiye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulanırsa çözücü derişik çözeltiden seyreltik çözeltiye akmaya başlar. Meydana gelen bu olaya ters osmoz denir (5, 36).

Ters osmoz prosesleriyle iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşiği diğerlerinden, saf suyu tuzlu sudan veya inorganik bir bileşiği organik bileşiklerden ayırmak mümkün olur. Çözünmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu prosesin avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orijinal hacminde % 80-97'lik bir azalma meydana gelebilir (31).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında üzerinde önemle durulan yöntemlerden biri de adsorbsiyondur. Adsorbsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı (adsorban) yüzeyinde tutunması olayıdır (37).

Çeşitli adsorbanlar kullanılarak atık sulardaki metalleri kazanmak veya daha kolay elimine edilebilir atıklar elde etmek mümkün olmaktadır. Atık sulardan Cr(VI)'nın adsorbsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların başında aktif karbon gelir. Aktif karbon adsorbsiyon işlemlerinde toz veya granül halinde kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonun defalarca rejenerasyonu mümkün olduğundan tercih edilir.

3. PİRİT HAKKINDA GENEL BİLGİ

Çalışmada indirgeyici olarak kullanılan piritin çözelti ortamındaki davranışlarına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Pirit, kontakt yataklarda bulunan ve doğada en çok dağılmış olan bir demir filizidir. Metalik parlaklıkta ve pirinç sarısı renginde olup sülfür minerallerinin en sertlerinden biridir. Aynı basit formülle gösterilebilen diğer bir demir disülfür de markasittir. Pirit ve markasitin yapısı hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır. Piritin kristal yapısının kübik, markasitinkinin ise rombik olduğu ifade edilmektedir.

FeS₂ kimyasal formülüne sahip olan pirit stokiyometrik olarak % 43,30 oranında demir, % 53,37 oranında kükürt ihtiva eder. Sertliğinin yüksek olması, iyi bir parlatıcı olması ve kesildiği zaman düz bir yüzey oluşturma özelliğine sahip olması nedeniyle basit kuyumculuk işlemlerinde de kullanılır. Pirit, bir demir cevheri olarak kabul edilmesine rağmen içerdiği demirden ziyade kükürt içeriğiyle de değer kazanır. Yüksek oranda kükürt içermesi nedeniyle H₂SO₄ üretiminde gerekli olan SO₂'nin üretilmesinde önemli bir ham madde olarak kullanılmaktadır. Bunun için pirit özel kavurma fırınlarında kavrularak demir oksit ve kükürt dioksit elde edilir. Piritin kavrulması esnasında sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Toplam reaksiyon ise aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



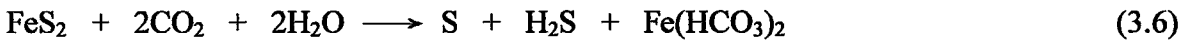
Piritin yüksek sıcaklıklarda su ile etkileşimi incelenmiş ve 120 °C'de kapalı kapta bir miktar ayrışarak sülfürik asit, demir-II-sülfat, demir-III-sülfat ve H₂S oluşturduğu belirtilmiştir. 100 °C'de piritteki demirin milyonda 0,64'lük bir kısmının, 250 °C'de ise milyonda 0,72'lik bir kısmının suda çözüldüğü ifade edilmektedir.

Piritin soğukta ve sıcakta seyreltik hidroklorik asitten çok yavaş bir şekilde etkilendiği, ancak kaynar derişik hidroklorik asit çözeltisi ile bir saat süreyle reaksiyona sokulduğu zaman piritteki demirin % 2,56'nın çözeltilmeye geçtiği bulunmuştur.

Piritin seyreltik H₂SO₄'ten de çok az etkilendiği belirtilmektedir. Ancak kaynar derişik H₂SO₄ ile bir saat süreyle etkileştirilirse demirin % 14,81'inin çözüldüğü ifade edilmiştir.

Pirit, nitrik asit ve kral suyundan da etkilenmektedir. Piritin bunlarla reaksiyona girmesiyle bir demir(III) tuzu , sülfürik asit ve kükürdün oluştuğu belirtilmektedir. İnce toz haline getirilmiş piritin derişik nitrik asit içerisinde çözüldüğü, en iyi çözünenin ise kaynar kral suyu içerisinde olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle nitrik asit ve kral suyunda çözümlendirme pirit analizi için uygun bir metottur.

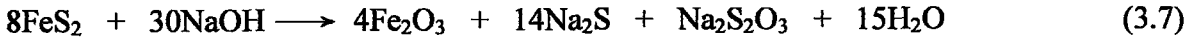
Yapılan araştırmalarda piritin karbondioksitle olan reaksiyonunun aşağıdaki şekilde olduğu ifade edilmiştir.



Kuru karbondioksit ile reaksiyona girmediği, 500 °C'de su buharı varlığında H₂S oluştuğu, 1000 °C'de ise FeS ve kükürt oluştuğu belirtilmiştir.

Potasyum nitrat veya potasyum klorat içeren sulu ortamlarda sitrik, tartarik ve oksalik asitlerin soğukta veya kaynar çözeltilerde piritte etki ettiği belirtilmektedir.

Yapılan araştırmalarda piritin, NaOH ve KOH'ten de etkilendiği ifade edilmektedir. Pirit, erimiş KOH ile 150 °C'de reaksiyona sokulduğu zaman bazı tiyosülfatların meydana geldiği açıklanmıştır. NaOH ile verdiği reaksiyonun aşağıdaki şekilde olduğu ifade edilmektedir.



% 10'luk sodyum karbonat çözeltisinin piritin yaklaşık % 7'sini çözdüğü belirtilmektedir (Reaksiyon şartları belirtilmemiştir). Sodyum karbonatın kapalı bir tüpte ve 185 °C'deki piritte, alkali sülfür, tiyosülfat ve demir(III)oksit oluşturacak şekilde etki ettiği ifade edilmiştir.

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapılan bir çalışmada, kromatları ihtiva eden endüstriyel atık sulardan Cr(VI)'nın, indirgeme ve çöktürme işlemleri ile uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu amaçla 20 mg/L kromat ihtiva eden atık su, bir kulede karbondioksit ihtiva eden baca gazıyla temas ettirildikten sonra demir talaşıyla doldurulmuş bir yataktan geçirilerek Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sağlanmış ve işlem sonrasında indirgenmiş akıma bir alkali ilave edilerek kromun hidroksit şeklinde çöktürüldüğü belirtilmiştir. Bu prosesle % 99'dan daha fazla bir uzaklaştırma sağlandığı belirtilmiştir (38).

Bir başka araştırmada ise, Cr(VI)'nın, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan Fe(II) çözeltisi ile argon atmosferi altında ve havalandırılan çözeltilerde indirgenmesi araştırılmıştır. İndirgeme ve çökme sonunda Cr(VI) konsantrasyonunun içme suyu limitlerinin altına düşürüldüğü belirtilmiştir (39).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, soğutma kulesi sularından Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. pH'sı 6 olan 10 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerine nükleasyon sağlayıcı olarak manyetit ve stokiyometrik miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilave ederek yapılan deneylerde, Cr(VI)'nın 30 dakikalık bir periyot sonunda tamamen giderildiği ifade edilmektedir. Manyetitin tek başına indirgen etkisinin çok az olduğu, ancak oluşan hidroksit floklarının manyetite adsorbe olarak az hacimli bir çamur şeklinde oluştuğu ve kolayca uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir. Manyetitin maliyetinin yüksek olması nedeniyle manyetik ayırma yöntemiyle ayrılıp tekrar kullanılabilceği ifade edilmektedir (40).

Bir patent çalışmasında ise, Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla pirit kullanılmıştır. 15 mg/L konsantrasyonundaki 1 litre Cr(VI) çözeltisine 200 g pirit ilave edilerek ve 1 saat süreyle karıştırılarak yapılan deneyde, kromun tamamının indirgeniği ifade edilmiştir. Aynı işlem, 20 inch yüksekliğindeki kolona doldurulan aynı miktardaki piritle sürekli olarak da yapılmıştır. 174 ve 240 mL/s akım hızlarıyla geçirilen 15 mg/L konsantrasyonundaki 1 litre çözeltideki kromun yine tamamının indirgeniği ancak, 600 mL/s hızındaki çıkış akımında 4 mg/L Cr(VI) kaldığı belirtilmiştir (41).

Yapılan başka bir çalışmada ise, alkali klorat çözeltileri ile Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla iki basamaktan oluşan bir arıtım prosesi üzerinde çalışılmıştır. Birinci basamak, bir sülfür ve Fe(II) tuzu çözeltisi ile Cr(VI)'nın indirgenmesini, ikinci basamak ise 'iron mud' denen demir çamuruyla indirgenmiş kromun çöktürülmesini kapsamaktadır. Bunun için pH'sı 8'e ayarlanmış 725 g/L NaClO₃, 52 g/L NaCl, 1,2 g/L Na₂Cr₂O₇.2H₂O'dan ibaret 800 mL çözelti 50 °C'ye ısıtılarak içerisine 150 g/L NaHS ilave edilmiştir. 10 dakikalık bir süre sonunda 20.4 mL, 150 g/L FeSO₄.7H₂O içeren demir(II) çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış ve işlem sonrasında çözeltide Cr(VI)'nın kalmadığını belirtilmiştir. Oluşan Cr(III)'ü çöktürmek için aynı bileşimdeki indirgenmiş 12 litre çözelti 50 °C'ye ısıtılıp içerisine 322,4 g FeSO₄.7H₂O ve 90 ml % 50'lik NaOH çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen çamur 5 dakika süreyle ilave edilmiş ve süzülmüştür. Sonuçta kromun tamamının giderildiği ifade edilmiştir (42).

Pirit kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise, 0,4 mL % 97'lik H₂SO₄ içeren 100 mg/L Cr(VI) içeren çözeltiye 10,0 g/L dozunda pirit ilave edilerek 25 °C'de 75 dakika sürdürülen çalkalama işlemi sonunda ortamdaki kromun tamamının indirgendiği belirtilmiştir. Ayrıca piritin indirgeme kapasitesini belirlemek amacıyla ardışık olarak sürdürülen indirgeme işlemi sonucunda 42,56 mg Cr(VI)/g pirit olduğu belirtilmiştir. Sürekli bir sistemde 250 g pirit dolgusu üzerinden 0,5 mL/dk akış hızında Cr(VI) çözeltisi geçirildiğinde indirgeme kapasitesinin 1,2 mg Cr(VI)/g olduğu, bunun da çok düşük bir verime tekabül ettiği belirtilmiştir (43).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, kromik asit kaplama banyosu ve kromik asit daldırma banyosu atık sularını arıtmak için SO₂ kullanılmış ve ortalama 151,4 L/dk atık akım hızı ve 20-30 dakika arıtım periyodu sonrasında Cr(VI) konsantrasyonunun 1,0 mg/L'nin altına düştüğü tespit edilmiştir (44).

Yapılan başka bir çalışmada da, 1300 mg/L Cr(VI) ihtiva eden atığın pH'sı H₂SO₄ ile 2'ye ayarlanarak 90 dakika SO₂ ile reaksiyona sokulmuş ve Cr(VI) konsantrasyonunun 0,01 mg/L seviyesine düştüğü ifade edilmiştir. Tam otomatik çalışan ve krom çöktürme ünitesini de ihtiva edecek şekilde sistem başlangıç maliyetinin 12000-15000 dolar olduğu belirtilmiştir (45).

Yapılan başka bir çalışmada ise, 0,23-1,5 mg/L Cr(VI) içeren ağaç koruma atık sularının arıtılması için SO₂ kullanılmış ve Cr(VI) konsantrasyonunun ortalama 0,1 mg/L'ye düştüğü bulunmuştur. Böyle bir tesisin kromat indirgeme, krom, bakır, florür ve arsenik çöktürmeyi kapsayacak şekilde maliyetinin 30000 dolar, mühendislik ve yan giderler dahil sermaye yatırımının 50000 dolar olduğu belirtilmiştir (46).

Yapılan bir başka çalışmada ise, 140 mg/L civarında Cr(VI) ihtiva eden krom kaplama atık suyunu arıtmak için indirgen reaktif olarak sodyum bisülfid kullanılmış ve işlem sonrasında Cr(VI) konsantrasyonunun 0,7-1,0 mg/L civarına düştüğü belirtilmiştir (47).

Bazı krom arıtım tesislerinde indirgeme reaktifi olarak meta bisülfidlerin kullanıldığı belirtilmektedir. Cr(VI) konsantrasyonu 31,4 mg/L olan bir soğutma kulesi atık suyunu arıtmak için sodyum metabisülfid kullanılmıştır. pH 2'nin altında metabisülfidin % 75 fazlası kullanılarak Cr(VI) konsantrasyonunun 0,5 mg/L'nin altına düşürüldüğü ifade edilmiştir (48).

Cr(VI)'nin indirgenerek uzaklaştırılması prosesine dayanarak yapılan başka bir çalışmada, bakır üretiminde açığa çıkan ve esas itibariyle bir demir silikat curufu olan reverber curufu kullanılarak atık sulardan Cr(VI) giderilmeye çalışılmıştır. Çalışmada hipotetik olarak düşünülen reaksiyon stokiyometrisine göre gerekli asidin % 50 fazlasını içeren 100 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisindeki kromun tamamının 10,0 g/L curuf dozu (-200 mesh) ile 25 °C'de 45 dakika sonunda indirgenliği tespit edilmiştir. Kesikli ardışık deneylerle de curufun krom indirgeme kapasitesinin 76,50 mg Cr(VI)/ g-curuf olduğu belirtilmiştir. 177-297 µm curuf fraksiyonu ile dolgulanan kolonda gerçekleştirilen sürekli indirgeme deneyinde curufun indirgeme kapasitesi ise 20,96 mg Cr(VI)/ g-curuf olarak belirtilmiştir (49).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, Cr(VI)'nin indirgenerek uzaklaştırılması için d-fruktoz, d-galaktoz, d-mannoz, d-glukoz, ve L-sorboz gibi karbonhidratlar (sakkaritler) kullanılmıştır. Bunun için 0,5, 5 ve 50 mM'lık kromat çözeltileri ile karbonhidrat / kromat oranı 2:1 ile 24:1 arasında değiştirilerek 0,35-1,65 arasındaki pH değerlerinde Cr(VI)'nin indirgenmesi incelenmiştir. İşlem sonrasında pH 0,35'de indirgeme kapasitesinin d-fruktoz

> d-galaktoz > d-mannoz > L-sorboz > d-glukoz şeklinde, pH 1,65'de ise d-fruktoz > L-sorboz > d-galaktoz > d-mannoz > d-glukoz şeklinde olduğu belirtilmiştir (50).

Yapılan bir çalışmada ise, dibağlama atık sularından kromu geri kazanmak amacıyla yapılan iyon değiştirme işlemi, atık suyun içerdiği anyonik yapıdaki Cr(VI)'yı kation değiştirici reçinede tutmak için önce Cr(VI)' Cr(III)'e indirgenmiştir. Bunun için 3402 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) ihtiva eden ve $[H^+]$ değeri 7,55 mol/L olacak şekilde asitlendirilmiş gerçek dibağlama atık su çözeltisine 0,022-0,373 mol/L arasında değişen miktarlarda metanol ilave edilmiş ve 24 saat sonunda Cr(VI)'nın % 100 indirgeniği belirtilmiştir (51).

Yapılan başka bir çalışmada ise, Cr(VI)'yı indirmek amacıyla hidrojen peroksitin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için 5360 mg/L Cr(VI) içeren atığın pH'ını 1,5'in altına ayarlayarak içerisine 0,5 mL/dk ve 0,33 mL/dk gibi iki farklı hızda 5,62 N H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek Cr(VI) indirgenmesi incelenmiştir. 6 ve 7 mL H₂O₂ ilavesi sonucunda birinci hız için Cr(VI) konsantrasyonunun sırasıyla 80 ve 13 mg/L'ye, ikinci hızda ise 4 ve 2 mg/L'ye düştüğü belirtilmiştir (52).

Yapılan başka bir çalışmada ise, aerobik ve anaerobik şartlarda Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirmek üzere mikroorganizmaların kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Konveksiyonel indirgeme metotlarından farklı olarak biyolojik indirgemenin nötrale yakın pH'da gerçekleştiği belirtilmiştir. İki basamaklı bioreaktör sisteminde Escherichia Coli ATTC 33456 ırkı bir bakteri kullanılarak Cr(VI) indirgenmesinin incelendiği bir çalışmada piston akış tipindeki reaktörde Cr(VI) indirgenmesinin kütle dengesi verileri, kinetik verilerle birleştirilerek matematiksel bir model geliştirilmiştir (53).

Değişik mikroorganizmalar da kullanılarak Cr(VI) indirgeme şartları araştırılmıştır. E. Cloacae (HO1) olarak bilinen bir mikro organizma kullanılarak 104 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisinden özel bir reaktörde 50 saatlik bir sürenin sonunda kromun % 95'inden daha fazlasının indirgeniği ifade edilmiştir (54).

Yapılan bir başka çalışmada, 100-150 mg/L kromat içeren atık sulardan kromun iyon değiştirme ile kazanılması incelenmiş ve 200 mg/L'nin üzerinde kromat içeren atık

sular için iyon değişiminin teknik ve ekonomik yönden uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (55).

Yapılan bir başka çalışmada ise, gevşek bir membran kullanılarak altı değerlikli krom özellikle bikromat haline dönüştürdükten sonra, atık su ters osmozla deriştirilerek yeniden kullanma amaçlanmıştır. Elde edilen atık akımında krom konsantrasyonunun düştüğü, suyun sertliğinde ve çözünmüş katı madde miktarında önemli azalmalar olduğu belirtilmiştir (56).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, kireçle çöktürme ve aktif karbonun adsorbsiyonunun kombinasyonu şeklindeki bir prosesle kromun % 98'inin uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir (57).

Benzeri bir araştırmada da, çöktürme ve karbon adsorbsiyonundan oluşan kombine bir proseste Cr(III)'ün çöktürme ile önemli bir ölçüde giderilebildiği fakat Cr(VI)'nın çöktürme ile az bir kısmının giderilebildiği belirtilmiştir. Ancak takip eden karbon adsorbsiyonu işlemi ile Cr(VI)'nın tamamına yakınının uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (58).

Atık sulardan demir(III)hidroksit ile Cr(VI)'nın adsorbsiyon özelliklerini incelemek için yapılan bir çalışmada, ortamdaki bazı metal iyonlarının adsorbsiyona etkileri incelenmiştir. Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltinin pH'sının yükseltilmesi ile meydana gelen geniş yüzeyli demir(III)hidroksitin Cr(VI) iyonlarını adsorbe ettiği belirtilmiştir. Demir(III)hidroksitin pH_{zpc} değerinin 8,5 olduğu ve bu pH değerinin üzerinde yüzey pozitif yüklendiğinden anyon adsorbsiyonuna neden olduğu belirtilmiştir.

Ayrıca çözeltideki demir(III) konsantrasyonunun artmasıyla ve ortamda Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) gibi metal iyonlarının varlığında Cr(VI) adsorbsiyonunun arttığı vurgulanmıştır (59).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, sıvı yakıt yakan bir santralde oluşan bir atık ağır metal iyonlarının adsorbsiyonunda kullanılmıştır. Bu atık çeşitli kimyasallarla aktifleşmeye tabi tutularak adsorblama kabiliyeti yüksek bir materyal elde edilmiş ve karbon içeriği yüksek olan bu adsorbanla düşük konsantrasyon ve pH'da kromun tamamının adsorblandığı belirtilmiştir (60).

Cr(VI)'nın sulu ortamdan adsorbsiyonla uzaklaştırılması için çok çeşitli maddeler kullanılarak çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bunlar arasında toprak (61), kömür külü (62, 63), uçucu kül-wollastonit karışımı (64), aktif karbon (65), silika-titania jeli (66), kırmızı çamur (67), çam ağacı kabuğu (68), testere talaşı (69), bir tür su yosunu (70), pektini uzaklaştırılmış şeker pancarı küspesi (71) ve nişasta ksantatları (72) gibi materyaller kullanılarak uzaklaştırma işlemi yapılmıştır.



5. MATERYAL VE METOT

5.1. Piritin Temini ve Hazırlanması

Deneyleerde Ergani Bakır İşletmesinde selektif flotasyon atığı olarak elde edilen pirit numunesi kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen pirit numunesinin partikül boyutu -100 mesh boyutunda olduğu için ek bir öğütmeye ihtiyaç duyulmadan işlem yapılmıştır. Ancak pirit partikül boyutunun Cr(VI) indirgemesi verimine etkisinin incelenmesi ile ilgili çalışmalarda değişik partikül boyutunda da işlem yapılmıştır.

FeS₂ yapısındaki ham pirit numunesinin indirgeme etkinliğini artırmak için havasız ortamda 600 °C, 625 °C, 650 °C, 675 °C, 700 °C ve 725 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kısmen veya ideal sıcaklıkta tamamen FeS yapısına dönüşeceği göz önüne alınarak yapılan işlemlerden sonra her sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örnekleri ayrı kaplarda muhafaza edilmiştir.

Piritin kimyasal analizi için örnekler HCl-HNO₃ (kral suyu) ile çözünürleştirilmiş ve elde edilen çözeltilerden tayinler yapılmıştır.

Pirit örneğindeki kükürt tayini, Lunge'ye göre BaSO₄ metoduyla gravimetrik olarak yapılmıştır. Bu işlem için örnekten 1 gram alınarak HNO₃-KClO₃ karışımı ile işleme sokulduktan sonra HCl ilavesiyle çözünürleştirme yapıldı. Bu işlemden sonra elde edilen çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlandı ve çözeltilen belirli bir hacim alınarak demir(III)'u ayırmak için derişik NH₃ ile muamele edildi. Oluşan çökelek NH₄Cl ile iyice yıkandıktan sonra süzüntüye çökme tamamlanıncaya kadar 0,1 M BaCl₂ ilave edildi. Bu sayede ortamda bulunan SO₄²⁻ iyonları BaSO₄ şeklinde çöktürüldü. Oluşan çökelek mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeeye konup önce bek alevinde daha sonra 700 °C'de sabit tartıma getirildi. Böylece yapıdaki kükürt miktarı gravimetrik olarak tayin edildi

5.2. Deneyleerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada Cr(VI) indirgenmesi derişik ve seyreltik ortamda olmak üzere temel olarak iki farklı konsantrasyon biriminde yapıldı. Derişik ortamdaki Cr(VI)

konsantrasyonu 14700 mg/L olarak belirlenirken seyreltik ortamdaki Cr(VI) konsantrasyonu 147 mg/L olarak belirlendi ve deneylerde kullanılması gereken asit miktarı reaksiyon stokiyometrisine göre hesaplanan miktarlarda alındı.

Deneylerde kullanılan Cr(VI) çözeltileri Merck marka $K_2Cr_2O_7$ tuzundan hazırlandı. Deneylerde Merck marka $K_2Cr_2O_7$ dışında % 98'lik H_2SO_4 , % 65'lik HNO_3 , % 37'lik HCl , % 25'lik NH_3 , $KClO_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $KMnO_4$, 1,5-difenil karbazit ve CS_2 gibi Merck marka kimyasal maddeler de kullanıldı.

Çalışma süresince bütün deneylerde, bidistile saf su kullanıldı.

5.3.Çözeltilerin Analizi

Derişik ortamda yapılan çalışmalarda işlem sonunda indirgenmeden kalan Cr(VI) konsantrasyonunu bulmak için geri titrasyon metodu kullanıldı (73). Bunun için işlem sonrası çözeltiden belirli bir hacim alınarak üzerine fazlaca ayarlı Fe^{2+} çözeltisi ilave edildi ve Fe^{2+} 'nin fazlası ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi ile geri titre edildi.

Örnek hesaplama şekli aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ İndirgeme verimi: } N_1 \cdot mL_1 - N_2 \cdot mL_2 = g_{K_2Cr_2O_7} / meg_{K_2Cr_2O_7}$$

N_1 : ilave edilen Fe^{2+} çözeltisinin konsantrasyonu

mL_1 : ilave edilen Fe^{2+} çözeltisinin hacmi

N_2 : geri titrasyonda sarfedilen $KMnO_4$ çözeltisinin konsantrasyonu

mL_2 : geri titrasyonda sarfedilen $KMnO_4$ çözeltisinin hacmi

$$meg_{K_2Cr_2O_7} = 294/6000 = 0,0490$$

Bu işlem sonucunda, indirgenme işlemi sonrasında çözeltilerde indirgenmeden kalan Cr(VI) miktarları tespit edildi. Çözeltilerdeki başlangıç ve son Cr(VI) konsantrasyonları dikkate alınarak indirgeme verimi hesaplandı.

Seyreltik ortamda yapılan çalışmalarda ortamda indirgenmeden geriye kalan Cr(VI) konsantrasyonu tayini difenil karbazit yöntemi ile yapıldı (74). Yöntem Cr(VI)'nın asidik ortamda 1,5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için 2,5 g 1,5-difenil karbazitin 50 mL aseton ve 50 mL suda çözülmesiyle elde edilen % 2,5'lik difenil karbazit çözeltisi ve 3 M H₂SO₄ çözeltisi reaktif olarak kullanıldı. Cr(VI) çözeltilerinin analizinde 1 mL 3 M H₂SO₄ ve 1 mL difenil karbazit çözeltisi 25 mL'lik bir balon jöjeye konuldu. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi Shimadzu marka 160 model UV-VIS spektrofotometresinde 540 nm dalga boyunda absorpsiyonunun belirlenmesiyle gerçekleştirildi. Hazırlanan standartların okunan absorpsiyon değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kuruldu ve bilinmeyen örneğin absorpsiyonu bu ilişkidен yararlanılarak konsantrasyon değerleri belirlendi.

Bu işlem sonucunda, indirgenme işlemi sonrasında çözeltilerde indirgenmeden kalan Cr(VI) miktarları tespit edildi. Çözeltilerdeki başlangıç ve son Cr(VI) konsantrasyonları dikkate alınarak indirgeme verimi hesaplandı.

Piritin kimyasal bileşimindeki demir, bakır ve kobalt gibi metallerin analizinde, indirgeme işlemi sonrası çözeltilere geçen demir, bakır ve kobalt analizinde ve indirgeme işlemi sonrası pirit örneklerinde kalan bakır ve kobalt analizinde Unicom marka 929 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Lineer tayin aralığındaki standartlardan yararlanılarak örneklerin konsantrasyon değerleri belirlendi. Bu elementlere ait çalışma koşullarını gösteren değerler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Demir, bakır ve kobalta ait çalışma koşulları

Element	Silit (nm)	Akım (mA)	Alev
Demir	0.2	25	Hava-Asetilen
Bakır	0.5	3	Hava-Asetilen
Kobalt	0.2	10	Hava-Asetilen

Çalışma süresince işlem öncesi ve işlem sonrası çözeltilerin pH ölçümleri Nel marka 980 model pH-metre ile yapıldı.

5.4.Deneysel Çalışma

Yapılan çalışmada, Cr(VI) indirgenmesi derişik ve seyreltik ortamda olmak üzere temel olarak iki farklı konsantrasyon biriminde incelendi.

Çalışmada, önce derişik ortamda indirgeme şartları incelendi. Bu aşamada indirgeme verimi üzerine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi sistematik olarak incelendi. Bu amaçla ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik asit miktarı 1-4 kat arasında değiştirilerek 14700 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Bu çözeltilerin 50 mL'si 100 mL'lik deney balonlarına konuldu, bunlara 1,25 g (25 g/L) ve 2,50 g (50 g/L) pirit örnekleri ilave edildi ve ağızları sıkıca kapatıldı. Balonlar Memmert marka çalkalayıcıya kondu ve 25 °C'de sabit tutulan su banyosunda 60 dk süreyle 150 rpm hızla çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra karışımlar vakum altında cam süzgeçlerden süzüldü. Süzüntülerde pH ölçümü ve Cr(VI) konsantrasyonu tayini yapıldı. Çözeltilerdeki başlangıç ve son Cr(VI) konsantrasyonları dikkate alınarak indirgenme verimleri hesaplandı.

Seyreltik ortamda yapılan çalışmalarda ise indirgeme verimi üzerine pirit miktarının, ortamın asit konsantrasyonunun, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun, temas süresinin, sıcaklığın ve pirit partikül boyutunun etkisi sistematik olarak incelendi. Bu amaçla ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik asit miktarı 1-4 kat arasında değiştirilerek 147 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Bu çözeltilerin 50 mL'si 100 mL'lik deney balonlarına konuldu, bunlara 0,25 g (5 g/L) ve 0,50 g (10 g/L) pirit örnekleri ilave edildi ve ağızları sıkıca kapatıldı. Balonlar, Memmert marka çalkalayıcıya kondu ve 25 °C'de sabit tutulan su banyosunda 60 dk süreyle 150 rpm hızla çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra karışımlar vakum altında

cam süzgeçlerden süzüldü. Süzüntülerde pH ölçümü ve Cr(VI) konsantrasyonu tayini yapıldı. Çözeltilerdeki başlangıç ve son Cr(VI) konsantrasyonları dikkate alınarak indirgenme verimleri hesaplandı.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun Cr(VI) indirgenmesine etkisini incelemek için belirlenmiş olan asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve bulunduğu sıcaklık koşullarında 147 mg/L, 1470 mg/L ve 14700 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltilerinde indirgeme şartlarının pirit miktarı ile değişimi incelendi. 147 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda çalışma yaparken; 0,10 g (2 g/L), 0,20 g (4 g/L), 0,30 g (6 g/L), 0,40 g (8 g/L) ve 0,50 g (10 g/L) pirit örnekleri ilave edilerek, 1470 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda çalışma yaparken; 0,25 g (5 g/L), 0,50 g (10 g/L), 0,75 g (15 g/L), 1,00 g (20 g/L) ve 1,25 g (25 g/L) pirit örnekleri ilave edilerek, 14700 mg/L konsantrasyonunda çalışma yaparken; 0,50 g (10 g/L), 1,00 g (20 g/L), 1,50 g (30 g/L), 2,00 g (40 g/L) ve 2,50 g (50 g/L) pirit örnekleri ilave edilerek işlem gerçekleştirildi.

Cr(VI) indirgenmesi verimine sıcaklık ve temas süresi parametrelerinin birlikte incelendiği deneylerde, asit konsantrasyonunu stokiyometrik oranda ve pirit miktarını da 0,1 g'da (2 g/L) sabit tutarak 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda ve 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerle deneyler yapıldı.

Cr(VI) İndirgenmesi verimi üzerine pirit partikül boyutunun etkisini incelemek amacıyla, -100 + 130, -130 + 150, -150 + 170, -170 + 200, -200 + 230 ve -230 mesh fraksiyonlarındaki pirit örneklerinden 0,1 g (2 g/L) kullanılarak deneyler yapıldı.

Pirit örneklerinin indirgeme kapasitelerini belirlemek amacıyla derişik ve seyreltik ortamlarda ardışık indirgeme işlemleri yapıldı ve yapılan işlem sonucunda pirit örneklerinin indirgeme kapasiteleri belirlendi. Ayrıca asit konsantrasyonunun etkisi bu aşamada da incelendi.

İndirgeme kapasiteleri sona ermiş pirit örneklerinin değerlendirilmesi amacıyla bu örneklerden indirgeme işlemi sonrası geriye kalan bakır ve kobaltın geri kazanılmasıyla ilgili yapılan deneylerde, geri kazanım verimine söz konusu sıcaklıkta kavurma süresi ve ortamın kükürt konsantrasyonu parametrelerinin etkileri incelendi. Geri kazanım işleminden önce söz konusu pirit örneklerinde indirgenme esnasında oluşan elementel

kükürdü yapıdan uzaklaştırmak amacıyla sokshlet düzeneğinde yapılan ekstraksiyon işlemiyle örneklerdeki elementel kükürt CS₂'de çözümlenerek uzaklaştırıldı.



6. BULGULAR

6.1. Pirit Örneklerinin Bileşim Analizi

Deneylerde kullanılan ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin bileşimi Tablo 6.1.'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi kullanılan ham pirit örneği, ana bileşenler olarak % 43,45 Fe ve % 50,43 S içerirken havasız ortamda yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği, ana bileşenler olarak % 56,42 Fe ve % 32,24 S içermektedir. Buna göre S esas alınarak stokiyometrik hesap yapıldığında ham pirit örneğinin % 93,68 FeS₂ içerikli, havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin ise % 88,66 FeS içerikli olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 6.1. Deneylerde kullanılan pirit örneklerinin kimyasal analizi

HAM PİRİT		İŞLEM GÖRMÜŞ PİRİT	
Bileşen	Ağırlıkça (%)	Bileşen	Ağırlıkça (%)
Demir	43,45	Demir	56,42
Kükürt	50,43	Kükürt	32,24
Bakır	2,50	Bakır	2,90
Kobalt	0,23	Kobalt	0,27
Diğer	5,37	Diğer	8,55

6.2. Uygun Kavurma Sıcaklığının Tespiti

Pirit örneklerinin havasız ortamda en uygun kavurma sıcaklığını bulmak için yapılan deneylerde, ham pirit örnekleri 600 °C, 625 °C, 650 °C, 675 °C, 700 °C ve 725 °C gibi sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş ve her örnekten alınan 0,10 g pirit stokiyometrik miktarda asit içeren 50 mL 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ile 25 °C'de 60 dk süresince temas ettirilmiştir.

Bu işlem sonunda yapılan analizlerde, havasız ortamda 600 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği Cr(VI)'ın % 46,00'sını, 625 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği Cr(VI)'ın % 50,40'ını, 650 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği Cr(VI)'ın %53,70'ini, 675 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği

Cr(VI)'ın % 56,20'sini, 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği Cr(VI)'ın % 59,80'ini, 725 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin ise % 41,80'ini indirdiği tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlardan, en uygun kavurma sıcaklığının 700 °C olduğu kanısına varılmış olup bundan sonraki bütün işlemlerde bu pirit örneği kullanılmıştır.

6.3. Derişik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Miktarı ve Ortamın Asit Konsantrasyonunun Etkisi

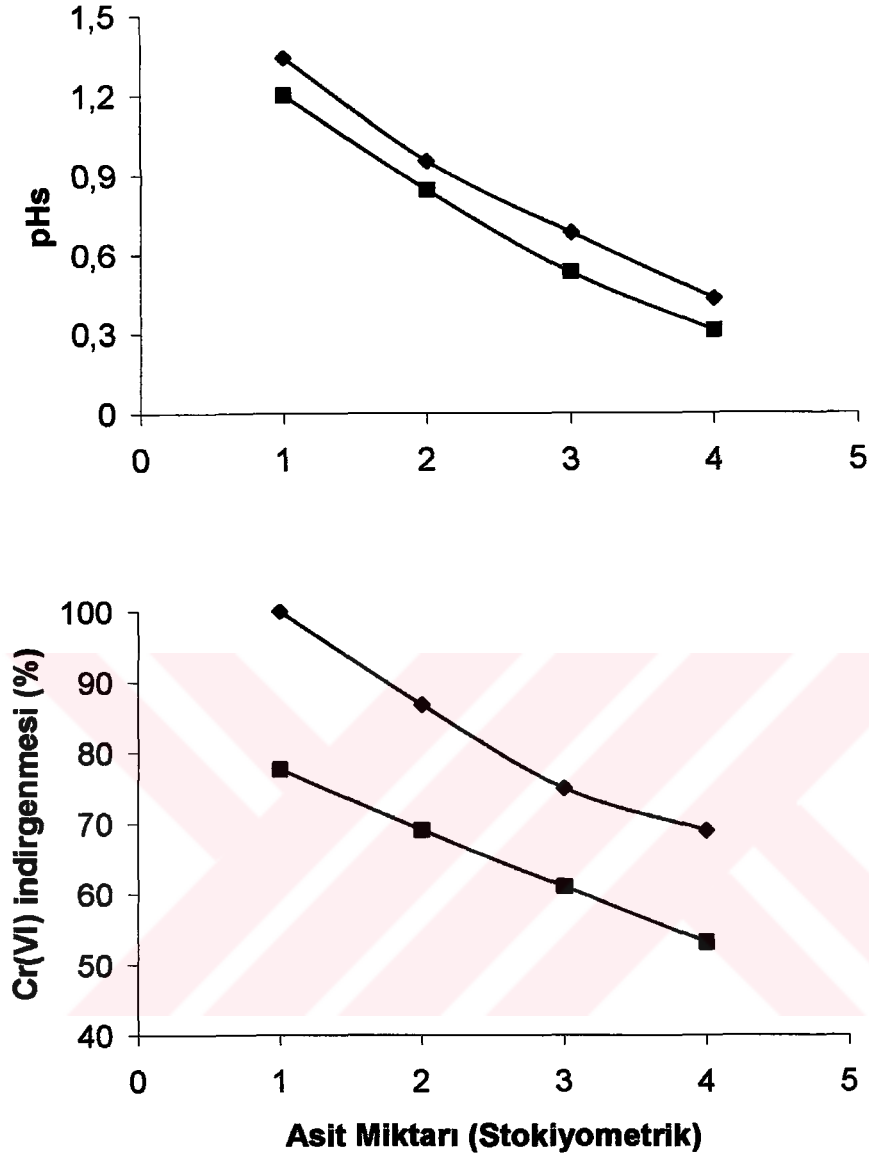
Bu aşamada derişik ortamda indirgeme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik asit miktarı 1-4 kat arasında değiştirilerek 14700 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Hazırlanan bu çözeltilerden 50'şer mL alındı ve bu çözeltiler 1,25 g ve 2,50 g ham ve işlem görmüş pirit örnekleriyle karıştırılarak 25 °C'de 60 dakika süreyle çalkalama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrası analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdeleri ve çözeltilerin son pH'ları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

Pirit miktarının artmasıyla genel olarak her iki pirit örneğinde de indirgeme etkinliğinin arttığı söylenebilir. Ayrıca pirit miktarı arttıkça çözelti son pH'sının yükselmesi tüketilen asit miktarının arttığını göstermektedir. Buna, ortamdaki asidin Cr(VI) indirgenmesinde harcanmasının sebep olduğu söylenebilir.

Asit miktarının artırılması ile genel olarak her iki pirit örneğinde de indirgeme etkinliğinin azaldığı ancak bu azalmanın işlem görmüş pirit örneğinde daha belirgin olduğu söylenebilir.

Şekil 6.1'de görüldüğü üzere 1,25 g işlem görmüş pirit örneği ile yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 77,40'ını, stokiyometrik miktarın 2 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 69,00'unu, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltide ortamdaki



Şekil 6.1. Derişik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (◆; 2,5 g IGP ■ ; 1,25 g IGP).

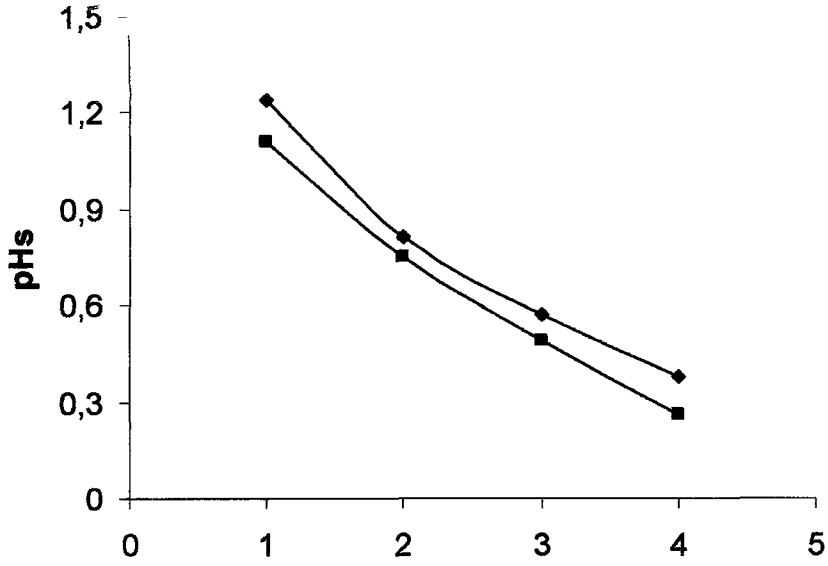
Deney koşulları: $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 14700 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C



Şekil 6.2. Derişik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (◆; 2,5 g HP ■ ; 1,25 g HP)

Deney koşulları: $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 14700 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C

Cr(VI)'ın % 61,16'sını ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 53,20'sini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 1,20, 0,84, 0,53 ve 0,31 olarak ölçülmüştür.

2,50 g işlem görmüş pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını, stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 86,70'ini, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 74,90'ını ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 67,90'ını indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 1,34, 0,95, 0,68 ve 0,43 olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.2'den görüldüğü üzere 1,25 g ham pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 48,27'sini, stokiyometrik miktarın 2 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 44,31'ini, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 39,71'ini ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 37,48'ini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 1,11, 0,75, 0,49 ve 0,26 olarak ölçülmüştür.

2,50 g ham pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'ın % 60,08'ini, stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 53,16'sını, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 48'80'ini ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'ın % 41,71'ini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 1,24, 0,82, 0,55 ve 0,40 olarak ölçülmüştür.

6.4. Seyreltik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Bu aşamada indirgeme verimine temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik miktarda asit içeren 147 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

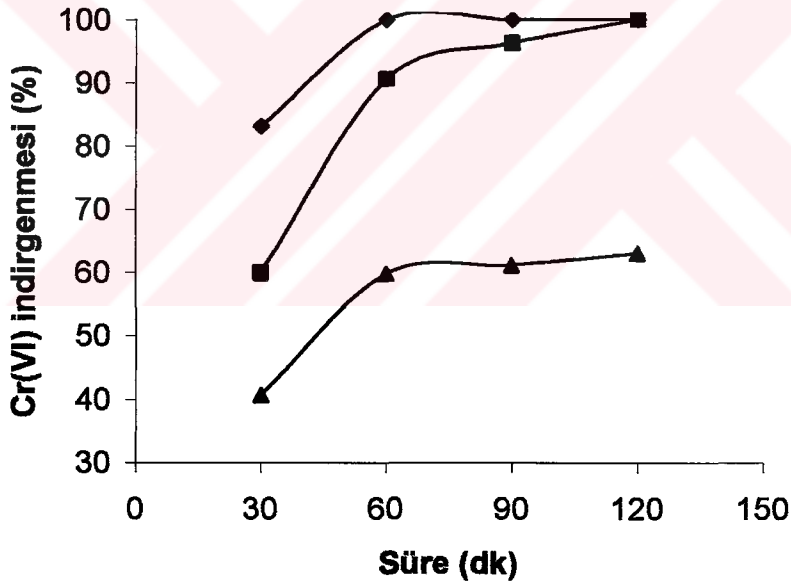
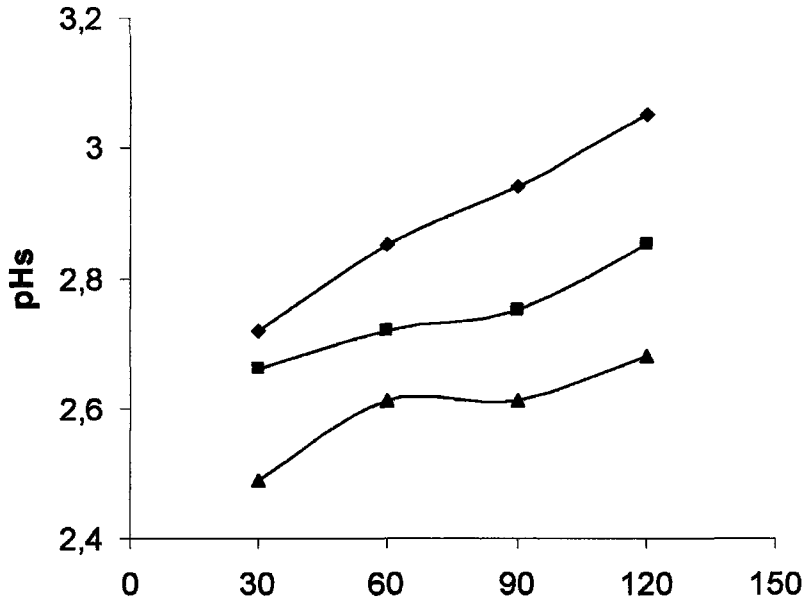
Hazırlanan bu çözeltilerden 50'şer mL alındı ve bu çözeltiler, 0,10 g pirit ham ve işlem görmüş pirit örnekleri ile karıştırılarak 25 °C, 35 °C ve 45 °C gibi sıcaklıklarda 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerle çalkalama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrası analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdeleri ve çözeltilerin son pH'ları Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te verilmiştir.

Temas süresinin artmasıyla genellikle her iki pirit örneğinde de indirgeme veriminin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca temas süresinin artmasıyla çözelti son pH'sının yükselmesi tüketilen asit miktarının arttığını göstermektedir.

Sıcaklığın artmasıyla her iki pirit örneğinde de indirgenme veriminin belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. İndirgenme veriminin artmasına bağlı olarak çözeltilerin son pH'larında bir artış tespit edilmiştir.

Şekil 6.3'te görüldüğü üzere, işlem görmüş pirit ile 25 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 40,71, 60 dk'daki indirgeme verimi % 59,83, 90 dk'daki indirgeme verimi % 61,18 ve 120 dk'daki indirgeme verimi % 63,04 olarak tespit edilmiş olup çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,49, 2,60, 2,60 ve 2,67 olarak ölçülmüştür. 35 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 60,00, 60 dk'daki indirgeme verimi % 90,61, 90 dk'daki indirgeme verimi % 96,30 ve 120 dk'daki indirgeme verimi % 100 olarak tespit edilmiş olup çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,66, 2,72, 2,75 ve 2,85 olarak ölçülmüştür. 45 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 83,02 elde edilirken 60 dk 90 dk ve 120 dk'da % 100 indirgeme verimi elde edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,72, 2,85, 2,93 ve 3,00 olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.4'te görüldüğü üzere, ham pirit ile 25 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 25,00, 60 dk'daki indirgeme verimi % 34,78, 90 dk'daki indirgeme verimi % 35,50 ve 120 dk'daki indirgeme verimi % 36,21 olarak tespit edilmiş olup çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,46, 2,51, 2,51 ve 2,53 olarak ölçülmüş. 35 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 36,30, 60 dk'daki indirgeme verimi % 49,71, 90 dk'daki indirgeme verimi % 52,11 ve 120 dk'daki indirgeme verimi % 58,25 olarak tespit edilmiş olup çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,56, 2,66, 2,69 ve 2,70 olarak ölçülmüştür. 45 °C'de yapılan deneylerde, 30 dk'daki indirgeme verimi % 49,80, 60 dk'daki indirgeme



Şekil 6.3. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin süre ve sıcaklıkla değişimi (IGP ◆:45 °C ■:35 °C; ▲ :25 °C)

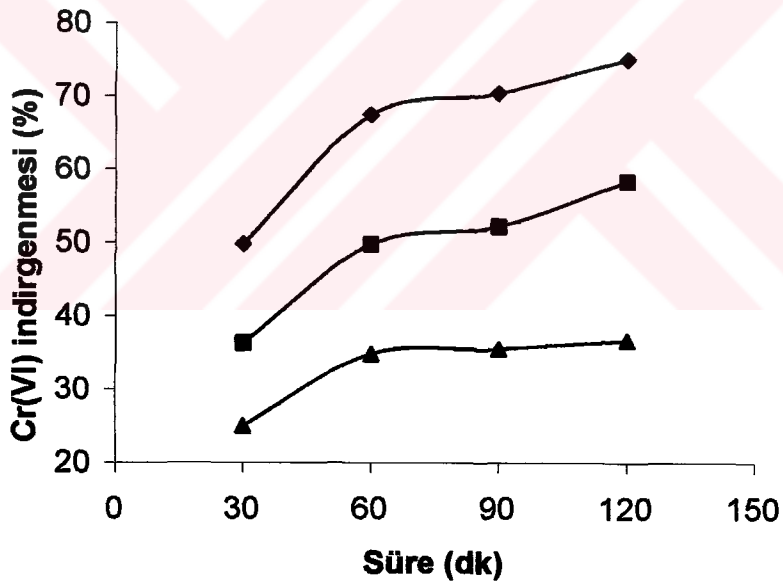
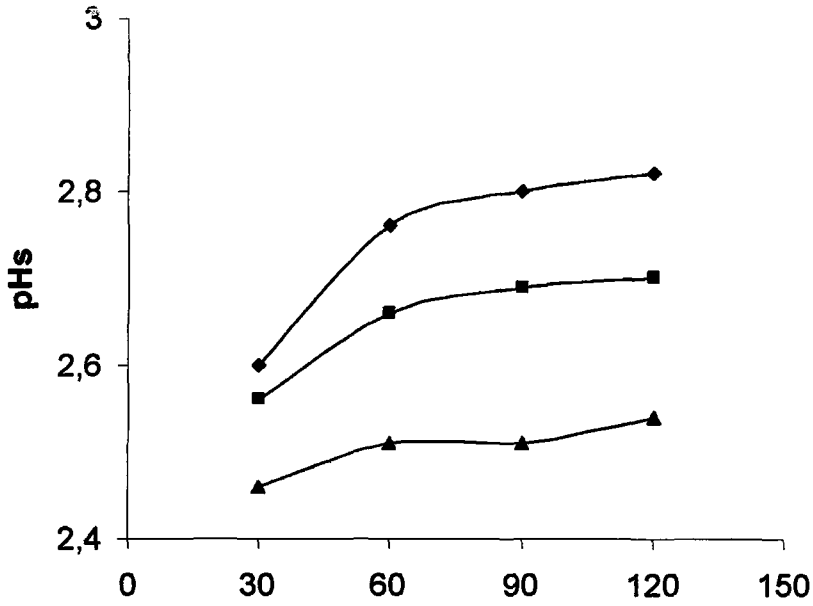
Deney koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 147 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit miktarı: 0,1 g

Pirit partikül boyutu: -100 mesh



Şekil 6.4. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin süre ve sıcaklıkla değişimi (HP ◆: 45 °C ■: 35 °C; ▲: 25 °C)

Deney koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 147 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit miktarı: 0,1 g

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

verimi % 67,33, 90 dk'daki indirgeme verimi % 70,32 ve 120 dk'daki indirgeme verimi % 74,96 olarak tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,60, 2,76, 2,80 ve 2,80 olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak, Cr(VI) indirgenmesi için 60 dk'lık bir sürenin yeterli olduğu tespit edilmiş olup bundan sonraki deneylerde süre 60 dk'da sabit tutulmuştur. Sıcaklık arttıkça Cr(VI) indirgenme verimi belirgin bir şekilde artmıştır. Ancak pratikte yüksek sıcaklıklarda çalışmak zor olduğu için yapılan diğer tüm deneyler 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

6.5. Seyreltik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Miktarı ve Ortamın Asit Konsantrasyonunun etkisi

Bu aşamada seyreltik ortamda indirgeme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik asit miktarı 1-4 kat arasında değiştirilerek 147 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Hazırlanan bu çözeltilerden 50'şer mL alındı ve bu çözeltiler, 0,25 g ve 0,50 g ham ve işlem görmüş pirit örnekleriyle karıştırılarak 25 °C'de 60 dakika süreyle çalkalama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrası analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdeleri ve çözeltilerin son pH'ları Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.

Pirit miktarının artmasıyla genel olarak her iki pirit örneğinde de indirgeme etkinliğinin arttığı söylenebilir. Ayrıca pirit miktarı arttıkça çözelti son pH'sının yükselmesi tüketilen asit miktarının arttığını göstermektedir. Buna, ortamdaki asidin Cr(VI) indirgenmesinde harcanmasının sebep olduğu söylenebilir.

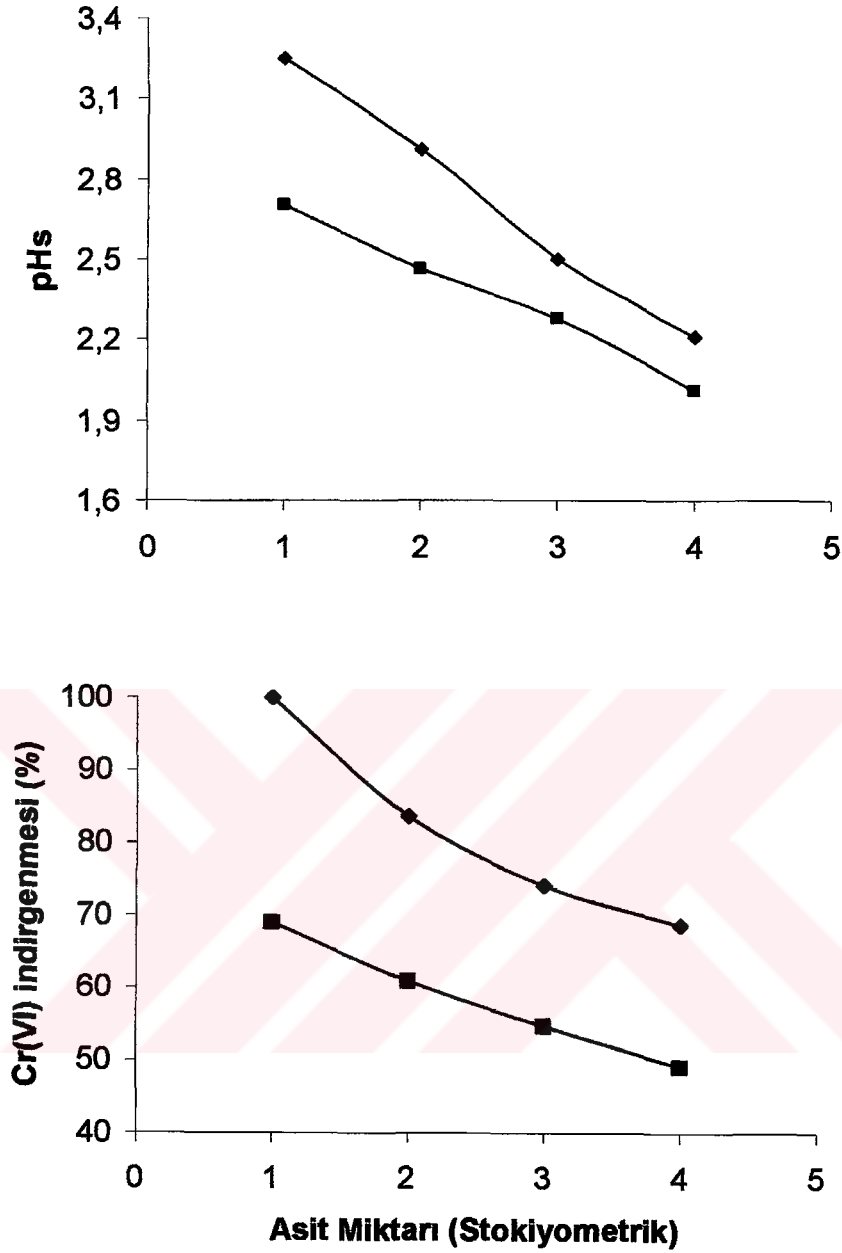
Asit miktarının artırılması ile genel olarak her iki pirit örneğinde de indirgeme etkinliğinin azaldığı ancak bu azalmanın işlem görmüş pirit örneğinde daha belirgin olduğu söylenebilir.

Şekil 6.5'te görüldüğü üzere 0,25 g işlem görmüş pirit örneği ile yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 69,00'unu, stokiyometrik miktarın 2 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 60,90'ını, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 54,70'ini ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 49,12'sini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,70, 2,46, 2,28 ve 2,01 olarak ölçülmüştür.

0,50 g işlem görmüş pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in tamamını, stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 83,60'ını, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 74,10'unu ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 68,60'ını indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 3,25, 2,91, 2,50 ve 2,21 olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.6'da görüldüğü üzere 0,25 g ham pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 57,77'sini, stokiyometrik miktarın 2 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 53,80'ini, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 51,00'ini ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 46,88'ini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,75, 2,59, 2,40 ve 2,17 olarak ölçülmüştür.

0,50 g ham pirit örneğiyle yapılan deneylerde, bu miktardaki piritin stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltide ortamdaki Cr(VI)'in % 81,30'unu, stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 76,79'unu, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 71,61'ini ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltilerde ortamdaki Cr(VI)'in % 65,27'sini indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 3,20, 3,01, 2,74 ve 2,46 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.5. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (◆;0,5 g IGP ■ ; 0,25 g IGP)

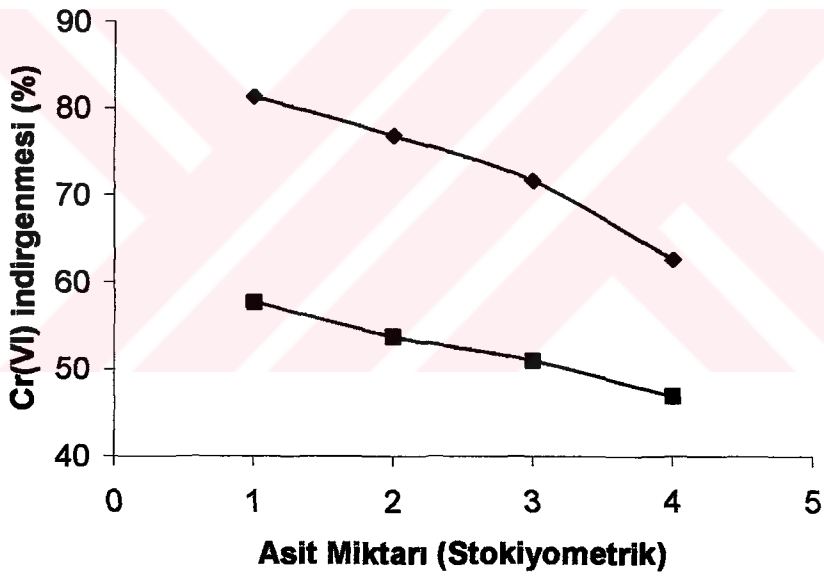
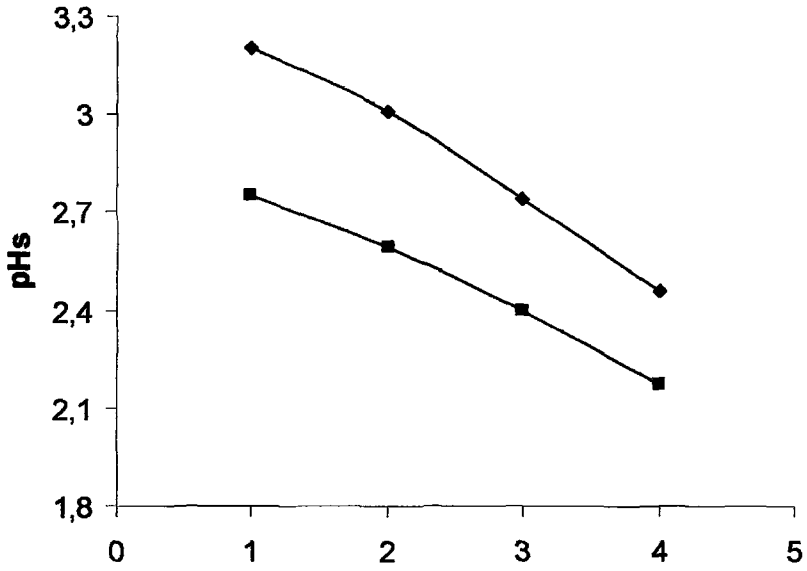
Deney koşulları: $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 147 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 ml

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C



Şekil 6.6. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (◆;0,5 g HP ■ ; 0,25 g HP)

Deney koşulları: $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 147 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 ml

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C

6.6 Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit miktarı ve Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Bu aşamada Cr(VI) indirgenmesi verimine başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve pirit miktarının etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bunun için ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak stokiyometrik miktarlarda asit içeren 14700 mg/L, 1470 mg/L ve 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Hazırlanan bu çözeltilerin 50'şer mL'si değişik miktarlarda ham ve işlem görmüş pirit örnekleri ile karıştırılarak 25 °C'de 60 dk süreyle çalkalama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrası analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdeleri ve çözeltilerin son pH'ları Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da görülmektedir.

Genel olarak başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) indirgenme veriminin azaldığı, pirit miktarının artırılmasıyla Cr(VI) indirgenme veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 6.7'de görüldüğü üzere stokiyometrik miktarda asit içeren 14700 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ve işlem görmüş pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 45,21'ini, 1,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 61,80'ini, 1,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 73,50'sini, 2,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 86,06'sını ve 2,50 g piritin ise ortamdaki Cr(VI)'in tamamını indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 1,00, 1,11, 1,20, 1,26 ve 1,33 olarak ölçülmüştür.

Ham pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 33,60'ını, 1,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 42,10'unu, 1,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 46,60'ını, 2,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 51,33'ünü ve 2,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 55,24'ünü indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 0,98, 1,09, 1,16, 1,23 ve 1,24 olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.8'de görüldüğü üzere stokiyometrik miktarda asit içeren 1470 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ve işlem görmüş pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,25 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in % 56,15'ini, 0,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'in

% 70,56'sını, 0,75 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 82,00'sini, 1,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 90,11'ini ve 1,25 g piritin ise ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 1,51, 1,62, 1,78, 1,91 ve 2,03 olarak ölçülmüştür.

Ham pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,25 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 45,90'ını, 0,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 50,00'ini, 0,75 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 56,10'unu, 1,00 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 61,80'ini ve 1,25 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 67,83'ünü indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 1,50, 1,54, 1,65, 1,80 ve 1,93 olarak ölçülmüştür.

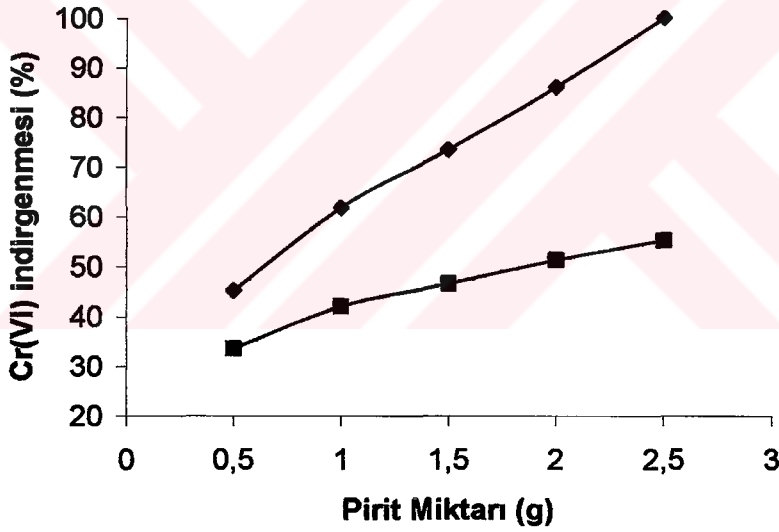
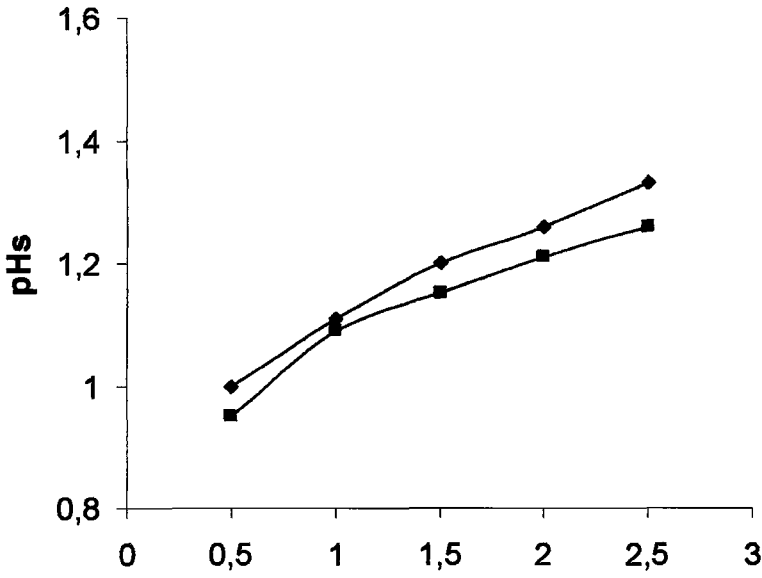
Şekil 6.9'da görüldüğü üzere stokiyometrik miktarda asit içeren 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ve işlem görmüş pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,10 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 58,80'ini, 0,20 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 66,00'sını, 0,30 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 72,89'unu, 0,40 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 83,00'ünü ve 0,50 g piritin ise ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 2,61, 2,70, 2,81, 2,99 ve 3,21 olarak ölçülmüştür.

Ham pirit örneği ile yapılan deneylerde, 0,10 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 35,00'ini, 0,20 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 48,90'ını, 0,30 g piritin ortmadaki Cr(VI)'ın % 59,80'ini, 0,40 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 69,11'ini ve 0,50 g piritin ortamdaki Cr(VI)'ın % 81,30'unu indirgediği tespit edilmiş olup çözelti son pH'ları sırasıyla 2,51, 2,71, 2,86, 3,04 ve 3,24 olarak ölçülmüştür.

6.7. Seyreltik Ortamda Cr(VI) İndirgenme Verimine Pirit Partikül Boyutunun Etkisi

Cr(VI) indirgenmesi verimine pirit partikül boyutunun etkisini incelemek amacıyla, bir miktar işlem görmüş pirit örneği öğütülüp ve elek analizi işlemine tabi tutulmuştur. Elek analizinde, 100 mesh (0,150 mm), 130 mesh (0,113 mm), 150 mesh (0,097 mm), 170 mesh (0,086 mm), 200 mesh (0,075 mm) ve 230 mesh (0,068 mm) gözenek boyutundaki elekler kullanılmıştır. Elek işleminden sonra her fraksiyondaki pirit örnekleri ayrı kaplarda muhafaza edilmiştir.

Elek analizi işleminden sonra her fraksiyona geçmiş pirit örneklerinde FeS analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, -100+130 mesh fraksiyonunda bulunan pirit



Şekil 6.7. Konsantrasyonu 14700 mg/L olan Cr(VI) çözeltisinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi (◆:IGP ; ■:HP)

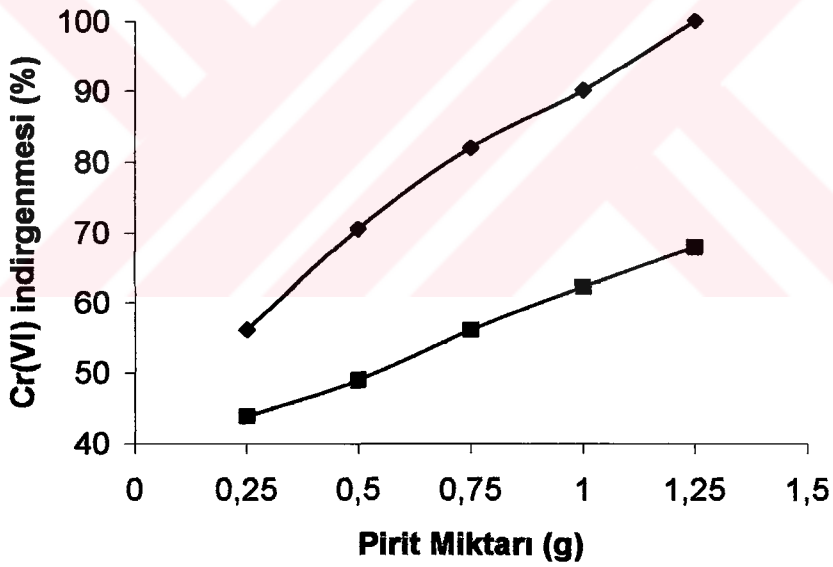
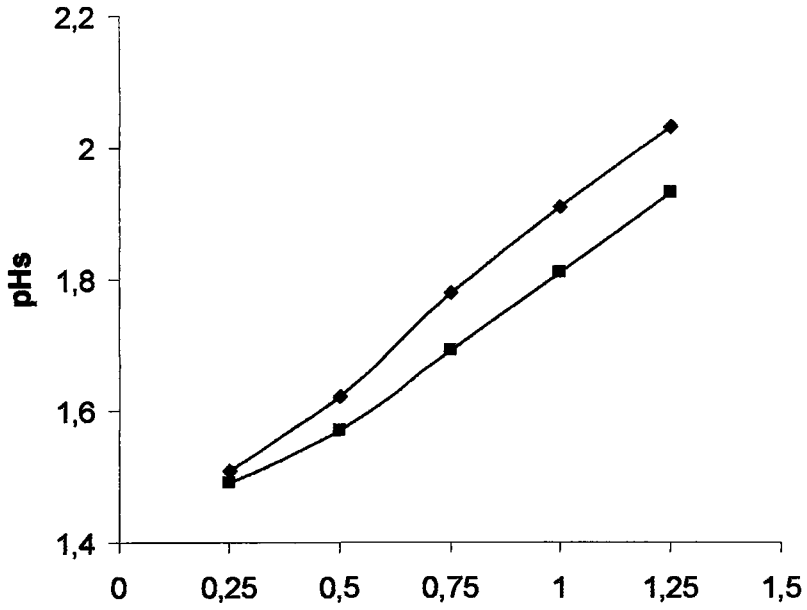
Deney koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C



Şekil 6.8. Konsantrasyonu 1470 mg/L olan Cr(VI) çözeltisinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi (◆:IGP ; ■ :HP)

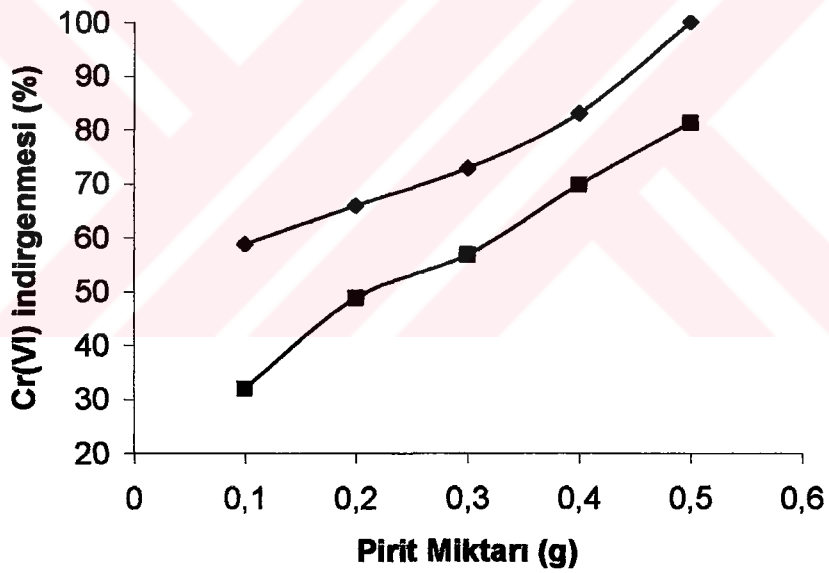
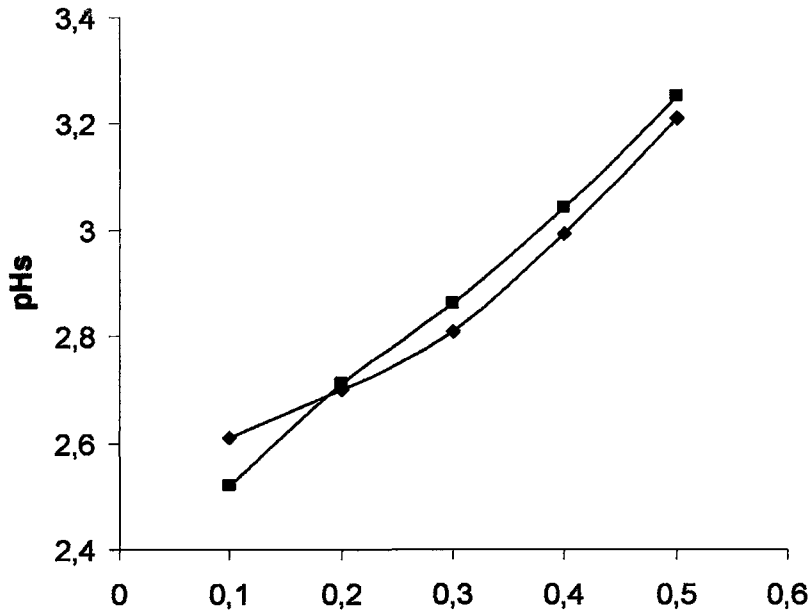
Deney koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C



Şekil 6.9. Konsantrasyonu 147 mg/L olan Cr(VI) çözeltisinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi(◆:IGP ; ■ :HP).

Deney koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit partikül boyutu: -100 mesh

Temas süresi: 60 dk

Sıcaklık: 25 °C

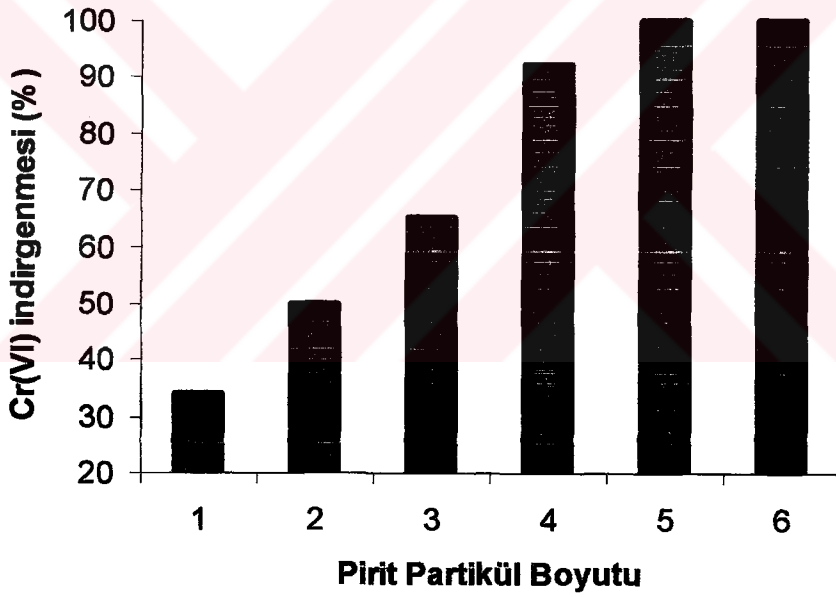
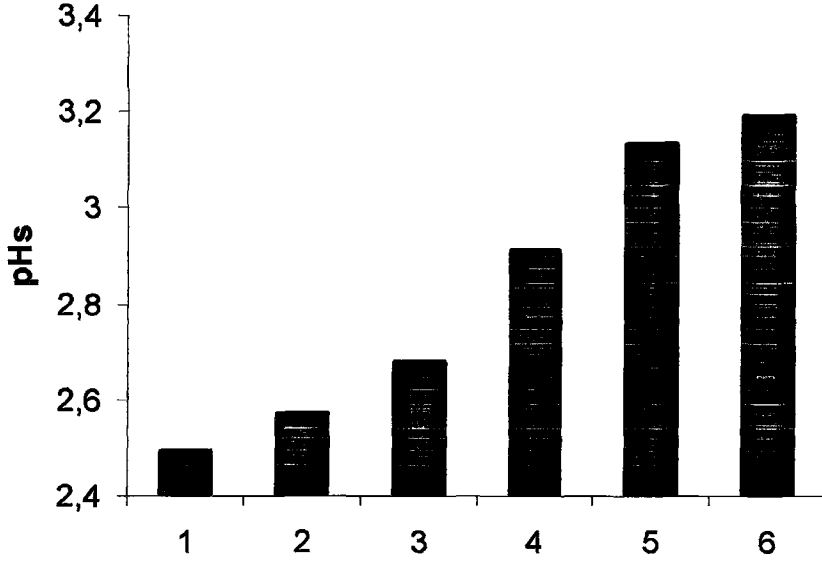
örneğin % 58,03 FeS içerikli, -130+150 mesh fraksiyonunda bulunan pirit örneğinin % 61,66 FeS içerikli, -150+170 mesh fraksiyonunda bulunan pirit örneğinin % 66,00 FeS içerikli, -170+200 mesh fraksiyonunda bulunan pirit örneğinin % 76,71 FeS içerikli, -200+230 mesh fraksiyonunda bulunan pirit örneğinin % 89,67 FeS içerikli ve -230 mesh fraksiyonunda bulunan pirit örneğinin ise % 93,30 FeS içerikli olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca her fraksiyondaki pirit örneklerinde bakır ve kobalt analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde, -100+130 mesh fraksiyonundaki piritin % 2,63 bakır ve %0,256 kobalt içerdiği, -130+150 mesh fraksiyonundaki piritin % 2,63 bakır ve % 0,273 kobalt içerdiği, -150+170 mesh fraksiyonundaki piritin % 2,87 bakır ve % 0,273 kobalt içerdiği, -170+200 mesh fraksiyonundaki piritin % 3,04 bakır ve % 0,273 kobalt içerdiği, -200+230 mesh fraksiyonundaki piritin % 2,96 bakır ve % 0,282 kobalt içerdiği ve -230 mesh fraksiyonundaki piritin ise % 3,30 bakır ve % 0,301 kobalt içerdiği tespit edilmiştir.

Cr(VI) indirgenmesi verimine pirit partikül boyutunun etkisini incelemek amacıyla, işlem görmüş pirit örneğinin Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak hesaplanmış stokiyometrik miktarda asit içeren 50 ml 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ile 0,10 g işlem görmüş pirit örneği karıştırılarak 25 °C'de 60 dk çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdeleri ve indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları Şekil 6.10'da verilmiştir.

Yapılan deneylerde, pirit partikül boyutunun küçülmesiyle Cr(VI) indirgenmesi veriminin arttığı tespit edilmiştir. Ancak Cr(VI) indirgenmesi verimine partikül boyutunun küçülmesiyle artan FeS miktarının etkisinde olduğu gözardı edilmemelidir. Artan FeS miktarına bağlı olarak stokiyometrik hesaplamalar yapıldığında indirgenme verimindeki artmanın sadece artan FeS miktarına bağlı olmadığı, küçülen tanecik boyutunun da etkili olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.10'da görüldüğü üzere, -100+130 mesh boyutundaki 0,10 g işlem görmüş pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'in % 34,12'ini, -130+150 mesh boyutundaki 0,10 g işlem görmüş pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'in % 49,88'ini, -150+170 mesh boyutundaki işlem görmüş pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'in % 65,13'ünü, -170+200 mesh boyutundaki işlem



Şekil 6.10. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme veriminin pirit partikül boyutu ile değişimi (İGP; 1:-100+130 mesh, 2:-130+150 mesh, 3:-150+170 mesh, 4:170+200 mesh, 5:-200+230 mesh, 6:-230 mesh)

Deney Koşulları: Asit miktarı: Stokiyometrik

$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu: 147 mg/L

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisi miktarı: 50 mL

Pirit miktarı: 0,10 g

Temas süresi ve Sıcaklık: 60 dk ve 25 °C

görmüş pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'ın % 92,16'ını, -200+230 ve -230 mesh boyutlarındaki işlem görmüş pirit örneklerinin ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgediği tespit edilmiş olup indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,49, 2,57, 2,68, 2,91, 3,13 ve 3,19 olarak ölçülmüştür

6.8. Ardışık İndirgeme

Pirit örneklerinin indirgeme kapasitelerini belirlemek amacıyla pirit örneklerini bir defa kullandıktan ve ortamdan süzüp ayırdıktan sonra asitliği ve konsantrasyonu aynı olan yeni bir Cr(VI) çözeltisi ile temas ettirilmiştir. Bu işlem pirit örneklerinin indirgeme etkinlikleri sona erene kadar yapılmış ve pirit örneklerinin indirgeme etkinlikleri belirlenmiştir. Bu işlem hem derişik hem de seyreltik ortamda yapılmış olup yapılan tüm ardışık indirgeme deneylerinde -100 mesh boyutundaki pirit örnekleri kullanılmıştır.

6.8.1. Derişik Ortamda Ardışık İndirgeme

Derişik ortamda yapılan ardışık indirgeme işleminde, ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik miktarda asit içeren 14700 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri ile işlem yapılmıştır.

İşlem görmüş pirit örneği ile yapılan çalışmada her defasında hazırlanan Cr(VI) çözeltisinden 50 mL alınarak 25 °C'de 10,0 g pirit ile 60 dk süresince çalkalama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemten sonra örnek süzülüp tekrar kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrası çözeltide indirgenmeden kalan Cr(VI) ve pirit örneğinden çözeltiye geçen Fe(III), Cu(II) ve Co(II) analizi ve pH ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları ve indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2.'den görüldüğü üzere, 10,0 g işlem görmüş pirit örneğinin 10 kademe sonunda toplam olarak 5502 mg Cr(VI)'yı indirgediği tespit edilmiştir. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalara göre bu sonuç % 37,43 verime tekabül etmektedir. Kademe sayısı arttıkça işlem sonrası pH'larda bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da, kademe sayısı arttıkça ortama ilave edilen asit sarfiyatının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında kademe sayısı arttıkça piritten çözeltiye geçen demir miktarında bir azalma

olmakla beraber 10 kademe sonunda piritten çözeltiliye toplam olarak 867,1 mg demir geçtiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.2. Derişik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Kademe	Verim (%)	İndirgenen Cr(VI) Miktarı (mg)	Çözeltiliye Geçen Fe ³⁺ (mg/L)	Çözeltiliye Geçen Cu ²⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ (%)	Çözeltiliye Geçen Co ²⁺ (mg/L)	Co ²⁺ (%)	Son pH
1	100,0	735	1396	192,52	7,90	1,68	0,68	1,69
2	100,0	735	1195	157,84	6,48	2,19	0,89	1,61
3	100,0	735	1019	137,64	5,65	2,73	1,11	1,50
4	85,70	635	1206	140,96	5,78	2,85	1,16	1,43
5	81,20	597	1073	130,88	5,38	4,29	1,74	1,47
6	78,70	575	817	117,52	4,81	2,56	1,04	1,39
7	70,30	517	704	100,68	4,10	3,50	1,40	1,38
8	59,50	438	571	81,24	3,33	2,47	1,00	1,30
9	45,20	333	469	60,12	2,27	1,57	0,64	1,18
10	27,40	202	221	49,14	2,01	1,37	0,56	1,08

10 kademe ardışık indirgeme sonunda piritten çözeltiliye 116,78 mg bakır ve 2,47 mg kobalt geçtiği tespit edilmiştir. Bu miktar bakır, yapıdaki toplam bakırın %35,13'üne; kobalt ise yapıdaki toplam kobaltın % 10,05'ine karşılık gelmektedir.

Ham pirit örneği ile yapılan çalışmada, her defasında hazırlanan Cr(VI) çözeltilisinden 50 mL alınarak 25 °C'de 10,0 g pirit ile 60 dk süresince çalkalama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemten sonra örnek süzülüp tekrar kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrası çözeltide indirgenmeden kalan Cr(VI) ve pirit örneğinden çözeltiliye geçen Fe(III), Cu(II) ve Co(II) analizi ve pH ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları ve indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3'den görüldüğü üzere, 10,0 g ham pirit örneğinin 5 kademe sonunda toplam olarak 1765 mg Cr(VI)'yı indirgediği tespit edilmiştir. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalara göre bu sonuç % 12,00 verime tekabül etmektedir. Kademe sayısı arttıkça işlem sonrası pH'larda bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da kademe sayısı arttıkça ortama ilave edilen asit sarfiyatının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında kademe sayısı arttıkça piritten çözeltiliye geçen demir miktarında bir azalma olmakla beraber 5 kademe sonunda piritten çözeltiliye toplam olarak 174,2 mg demir geçtiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.3. Derişik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (Ham pirit)

Kademe	Verim (%)	İndirgenen Cr(VI) Miktarı (mg)	Çözeltiye Geçen Fe ³⁺ (mg/L)	Çözeltiye Geçen Cu ²⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ (%)	Çözeltiye geçen Co ²⁺ (mg/L)	Co ²⁺ (%)	Son pH
1	100,0	735	467	404,56	16,16	2,10	0,90	1,96
2	62,70	460	408	368,00	14,72	1,83	0,80	1,78
3	44,00	324	442	300,44	12,00	1,49	0,64	1,63
4	25,30	186	226	256,52	10,24	1,26	0,55	1,44
5	8,10	60	199	203,80	8,12	1,28	0,55	1,28

5 kademe ardışık indirgeme sonunda piritten çözeltiye 153,10 mg bakır ve 0,80 mg kobalt geçtiği tespit edilmiştir. Bu miktar bakır, yapıdaki toplam bakırın % 61,16'sına; kobalt ise yapıdaki toplam kobaltın % 3,44'üne karşılık gelmektedir.

6.8.2. Seyreltik Ortamda Ardışık İndirgeme

Seyreltik ortamda yapılan ardışık indirgeme işleminde, ham piritin Cr(VI) ile verdiği (1.1) nolu reaksiyon, işlem görmüş piritin ise Cr(VI) ile verdiği (1.3) nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiyometrik miktarda asit içeren 147 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri ile işlem yapılmıştır.

İşlem görmüş pirit örneği ile yapılan çalışmada, her defasında hazırlanan Cr(VI) çözeltisinden 50 mL alınarak 25 °C'de 0,50 g pirit ile 60 dk süresince çalkalama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemde sonra örnek süzülüp tekrar kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrası çözeltide indirgenmeden kalan Cr(VI) ve pirit örneğinden çözeltiye geçen Fe(III) analizi ve pH ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları ve indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4'den görüldüğü üzere, 0,50 g işlem görmüş pirit örneğinin 18 kademe sonunda toplam olarak 107,1 mg Cr(VI)'yı indirgediği tespit edilmiştir. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalara göre bu sonuç % 14,55 verime tekabül etmektedir. Kademe sayısı arttıkça işlem sonrası pH'larda bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da, kademe sayısı arttıkça ortama ilave edilen asit sarfiyatının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında kademe sayısı arttıkça piritten çözeltiye geçen demir miktarında bir azalma

olmakla beraber 18 kademe sonunda piritten çözeltiliye toplam olarak 31,74 mg demir geçtiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.4. Seyreltik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Kademe	Verim (%)	İndirgenen Cr(VI) Miktarı (mg)	Çözeltiliye Geçen Fe ³⁺ (mg/L)	Son pH
1	100,0	7,35	37,83	3,29
2	100,0	7,35	35,81	3,29
3	100,0	7,35	30,16	3,24
4	100,0	7,35	27,31	3,25
5	100,0	7,35	21,98	3,22
6	100,0	7,35	26,63	3,21
7	100,0	7,35	24,18	3,23
8	100,0	7,35	16,91	3,23
9	100,0	7,35	12,17	3,18
10	100,0	7,35	9,56	3,14
11	92,87	6,83	7,50	2,99
12	80,60	5,92	9,08	2,83
13	73,57	5,40	8,14	2,70
14	64,00	4,70	7,91	2,68
15	56,40	4,15	6,59	2,50
16	44,70	3,29	6,61	2,41
17	32,10	2,36	5,15	2,27
18	10,20	0,75	3,83	2,09

Ham pirit örneği ile yapılan çalışmada, her defasında hazırlanan Cr(VI) çözeltilisinden 50 mL alınarak 25 °C'de 0,50 g pirit ile 60 dk süresince çalkalama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemden sonra örnek süzülüp tekrar kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrası çözeltide indirgenmeden kalan Cr(VI), pirit örneğinden çözeltiliye geçen Fe(III) analizleri ve pH ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları ve indirgeme işlemi sonrası çözeltilerin pH'ları Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5'den görüldüğü üzere, 0,50 g ham pirit örneğinin 5 kademe sonunda toplam olarak 13,65 mg Cr(VI)'yı indirgediği tespit edilmiştir. Stokiyometriye göre yapılan hesaplamalara göre bu sonuç % 2,78 verime tekabül etmektedir. Kademe sayısı arttıkça işlem sonrası pH'larda bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da, kademe sayısı arttıkça ortama ilave edilen asit sarfiyatının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında kademe sayısı arttıkça piritten çözeltiliye geçen demir miktarında bir azalma olmakla beraber 5 kademe sonunda piritten çözeltiliye toplam olarak 2,05 mg demir geçtiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.5. Seyreltik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (Ham pirit)

Kademe	Verim (%)	İndirgenen Cr(VI) Miktarı (mg)	Çözeltiliye Geçen Fe ³⁺ (mg/L)	Son pH
1	83,51	6,24	7,59	3,21
2	53,77	3,95	5,21	3,01
3	26,58	1,96	3,10	2,85
4	14,68	1,08	2,68	2,59
5	4,71	0,35	1,88	2,33

Ortamın asit konsantrasyonunun Cr(VI) indirgenmesine etkisi bu aşamada da incelenmiş ve 0,5 g işlem görmüş pirit kullanılarak stokiyometrik miktarın 2 katı asit içeren çözeltilerde ardışık indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi sonrası çözeltilerde indirgenmeden kalan Cr(VI), piritten çözeltiliye geçen Fe(III) analizleri ve pH ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları ve çözeltilerin son pH'ları Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6'dan görüldüğü üzere, 0,50 g işlem görmüş pirit örneğinin 13 kademe sonunda toplam olarak 74,22 mg Cr(VI)'yı indirgediği tespit edilmiştir. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalara göre bu sonuç % 10,10 verime tekabül etmektedir. Kademe sayısı arttıkça işlem sonrası pH'larda bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da, kademe sayısı arttıkça ortama ilave edilen asit sarfiyatının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında kademe sayısı arttıkça piritten çözeltiliye geçen demir miktarında bir azalma olmakla beraber 13 kademe sonunda piritten çözeltiliye toplam olarak 15,82 mg demir geçtiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.6. Seyreltik ortamda stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Kademe	Verim (%)	İndirgenen Cr(VI) Miktarı (mg)	Çözeltiliye Geçen Fe ³⁺ (mg/L)	Son pH
1	100,0	7,35	27,19	2,85
2	100,0	7,35	17,82	2,81
3	100,0	7,35	15,47	2,81
4	100,0	7,35	18,07	2,76
5	100,0	7,35	13,40	2,72
6	100,0	7,35	15,81	2,75
7	100,0	7,35	15,79	2,67
8	91,50	6,73	12,81	2,60
9	79,90	5,88	10,97	2,55
10	60,80	4,47	10,51	2,40
11	43,80	3,23	8,07	2,26
12	24,50	1,80	5,13	2,01
13	8,20	0,67	2,98	1,89

6.9. İndirgeme Etkinlikleri Sona Ermiş Pirit Örneklerinden Bakır ve Kobaltın Geri Kazanımı

İndirgeme etkinlikleri sona ermiş pirit örneklerinden indirgeme işlemi sonrası geriye kalan bakır ve kobaltın geri kazanılmasıyla ilgili yapılan deneylerde, bakır ve kobaltın geri kazanım verimine söz konusu sıcaklıkta kavurma süresi ve ortamın kükürt konsantrasyonu parametrelerinin etkileri incelendi. Geri kazanım işleminden önce söz konusu pirit örneklerinde indirgenme esnasında oluşan ve indirgeme işlemi esnasında pirit örnekleri üzerinde biriken elementel kükürdü yapıdan uzaklaştırmak amacıyla sokshlet düzeneğinde yapılan ekstraksiyon işlemiyle örneklerdeki elementel kükürt CS₂'de çözümlenerek uzaklaştırıldı.

Bu işlemle yapılardaki kükürt uzaklaştırıldıktan sonra pirit örneklerinden 1'er g alınarak 600 °C'de 2, 3, 4, 5 ve 6 saat süreyle kavurma işlemine tabi tutuldu. Bu işlem sonunda bakır ve kobalt geri kazanım verimi için en uygun kavurma süresi tespit edildi. İndirgeme etkinlikleri sona ermiş ham ve işlem görmüş pirit örneklerinden bakır ve kobaltın geri kazanım sonuçları Tablo 6.7 ve Tablo 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6.7'den görüldüğü üzere, indirgeme etkinliği sona ermiş işlem görmüş pirit örneğinden bakır ve kobalt geri kazanımı için 600 °C'de en uygun kavurma süresinin 5 saat olduğu ve bu süre kavurma işleminden sonra yapıdaki bakırın % 96,56'sının saf suya geçtiği, % 1,94'ünün aside geçtiği ve % 2,51'ininde artıktaki kaldığı tespit edilirken yapıdaki kobaltın ise % 97,00'sinin saf suya geçtiği, % 3,00'ünde artıktaki kaldığı tespit edilmiştir

Tablo 6.7. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine kavurma süresinin etkisi (İşlem görmüş pirit)

Kavurma Süresi (Saat)	Saf suya geçen (%)		0,1 M H ₂ SO ₄ 'e geçen (%)		Artıkta kalan (%)	
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
2	85,18	81,22	2,83	0,00	10,40	18,90
3	88,56	86,40	2,29	0,00	9,17	14,02
4	90,90	91,86	2,03	0,00	6,26	6,00
5	96,56	97,00	1,94	0,00	2,51	3,00
6	93,87	92,18	2,14	0,00	4,02	7,21

Tablo 6.8'den görüldüğü üzere, indirgeme etkinliği sona ermiş ham pirit örneğinden bakır ve kobalt geri kazanım verimi için 600 °C'de en uygun kavurma süresinin 6 saat olduğu ancak bu süre kavurmada bile yapıdaki bakır ve kobaltın büyük bir kısmının yapıdan alınmadığı tespit edilmiştir. 600 °C'de 6 saat kavurduktan sonra yapıdaki bakırın % 83,06'sının saf suya geçtiği, % 3,16'sının aside geçtiği ve % 14,73'ünde artıktaki kaldığı tespit edilirken yapıdaki kobaltın % 68,08'inin saf suya geçtiği, % 3,51'inin aside geçtiği ve % 28,28'inin artıktaki kaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 6.8. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine kavurma süresinin etkisi (Ham pirit)

Kavurma Süresi (Saat)	Saf suya geçen (%)		0,1 M H ₂ SO ₄ 'e geçen (%)		Artıktaki kalan (%)	
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
2	70,27	53,64	4,05	1,40	24,87	46,53
3	72,12	57,93	4,64	3,25	24,39	39,16
4	75,96	61,46	4,24	1,66	22,63	38,60
5	79,20	63,12	5,05	2,17	21,52	34,31
6	83,06	68,08	3,16	3,51	14,73	28,28

İşlem görmüş pirit örneğinden bakır ve kobaltın geri kazanım verimine ortamın kükürt konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla kavurma esnasında ortama değişik oranda FeS (Havasız ortamda 725 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği) ilave edilerek bakır ve kobalt geri kazanım veriminin ortamın kükürt konsantrasyonundan nasıl etkilendiği tespit edilmiş olup analiz sonuçları Tablo 6.9'da verilmektedir.

Tablo 6.9'dan görüldüğü üzere, ortamın kükürt konsantrasyonu arttırıldıkça bakır ve kobalt geri kazanım veriminde bir azalma tespit edilmiştir.

Tablo 6.9. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine ortamın kükürt konsantrasyonunun etkisi (İşlem görmüş pirit). A: 1,0 g indirgeme kapasitesi sona ermiş işlem görmüş pirit, B: 0,25 g, C: 0,50 g ve D: 0,75 g havasız ortamda 725 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği

Karışım Oranı	Saf suya geçen (%)		0,1 M H ₂ SO ₄ 'e geçen (%)		Artıktaki kalan (%)	
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
A	96,56	97,00	1,55	0,00	2,12	3,04
A+B	95,83	90,00	1,65	3,25	2,51	6,58
A+C	95,02	88,23	2,40	4,23	2,60	7,55
A+D	94,28	87,62	3,17	4,89	2,67	8,47

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örnekleri kullanılarak potasyum bikromattan hazırlanan stok çözeltilerden Cr(VI) indirgenmesinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Hem derişik ortamda hem de seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin ortamın asit konsantrasyonuna önemli ölçüde bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ortamın asit konsantrasyonu artırıldıkça her iki pirit örneğinde de Cr(VI) indirgeme etkinliğinin azaldığı görülmüştür. 0,50 g işlem görmüş pirit, stokiyometrik miktarda asit içeren 147 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltisindeki Cr(VI)'ın tamamını 25 °C'de 60 dk temas süresinde indirgerken stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltideki Cr(VI)'ın % 83,60'ını, stokiyometrik miktarın 3 katı asit içeren çözeltideki Cr(VI)'ın % 74,10'unu ve stokiyometrik miktarın 4 katı asit içeren çözeltideki Cr(VI)'ın % 68,60'ını indirgediği tespit edilmiştir.

Hem derişik ortamda hem de seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin pirit miktarına önemli ölçüde bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ortamdaki pirit miktarı artırıldıkça her iki pirit örneğinde de Cr(VI) indirgeme etkinliğinin arttığı görülmüştür. 25 °C'de 0,10 g işlem görmüş pirit ile stokiyometrik miktarda asit içeren 50 mL 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerinde 60 dk sonunda Cr(VI)'ın % 58,88'i, 0,20 g pirit ile % 66,00'sı, 0,30 g pirit ile % 72,89'u, 0,40 g pirit ile % 83,00'ü ve 0,50 g pirit ile % 100'ünün indirgendiği tespit edilmiştir.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artması ile her ne kadar belli miktar çözeltideki Cr(VI) indirgenme yüzdesi azalsa da sabit miktar pirit başına indirgenen Cr(VI) miktarında bir artma olduğu tespit edilmiştir. 0,50 g işlem görmüş pirit örneği, 25 °C'de ve 60 dk temas süresinde 147 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltisindeki Cr(VI)'ın tamamını indirgerken 1470 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltisindeki Cr(VI)'ın % 70,56'sını, 14700 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL Cr(VI) çözeltisindeki Cr(VI)'ın ancak % 45,21'ini indirgediği tespit edilmiştir.

Stokiyometrik miktarda asit içeren 50 mL 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri ile 0,10 g pirit örnekleri karıştırılarak yapılan çalışmada her iki pirit örneğinde de indirgenmenin temas süresinin artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. 0,10 g işlem görmüş pirit ile yapılan deneylerde, 30 dk'da Cr(VI)'ın % 40,71'i, 60 dk'da Cr(VI)'ın % 59,83'ü, 90 dk'da Cr(VI)'ın % 61,18'i ve 120 dk'da Cr(VI)'ın % 63,04'ünün indirgendiği tespit edilmiştir.

Cr(VI) indirgenmesinin ortam sıcaklığının artması ile arttığı tespit edilmiştir. 0,10 g işlem görmüş pirit ve stokiyometrik miktarda asit içeren 50 mL 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri ile 60 dk temas süresinde yapılan deneylerde, 25 °C'de Cr(VI)'ın % 59,83'ü, 35 °C'de Cr(VI)'ın % 90,61'i ve 45 °C'de Cr(VI)'ın % 100'ünün indirgendiği tespit edilmiştir.

Pirit partikül boyutunun küçülmesiyle Cr(VI) indirgenme veriminin arttığı tespit edilmiştir. 0,10 g işlem görmüş pirit ve stokiyometrik miktarda asit içeren 50 ml 147 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri ile 25 °C'de 60 dk temas süresinde yapılan deneylerde, -100+130 mesh boyutundaki pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'ın % 34,12'ini, -130+150 mesh boyutundaki pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'ın % 49,88'ini, -150+170 mesh boyutundaki pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'ın % 65,13'ünü, -170+200 mesh boyutundaki pirit örneği ortamdaki Cr(VI)'ın % 92,16'ını, -200+230 ve -230 mesh boyutundaki pirit örneklerinin ise ortamdaki Cr(VI)'ın tamamını indirgedikleri tespit edilmiştir.

Pirit örneklerinin indirgeme kapasitelerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, aynı pirit örneği her defasında yeni bir çözeltiyle 60 dk süreyle temas ettirilmiştir. Böylece pirit örneklerinin indirgenme kapasiteleri tespit edilmiştir. Ayrıca ortamın asit konsantrasyonunun Cr(VI) indirgenmesi üzerine etkisi bu aşamada da incelenmiş ve ortamın asit konsantrasyonunun artmasıyla havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin indirgeme kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu işlem sonucunda havasız ortamda yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin indirgeme kapasitesi % 14,55 olarak tespit edilirken ham pirit örneğinin indirgeme kapasitesi aynı koşullarda % 2,78 olarak tespit edilmiştir.

Ardışık indirgeme işleminin her kademesinde çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarları ölçülmüştür. İndirgeme işlemi esnasında havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda

kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğindeki bakırın % 35,13'ü ; kobaltın ise % 10,04'ü çözeltiliye geçerken ham pirit örneğindeki bakırın % 61,16'sı ; kobaltın ise % 3,44'ünün çözeltiliye geçtiği tespit edilmiştir.

İndirgeme sonrası çözeltilerde pH 7,7'de yapılan çöktürme işleminde, meydana gelen Cr(III)'e ilave olarak piritten çözeltiliye geçen Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} gibi iyonların da ortamdaki çökerek uzaklaştığı belirlenmiştir.

İndirgeme kabiliyetleri sona ermiş pirit örneklerinden yüksek verimle bakır ve kobaltın kazanılması ile ilgili yapılan deneylerde, her iki pirit örneği 600 °C sıcaklıkta 2, 3, 4, 5 ve 6 saat sürelerde kavurma işlemine tabi tutulmuş ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneği için 5 saat kavurma süresinin en uygun olduğu ve bu süredeki kavurma işleminden sonra bakırın % 96,56'sı, kobaltın ise % 97,00'si geri kazanılırken ham pirit örneği için 6 saat kavurma süresinin en uygun olduğu ve bu süredeki kavurma işleminden sonra bakırın % 83,16'sı, kobaltın ise % 68,08'i geri kazanılmıştır.

İndirgeme kapasiteleri sona ermiş işlem görmüş pirit örneğinden bakır ve kobalt geri kazanım verimine ortamın kükürt konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 1'er g'lık örneklerle 725 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örnekleri ilave edilerek 600 °C'de 5 saat kavurma işlemi yapılmış ve ortama ilave edilen pirit yani kükürt oranı arttıkça bakır ve kobalt geri kazanım veriminin azaldığı tespit edilmiştir

Çalışma sistematik olarak ham pirit ve havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin indirgeme kapasitelerinin karşılaştırılması şeklinde geçmiş ve beklenildiği gibi havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneğinin indirgeme etkinliği hem kesikli deneylerde hem de ardışık indirgeme deneylerinde çok daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca indirgeme kapasiteleri sona ermiş pirit örneklerinden bakır ve kobalt kazanımında, havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş pirit örneklerinin ham piritte göre çok daha yüksek verimle bakır ve kobalt geri kazanımının gerçekleştiği görülmüştür.

Sonuç olarak, atık sularda Cr(VI)'nın indirgenmesinde ham pirit örneğinin etkinliğinin fazla olmaması bu pirit örneğinin bu şekilde değil de belirtilen işlemlere tabi

tutulduktan sonra Cr(VI) indirgenmesinde daha etkin bir yapıya dönüştüğünü açıklamak üzere yapılan çalışmada, pirit örneğinin havasız ortamda 700 °C'de kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra kullanılmasının sulu çözeltide Cr(VI) indirgenmesi için çok daha uygun olduğu saptanmıştır.



8.KAYNAKLAR

1. WHO, 1988, *Chromium*, Environmental Health Criteria 61, IPCS International Programme on Chemical Safety, Vammala, FINLAND.
2. Sillen, L.G. and Martell, A.E., (1971), *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Supplement No. 1, Special Publication No. 25, *The Chemical Society*, London. (Moore ve Ramamoorthy, 1984'den).
3. Moody, B.J., (1965), *Comparative Inorganic Chemistry*, Edward Arnold Publ. Ltd., London.
4. Baykut, F., (1970), *Anorganik Kimya Praktikum*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No. 1563, Kimya Fakültesi No. 6, Kutulmuş Matbaası, İstanbul.
5. Eckenfelder, W.W., (1989), *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Edition, 98-103, Mc Graw Hill, New York.
6. Casarett, L.J., and Doull, J., (1975), *Toxicology*, The Basic Science of Poisons, Mc Millan Publishing Co., New York.
7. Vural, N., (1984), *Toksikoloji*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No. 56, 345.
8. WHO, (1987), *Air Quality Guidelines for Europe*, European Series No. 23, Copenhagen, DENMARK.
9. Whol, M.G., and Goodhart, R.S., (1968), *Modern Nutrition in Health an Disease, Dietotherapy*, Fourth Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.
10. Underwood, E.J., (1971), *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 3th. Ed., 253-264, Academic Press, New York.

11. Kirk-Othmer, (1964), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edition, Vol. 5, 451-472, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
12. Moore, J.M., and Ramamoorthy, S., (1984), *Heavy Metals in Natural Waters*, 58-76, Springer-Verlag Co., New York.
13. Langard, S., and Norseth, T., (1979), Chromium, In: Friberg, L., Nordberg, G.F. and Yook, V.B., ed. *Handbook on Toxicology of Metals*, 383-397, Amsterdam. (WHO, 1988'den).
14. Satoh, K., Fukuda, Y., Torii, K., and Katsono, N., (1981), Epidemiological Study of Workers Engaged in the Manufacture of Chromium Compounds, *J.Occup. Med.*, 23, 835-838. (WHO, 1988'den).
15. Sitting, M., (1973), *Pollutant Removal Handbook*, 116-135, Noyes Data Corporation England.
16. USEPA, (1978), Reviews of the Environmental Effects of Pollutants. III. Chromium, Washington DC, *US Environmental Protection Agency*, 285 (ORNL/EIS-80 ; EPA 600/1-78-0.23).
17. Van Der Putte, I., Brinkhorst, M.A., and Koeman, J.H., (1981), Effect of pH on the Acute Toxicity of Hexavalent Chromium to Rainbow Trout, *Aquatic Toxicology*, 1: 129-142. (Moore ve Ramamoorthy, 1984'den).
18. Sullivan, R.J., (1969), Air pollution Aspects of Chromium and Its Compounds, *Report PB 188,075*, Springfield, Va.
19. Şengül, F., Türkman, A., and Filibeli, A., (1986), A Case Study on Chromium Wates Treatment, *Environmental Management for Developing Countries*, Preprints of the Third Symp., Envitek, İstanbul.

20. Dean, J.G., Bosqui, F.L., and Lanouette, K.H., (1972), Removing Heavy Metals from Wastewater, *Environmental Science and Technology*, American Chemical Society, 6, 518-522.
21. Jaworski, J.F., (1980), Effects of Chromium Alkali Halides, Arsenic, Asbestos, Mercury, Cadmium in the Canadian Environment *National Research Council of Canada Publication*, No. NRCC. 17585 of the Environmental Secretariat, 80 pp, Ottawa, Canada.
22. Förstner, U., and Witmann, G.T.W., (1983), *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 340-343, Springer Verlag Co., Berlin.
23. Culp, G.L., and Culp, R.L., (1974), *New Concept in Water Purification*, 219-229, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
24. EPA, (1976), U.S. Environmental Protection Agency Quality Criteria for water, *EPA*, 440/9-76-023, DC, Washington.
25. TSE 266, (1986), İçme Suları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
26. Uslu, O., ve Türkman, A., (1987), *Su Kirliliği ve Kontrolü*, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, Ankara.
27. Lanouette, K.H., (1977), Heavy Metal Removal, *Chemical Engineering Destbook Issue*, Oct. 17, 73-80, Industrial Pollution Control Inc.
28. Birdgwater, A.Y., and Emmerman, C.J., (1979), *Waste Recycling and Pollution Control Handbook*, George Godwin Limited, London.
29. Richards, R., (1968), U.S. *Patent* 3,371,034; February 27.
30. Nieuwenhuis, G.J., (1970), U.S. *Patent* 3,493,328 ; February 3
31. Lanouette, K.H., and Paulson, G.E., (1976), Treatment of Heavy Metals in Wastewater, *Pollution Engineering*, 8-10, 55-57, Tech. Publishing Co.

32. Ross, R.D., (1968), *Industrial Waste Disposal*, Reinhold, New York. (Sitting, 1973'den).
33. Culotta, J.M., and Swanton, W.F., (1969), Case Histories of Plating Waste Recovery System, *Presented at 56th Annual Conf. Amer. Electroplaters Soc.*, Detroit. (Sitting, 1973'den)
34. Cambell, R.J., and Emmerman, D.K., (1972), Freezing and Recycling of Plating Rinsewater, *Ind. Water Eng.*, 4,9,38-39. (Patterson, 1975'den).
35. Dougherty, R.R., (1970), U.S. *Patent* 3, 531, 262 ; September 29, Assigned to Control Data Corp. (Sitting, 1973'den).
36. Wentz, C.A., (1989), *Hazardous Waste Management*, 152-153, Mc Graw-Hill Co., New York.
37. Sarıkaya, Y., (1993), *Fizikokimya*, 633-653, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
38. Selm, R.P., and Hulse, B.T., (1962), U.S. *Patent* 3027321; March 27, Assigned to Wilson and Co.
39. Eary, L.E., and Rai, D., (1988), Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion, *Environmental Sciences Technology*, 220, 972-977.
40. Anderson, J.N., Bolto, B.A., and Pawlowski, L., (1984), A Method for Chromate Removal from Cooling Tower Blowdown Water, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 5, 125-129. (Sitting, 1973'den).
41. Lancy, L.E., (1966), U.S. *Patent* 3, 294, 680.
42. Kindl, B., and Atkinson, J.G., (1978), U.S. *Patent* 4, 86, 150.
43. Erdem, M., (1996), Pirit Kullanılarak Atık Sularda Cr(VI) İndirgenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

44. Shink, C.A., (1968), Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment, *Plating*, 55, 1302-1305. (Patterson, 1975'den).
45. Curry, N.A., (1972), Philosophy and Methodology of Metallic Waste Treatment, *Presented at 27th Ind. Waste Conf.*, Purdue University. (Patterson, 1975'den)
46. Teer, E.H., and Russell, L.V., (1972), Heavy Metal Removal from Wood Preserving Wastewater, *27th. Ind. Waste Conf.*, Purdue University. (Patterson, 1975'den).
47. Avrutzkii, P.I., (1969), Control of Cr(VI) Concentration in Wastewaters, *Chem. Abst.*, 70, 206, 207. (Sitting, 1973'den).
48. Landy, J.A., (1971), Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizer Complex, *J. Water Pollution Cont.*, 43, 2252-2253. (Patterson, 1975'den).
49. Kıyak, B., (1996), Bakır Reverber Curufu Kullanılarak Cr(VI) İndirgenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
50. Chebrolu, P., and Sharada, P.K., (1993), Reduction of Chromate by D-Fructose, D-Mannose, D-Glukose and L-Sorbose, *Carbohydrate Research*, 15-25, 224.
51. O'Dwyer, T.F., and Hodnett, B.K., (1995), Recovery of Chromium from Tannery Effluents Using a Redox-Adsorption Approach, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 30-37, 62.
52. Fournier, L.B., and Meyer, R.A., (1975), *U.S. Patent*, 3, 209, 896.
53. Shen, H., and Wang, Y.T., (1995), Hexavalent Chromium Removal in Two Stage Bioreactor System, *Journal of Environmental Engineering*, 121, 798-804.
54. Komori, K., Rivas, A., Toda, K., and Ohtake, H., (1989), Biological Removal of Toxic Chromium Using an Enterobacter Cloacae Strain that Reduces Chromate Under Anaerobic Conditions, *Biotechnology and Bioengineering*, 35, 951-954.

55. Yuronis, D., (1968), Metal Finishing Waste Treatment, 55, 1071-1074. Comparative Economics, *Plating*. (Sitting, 1973'den).
56. Geinoplos, A., Gupta, M.K., and Kata , W.J., (1971), *Patent*, 3, 625, 885, December 7; Assigned to Rex Chainbelt, Inc. (Sitting, 1973'den).
57. Cohen, J.M., (1977), Trace Metal Removal by Wastewater Treatment, *EPA Technology Transfer*.
58. Maruyama, T., Hannah, S.A., and Cohen, J.M., (1975), Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes, *J. Water Pollution Control*, 47(5), 962-975.
59. Aoki, T., and Munemori, M., (1982), Recovery of Cr(VI) from Wastewater with Iron (III) Hidroksid, Adsorption Mechanism of Cr(VI) on Iron (III) Hidroksid, *Water Research*, 16, 793-796.
60. Srivastava, S.K., Tyagi, R., and Pant, N., (1989), Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants, *Water Research*, 9, 23, 1161-1165.
61. Barlett, R.J., and Kimble, J.M., (1976), Behaviour of Chromium in Soils-II, Hexavalent Forms, *J. Enviromental Qual.*, 5.
62. Griffin, R.A., Au, K.A., and Frost, A.A., (1977), Effect on pH on Adsorption of Chromium from Landfill Leachate by Clay Minerals, *J. Environmental Sciences Health*, A12.
63. Arslan, N., Özer, A., ve Altundoğan, S., (1994), Taş Kömürü Yakan Kalorifer Kazan Külü ile Sulu Çözeltilerden Cr(VI)'nın Uzaklaştırılması, *F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2, 6, 40-52, Elazığ.

64. Panday, K.K., Prasad, G., and Singh, V.N., (1984), Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 34A, 367-374.
65. Huang, C., and Wu, M., (1975), Chromium Removal by Carbon Adsorption, *Journal WPCF*, 47:10, 2437-2446.
66. Kaneko, S., and Tsukamoto, K., and Imoto, F., (1978), *Adsorption Characteristics of Cr(VI) on Coprecipitated Silica Titania Gel*, 9, Nippon Kogaku Kaishi.
67. Tümen, F., Arslan, N., ve Bildik, M., (1987), Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılması, *Çevre-87 Sempozyumu*, EBSO, İzmir.
68. Margarida, A.M., Gonzales, B.C.G., Guedes De Carvalho, R., Castanheira, J.M., Sol, P.M.C., and Vasconcelos, L.A.T., (1993), Chromium Removal in Tannery Wastewaters Polishing by Pinus Sylvestris Bark, *Water Research*, 27(8), 1333-1338.
69. Srivastava, H.C.P., Mathur, R.P., and Mehrotra, I., (1986), Removal of Chromium from Industrial Effluents by Adsorption Sawdust, *Science and Technology Letter*, 7, 55-63.
70. Coupal, B., and Lalancette, J.M., (1976), The Treatment of Wastewaters with Peat Moos, *Water Research*, 10, 1071-1076.
71. Özer, A., (1995), Depektinize Edilmiş Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Çözeltilerden Krom Adsorbsiyon Özellikleri, *Doktora Tezi*, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
72. Wing, R.E., Swanson, C.L., Doane, W.M., and Russel, C.R., (1975), Heavy Metal Removal with Starch Xanthate-Cationic Polymer Complex, *J. Water Pollution Cont. Fed.*, 46:8, 2043-2047.
73. Gündüz, T., (1996), *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara.
74. APHA-AWWA-WPCF, (1975), *Standart Methods for Examination of Water and Wastewater*, 14th Edition, 192-194

9.TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Krom(III) organik komplekslerinin kararlılık sabitleri

Tablo 2.2. Kromun çeşitli kalitelereki kıta içi sulardaki konsantrasyon standartları

Tablo 2.3. Sodyum bikromat ve kromik asidin birim kütlelerini indirgemek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları

Tablo 5.1. Demir, bakır ve kobalta ait çalışma koşulları

Tablo 6.1. Deneilerde kullanılan pirit örneklerinin kimyasal analizi

Tablo 6.2. Derişik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Tablo 6.3. Derişik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (Ham pirit)

Tablo 6.4. Seyreltik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Tablo 6.5. Seyreltik ortamda ardışık indirgeme sonuçları (Ham pirit)

Tablo 6.6. Seyreltik ortamda stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde ardışık indirgeme sonuçları (İşlem görmüş pirit)

Tablo 6.7. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine kavurma süresinin etkisi (İşlem görmüş pirit)

Tablo 6.8. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine kavurma süresinin etkisi (Ham pirit)

Tablo 6.9. Bakır ve kobalt geri kazanım verimine ortamın kükürt konsantrasyonunun etkisi (İşlem görmüş pirit)

10.ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Kromat ve bikromat arasında pH'ya bağlı olarak dönüşüm eğrisi

Şekil 2.2. Kromun hidroksiti halinde çökmesinin pH'ya bağlılığı

Şekil 6.1. Derişik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (İşlem görmüş pirit)

Şekil 6.2. Derişik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (Ham pirit)

Şekil 6.3. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin süre ve sıcaklıkla değişimi (İşlem görmüş pirit)

Şekil 6.4. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenmesinin süre ve sıcaklıkla değişimi (Ham pirit)

Şekil 6.5. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (İşlem görmüş pirit)

Şekil 6.6. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının ve ortamın asit konsantrasyonunun etkisi (Ham pirit)

Şekil 6.7. Konsantrasyonu 14700 mg/L olan Cr(VI) çözeltilinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi

Şekil 6.8. Konsantrasyonu 1470 mg/L olan Cr(VI) çözeltilinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi

Şekil 6.9. Konsantrasyonu 147 mg/L olan Cr(VI) çözeltilinde Cr(VI) indirgenme verimine pirit miktarının etkisi

Şekil 6.10. Seyreltik ortamda Cr(VI) indirgenme veriminin pirit partikül boyutu ile değişimi (İşlem görmüş pirit)

11.ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: İbrahim DOLAK

Doğum Tarihi: 23/09/1981

Doğum Yeri: Diyarbakır

Adres: Dicle Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

21280 Diyarbakır

Telefon: 0 412 248 80 01/ 3085

Mail Adresi: dolak@dicle.edu.tr

Eğitim ve Akademik Kariyer

Eylül 1987- Haziran 1998

İlkokul öğrenimimi Ziya Gökalp İlkolunda, ortaokul öğrenimimi Ali Emiri Ortaokulunda ve lise öğrenimimi Ziya Gökalp Lisesinde tamamladım.

Eylül 1999- Haziran 2003

Bu süre içerisinde; Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü bitirdim.

Eylül 2003- Haziran 2005

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI danışmanlığında "Pirit Kullanılarak Sulu Çözeltilerde Cr(VI) İndirgenmesi" adlı yüksek lisans tez çalışmasını bitirdim.