

**KROM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ KATI ATIĞI;
BİLEŞENLERİ, AYIRMA YÖNTEMLERİ VE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

NADIYE GÜR HIZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
ARALIK – 2015**

**KROM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ KATI ATIĞI;
BİLEŞENLERİ, AYIRMA YÖNTEMLERİ VE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

NADIYE GÜR HIZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Fadime Taner**

**Eş-Danışman
Prof. Dr. Volkan Günay**

**MERSİN
ARALIK – 2015**

Nadiye GÜR HIZ tarafından Prof. Dr. Fadime TANER danışmanlığında ve Prof. Dr. Volkan GÜNAY eş danışmanlığında hazırlanan “Krom Bileşikleri Üretimi Katı Atığı; Bileşenleri, Ayırma Yöntemleri Ve Kullanım Alanlarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fadime TANER

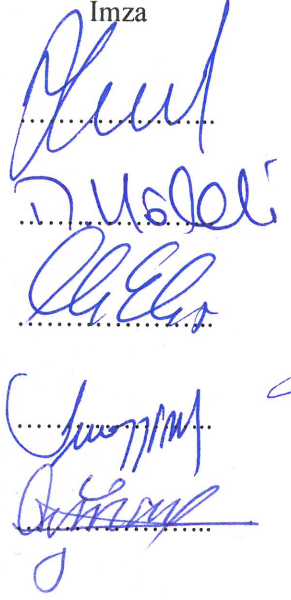
Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ

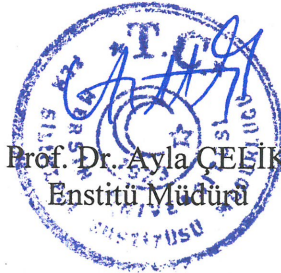
Prof. Dr. Servet TİMUR

Prof. Dr. Volkan GÜNAY

İmza



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/01/2016 tarih ve 2016.1/46 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



KROM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ KATI ATIĞI; BİLEŞENLERİ, AYIRMA YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Nadiye GÜR HIZ

ÖZ

Kromun doğada bulunan en yaygın minerali kromittir. Kireçsiz teknoloji ile krom bileşikleri üretiminde, kromit ve sodyum karbonatın fırında kavrulması sonucunda tehlikesiz katı atık da ortaya çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında kromitin kavrulması ile oluşan atığın özellikleri, bileşenlerine ayrılma şartları ve geri kazanım yolları incelenmiştir. Kromit minerali, krom bileşiklerinin üretim teknolojileri, krom bileşikleri üretimi katı atığı ile ilgili kaynak bilgilere dayalı olarak araştırmalar sürdürülmüştür. Atık ve kromit örneklerine kimyasal analizler, XRD, SEM/EDS, tane boyu dağılımı ve yüzey analizi yapılarak özellikleri saptanmıştır. Katı atık örneklerinden, su ve çeşitli çözeltiler kullanılarak, kromun özütlenmesi; fiziksel ayırma yöntemleri ile örneklerin krom derişiminin artırılması incelenmiştir. Atığın sodyum monokromat üretimi için yeniden kullanımı konusunda kavurma deneyleri yürütülmüştür. Farklı zamanlarda tesise gelen kromit mineralinin krom (III) oksit (Cr_2O_3) derişiminin %43-46 olduğu, bu kromitlerin kullanımı ile ortaya çıkan atık örneklerinde ise Cr_2O_3 derişiminin %8-11'e düştüğü görülmüştür. Kromit hammaddesinde kromit, enstatit ve magnetit kristal fazlarının, atık örneklerinde ise kromit ve hematit fazlarının bulunduğu; kavurma öncesi kromitin ortalama tane boyutu (d_{50}) 14 μm iken katı atıkta d_{50} 51 μm olduğu saptanmıştır. Su, sodyum karbonat, sodyum perkarbonat, sodyum dikromat çözeltileri ile atığın 100 °C sıcaklıkta 90 dakika boyunca karıştırılması durumunda en fazla %2,7 oranında krom özütlenebildiği görülmüştür. Atık örneğindeki krom derişiminin artırılması için sallantılı masa, multigravite ayırıcı gibi ekipmanlarla denemeler yürütülmüş; atığın tamamının 0,5 mm altında olacak şekilde öğütüldükten sonra düşük manyetik alan şiddetinde manyetik ayırma yapılmasının krom derişimini önemli ölçüde artırmadığı görülmüştür. Son olarak, atığın soda ve çeşitli katkıları ile birlikte kromit kullanılmadan kavrulması ile de sodyum monokromat elde edilebileceği görülmüştür. Sanayiye uygulama ve ekonomik incelemeler konusunda ileri çalışmaların yapılması gerektiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: kromit, sodyum kromat, katı atık, ayırma, geri kullanım

Danışman: Prof. Dr. Fadime TANER, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Eş Danışman: Prof. Dr. Volkan GÜNAY, Yeditepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

INVESTIGATING THE COMPONENTS, SEPARATION AND UTILIZATION METHODS OF SOLID WASTE OF CHROMIUM CHEMICALS' PRODUCTION PLANT

Nadiye GÜR HIZ

ABSTRACT

Chromium is found almost exclusively in one mineral, chromite in the nature. Roasting of chromite with soda ash for chromium chemicals production based on no-lime technology yields some solid waste also. In the current study, the components, separation and utilization methods of solid waste of chromium chemicals' production plant have been investigated. Depending on the knowledge, about chromite mineral, technologies and development of chromium chemicals in the literature, the research methods have been planned and sustained. Solid waste and chromite samples were analyzed with analytical methods, XRD; SEM/EDS, particle size and distribution, and surface analyses. Extraction of chromium from solid waste samples by using water and several solutions; and concentrating chromium percent of the solid waste by applying physical separation techniques have been studied. Utilization of solid waste for the production of sodium monochromate has been investigated. It has been found that chromium oxide (Cr_2O_3) concentration of chromite raw material is 43-46% and Cr_2O_3 concentration of solid waste resulted from roasting of these raw materials is 8-11%. Chromite, enstatite and magnetite phases have been found in the chromite mineral, whereas chromite and hematite phases have been found in the solid wastes. It has been found that mean particle diameter (d_{50}) of the chromite sample prior to roasting is 14 μm and mean particle diameter (d_{50}) of the solid waste sample is 51 μm after roasting process. Mixing the solid waste sample with water, sodium carbonate, sodium percarbonate, sodium dichromate solutions at 100 °C for 90 minutes sustained maximum 2.7% of chromium extraction. In order to increase the chromium concentration of the solid waste shaking table, multi-gravity separator and magnetic separator equipment have been used. It has been found that chromium concentration of the waste cannot be increased distinctively even by grinding below 0.5 mm and then applying magnetic separation. Finally, it has been found that sodium monochromate can be produced by roasting that solid waste with soda ash and different additives. Further studies can be conducted for the implementation of the studies into the industrial scale operations.

Key Words: chromite, sodium chromate, solid waste, separation, re-use

Advisor: Prof. Dr. Fadime TANER, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

Co-advisor: Prof. Dr. Volkan GÜNAY, Department of Chemical Engineering, Yeditepe University

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesi ve yazımı sırasında destek veren, doktora eğitimim süresince bilgi birikimini tüm içtenliği ile paylaşan danışmanım Prof. Dr. Fadime TANER'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına yaptığı değerli katkılardan dolayı eş danışmanım Prof. Dr. Volkan GÜNAY, Prof. Dr. Servet TİMUR, Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Prof. Dr. İbrahim EKİZ ve Prof. Dr. Ahmet BALDAN'a müteşekkirim.

Örneklerin temini, hazırlanması, çalışmaların yürütülmesi ve analizlerin yapılması konusunda imkan sağlayan Şişecam Soda Sanayi A.Ş.'ye; özellikle Sn. Hidayet ÖZDEMİR, Sn. Altuğ R. ŞENER, Sn. Mehmet GÜRBÜZ'e teşekkürlerimi sunarım. Doktora programına başlamamı teşvik eden yöneticilerim Sn. E. Asuman HAKSAL'a ve Sn. F. Tamer AKKÖSEOĞLU'na çok teşekkür ederim. Analizlerin yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Sn. Ahmet Can ŞEKER, Sn. İrfan KAHRAMAN, Sn. Ali TANRIVERDİ, Sn. Metehan KÖKER, Sn. Tahsin DOĞAN, Sn. Salih Aydın TERLİ, Sn. Aslı ALTINEL ve Sn. Yusuf AKTAŞ'a teşekkür ederim. Şişecam Araştırma ve Teknoloji Geliştirme Başkanlığı'na; özellikle de Sn. Atilla GÜMRÜKÇÜ ve Sn. Burak İZMİRLİOĞLU'na verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

XRD ve SEM analizlerinin yapılmasını sağlayan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi'ne; özellikle de Dr. M. Serkan YALÇIN'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında destek olan Betül YILMAZ, Savaş YILMAZ ve Hasan ATEŞ'e de teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimimin her aşamasında beni destekleyen ailem ve özellikle annem Nuran GÜR'e; eşim Süleyman Nazif HIZ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLGİLER	3
2.1. KROM MİNERALLERİ	3
2.1.1. Kromitin Kimyasal Bileşimi	4
2.1.2. Kromit Yataklarının Jeolojisi ve Dünya Kromit Rezervi	6
2.1.3. Kromit Kullanım Alanları.....	7
2.1.3.1. Kromitin metalürji sektöründe kullanımı.....	9
2.1.3.2. Kromitin ateş tuğlası sektöründe kullanımı	10
2.1.3.3. Kromitin döküm kumu sektöründe kullanımı	11
2.1.3.4. Kromitin kimya sektöründe kullanımı	11
2.1.4. Kromit Zenginleştirme Yöntemleri	12
2.2. SODYUM MONOKROMAT ÜRETİM PROSESİ.....	14
2.2.1. Kromitin Alkali Kavrulması ile Sodyum Monokromat Üretimi	15
2.2.2. Kromitin Alkali Eritişi ile Sodyum Monokromat Üretimi	19
2.2.3. Sodyum Monokromattan Sodyum Dikromat Üretimi	20
2.3. KROM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ KATI ATIĞININ ÖZELİKLERİ/ TEKRAR KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	21
2.3.1. Kireçsiz Teknolojiden Çıkan Katı Atığının Soda ile Kavrularak Kromunun Geri Kazanımı	21
2.3.2. Kireçli Teknoloji ile Krom Bileşikleri Üretimi Sonucunda Oluşan Katı Atıkla İlgili Yapılan Çalışmalar	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. ÖRNEK HAZIRLAMA	28

3.2. SODYUM MONOKROMAT ÜRETİM İ KATI ATIĞI ÖRNEKLERİNİN ÖZELİKLERİNİN SAPTANMASI	30
3.2.1. Analitik Yöntemlerle Kimyasal Bileşen Analizlerinin Yapılması	30
3.2.2. Kızdırma Kaybı Analizi.....	31
3.2.3. Kristal Yapı Analizleri.....	31
3.2.4. SEM/EDS Analizleri.....	32
3.2.5. Eser Element Analizleri	32
3.2.6. Diğer Analizler	32
3.3. ÖRNEKLERDEN KROM GERİ KAZANIMI/ ZENGİNLEŞTİRME	33
3.3.1. Örneklerde Krom Özütleme.....	33
3.3.2. Kromit Zenginleştirme Yöntemlerinin Örnekler İçin Kullanımı.....	34
3.3.2.1. Sallantılı masa deneyleri	34
3.3.2.2. Multi-gravite cihazı ile ayırma deneyleri.....	34
3.3.2.3. Manyetik ayırma deneyleri	34
3.3.2.4. Yoğunluk farkı ile ayırma deneyleri	34
3.4. ATIĞIN YENİDEN KULLANIMI.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. SODYUM BİKROMAT ÜRETİMİ KATI ATIĞI ÖRNEKLERİNİN ÖZELİKLERİNİN SAPTANMASI	35
4.1.1. Analitik Yöntemlerle Kimyasal Bileşen Analiz Bulguları ve Tartışma ...	35
4.1.1.1. Farklı Tane Boylarındaki Örneklerin Kimyasal Analiz Bulguları ve Tartışma.....	38
4.1.2. XRD Analiz Bulguları ve Tartışma	40
4.1.3. Tane Boyu Dağılımı Analiz Bulguları ve Tartışma.....	54
4.1.4. SEM/EDS analizleri.....	56
4.1.5. Yüzey Alanı ve Por Boyut Analiz Bulguları ve Tartışma	65
4.2. ÖRNEKLERDEN KROM GERİ KAZANIMI VE ZENGİNLEŞTİRME BULGULARI ve DEĞERLENDİRME	65
4.2.1. Atığın Farklı Sıvılarda Çözünürlüğünün İncelenmesi	65
4.2.2. Fiziksel Yöntemlerle Krom Zenginleştirme Bulguları ve Tartışma	67
4.2.2.1. Sallantılı masa deneyleri bulgular ve tartışma	67
4.2.2.2. Multi gravite ayırma bulguları ve tartışma.....	68
4.2.2.3. Manyetik ayırma deneyleri	70
4.2.2.4. Yoğunluk farkı ile ayırma deneyleri	71
4.3. “ATIĞIN YENİDEN KULLANIMI” BULGULAR ve TARTIŞMA	72
4.3.1. Atığın Sodyum Monokromat Üretiminde Kullanımı.....	72
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
6. KAYNAKLAR	78
7. EKLER.....	81

7.1. KROMİT VE ATIK ÖRNEKLERİNE AİT SEM-EDS ANALİZLERİ.....	81
8. ÖZGEÇMİŞ.....	89



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Stratiform ve podiform tipi kromitlerin özelliklerinin karşılaştırılması [1].....	6
Çizelge 2.2. Dünya kromit rezervleri (Mton) [4, 5].....	7
Çizelge 2.3. Ticari kromit türleri [1].....	8
Çizelge 2.4. Ateş tuğlası tipi kromitlerin genel kompozisyonu, tipik G. Afrika ve Filipin refrakter tipi kromitlerinin kimyasal analiz sonuçları [1].....	10
Çizelge 2.5. Döküm kumu olarak kullanılan kromitin kimyasal özellikleri [1].....	11
Çizelge 2.6. Farklı kromit kaynaklarının hava ve argon ortamında kavrulması sonucunda belirlenen fazlar [8]	19
Çizelge 2.7. Elementis Eaglescliffe-İngiltere'deki tesisinin hammadde, atık analiz sonuçları [12]	22
Çizelge 3.1. Kromit hammaddesi aynı partiye ait olan katı atık örneklerinin alınış tarihleri	29
Çizelge 3.2. Farklı tarihli kromit ve indirgenmemiş atık örnekleri.....	29
Çizelge 4.1. Krom bileşikleri üretimi indirgenmemiş katı atığının kimyasal bileşenleri.....	35
Çizelge 4.2. Farklı günlerde alınan katı atık örneklerinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri).....	36
Çizelge 4.3. Farklı kromit hammaddelerine ait katı atık örneklerinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri).....	37
Çizelge 4.4. Krom bileşikleri üretimi indirgenmemiş katı atığının kimyasal bileşenleri (yaş analiz yöntemi)	37
Çizelge 4.5. Krom bileşikleri üretimi kromit hammaddesinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri).....	38
Çizelge 4.6. Krom bileşikleri üretimi kromit hammaddesinin kimyasal bileşenleri (Yaş analiz yöntemi).....	38
Çizelge 4.7. 30.05.2014 tarihli atık örneğinin farklı tane boylarının kimyasal bileşenleri, (XRF analizleri).....	39
Çizelge 4.8. Orijinal atık; 45 µm üstünde ve altında kalan atık örnekleri; 63 µm üstünde ve altında kalan atık örneklerinin kütle dağılımı ve kütlece Cr ₂ O ₃ yüzdeleri	39
Çizelge 4.9. Orijinal örnek; 45 µm üstünde ve altında kalan atık örneklerinin kütlece Cr ₂ O ₃ yüzdeleri	40
Çizelge 4.10. K1-20.05 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi	43
Çizelge 4.11. K2-30.05 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi	43
Çizelge 4.12. K3-18.07 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi	44
Çizelge 4.13. K4-10.10 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi	45
Çizelge 4.14. A1-20.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi	48
Çizelge 4.15. A2-30.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi	49
Çizelge 4.16. A3-18.07 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi	49
Çizelge 4.17. A4-10.10 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi	50
Çizelge 4.18. A1-20.05 kodlu kromitin 63 µm altına ait XRD spektrumundaki pik listesi... 53	
Çizelge 4.19. A1-20.05 kodlu kromitin 63 µm üstüne ait XRD spektrumundaki pik listesi . 53	
Çizelge 4.20. Tipik atık ve kromit örneklerinin tane boyu dağılımı analizi sonuçları.....	55
Çizelge 4.21. 23.01.2014 tarihli tipik atık ve kromit örneklerinin yüzey alanı analizi bulguları.....	65
Çizelge 4.22. Kuru bazda 100 g A1-20.05 kodlu atığın (Cr ₂ O ₃ : %10,3) farklı çözümlerinde çözünürlüğünün incelenmesi, ön deneme sonuçları, (basınç: 1 bar, süre: 90 dakika, sıcaklık: 100°C).....	65
Çizelge 4.23. Kuru bazda 100 g A1-20.05 kodlu atığın (Cr ₂ O ₃ : %10,3) farklı çözümlerinde ultrasone ile çözünürlüğünün incelenmesi, ön deneme sonuçları, (basınç: 1 bar, süre: 60 dakika)	66

Çizelge 4.24. A4.10.10 kodlu örneğin, 1,5 kg kuru besleme ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları	68
Çizelge 4.25. A4.10.10 kodlu örneğin kütlece %15 katı içeren sulu karışımı (yoğunluk: 1100 g/L) ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları.....	69
Çizelge 4.26. A4.10.10 kodlu örneğin, kütlece %44 katı içeren sulu karışımı (yoğunluk: 1400 g/L) ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları.....	69
Çizelge 4.27. A1-20.05, A2-30.05, A3-18.07 kodlu örneklerin fırında soda ile kavrulması sonucunda kromum sodyum monokromata dönüşüm verimi.....	72
Çizelge 4.28. Atık örneklerinin fırında farklı katkılarla birlikte kavrulması sonucunda elde edilen dönüşümler	73



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Spinel kristal yapısı [3].....	5
Şekil 2.2. Kromitin sektörlere göre kullanım yüzdeleri [4]	8
Şekil 2.3. Kavurma prosesi ile sodyum dikromat üretim prosesi	16
Şekil 2.4. Sıcaklık ve sürenin krom kazanım oranına etkisi [12].....	24
Şekil 3.1. Krom bileşikleri üretimi tesisinden alınan indirgenmemiş katı atık	28
Şekil 4.1. K1-20.05 kodlu kromitin XRD spektrumunu	41
Şekil 4.2. K2-30.05 kodlu kromitin XRD spektrumunu	41
Şekil 4.3. K3-18.07 kodlu kromitin XRD spektrumunu	42
Şekil 4.4. K4-10.10 kodlu kromitin XRD spektrumunu	42
Şekil 4.5. A1-20.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumunu.....	46
Şekil 4.6. A2-30.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumunu.....	47
Şekil 4.7. A3-18.07 kodlu atık örneğinin XRD spektrumunu.....	47
Şekil 4.8. A4-10.10 kodlu atık örneğinin XRD spektrumunu.....	48
Şekil 4.9. Kromit ve atık örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması	51
Şekil 4.10. A1-20.05 kodlu atık örneğinin 63 µm altına ait XRD spektrumunu	52
Şekil 4.11. A1-20.05 kodlu atık örneğinin 63 µm üstüne ait XRD spektrumunu.....	52
Şekil 4.12. İşletmede öğütülen K1-20.05 kodlu tipik kromit örneği tane boyu dağılımı.....	54
Şekil 4.13. A1-20.05 kodlu atık örneği tane boyu dağılımı	55
Şekil 4.14. Kromit örneği SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.15. Kurutulmuş atık (indirgeme öncesi) örneğinin SEM görüntüleri	58
Şekil 4.16. K1-20.05 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	59
Şekil 4.17. A1-20.05 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	60
Şekil 4.18. A2-30.05 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	60
Şekil 4.19. K1-20.05 kodlu kromit örneği dıştan içe doğru 1384, 1385, 1386 numaralı noktalarda EDS analizi bulguları, 4000x	62
Şekil 4.20. K1-20.05 kodlu atık örneği EDS analizi bulguları, haritalandırma yöntemi (örnekta O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti, Ca dağılımı), 4000x	62
Şekil 4.21. A1-20.05 kodlu atık örneği dıştan içe doğru 1381, 1382, 1383 numaralı noktalarda EDS analizi bulguları, 1000x	63
Şekil 4.22. A1-20.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekta O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 1000x	63
Şekil 4.23. A2-30.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekta O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti, Ca, Na dağılımı), 1000x	64
Şekil 4.25. A4.10.10 kodlu örnek ile YAŞ manyetik ayırma	70
Şekil 4.26. A4.10.10 kodlu örnek ile YAŞ manyetik ayırma	71
Şekil 4.27. CCl ₄ ve katı atık örneği.....	71
Şekil 7.1. K2-30.05 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	81
Şekil 7.2. K3-18.07 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	82
Şekil 7.3. K4-10.10 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri	82
Şekil 7.4. A3-18.07 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri.....	83
Şekil 7.5. A4-10.10 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri.....	83
Şekil 7.6. K2-30.05 kodlu kromit örneği yukarıdan aşağıya doğru 1431, 1430, 1429 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x	84
Şekil 7.7. K2-30.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekta O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x	84
Şekil 7.8. K3-18.07 kodlu kromit örneği soldan sağa doğru 1434, 1433, 1432 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x	85

Şekil 7.9. K3-18.07 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekde O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x	85
Şekil 7.10. K4-10.10 kodlu kromit örneği soldan sağa doğru 1427, 1426 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x.....	86
Şekil 7.11. K4-10.10 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekde O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x	86
Şekil 7.12. A3-18.07 kodlu atık örneği dıştan içe doğru 1446, 1445, 1444 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x.....	87
Şekil 7.13. A3-18.07 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekde O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 1000x	87
Şekil 7.14. A4-10.10 kodlu atık örneği yukarıdan aşağıya doğru 1449, 1448, 1447 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x	88
Şekil 7.15. A4-10.10 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekde O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 4000x	88



SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

imgeler	Açıklama
μ	Mikro
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
XRD	X Işınları Kırınımı
XRF	X Işınları Floresans Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Çiftli Kütle Spektrometresi
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
M-	Mega ön ek
k-	Kilo ön ek



1. GİRİŞ

Kromun doğada en yaygın bulunan ve ekonomik değeri olan tek minerali kromittir. Kromit, metalürji, ateş tuğlası (refrakter), kimya ve döküm kumu sektörlerinde kullanılmaktadır. Kimya sektöründe, kromit mineralinin, soda ve çeşitli yardımcı maddelerle birlikte yüksek sıcaklıkta kavruarak sodyum monokromat ara çözeltisi üretildiği ve sodyum monokromattan ise sodyum dikromat, kromik asit, krom hidroksi sülfat gibi ticari ürünler üretildiği bilinmektedir [1].

Kromitin kavrulması sırasında kullanılan yardımcı maddeler; kireç taşı, dolomit veya prosesin kendi atığı olabilir. Krom bileşikleri üretiminde günümüzde ulaşılabilen en temiz teknolojinin, prosesin kendi atığının kullanıldığı ve “kireçsiz teknoloji” olarak isimlendirildiği bilinmektedir. Kireçsiz teknoloji ile krom kimyasalları üretiminin avantajı, kireç kullanılan prosese göre hem atık miktarının çok daha düşük olması, hem de atıktaki altı değerlikli kromun (Cr (VI)) sifıra yakın olmasıdır. Kireçsiz teknoloji ile oluşan atık “tehlikesiz atık” sınıfındadır ve yönetmeliklere uygun olarak derin çukurlarda (land-fill) depolanmaktadır [2].

Tez çalışmasında, tehlikesiz katı atığın, özelliklerine dayalı olarak, doğrudan bir endüstriyel üretimin hammaddesi olarak ya da bileşenlerine ayrıldıktan sonra değerlendirilmesine yönelik yöntemlerin araştırılması hedeflenmiştir.

Krom bileşikleri üretimi sonucunda, ortaya çıkan katı atığın bileşenlerine ayrılma ve tekrar kullanımı amacıyla,

- Atık özelliklerinin analitik yöntemlerle (kimyasal analizler, X ışını kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin alınması, enerji dağılım spektrometresi (EDS) analizi, tane boyu dağılımı analizi vb.), saptanması,
- Analiz bulguları değerlendirilerek atığın doğrudan veya bileşenlerine ayrılarak kullanılabilmesi alanların belirlenmesi,
- Atıktaki kromun geri kazanımı veya Cr_2O_3 derişimin artırılması (özütleme, manyetik ayırma, tane boyuna göre ayırma vb.) yöntemlerinin saptanması,

- Atığın doğrudan veya bileşenlerinin krom bileşikleri üretiminde kullanımının uygunluğunun saptanması çalışmaları yürütülmüştür.

Çalışmanın hedefe ulaşması ve uygulamaya alınması durumunda Dünya'daki krom bileşikleri üretimi yapan firmaların teknolojilerini geliştirmesine katkı sağlayabilecektir.



2. KAYNAK BİLGİLER

Krom doğada kromit minerali olarak bulunmaktadır. Kromit minerali normal şartlar altında suda çözünmemektedir. Kromitte bulunan kromun ticari krom kimyasallarına dönüştürülmesi için öncelikle suda çözünen sodyum monokromata dönüştürülmesi gerekir. Bu tez çalışmasında, kromitin sodyum monokromat üretimi için kavrulması sonucunda ortaya çıkan katı atığın özelliklerinin saptanması ve tekrar kullanım olanaklarının araştırılması hedeflenmektedir. Bu nedenle, öncelikle kromit mineralinin oluşumu, kimyasal bileşenleri, zenginleştirme yöntemleri ve kullanım alanları ile ilgili kaynak bilgiler, atığın özelliklerinin saptanmasına, zenginleştirme yöntemlerinin araştırılmasına ve kullanım alanlarına yönlendirmede yararlanılacaktır.

Kromit mineralleri; yapıları, Dünya'daki dağılımı, krom kimyasallarından sodyum monokromat üretimi sürecinde kromitin kavrulma mekanizmaları ve sodyum bikromat üretimi ile ilgili kaynak bilgiler alt başlıklarda verilmiştir. Kaynak bilgiler, atık oluşum mekanizmasının anlaşılmasına ve atığın kaynağında azaltılmasının saptanmasına yön verebilecektir. Son olarak, krom bileşikleri üretimi katı atığının geri kullanımı konusundaki gelişmeler ve eski teknolojiye göre krom bileşikleri üretimi sonucunda oluşan katı atık ile ilgili kaynak bilgiler verilmiştir.

2.1. KROM MİNERALLERİ

Krom; demir, mangan, alüminyum ve bakırdan sonra beşinci en önemli metalik elementtir. Krom elementi, Fransız Kimyager Nicolas-Luis Vaquelin tarafından, 1798 yılında, krokoit (*İngilizcesi: crocoite*) (kurşun kromat, $PbCrO_4$) mineralinden elde edilmiştir. Ardından Ural Dağları'nda ilk kromit minerali keşfedilmiştir. Krom isminin Yunanca'da renk anlamına gelen "chroma" kelimesinden türetildiği rapor edilmiştir. Kromun doğada en yaygın bulunan ve ekonomik değeri olan minerali kromit olarak isimlendirilmektedir.

Kromit madencilik aktiviteleri ilk olarak 1827 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) başlamıştır. 1860'larda ise daha ucuz olan Türk kromitlerinin

ortaya çıkması ile ABD kromitleri ekonomik değerini kaybetmiştir. Türkiye, Bursa civarında keşfedilen kromit yatakları ile 1860'da Dünya'da lider olmuştur. Hindistan, Norveç, Kanada, Güney Afrika, Zimbabve, Avustralya, Yunanistan, Arnavutluk, Filipinler gibi birçok ülkede kromit arayışları sürmüştür. Kromitin 19. yüzyılın başından itibaren Dünya'da aranan bir mineral olduğu rapor edilmiştir.

Kromit madeninin krom kaynağı olarak kullanımı 18. yüzyılda başlamıştır. Krom ilk pigment olarak kullanılmıştır. 1829 yılında, Kochlin potasyum kromatın tekstilde boya sabitleyici olarak kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır. Aynı yıl, ünlü İngiliz Kimyager Faraday, Stodart'la birlikte, kromun alaşıma kattığı özellikleri fark etmiş ve çelik üretildiğini rapor etmiştir. Kromun çeliklerde alaşım malzemesi olarak kullanımının uygulanmasına ise 19. yüzyılın ortalarında geçilmiştir. Daha sonra ateş tuğlası üretiminde kullanılabileceği görülmüştür. 20. yüzyılın başında sanayide yaşanan gelişmeler neticesinde paslanmaz çelik kullanımı artmış, ateş tuğlasına daha çok ihtiyaç duyulur hale gelinmiştir. Ayrıca, kromat ve dikromatlı krom bileşiklerinin kullanımı da önem kazanmıştır. Bu nedenle, krom önemli bir madde haline gelmiştir [1], [2].

2.1.1. Kromitin Kimyasal Bileşimi

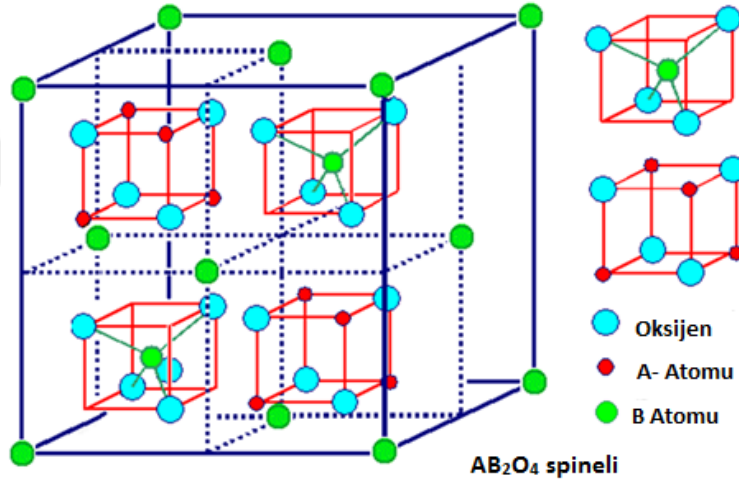
Krom cevherinin kimyasal bileşimini, kromit mineralinin kimyasal bileşimi ile kromitin içinde bulunduğu ve genelde olivin ($2(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), piroksen ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) ve serpantin ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) minerallerinden oluşan gangın kimyasal bileşimi kontrol etmektedir. Krom (Cr), alüminyum (Al), demir (Fe (III), Fe(II)) ve magnezyum (Mg), kromit mineralinden kaynaklanan; silisyum (Si), magnezyum (Mg), nikel (Ni) ve kalsiyum (Ca) ise gangdan kaynaklanan elementlerdir. Krom cevherinin kimyasal bileşimi incelenirken Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO ve SiO_2 derişimlerinin dikkate alınması gerekir.

Kromit spinelinin yapısı şu şekilde ifade edilebilir: AB_2O_4 (A: Fe^{2+} , Mg^{2+} ; B: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Kromitin yapısında iki değerlikli Fe veya Mg, üç değerlikli Cr, Al

veya Fe bulunabilmektedir. Bu yapılara spinel adı verilmektedir [1]. Farklı spinellerin kompleks katı çözeltilisinden oluşan kromitte bulunan spineller [3]:

- $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{FeO.Al}_2\text{O}_3$
- $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$

Spinelin kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir. Spinelin yapısı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Büyük bir yüzey merkezli kübik kristal yapının içinde iki farklı tip kübik yapı bulunmaktadır. A (Fe^{2+} veya Mg^{2+}) kırmızı ile B (Cr^{3+} veya Fe^{3+} veya Al^{3+}) yeşil ile ve oksijen atomu mavi ile gösterilmiştir [4].



Şekil 2.1. Spinel kristal yapısı [4]

Spinel yapısı oldukça değişkendir ve boşluklar da görülebilmektedir. Basit olarak $(A_8)(B_{16})(O_{32})$ şeklinde gösterilmektedir; ancak A ve B kanyonları karışık oranlarda da bulunabilir. Örneğin, magnetit oksitlendiğinde Fe^{2+} , Fe^{3+} ’e dönüşmektedir. Demir oksitlenmeden önceki yapı $\text{Fe}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$ iken tamamen oksitlendikten sonra yük denkleğinin sağlanması için $\text{Fe}_{21,67}\text{O}_{32}$ olmaktadır. Bu durumda yapıda $(24-21,67=)$ 2,33 yer boş kalmaktadır ($\text{Fe}_{21,67}$ Boşluk_{2,33} O_{32}). Bu yeni spinelin hasarlı spinel olarak adlandırıldığı bilinmektedir [4].

2.1.2. Kromit Yataklarının Jeolojisi ve Dünya Kromit Rezervi

Kromit bazik yapıdaki magmanın soğuması ile kristallenmiştir. Soğuma sırasında kromitin ilk olarak ayrılması ile zengin kromit yatakları oluşmuştur. Sıcaklık, basınç, soğuma süresi, magmanın bileşimi, oksijenin kısmi basıncı gibi değişkenler kromitin bileşimini etkilemektedir. Kromit, kahverengi-demir siyahı rengindedir; metalik görünümlüdür. Kromit mineralinin sertliği Mohs skalasına göre 5,5, yoğunluğu 4,1-4,9 g/cm³ tür.

Kromit minerali, oluşumuna göre, stratiform ve podiform olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Stratiform kromit mineralinin oluşumu 2-3,5 milyar yıl önceye dayanmaktadır. Magmanın yer kabuğunun çatlağından yüzeye çıkmasıyla ve yavaş soğumasıyla oluşan stratiform kromit ince (cm'den 2 m'ye kadar kalınlıkta) ve kilometreleri bulan çok geniş alanlarda görülmektedir. Magmanın okyanus çatlağından yüzeye çıkması ve hızlı soğumasıyla oluşan podiform kromitinin oluşumu ise stratiforma göre daha erken dönemlere dayanmaktadır. Podiform kromiti küçük yumrular halinde ve düzensiz yapıdadır. Bu iki farklı kromit tipleri farklı madencilik teknikleri ile çıkarılmaktadır. Kimyasal derişimleri ve fiyatları da farklılık göstermektedir. Çizelge 2.1'de stratiform ve podiform tipi kromitler karşılaştırılmaktadır [1].

Çizelge 2.1. Stratiform ve podiform tipi kromitlerin özelliklerinin karşılaştırılması [1]

	Stratiform	Podiform
Kimyasal komp.	Demir (Fe) oranı daha yüksek Cr/Fe oranı düşük	Krom (Cr) oranı daha yüksek Cr/Fe oranı yüksek
Boyut/Şekil	Tabakalar halinde, düzenli şekilli	Küçük yumrular halinde, düzensiz şekilli
Oluşma yeri	Ana kara çatlağı	Okyanus çatlağı (Alpin)
Yaşı	2-3,5 milyar yıl	50-450 milyon yıl
Madencilik	Daha kolay	Daha zor Rezerv belirlemede güçlük
Kullanım Yeri	Kimya ağırlıklı	Metalürji, ateş tuğlası ağırlıklı
Rezerv	Daha fazla (%77)	Daha az (%23)
Örnek	G. Afrika (%79) Zimbabve (%12) Finlandiya (%3) Hindistan (%4)	Rusya (%5) Türkiye (%2) Kazakistan (%91) Filipinler (%2)

Dünya'daki kromit rezervleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya kromit rezervleri (Mton) [5, 6]

Ülke	Rezerv	Baz rezerv
G. Afrika	3 000,0	5 500,0
Zimbabve	140,0	930,0
Rusya	4,0	460,0
Kazakistan	320,0	320,0
Finlandiya	41,0	120,0
Hindistan	26,0	57,0
Türkiye	8,0	20,0
Brezilya	14,0	17,0
ABD	-	10,0
Cezayir	6,1	6,1
Dünya Toplamı	3 600,1	7 600,1

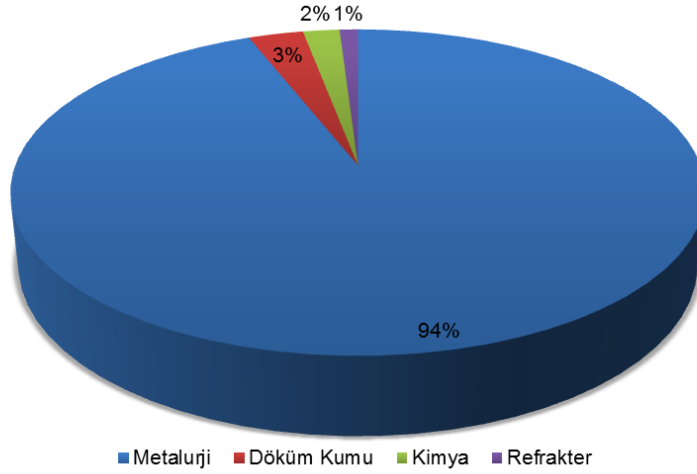
Dünya'da kromit cevheri üretimi zaman zaman talebe göre dalgalanmakla birlikte, genel olarak artan bir gelişme göstermektedir. 1900'lü yılların başında 100 ktonun altında, 1960 yılında 4 432 kton, 1980'de 10 211 kton, 2005'de 19 200 kton, 2010'da 22 000 kton kromit cevheri üretilmiştir [1, 5].

2.1.3. Kromit Kullanım Alanları

Kromit, Cr_2O_3 içeriklerine bakıldığında; birinci, ikinci ve üçüncü kalite şeklinde sınıflandırılmaktadır:

- Cr_2O_3 içeriği %40'dan az olanlar (3. kalite),
- Cr_2O_3 içeriği %40-46 arasında olanlar (2. kalite),
- Cr_2O_3 içeriği %46'dan fazla olanlar (1. kalite)

Kromit, kimyasal bileşenleri ve fiziksel özelliklerine göre metalürji, kimya, ateş tuğlası ve döküm endüstrilerinde kullanıma uygun cevherler diye ayrıca sınıflandırılmaktadır [7]. Kromitin en büyük kullanım alanı metalürji sektöründedir. Şekil 2.2'de kromitin sektörlere göre kullanım yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 2.2. Kromitin sektörlere göre kullanım yüzdeleri [5]

Kromit minerali;

- yüksek kromlu,
- yüksek demirli,
- yüksek alüminyumlu

olmak üzere üç farklı sınıfta pazarlanabilmektedir [1]. Ticari kromit çeşitleri ve bazı özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ticari kromit türleri [1]

Cevher sınıfı	Yatak tipi	Bileşim		Kullanım alanı
		%Cr ₂ O ₃	Cr:Fe	
Yüksek kromlu	Podiform ve stratiform	46-55	>2:1	Metalürjik
Yüksek demirli	Stratiform	40-46	1,5-2,1	Metalürjik ve kimyasal
Yüksek alüminyumlu (%22-34 Al ₂ O ₃)	Podiform	33-38	2-2,5:1	Ateş tuğlası

Metalürjik uygulamalarda SiO₂ derişiminin %3’ün altında olması istenmektedir. Ateş tuğlası üretiminde, SiO₂ fırındaki bazik tuğlalarla reaksiyona girip dökülmesine neden olacağı için istenmemektedir. Kimya sektöründe ise SiO₂ ve MgO derişimi fırındaki soda tüketim miktarını etkileyeceği için yüksek olmaları istenmemektedir.

2.1.3.1. Kromitin metalürji sektöründe kullanımı

Metalürji sektöründe kromun alaşım malzemesi olarak kullanılabilmesi için öncelikle ferrokroma dönüştürülmesi gerekmektedir. Ferrokrom üretiminde, kromit konsantresi, kok veya düşük kül, kükürt içeren kömür gibi indirgen malzeme ile birlikte ergitilmektedir. Yüksek, elektrikli veya plazma fırınının kullanılabilmesi bilgisi bulunmaktadır. Magnezyumlu ve alüminyumlu safsızlıkların uzaklaştırılması ve cürufun ergime sıcaklığının düşürülmesi için bazı katkıları da kullanılmaktadır. Yüksek karbonlu, düşük karbonlu ve silisyum içerikli ferrokromlar üretilmektedir. Ferrokrom paslanmaz çelik üretiminde kullanılabilir. Krom, çeliğin sertliği, darbe ve sünme dayanımı, korozyon dayanımı gibi özelliklerini geliştirmektedir.

Süper alaşım olarak adlandırılan bazı malzemelerde doğrudan metalik krom da kullanılmaktadır. Metalik krom ise krom (III) oksit (Cr_2O_3) baryum peroksit ve magnezyumun varlığında alüminyum ile indirgenmesi veya yüksek sıcaklık, düşük basınçta karbon ile indirgenmesi sonucunda oluşabilmektedir [1].

Türkiye’de iki ferrokrom üretim tesisi bulunmaktadır. Antalya yakınındaki Eti Elektrometalurji A.Ş.’de, elektrik ark fırında, düşük karbonlu ferrokrom ve silikoferrokrom üretilmektedir. Silikoferrokrom üretim kapasitesi 20.000 ton/yıl, düşük karbonlu ferrokrom üretim kapasitesi ise 30 kton/yıl’dır. Silikoferrokromda minimum %38 Cr, %17-21 Fe, minimum %38 Si, en fazla %0,1 C bulunmaktadır. Düşük karbonlu ferrokromda ise %68-74 Cr, %23-27 Fe, en fazla %1 Si, en fazla %0,05-0,4 C bulunmaktadır.

Elazığ’da ise yüksek karbonlu ferrokrom üreten bir tesis bulunmaktadır. Toplam üretim kapasitesi 150 kton/yıl’dır. Ürünlerde en az %60-65 Cr, en fazla %1-2,5 Si, en fazla %6-8,5 C bulunmaktadır [8, 9].

2.1.3.2. Kromitin ateş tuğlası sektöründe kullanımı

Ateş tuğlaları, yüksek sıcaklıktaki kullanım yerlerinde istenen yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıklılık özelliklerini karşılayan malzemelerdir. Ateş tuğlaları kullanım yerine göre asidik ve bazik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kromit, bazik ateş tuğlalarında kireç ve magnezyum oksit ile birlikte kullanılmaktadır. Bazik ateş tuğlaları genellikle demir çelik, çimento, cam ve demirsiz metal üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Kullanılmış tuğlalar, hammadde tasarrufu sağlamak ve atığı azaltmak için ateş tuğlası üretiminde tekrar kullanılabilir. Bunun için manyetik alan ve yer çekimi gibi madencilikte kullanılan zenginleştirme tekniklerinin kullanılabilmesine dair bilgiler bulunmaktadır.

Ateş tuğlasında kullanılacak kromitin kromca zengin olması gerekli değildir; ancak krom ve alüminyum oksitlerin toplamının %57'yi geçmesi istenmektedir. Ateş tuğlası üretiminde kullanılacak kromitin genel özellikleri, tipik Güney Afrika ve Filipinler kromitin kimyasal bileşenleri Çizelge 2.4'de verilmiştir [1].

Çizelge 2.4. Ateş tuğlası tipi kromitlerin genel kompozisyonu, tipik G. Afrika ve Filipin refrakter tipi kromitlerinin kimyasal analiz sonuçları [1]

	Genel Aralık, %	Tipik G. Afrika kromiti, %	Tipik Filipin kromiti, %
Cr ₂ O ₃	30-50	46	36
Fe ₂ O ₃	15-28	27	16
FeO	12-16	16	12
Al ₂ O ₃	13-30	15	30
MgO	14-20	12	16
SiO ₂	1-3	1,5	2,5
CaO	<1	0,3	0,5
Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	>60	61	66

Kromitin ateş tuğlası üretiminde kullanımı için üç önemli faktör dikkate alınmaktadır:

- kromitin tane boyunun reaksiyonu hızlandırmak için ince olması,
- yüksek sıcaklıkta erimeye yol açmamak için silisyum dioksitin düşük olması,
- demirin oksidasyon derecesi

Demirin oksidasyon derecesinin, diğer bir deyişle Fe_2O_3 mü FeO mu olduğunun, önemi şöyle açıklanmaktadır: 1000 °C dolaylarına ısıtıldığında kromitin yapısındaki FeO , Fe_2O_3 'e oksitlenmektedir. Sıcaklığın 1400 °C'lere yükselmesiyle Fe_2O_3 oksijen kaybederek magnetite (Fe_3O_4) dönüşmektedir. Bu katı çökmesi kromitin ve dolayısıyla refrakterin hacminin genişlemesine, yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Filipinler kromitinde demir derişimi ve FeO/Fe_2O_3 oranı düşüktür ve hacimsel genişlemeye sebep olmamaktadır.

2.1.3.3. Kromitin döküm kumu sektöründe kullanımı

Kromit döküm kumu olarak da kullanılabilir. Döküm sektöründe genellikle kum kullanılmaktadır. Dökülen malzemenin yüzey özelliğinin kritik olduğu durumlarda kum yerine, kromit, zirkon ve olivin tercih edilebilir. Döküm kumunun sahip olması istenen kimyasal özellikleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Döküm kumu olarak kullanılan kromitin kimyasal özellikleri [1]

Kimyasal bileşenler, %	
Cr_2O_3	> 44
Fe_2O_3	< 26
SiO_2	< 4
CaO	< 0,5
Al_2O_3 , MgO ve eser elementler	Geri kalan

2.1.3.4. Kromitin kimya sektöründe kullanımı

Kromitin soda ve dolgu malzemesi ile birlikte döner fırında, 1100-1150 °C'de kavrulması ile sodyum monokromat, sodyum monokromatın asitlendirilmesi ile de sodyum dikromat üretilmektedir. Sodyum dikromat daha sonra krom hidroksi sülfat ve kromik asit gibi son krom bileşikleri üretiminde kullanılmaktadır. Krom bileşikleri kimyasalları deri tabaklama, ağaç emprenye, metal kaplama, katalizör üretimi gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır [1].

2.1.4. Kromit Zenginleştirme Yöntemleri

Krom endüstrisi kromit mineralinin madenciliği ve zenginleştirilmesi ile başlamıştır. Şekil, büyüklük, konum, tenor farklılıkları nedeniyle kromit cevherinin sanayide kullanılabilir hale getirilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Genellikle, kromit minerali sahadan alındığı gibi doğrudan kullanılamamakta, bazı yöntemlerle zenginleştirilmektedir.

Kromitin çıkarılması için yer altı madenciliği veya açık maden ocağı işletmeciliği yapılmaktadır. Ağırlıklı olarak yer altı madenciliği yapılmaktadır. Çıkarılan cevherde kromitin zenginleştirilmesi, istenmeyen malzemelerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Zenginleştirmenin amacı kromiti sanayide kullanılabilir hale getirmektir.

Kromit cevheri genellikle yer çekimi etkisi ile konsantre hale getirilmektedir. Kimi zaman manyetik ayırma yöntemi de yer çekim ile birlikte kullanılmaktadır. Yüzdürme (flotasyon) yöntemi nadir olarak uygulanmaktadır. Kromitin bu yöntemlerle gang ismi verilen silikatlı bileşiklerden ayrılması sağlanmaktadır. Zenginleşen kromit mineralinde, krom, demir, alüminyum, magnezyum bulunmaktadır.

Kromit cevheri madenciliği ve zenginleştirilmesinde genellikle sadece kromit minerali elde edilmekte, yan ürün ortaya çıkmamaktadır. Güney Afrika'daki Bushveld kompleksinin UG2 katmanında ise platin de bulunmaktadır. Burada öncelikle platin minerali elde edilmekte, daha sonra kromit minerali için zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Genellikle kromit konsantresi olarak adlandırılan zenginleştirilmiş kromit cevheri, sanayide kullanılmaktadır. Kromit cevherinden gelen farklılıklardan ötürü zenginleştirilen ticari kromitlerin özelliklerinin farklılık gösterdiği rapor edilmiştir [1].

Cevher tanelerinde,

- deriştirilecek mineralin veya minerallerin tamamen serbest halde bulunması veya bu serbestleşmenin kırma ve öğütme yoluyla kolayca elde edilebilmesi,
- serbestleşmiş olan saf minerallerin fiziksel özelliklerinin (yoğunluk, manyetik çekilme, elektrik iletkenliği vb.) veya kırılma yüzeylerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin farklı olması gerekir.

Şartların sağlanması durumunda ayrılma veya deriştirilme verimi iki yöntemle saptanmaktadır:

- Ayrılan kısımlardaki, zenginleştirilmesi istenen mineralin derişimi (tenoru)
- Ham cevherden derişik minerale geçen kısım (randıman).

Madenden çıkarılan cevherin kırma-öğütme işlemlerinin ardından farklı bileşenlerine ayrılması için uygulanan yöntemlerden belli başlıları aşağıda listelenmiştir.

Jig: Cevher su içerisindeki bir elek üzerine gelmekte ve eleğin yukarı-aşağı (0,5-5 cm) hareketi ile (dakikada 150-300 defa) ağır minerallerin dibe ve hafiflerin de üst kısma ayrılması sağlanmaktadır. Sabit elekli jiglerde, elek altından verilen suyun alternatif olarak kuvvetli ve az basılması ile de benzer ayırma yapılabilir. Tane boyu 2 mm'nin üzerindeki tanecikler için daha uygundur.

Sarsıntı Tablası: 4 köşeli, meyilli bir masayı andıran sarsıntı tablalarının üzerleri, birbirlerine paralel tahta çubuklarla kaplıdır. Cevher sarsıntının etkisi ile çubukların önünde yana doğru ilerlerken, ince bir su tabakası tarafından yıkanmakta ve hafif tanecikler çubukları aşarak akıntı ile ayrılmaktadır. Tane boyu 2 mm'nin altındaki tanecikler için daha uygundur.

Spiral: Spiral, yukardan aşağıya doğru 5-6 defa kıvrılmış olan helezon şeklinde bir oluktur. Sulu karışım bu oluktan akarken, ağır mineraller dibe çökerler ve hafif mineraller oluğun dış kenarına ayrılarak suyun akışına kapılırlar. Enerji tasarrufu sağlar; ancak tablaya göre ayırma verimi düşüktür.

Manyetik Ayırma: Minerallerin mıknatıs alanında, manyetik kuvvetleri geçirgenlik derecelerinin değişik olmasından faydalanılır. Mineral, mıknatıslı kutba doğru küçük veya büyük bir kuvvetle çekilmektedir. Manyetit ve franklinit kuvvetli manyetik minerallere örnek verilebilir. İlmenit, pirotin, siderit, hematit, volframit, manganez oksitleri, kromit, rutil, monazit ve demirli silikatlar (biotit, hornblend, grena, epidot, v. s.) ise kuvvetliden zayıfa doğru hafif manyetik minerallerdir. Kuvars, pirit, feldspat, antimonit, galen, kalsit ise manyetik olmayan minerallerdir.

Elektrostatik Ayırma: Minerallerin elektriksel iletkenliklerinin değişik olmasından faydalanılmaktadır. İletkenliği yüksek bir mineral taneciği, topraklanmış bir metal silindir üzerinden düşerken yüksek potansiyelle (10 – 20,000 volt) yüklenmiş bir elektrotun etkisi ile önce polarize olmakta ve eğer topraklanmış metal silindire elektron yükünü iletebilirse silindirden ayrılarak çekici elektrotun etkisi ile silindirden uzaklaşarak düşmektedir. İletkenliği zayıf bir mineral tanecikleri ise, üzerindeki yükü çok yavaş bıraktığından, silindire yapışarak birlikte dönmekte ve elektrotun etkisinden kurtulduktan sonra bir fırça ile ayrı bir yerde toplanmaktadır.

Flotasyon: Mineral taneciklerinin kırılma yüzeylerinin fiziko-kimyasal yapılarının değişik oluşundan faydalanarak, bunların bir kısmının tercihen hava habbeciklerine yapışarak köpük şeklinde ayrılması sağlanmaktadır. Bakır, kurşun ve çinko cevherleri genellikle bu yöntemle zenginleştirilmektedir. Nikel, kobalt, altın, gümüş, cıva, molibden, volfram ve demir gibi metal cevherlerindeki uygulamalar da gün geçtikçe artmaktadır [5, 10].

2.2. SODYUM MONOKROMAT ÜRETİM PROSESİ

Sodyum dikromat üretiminde,

- soda külü (Na_2CO_3) ile kavurma,
- alkali eritiş,
- asit özütlemesi

olmak üzere üç yöntem vardır. Bunlardan soda külü ile kavurma, uygulanan en eski ve en yaygın yöntemdir. Alkali eritiş yöntemi üzerinde araştırmalar devam

etmektedir. Asitte özütleme yöntemi ise halen araştırma aşamasında olup endüstriyel ölçekte uygulanamamaktadır [11].

Soda külü ile kavurma ve alkali eritiş yöntemlerinde kimyasal kalitedeki krom cevheri, önce bir ara ürün olan ham sodyum monokromata (Na_2CrO_4), sonra da temel ürün olan sodyum dikromata ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dönüştürülmektedir. Bazı krom sülfat, kromik asit, krom oksit, potasyum dikromat, amonyum dikromat gibi diğer krom kimyasalları sodyum dikromattan üretilmektedir [1].

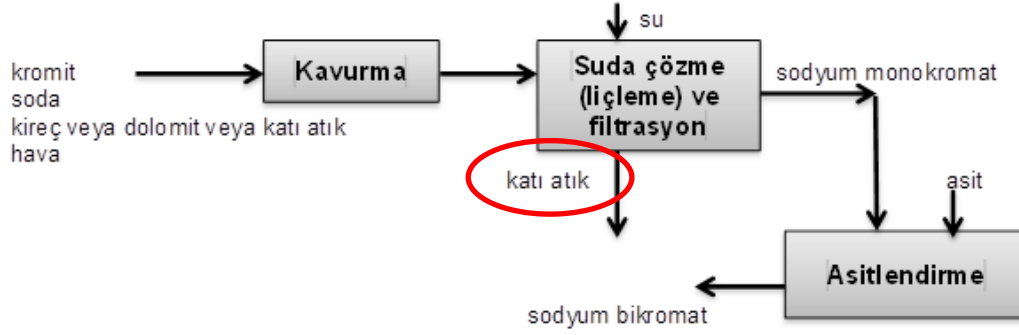
2.2.1. Kromitin Alkali Kavrulması ile Sodyum Monokromat Üretimi

Krom kimyasalları üretiminde halen kullanılan teknolojiler, hazırlanan harman bileşenlerine göre “kireçli” ve “kireçsiz” olarak ikiye ayrılmaktadır. Kromitin kireçli veya kireçsiz alkali kavrulması 130 yıldan daha önce Le Chatelier tarafından geliştirilmiştir. Kireç özellikle silikatların alkali tüketimini düşürmek için kullanılmaktadır. Kireçli proseste, silikatlı bileşikler ve asidik gang mineralini kontrol etmek için fırın harmanında kromitin %70-100’ü oranında kireç veya kireçtaşı kullanılmaktadır. Magnezyum ve silis derişimi yüksek kromitler için kireçli teknoloji daha uygundur. Kireç kullanımı sodyum silikat oluşumunu kontrol etmekte ve krom özütleme verimini artırmaya yardımcı olmaktadır; fırında tıkanmaları önleyerek işletme kolaylığı sağlamaktadır. Ancak, harmanda kireç kullanılması %1-2 altı değerlikli krom (Cr(VI)) içeren yüksek alkali bir atığın ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Krom altı bileşikler kanserojen ve mutajeniktir. Yüksek alkali atığın tehlikesiz hale getirilmesi zor ve maliyetlidir. Bu nedenle 1960’larda kireçsiz teknoloji geliştirilmiştir. Kireçsiz teknolojinin en önemli gerekliliği SiO_2 derişimi %1’in altında kromit kullanılmasıdır. Gelişmiş ülkelerdeki üreticiler kireçsiz teknolojiye geçmişlerdir [3, 11].

Şekil 2.3’de gösterildiği gibi soda külü ile kavurma yönteminde sodyum dikromat üç aşama ile elde edilmektedir:

- Krom cevherinin soda külü ile yükseltgen ortamda, 1100-1150 °C’de kavrulması,

- Su ile özütleme sonucunda sodyum monokromat çözeltisi elde etme, (katı atık bu aşamada oluşmaktadır)
- Sodyum monokromatın bir asit ile sodyum dikromata dönüştürülmesi.



Şekil 2.3. Kavurma prosesi ile sodyum dikromat üretim prosesi

Kavurmada kullanılan karışım, krom cevherinin özelliklerine, kullanılan ekipmana ve uygulanan prosese bağlı olarak değişmektedir. Üretim için karışım 100 birim kromit, 60-70 birim soda külü (Na_2CO_3), 0-100 birim kireç veya dolomit ve 50-200 birim inert katı maddeden oluşmaktadır. Kimyasal kalitedeki krom cevheri 75 μm (200 meş) boyutuna öğütülmekte ve soda külü, kireç ve/veya bir önceki kavurma işleminde oluşan suda çözünmeyen katı madde ile karıştırılmaktadır. Karışım döner fırına beslenmekte ve 1100-1150 $^{\circ}\text{C}$ de kavrulmaktadır. Mekanik fırın olarak ya halkalı ocak fırın veya döner fırın kullanılmaktadır [12].

Tez çalışması kapsamında Güney Afrika kromitinden “kireçsiz” teknolojiye göre üretim yapan bir krom bileşikleri tesisinin atığı kullanılacağı için kaynak araştırmaları bu yöntem üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Kireçsiz teknolojiye teorik olarak krom cevherinin sodyum monokromata yükseltgenmesinde temel tepkime aşağıda verilmiştir [13]:



Kromitin ısıyla bozulması karmaşık bir süreçtir. Birçok faz değişimi ve kation yer değiştirmesi olmaktadır. Cevherden gelen gang mineralleri ise bu süreci

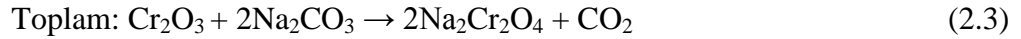
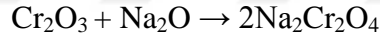
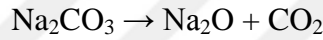
olumsuz etkilemektedir. Kromitin kavrulma mekanizmasıyla ilgili aşağıdaki bilgiler rapor edilmiştir [3, 11, 14, 15]:

i. $T \approx 400 \text{ K (127 } ^\circ\text{C)}$: Serbest su sistemden uzaklaşır.

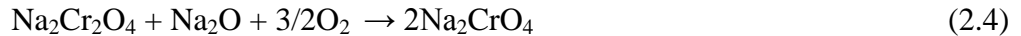
ii. $T < 850 \text{ K (577 } ^\circ\text{C)}$: Kromitin yapısındaki Fe^{2+} kasyonu Fe^{3+} 'e oksitlenir, yarı kararlı $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oluşur; sistemde kütle artışı olur. Fe^{3+} spinelin yüzeyine doğru hareket eder. Reaksiyon:



iii. $T \approx 900\text{-}1175 \text{ K (627-902 } ^\circ\text{C)}$: Soda parçalanır. Ergimiş sıvı faz oluşur. Ergimiş fazdaki sodyum kasyonu (Na^+) kromit spineline taşınmaya başlar. Kromit spinelindeki Cr^{3+} de reaksiyon ara yüzeyine doğru harekete başlar. Na^+ spinelde Fe^{2+} 'nin boşalttığı alanları alır; sodyum kromit ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) oluşur. Sodanın karbondioksiti çıktığı için sistemde kütle kaybı görülür. Reaksiyon:



iv. $T \approx 1175\text{-}1375 \text{ K (902-1102 } ^\circ\text{C)}$: Sodyum kromit sodyum kromata oksitlenir; sistemin kütlesi artar. Reaksiyon:



Reaksiyonun ilerlemesiyle oluşan sodyum monokromatın (Na_2CrO_4) erime noktası $1070 \text{ K (797 } ^\circ\text{C)}$ dolaylarındadır; ancak sodanın da bulunması ile erime noktası $890 \text{ K (617 } ^\circ\text{C)}$ dolaylarına düştüğü belirtilmiştir [2, 8, 11, 12].

Yukarıda özetlenen karmaşık tepkimeler sonucunda elde edilen ürün, suda çözünür tuzlar ve çözünmeyen bileşiklerden oluşmaktadır. Bunlar; sodyum kromat, sodyum alüminat, magnezyum oksit, demir oksit, kullanılmamış alkali, tepkimeye girmemiş kromittir. Fırından çıkan bu katının su ile liç işlemi sonunda sodyum

kromat, sodyum alüminat, sodyum vanadat ve diğer tuzları içeren çözelti ve çözünmeyen kalıntı (atık) elde edilir. Atığın bir kısmı dolgu olarak prosesin başına döndürülmektedir [12].

Kromitten soda ile kavruarak sodyum monokromat oluşumunda verim %85'in altındadır. Reaksiyona girmeyen kromit atıkta kalmaktadır. Geçmişte fırın performansını iyileştirmek için peletli veya çift peletli teknolojiler üzerinde çalışmalar yürütülmüştür [15].

Tathavadkar ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [8] Güney Afrika, Çin ve Hindistan kromitlerinin kavrulma mekanizmaları incelenmiştir. Yürütülen çalışmada farklı kromitler soda ile stokiyometrik oranda karıştırılarak yaklaşık 2 g pelet hazırlanmıştır. Peletler termal gravimetrik analiz (TGA) cihazında 5 °C/dakika ısıtma hızı ile hava veya argon atmosferinde, 500 mL/dakika gaz besleme hızı ile 1400 K'e (1127 °C) kadar ısıtılmıştır. Farklı sıcaklıklarda cihazdan alınan örneklerin XRD, SEM/EDS analizleri yapılmış; suda çözünebilir kromun toplam kroma oranı (verim) analizle tespit edilmiştir.

3 farklı kromitte XRD ile tespit edilen fazlar aşağıda verilmiştir:

- G. Afrika kromiti: $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ (spinel)
- Hint kromiti: $\text{Mg}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ (spinel, seskioksit, gibsit)
- Çin kromiti: $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, Mg_2SiO_4 , SiO_2 (spinel, silikat)

Çalışmaların sonucunda, verimin %85 bulunduğu Güney Afrika kromitinde sodyumun başka safsızlıklarla belirgin ölçüde tepkimeye girmediği görülmüştür. Verimin %68 bulunduğu Hint kromitinde ise sodyum, alüminyum ve demirle de tepkimeye girerek farklı fazlar (NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) oluşturmuştur. Verimin %45 bulunduğu Çin kromitinde ise sodyum alüminyum ve demirli bileşiklerin (NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) yanı sıra silikatlı (Na_2SiO_3) bileşikleri de belirgin derecede oluşturmuştur. Sonuçlar Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Farklı kromit kaynaklarının hava ve argon ortamında kavrulması sonucunda belirlenen fazlar [11]

Faz/ Atmosfer	G. Afrika		Hindistan		Çin	
	hava	argon	hava	argon	hava	argon
Na ₂ CrO ₄	X	-	X	-	X	-
Na ₂ Cr ₂ O ₄	X	X	X	X	X	X
NaAlO ₂	-	X	X	X	X	X
Na ₂ Fe ₂ O ₄ *	-	X	X	X	X	X
Na ₂ SiO ₃	-	-	-	-	X	X
Reaksiyona girmeyen kromit	X	X	X	X	X	X

*800-1000 K arasında saptanmıştır

Sodyum alüminat ve sodyum silikat gibi bileşikler fırındaki sodyum monokromat-soda erimiş fazına karışarak kompleks bir sıvı oluşturmakta, akışkanlığı düşürmekte, dolayısıyla oksijenin sodyum kromit ile reaksiyona girmesi için engel oluşturmaktadır [11]

2.2.2. Kromitin Alkali Eritişi ile Sodyum Monokromat Üretimi

Kromitin sodyum hidroksit (NaOH) ile reaksiyonu ekzotermik olduğundan, sodyum karbonatın kullanılması durumuna göre, daha düşük sıcaklıkta, daha yüksek krom kazanım verimi ile sodyum monokromat üretilmektedir. Kromitin sıvı faz içerisinde oksidasyonu ile kromat üretimi alternatif yöntem olarak 1970'lerden beri çalışılmaktadır [16]. 1974 yılında, Kashiwase ve arkadaşları, ergimiş NaOH-NaNO₃ tuz karışımı içerisinde, 270-350 °C aralığında kromit oksidasyonunu çalışmışlardır; ancak sodyum nitratın yüksek miktarlarda tüketilmesinin ve alkali-kromit oranının çok yüksek (30:1) olmasının endüstriyel uygulamayı kısıtladığı belirtilmiştir [17]. Takip eden yıllardaki çalışmalarda, 500°C'nin üstünde bir sıcaklıkta, hava veya oksijen ortamında, 4:1 alkali-kromit oranı ile kromit cevherinin sıvı sodyum hidroksit içerisinde oksitlendiği rapor edilmiştir [16].

Bir başka çalışmada kromit, sıvı NaOH içerisinde oksitlenmiş, sıcaklığın, reaksiyon süresinin ve NaOH-Cr₂O₃ arasındaki kütle oranının reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. 650°C sıcaklıkta, 1 saatte, 6/1 NaOH/Cr₂O₃ oranında reaksiyon

veriminin %96,2 olduğu görülmüş ve bu proses için en verimli sıcaklığın 650 °C olduğu belirtilmiştir [18].

Farklı değişkenler ve farklı hammadde kaynakları ile yapılan çalışmalar arasında Arslan ve arkadaşlarının Türkiye kromiti ile gerçekleştirdiği deneyler de yer almaktadır. NaOH oranı, hava akış hızı ve reaksiyon sıcaklığının incelendiği çalışmada, en yüksek %93,5'lik verim; 650 °C'de, NaOH'ın stokiometrik olarak gereken miktarın 4 katı olduğunda, 135 L/h'lik hava akış hızında ve 5 saat sonunda elde edilmiştir [19].

Alkali eritiş ile çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak, sodyum hidroksitin yüksek maliyetli olması, reaksiyon sonrası monokromattan ayrılması gerekliliği gibi nedenlerden dolayı henüz endüstriyel ölçekte uygulamaya geçirilememiştir. Tepkime veriminin artırılması, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ve atık miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar sürdürülerek, kromitin ergimiş tuz içerisindeki oksidasyonu süreci geliştirilmeye devam edilmektedir.

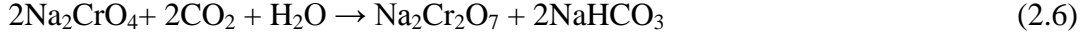
Tez çalışmasında kullanılan atığın alındığı prosesin krom kazanım verimi %82 dolaylarındadır. Ürüne dönüştürülemeyen kromitin sodyum hidroksit ile eritiş yöntemiyle sodyum monokromata dönüştürülebileceği düşünülmektedir. Ancak, bu yöntemin soda ile kavurma yöntemine göre maliyetinin daha yüksek olacağı görüldüğü için bu çalışma kapsamında irdelenmemiştir. Bu konuda yürütülecek ileri araştırmalar ile ekonomik ve çevreci bir yöntem geliştirilmesi mümkün olabilir.

2.2.3. Sodyum Monokromattan Sodyum Dikromat Üretimi

Sodyum monokromatin sodyum dikromata dönüştürülmesi aşağıdaki tepkime ile gerçekleşmektedir:



Asitlendirme işlemi sülfürik asit yerine karbondioksit (CO₂) kullanarak da yapılabilir. Karbondioksit dönüşüm işlemi, gerekli CO₂ derişimini sağlamak için basınç altında yüksek saflıkta CO₂ gazı ve doymuş sodyum monokromat çözeltisi kullanarak karıştırmalı ve su soğutmalı reaktörlerde seri halde yapılmaktadır.



Sodyum bikarbonat kristallerinin çözeltilerden uzaklaştırılması geri tepkimeyi engellemek için çok hızlı yapılmalıdır. Sonuçta oluşan karbonatlı sıvı sülfürik asit işleminde olduğu gibi buharlaştırılıp soğutulularak sodyum dikromat kristalleri oluşturulmaktadır [12].

2.3. KROM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ KATI ATIĞININ ÖZELİKLERİ/ TEKRAR KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

W. van der Merwe, G. Afrika'daki bir ferrokrom üreticisinin kromit hammaddesi ve atığından örnekler almış; krom (III) bileşiklerini ozonla oksitlemeye çalışmıştır. Farklı pH (2-13), sıcaklık (10-40 °C) ve sürelerde (6-48 dakika) yaptığı çalışmalar sonucunda ozonlamanın krom (III) bileşiklerini suda çözünen Cr(VI) bileşiklerine dönüşümü üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını saptamıştır. SEM cihazı ile kromit ve atık örneklerinin element haritalarını incelemiş; ozonlamanın örneklerin yüzeyinde herhangi bir elementin zenginleşmesini sağlamadığını görmüştür. Hazırlama yönteminin açıklanmadığı başka bir örneğin tanecik yüzeyinde ise demir fazının zengin halde olduğunu göstermiştir [20].

2.3.1. Kireçsiz Teknolojiden Çıkan Katı Atığının Soda ile Kavruarak Kromunun Geri Kazanımı

Tehlikeli, kireçli teknoloji katı atığının özelliklerinin saptanması ve tehlikesiz hale getirilmesi konusunda çok sayıda kaynak bilgiye ulaşılmaktadır. Ancak, tehlikesiz olan kireçsiz teknoloji katı atığının özelliklerinin saptanması ve geri kullanımı konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bir

tanesinde kromitin kavrulma kinetiği üzerine birçok yayımı bulunan Antony ve arkadaşları, sodyum kromat üretimi sonucunda oluşan katı atıktaki yaklaşık %15 Cr_2O_3 'ün geri kazanılarak yine sodyum monokromata çevrilmesi konusunda bir araştırma yürütmüşlerdir [15].

Deneylede kullanılan atığın Elementis firmasının Eaglescliffe-İngiltere'deki tesisinden alındığı belirtilmiştir. Tesiste Güney Afrika'dan getirilen kromit kullanılmakta, kireçsiz teknoloji ile üretim yapılmaktadır. Tesiste kullanılan kromitin ve oluşan atığın kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Elementis Eaglescliffe-İngiltere'deki tesisinin hammadde, atık analiz sonuçları [15]

Bileşen	Derişim, % kütle	
	Kromit (hammadde)	Proses atığı
Cr_2O_3	46,0	14,0
Al_2O_3	15,0	22,0
MgO	9,5	15,0
Toplam Fe	20,5	30,0

Kromit ve atığın XRD grafikleri karşılaştırıldığında ışınım şiddetlerindeki (d) göreceli küçük farklılıklar dışında belirgin değişiklik görülmemiştir. Kromitin XRD analizinde Cr piki en kuvvetli iken, atıkta Fe piki daha yüksektir. Kromitin kavrulması sonrasında Cr^{3+} 'ün yapıdan uzaklaşması ile atık demirce zenginleşmektedir.

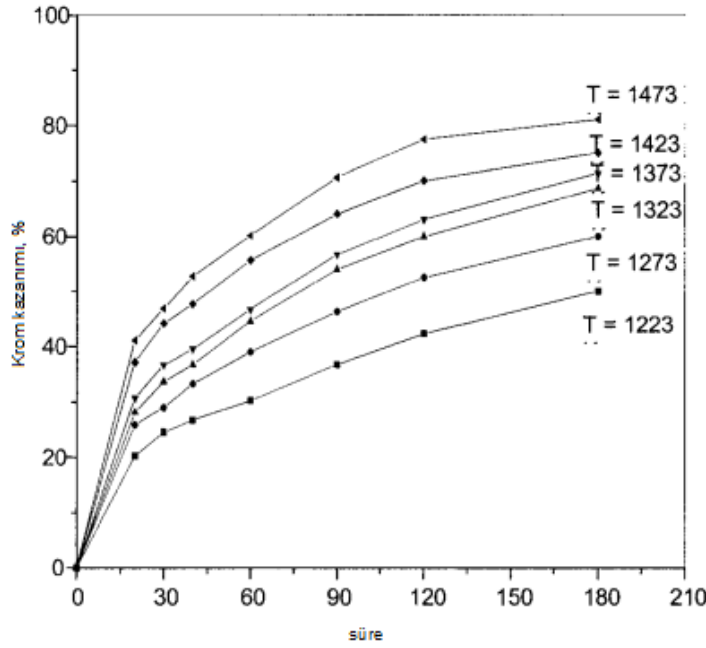
SEM, EPMA mikro yapı ve EDX analiz sonuçları, atıkta reaksiyona girmeyen kromit fazının yanı sıra, kavurma sırasında yapısındaki kromu kaybetmiş demir ve alüminyumlu spinel fazın bulunduğunu göstermektedir. Atıkta tek başına bir demirli faz olmadığı, başka bir deyişle atığın tenörü düşük bir cevher olarak değerlendirilebileceği bildirilmiştir. Atığın tane boyutunun 15-18 μm , yüzey alanının 3,657 m^2/g , yoğunluğunun 3.810 kg/m^3 bulunduğu rapor edilmiştir [15].

Atığın düşük tenörlü bir cevher olarak değerlendirilmesi nedeniyle soda ile kavrulma süreci de şu şekilde ifade edilmiştir:



Sodyum monokromat oluşumu için atık örneği stokiyometrik oranda soda ile karıştırılmış; 1223-1473 K (950-1200 °C) aralığındaki farklı sıcaklık ve sürelerde (20-180 dakika) fırında hava atmosferinde kavrulmuştur. Kavurmanın ardından fırından çıkan örnek suda çözünerek titrimetrik yöntemle kromu analiz edilmiştir. Kavurma sonrası suda çözünebilir forma dönüşen kromun başlangıç atığındaki toplam kroma oranı verimi göstermektedir. Atıktaki Cr_2O_3 ile tepkimeye girecek sodanın miktarı stokiyometrik oranın %20-200'ü arasında değiştirilerek de kavurma denemeleri yapılmıştır [15].

Süre ve sıcaklığın krom kazanım verimine etkileri Şekil 2.4'deki grafikte gösterilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi süre ve sıcaklık arttıkça verim artmaktadır. Özellikle 30 dakikanın üzerinde reaksiyon hızının belirgin ölçüde azaldığı görülmüştür. 120 dakikanın üzerinde ise belirgin bir krom kazanım verimi artışı elde edilmemiştir. 1473 K ve 2 saatin üzerinde reaksiyon süresi ile en yüksek krom geri kazanım verimine (%83) ulaşılmıştır.



Şekil 2.4. Sıcaklık ve sürenin krom kazanım oranına etkisi [15]

Sodyum karbonatın daha fazla verilmesi sodyum monokromat oluşumunu artırmamıştır. Fazla sodyum karbonatın sodyum alüminat, sodyum ferrit gibi fazların oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir [15].

Güney Afrika kromitinin fırında oksidasyonu ve Na_2CO_3 'ün parçalanması sırasında ikili Na_2CO_3 - Na_2CrO_4 sıvı fazın oluştuğu bilinmektedir. Oksidasyon tepkimesi ilerledikçe ve Na_2CrO_4 oranı arttıkça sıvı hacmi de artmaktadır. Bu nedenle, tepkimeye girmeyen kromitin çevresinde tepkimeye uğramış dış katman ve sıvı film bulunmaktadır. Oksijenin sıvı fazdan kromitin yüzeyine doğru taşınması tepkime hızını etkileyen en önemli parametredir. Bu nedenle kromat üretim tesislerinde krom kazanım verimi %85'i geçmez. Benzer durum atıkların kavrulması süreci için de geçerlidir. Ancak, krom tenoru düşük olduğu için yüzeyde oluşan filmin hacmi, dolayısıyla sodyum monokromat oluşumu da düşüktür. Ayrıca, kromit ile atıkların kavrulması işlemindeki ikinci önemli farklılık $\text{Mg}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ spinel fazın kromit spinel faza oranıdır. Bu faz gözenekli bir yapıdadır ve Na_2CO_3 ve Na_2CrO_4 'ten daha yüksek sıcaklıkta ergimektedir. Böylece yüzeydeki sıvı filmin olumsuz etkisi azalmaktadır. Geniş hacimli gözenekler sıvının kapiler etki ile yayılmasını sağlamakta ve O_2 difüzyonu üzerindeki bariyer etkiyi azaltmaktadır [15].

Anthony ve arkadaşları [15], atıktaki demirin sülfürik asitte (H_2SO_4) çözünür hale getirilerek kromdan ayrılması için de çalışmalar yürütmüştür. Fe- Cr- H_2O sistemi için, oda sıcaklığında, F.A.C.T isimli termokimyasal hesaplama programı ile redoks potansiyeli- pH (Eh-pH) grafiği çıkarılmıştır. Eh-pH diyagramı ile bileşiklerin sudaki iyonik veya katı halde termodinamik olarak kararlı olduğu yapılar gösterilmektedir. pH'ın 3-6 arasında ve potansiyelin -0,4 V- 0,2 V arasında olması durumunda çözeltideki Fe^{2+} iyonunun ve katı $FeCr_2O_4$ 'ün termodinamik olarak kararlı olduğu rapor edilmiştir.

Çalışmada bilinen miktarda atık örneği cam beherde 0,1; 1,0 ve 1,5 M derişik sülfürik asit çözeltisinde çözülmüştür. Çalışmanın sonucunda katı atıkla sülfürik asit arasındaki tepkimenin karmaşık bir proses olduğu, oda sıcaklığında karıştırarak 6 saat sonunda demirin %49'unun ve kromun %4'ünün sıvıyla özütlenbildiği görülmüştür. Kaynatma yapıldığında ise demirin %70'i kromun %90'ı sıvıya geçmiştir. Tek başına krom veya demirin sıvıya alınamadığı rapor edilmiştir [15].

2.3.2. Kireçli Teknoloji ile Krom Bileşikleri Üretimi Sonucunda Oluşan Katı Atıkla İlgili Yapılan Çalışmalar

Krom bileşikleri üretiminde kullanılan eski teknolojiye fırında dolgu olarak kireç kullanılmaktadır. Bu teknoloji ile üretim yönteminde de yeni teknolojiye olduğu gibi temel prensip kromitteki Cr(III) ün kromun suda çözünebilir Cr(VI) bileşiklerine dönüştürülerek ürüne çevrilmesidir. Ancak, eski teknolojiye kullanılan kireç fırındaki kavurma işlemi sırasında oluşan bileşikler ve dolayısıyla açığa çıkan atığın bileşimini yeni teknolojiye göre farklılaştırmaktadır. Yeni teknoloji atığında esas olarak tepkimeye girmeyen kromit bulunurken eski teknoloji atığında ise kromit ($(Fe,Mg)Cr_2O_4$), brownmillerit ($Ca_2(Fe,Al)_2O_5$), periklas (MgO), larnit (Ca_2SiO_4), brusit ($(Mg(OH)_2$), kalsit ($CaCO_3$), aragonit ($CaCO_3$), hidrokalumit ($Ca_2(Al,Fe)(OH)_6(OH).3H_2O$), hidrogarnet ($Ca_3(Al, Fe)_2(H_4O_4)_3$), etrenjit ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$) gibi bileşiklerin bulunduğu araştırma raporları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin çoğu çimentoda bulunan fazlara benzerdir. Eski teknoloji atığında bulunan Cr(VI) ise kalsiyum kromat ($CaCrO_4$), kalsiyum

alüminokromat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}_4$), tri-bazik kalsiyum kromat ($\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$) ve demir kromat ($\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4$) bileşikleri şeklinde olduğu belirtilmiştir [21].

1905’li yıllarda kromitten krom bileşikleri üretimi kireçli teknoloji ile yapılmakta iken atıkta bulunan Cr(VI) bileşiklerinin kanserojen ve mutajenik olduğunun bilinmediği belirtilmektedir. Özellikle ABD ve İngiltere’de bu atıkların birçok yolda dolgu malzemesi olarak kullanıldığı ve gelişigüzel geniş alanlara yayıldığına dair bilgiler bulunmaktadır [22].

Literatürde eski teknoloji atıklarının ve eski teknoloji ile kirlenmiş bölgelerin tehlikesiz hale getirilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların ortak amacı Cr(VI)’yı çözünürlüğü düşük olan Cr(III)’e indirgeyerek çöktürmektir. Bu amaçla demir (II) sülfat, kalsiyum polisülfür, sodyum ditiyonat, kükürt gibi maddelerin kullanımının uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca biyoremediasyon, süper kritik sıvı özütlemesi, piroliz ve camlaştırma gibi birçok yöntem üzerinde durulmuştur. Bu çalışmalarda kromu indirgeyerek atığı tehlikesiz hale getirecek bazı şartlar belirlenebilmektedir [22].

Sreem ve çalışma arkadaşları [23], yaptıkları çalışmada, eski teknoloji ile üretim yapan Hindistan’daki bir üreticiden temin ettikleri iki farklı krom bileşiklerini atık örneğindeki kromun;

- alkali suda özütlenmesi,
- Şelatlaştırıcı ajan içeren suda özütlenmesi
- Cr(VI)’nın tamamının Cr(III)’e indirgenmesi ve çözünen Cr(III) bileşiklerini olarak kazanılması
- Tepkimeye girmeyen kromitteki Cr(III)’ün tamamının oksitlenerek Cr(VI) bileşiklerine dönüştürülmesi konularını ele almışlardır.

Alkali özütlemelerde kromun yaklaşık %92’sini geri kazanamamışlardır. Asetil aseton ile kromun %43,4’ünü, asetil aseton-trietilenamin ile de kromun %67,2’sini geri kazanmışlardır; ancak sadece kromu değil demiri de çözmüşler; kroma seçici bir ayırmayı başaramamışlardır. 600 °C’de sodyum sülfür ve sodyum hidroksit ile

atıktaki Cr(VI)'yı indirgemişler; atıktaki kromun %60'ını özütlenebilir hale getirebilmişlerdir. Sodyum hidroksit ile atığın yeniden oksitlenmesi çalışmalarında ise öğütülen örneklerde %90'ın üzerinde krom geri kazanımı sağlamışlardır; orijinal örnekteki kromitin etrafının kalsiyum sülfat ile çevrili olmasından dolayı krom kazanımı %40'ın altına düşmüştür. Sodyum peroksit, sodyum klorat ve sodyum perborat katkıları ile oksidasyon işlemini tekrarlamışlar; sodyum peroksitin olumlu etkisi olduğunu görmüşlerdir. Bu yöntemlerin birlikte kullanımı konusunda da bazı çalışmalar yapmışlar ve sonucunda eski teknoloji atığındaki krom derişimini %9,2'den %1,3'e düşürmüşlerdir. Ancak, özütlenen demir içerikli kromun hangi amaçla kullanılabilceğine dair bilgi bulunmamaktadır [23].

Junnian Wu ve çalışma arkadaşları eski teknoloji atığını demir çelik üretiminde kireç yerine kullanmayı denemişler ve uygulanabilir olduğu sonucuna varmışlardır. Bu uygulamanın endüstriyel simbiyoz adına olumlu bir örnek olabileceğini bildirmişlerdir [24].

6 değerlikli krom bileşiklerinin zararlı olduğunun ortaya çıkmasının ardından Dünyada belli başlı üreticiler kirecsiz teknoloji isimli uygulanabilir en iyi teknolojiye geçiş yapmıştır. Bu nedenle kirecsiz teknoloji ile krom bileşikleri üretimi ve atığı konusunda literatürde geniş bilgiye rastlanmamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmalarda, Soda Sanayi A.Ş. Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikası'ndan alınan, indirgenmemiş proses atık örnekleri ve tesiste hammadde olarak kullanılan Güney Afrika kromit örnekleri kullanılmıştır. Atık örneklerinin temin edildiği nokta Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Krom bileşikleri üretimi tesisinden alınan indirgenmemiş katı atık

3.1. ÖRNEK HAZIRLAMA

Araştırma çalışmalarında kullanılacak örneklerin hazırlanması için öncelikle farklı günlerde 3'er kg örnek alınarak kimyasal bileşenlerdeki değişim incelenmiştir. Bu örnekler birleştirilerek kompozit bir örnek de hazırlanmıştır. İlk aşamada alınan atık örnekleri aynı parti kromit hammaddesinden ortaya çıkmıştır; hammadde değişkenliği bulunmamaktadır. Alınan örneklerin tarihleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kromit hammaddesi aynı partiye ait olan katı atık örneklerinin alınış tarihleri

No	Tarih	Katı atık örneği
1	23.01.2014	√
2	24.01.2014	√
3	29.01.2014	√
4	06.02.2014	√
5	12.02.2014	√
6	13.02.2014	√
7	14.02.2014	√
8	18.02.2014	√
9*	Kompozit*	√ (≈20 kg)

* 2-8 numaraları arasındaki 7 örnek karıştırılarak yeni bir örnek hazırlanmıştır.

Üretimde hammadde olarak kullanılan kromit sürekli olarak aynı kaynaktan temin edilmektedir. Farklı tip kromit hammaddesi kullanılmadığı için atığın da büyük oranda değişmediği öngörülmektedir. Ancak, farklı partiler halindeki kromitin atık bileşenleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla dört farklı parti kromitin kullanıldığı zamanlarda en az 50'şer kg indirgenmemiş atık örneğinin alınması uygun bulunmuştur. 5 kg örneğin sızdırmaz kapta ağzı ters çevrilerek şahit olarak saklanmasına, en az 45'er kg örneğin denemeler için kurutulmasına, geri kalanın ise nemli yapılabilecek ayırma denemelerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Atıkların oluşumu sırasında işletmede kullanılan kromit örnekleri de temin edilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnek alım tarihleri ve örnek kodları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı tarihli kromit ve indirgenmemiş atık örnekleri

Katı Atık Örneği			Kromit Örneği		
Tarih	Örnek kodu	Örnek miktarı, kg	Tarih	Örnek kodu	Örnek miktarı, kg
20.05.2014	A1/20.05	≈50	20.05.2014	K1/20.05	≈2
30.05.2014	A2/30.05	≈50	30.05.2014	K2/30.05	≈2
18.07.2014	A3/18.07	≈50	18.07.2014	K3/18.07	≈2
10.10.2014	A4/10.10	≈50	10.10.2014	K4/10.10	≈2

3.2. SODYUM MONOKROMAT ÜRETİM İ KATI ATIĞI ÖRNEKLERİNİN ÖZELİKLERİNİN SAPTANMASI

Krom bileşikleri üretimi katı atığının özelliklerinin saptanması için kimyasal ve fiziksel analizler yapılmasına karar verilmiştir.

3.2.1. Analitik Yöntemlerle Kimyasal Bileşen Analizlerinin Yapılması

Örneklerde yapılan belli başlı kimyasal bileşen analizleri aşağıda verilmiştir:

- % Cr₂O₃ (kütlece)
- % Fe₂O₃ (kütlece)
- % SiO₂ (kütlece)
- % Al₂O₃ (kütlece)
- % MgO (kütlece)
- % CaO (kütlece)

Örneklerin kimyasal analizleri, Soda Sanayi A.Ş.'nin Türk Standartları'nı kullanarak uyarladığı analitik yöntemlere göre yapılmıştır. Bu Standartlar aşağıda listelenmiştir:

- TS 7722, Krom cevherleri ve konsantreleri- Kimyasal analiz metotları-Genel kurallar (19.12.1989)
- TS 6638, Krom cevherleri ve konsantreleri- Krom tayini- Titrimetrik metot (07.03.1989)
- TS 8200, Krom cevherleri- Toplam demir tayini- İndirgmeden sonra titrimetrik metot (27.03.1990)
- TS 7604, Krom cevherleri ve konsantreleri-Silisyum tayini- Moleküler absorpsiyon spektrofotometrik ve gravimetrik metot (14.11.1989)
- TS 8515, Krom cevherleri ve konsantreleri- Alüminyum tayini- Kompleksometrik metot (06.11.1990)
- TS 7157, Krom cevherleri- Kalsiyum ve magnezyum tayini- EDTA titrimetrik metot (11.05.1989)

Yukarıda verilen yaş analitik yöntemler uzun zaman almaktadır. Özellikle atık zenginleştirme çalışmalarını hızlı yürütebilmek için X-ışını floresans spektrometresi (XRF) ile kimyasal bileşenler saptanmıştır. Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı (ATGB), Analitik Destek Hizmetleri Yöneticiliği, Mersin Laboratuvarı'nda bulunan X-ışını floresans spektrometresi (XRF) (Rigaku marka ZSX Primus II model) ile örneklerin ön analizleri yapılmıştır. Uygun görülen çalışmaların analizi yaş analitik yöntemlerle tekrarlanmıştır.

3.2.2. Kızdırma Kaybı Analizi

Örneklere uygulanan kızdırma kaybı analizi yöntemi aşağıda özetlenmiştir

- yaklaşık 1,0 g örnek 0,1 g hassasiyetle tartıldıktan sonra önceden 1000 °C'de sabit tartıma getirilmiş kroze aktarılmaktadır.
- Kroze ve içeriği 1000±50 °C sıcaklıktaki kül fırınında önce 1 h, sonra yarım saatlik sürelerle sabit tartıma getirilmektedir.
- Her kalsinasyondan sonra desikatörde soğutulup tartılmaktadır.
- Örneğin kalsinasyon öncesi ve sonrası kütle kaybı yüzdesi kızdırma kaybı olarak tayin edilmektedir.

3.2.3. Kristal Yapı Analizleri

Atık ve kromit örneklerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) cihazı ile saptanmıştır. XRD analizleri için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (MEİTAM) bulunan Rigaku markalı cihaz kullanılmıştır. Ölçüm şartları aşağıda özetlenmiştir:

- Tarama aralığı, 2 θ (derece): 5-90
- Tarama adımı (derece): 0,02
- Tarama hızı (derece/dakika): 4

3.2.4. SEM/EDS Analizleri

Atık taneciğinin merkezden dışa doğru veya bölgesel olarak kimyasal yapısının değişip değişmediği konusunda ise MEİTAM'da bulunan Zeiss/ Supra 55 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) enerji saçılım spektroskopisi (EDS) cihazı kullanılmıştır. Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde bulunan JEOL marka JSM-6360LV model cihaz ile ön değerlendirmeler yapılmıştır. 65-70 °C'de, bakalit kabında, polyester ile malzemenin gözeneklerinin doldurulmasına; daha sonra zımparalanarak tanelerin orta kesitlerinin açılmasına; geri saçılım (back scattering) yöntemi ile renk zıtlığına göre EDS analizi yapılmasına; Fe, Al, Mg, Na, Cr, O gibi elementlerin taneciğin dışından içine doğru taranmasına karar verilmiştir. Sodyum bileşiklerin siyah, demirli bileşiklerin gri, kromlu bileşiklerin ise beyaz görünmesi beklenmektedir.

3.2.5. Eser Element Analizleri

Eser element analizleri için Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü'nde bulunan Perkin Elmer İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılmıştır.

3.2.6. Diğer Analizler

Krom bileşikleri üretimi katı atığının fiziksel özelliklerinin saptanması için;

- Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Laboratuvarı'nda bulunan nem tayin cihazı ile nem analizi yapılmış,
- Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Laboratuvarı'nda bulunan cihaz ile tane boyu dağılımı analizi yapılmış,
- Yüzey alanı ve gözeneklilik analizi için TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nden (MAM) destek alınmıştır.

Tane boyu dağılımı analizleri için Soda Sanayi A.Ş.'de bulunan Malvern Mastersizer 2000 lazerli tane boyu dağılımı ölçüm cihazı ve Hydro 2000S

süspansiyon kaseti kullanılmıştır. Tane boyu dağılımı analizinde atığın çözünmediği propanol sıvısı kullanılmıştır.

TÜBİTAK MAM tarafından, kromit ve atık çamur örneklerinde istenilen B.E.T multipoint yüzey alanı ile por boyut analizi, Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model yüzey alanı cihazında yapılmıştır. Ön hazırlık aşamasında örnekler; etüvde 110°C’de 5 saat, cihazın degas bölümünde ise 130°C’de yaklaşık 18 saat azot gazı altında kurutulmuş; daha sonra analizleri yapılmıştır.

3.3. ÖRNEKLERDEN KROM GERİ KAZANIMI/ ZENGİNLEŞTİRME

Fiziksel ve kimyasal analizlerin değerlendirilmesi sonucunda atıkta ayırma/ zenginleştirme çalışmalarına geçmeden önce, 45, 63, 75 µm gözenekli elekler ile kuru eleme çalışmaları yapılmıştır. Dörtleme işlemi ile alınan örnek Retsch marka sarsak elek ile elenmiştir. Elde edilen örneklerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Atığın özellikleri ve bileşimi saptandıktan sonra bileşenlerine ayrılma yöntemleri araştırılmıştır. Bunun için özütleme, gravimetrik yöntemler, manyetik ayırma vb. ayırma yöntemlerinin uygunluğu irdelenmiştir. Çalışılan ayırma yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

3.3.1. Örneklerde Krom Özütlenmesi

Atıktaki kromun öncelikle,

- farklı pH’a sahip (3-12) sıvılarda (su, sodyum karbonat çözeltisi, sodyum dikromat çözeltisi, sodyum perkarbonat çözeltisi vb.),
- kaynama sıcaklığında,
- atmosfer basıncında,
- 90 dakika boyunca,
- ultrases kullanılarak/ kullanılmayarak

çözünürlüğü incelenmiştir. Özütlemenin başarılı olduğu koşullarda araştırmaların farklı süre, sıcaklık ve basınç değişkenleri ile derinleştirilmesi planlanmıştır.

3.3.2. Kromit Zenginleştirme Yöntemlerinin Örnekler İçin Kullanımı

3.3.2.1. Sallantılı masa deneyleri

Öncelikle örneklerin elek analizleri yapılmış; daha sonra SiO₂ uzaklaştırması için sallantılı masa ile iki farklı eğimde uygulama yapılmıştır.

3.3.2.2. Multi-gravite cihazı ile ayırma deneyleri

Tane boyutu küçüldükçe kütle farkı birbirine yaklaştığı için masadaki yerçekimi ivmesinin yeterli olmayabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle ivmeyi 150 kata kadar çıkarılabilen MGS'de (Multi Gravity Separator) denemeler yapılmıştır. Bunun için 80-150 Gs (35-50 Hz dönme hızı) arası çalışan MGS cihazında besleme miktarı ve tambur hızı değiştirilerek bir dizi deney yapılmıştır.

3.3.2.3. Manyetik ayırma deneyleri

Örneklere düşük manyetik alan şiddeti uygulanarak krom derişiminin artacağı bir fazın eldesi irdelenmiştir. Tanecik boyutunun küçük olması nedeniyle salkım oluşmaması için kuru ayırma ile birlikte yağ manyetik ayırma yapılmasına da karar verilmiştir. Manyetik alan şiddeti 1000 Gauss olarak seçilmiştir.

3.3.2.4. Yoğunluk farkı ile ayırma deneyleri

Atığın farklı yoğunluktaki çözeltilerde çökme özeliği incelenmiştir. Atıkta yer alan fazların yoğunlukları dikkate alınarak yoğunluğu yüksek olan karbon tetraklorür çözeltilisinde ayrılma yolları araştırılmıştır.

3.4. ATIĞIN YENİDEN KULLANIMI

Atığın sodyum monokromat üretimi için kullanımının uygunluğu laboratuvar ölçekli fırın kullanılarak irdelenmiştir. Fırın reçetesi oluşturulmuş; 1150 °C'da, 60 dakika kalma süresi ile fırında kavurma işlemleri gerçekleştirilmiş; elde edilen katı suda çözünerek sodyum monokromat üretim verimi saptanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SODYUM BİKROMAT ÜRETİMİ KATI ATIĞI ÖRNEKLERİNİN ÖZELİKLERİNİN SAPTANMASI

4.1.1. Analitik Yöntemlerle Kimyasal Bileşen Analiz Bulguları ve Tartışma

Bölüm 3.1’de verilen yönteme göre hazırlanan örneklere ait analiz bulguları Çizelge 4.1- Çizelge 4.9’de verilmiştir. Krom bileşikleri üretim tesisinde kromit hammaddesinin istenen özellikleri, tipik kromit örneği yaş yöntem analiz bulguları, genel katı atık bileşenlerinin bulunma aralığı, tipik bir katı atık örneğine yapılan yaş yöntem analiz bulguları Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1.Krom bileşikleri üretimi indirgenmemiş katı atığının kimyasal bileşenleri

Bileşen	Genel Kromit Bileşenleri, % kütle	Tipik Kromit Bileşenleri, %kütle ^[1]	Genel Katı Atık Bileşenleri, % kütle	Tipik Katı Atık Bileşenleri, % kütle ^[3]
Cr ₂ O ₃ , %	> 42,0	42,8	9-15	8,6
Fe ₂ O ₃ , %	<30,0	28,4	42-50	42,5
SiO ₂ , %	< 1,0	1,0	1-2	1,6
Al ₂ O ₃ , %	< 16,0	15,2	20-25	21,5
MgO, %	< 12,0	9,8	11-16	15,7
CaO, %	< 1,0	0,2		0,4
SO ₄ , %				2,7
Kızdırma kaybı, %	< 3,0	- 2,0	1-3	4,5
Nem, % ^[2]	< 6,0	2,2		29,2

- 23.01.2014 tarihinde Kromsan’den alınan tipik kromit örneği kullanılmıştır. Soda Sanayi’nin yaş tayin yöntemleri ile analiz edilmiştir.
- 130 °C’de nem tayin cihazı ile ölçülmüştür.
- 23.01.2014 tarihinde Kromsan’den alınan tipik katı atık örneğinin kuru bazdaki kimyasal analiz sonuçlarıdır. Soda Sanayi’nin yaş tayin yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, atıktaki Cr₂O₃ derişiminin kromite kıyasla daha düşük; Fe₂O₃, MgO ve Al₂O₃ derişimlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1’deki analiz bulguları kaynak bilgilerde [12] bulunan Çizelge 2.7’deki bulgular ile doğrulanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan atık örneğinin Cr₂O₃ derişimi ise kaynak bilgilerde bulunan Cr₂O₃ derişiminden (yaklaşık %63) daha düşüktür.

Çizelge 4.1’de yer alan kızdırma kaybı analizi sonuçları dikkat çekicidir. Orijinal kromit hammaddesi 1000 °C’de sabit tartıma gelene kadar tutulduğunda kütle kaybı değil kütle artışı görülmüştür. Bu durumun kromitin yapısındaki demirin oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kromitin fırında kavrulması sonrası oluşan katı atıkta ise kızdırma işlemi ile kütle artışı değil %4,5 kütle kaybı görülmüştür. Isıl işlem görmüş maddelerin kızdırma kaybının olmaması beklenirken kızdırma kaybı görülmesi, fırından çıkan katının yüksek sıcaklıkta suda özütlenmesi sırasında yapısına su alan bileşiklerin oluşmuş olabileceği şeklinde yorumlanmaktadır.

Farklı zamanlarda alınan atık örneklerinin, daha kısa sürede analiz bulgularına ulaşabilmek için, XRF cihazı ile yapılan analiz bulguları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı günlerde alınan katı atık örneklerinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri)

Bileşen, % kütle	23.01	24.01	29.01	06.02	12.02	13.02	14.02	18.02	Kompozit *
Cr ₂ O ₃	9,8	11,2	8,8	8,5	8,3	7,7	7,7	7,5	8,6
Fe ₂ O ₃	48,1	47,6	48,8	48,1	48,9	48,9	49,1	49,6	49,9
SiO ₂	2,0	1,9	2,0	2,0	2,3	2,4	2,2	2,0	2,1
Al ₂ O ₃	23,9	23,6	24,3	24,0	24,3	24,3	24,3	24,4	23,5
MgO	15,2	14,7	15,4	15,4	15,6	15,7	15,6	15,8	14,9
CaO	0,9	1,0	0,6	2,1	0,6	1,1	1,1	0,6	1,0

* 24-29.01.2014 ve 06-12-13-14-18.02.2014 tarihlerinde alınan 7 örnek karıştırılarak yeni bir örnek hazırlanmıştır.

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi aynı partiye ait kromit hammaddesi ile ortaya çıkan katı atık örneklerinin kimyasal bileşenlerinin derişimi benzerdir. Ancak, farklı zamanda tesise gelen kromit hammaddelerinin işlenmesi sırasında çıkan atık örneklerinin bileşenlerinin derişimleri incelenmiştir. Bulgular Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı kromit hammaddelerine ait katı atık örneklerinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri)

Bileşen, % kütle	A1-20.05	A2-30.05	A3-18.07
Cr ₂ O ₃	10,3	9,3	9,3
Fe ₂ O ₃	48,3	48,6	55,7
SiO ₂	1,8	2,3	2,5
Al ₂ O ₃	23,7	23,2	18,9
MgO	14,9	15,0	15,4
CaO	1,2	1,6	1,1

Çizelge 4.4. Krom bileşikleri üretimi katı atığının kimyasal bileşenleri (yaş analiz yöntemi)

Bileşen, % kütle	A1-20.05	A2-30.05	A3-18.07	A4-10.10
Cr ₂ O ₃	10,3	9,1	7,8	7,9
Fe ₂ O ₃	40,7	40,2	38,8	42,8
Al ₂ O ₃	22,8	21,5	18,5	20,6
SiO ₂	1,9	2,0	1,5	1,4
MgO	13,2	12,8	12,0	14,9
Na ₂ O*	3,5	4,0	2,9	0,7
TiO ₂ *	1,3	1,1	1,0	1,1
CaO*	1,0	1,2	0,5	1,2

* Na, Ti, Ca ICP ile analiz edilmiştir.

Sonuçlar, Çizelge 4.1’de verilen genel atık bulgularını desteklemektedir. Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde, genel olarak, atıkta Cr₂O₃ derişiminin kütlece %9 dolaylarında olduğu; % 7,5-11 arasında değiştii görölmektedir. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 karşılaştırıldığında XRF analizi bulgularının, özellikle Fe₂O₃ derişiminin yaş yöntem ile elde edilen bulgulardan farklı olduğu görölmektedir. Bu nedenle, atık örneklerinde, XRF analizlerinin hızlı sonuç alınması gerektiğinde yapılmasına, yaş yöntem ile sonuçların kontrol edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da ise farklı kromit partilerinin XRF ve yaş yöntem kimyasal analiz bulguları yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Krom bileşikleri üretimi kromit hammaddesinin kimyasal bileşenleri (XRF analizleri)

Bileşen	K1-20.05	K2-30.05	K3-18.07
Cr ₂ O ₃ , %	43,2	42,6	47,6
Fe ₂ O ₃ , %	30,3	30,2	33,4
SiO ₂ , %	1,3	2,4	1,4
Al ₂ O ₃ , %	15,9	15,4	9,5
MgO, %	9,2	9,2	6,1
CaO, %	0,1	0,2	0,1

Çizelge 4.6. Krom bileşikleri üretimi kromit hammaddesinin kimyasal bileşenleri (Yaş analiz yöntemi)

Bileşen	K1-20.05	K2-30.05	K3-18.07	K4-10.10
Cr ₂ O ₃ , %	42,9	42,9	45,5	43
Fe ₂ O ₃ , %	28,9	28,8	33,4	29,2
SiO ₂ , %	0,9	1,0	1,2	0,7
Al ₂ O ₃ , %	16,3	15,9	15,9	16,2
MgO, %	9,2	9,5	10,4	9,4
CaO, %	0,2	0,3	0,1	0,2
V ₂ O ₅	0,2	0,5	0,4	0,4
Nem	2,5	2,4	1,7	3,2
Kızdırma kaybı	-2,1	-2	-2,1	-2,1

K1-20.05.317 ve K1-30.05.318 kodlu örneklerin XRF ve yaş tayin analiz sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak, K3-18.07-320 kodlu örneğin özellikle alüminyum ve magnezyum derişimleri farklı çıkmıştır. Bu nedenle, kromit örneklerinde, XRF analiz bulgularının sadece hızlı ön değerlendirme için kullanılmasına ve yaş yöntemle sonuçların kontrol edilmesine karar verilmiştir.

Kromit örneklerinin genel olarak bileşiminde büyük farklılıklar görülmemektedir. Kızdırma kaybının %-2 dolaylarında olması örneğin yüksek sıcaklıkta kütle artışının %2 dolaylarında olduğunu göstermektedir.

4.1.1.1. Farklı Tane Boylarındaki Örneklerin Kimyasal Analiz Bulguları ve Tartışma

Atıkta ayırma/ zenginleştirme çalışmalarına geçmeden önce, A2-30.05 kodlu atık örneği kullanılarak, 45, 63, 75 µm gözenekli elekler ile kuru eleme çalışmaları

yapılmıştır. Dörtleme işlemi ile alınan örnek Retsch marka sarsak elek ile elenmiştir. Elde edilen örnekler XRF ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.7. 30.05.2014 tarihli atık örneğinin farklı tane boylarının kimyasal bileşenleri, (XRF analizleri)

Bileşen	orijinal örnek	<45 µm	>45 µm	>63 µm	>75 µm
Cr ₂ O ₃	9,3	10,4	13,8	15,5	18,3
Fe ₂ O ₃	48,6	50,4	60,4	58,9	58,5
SiO ₂	2,3	2,8	1,8	1,8	1,7
Al ₂ O ₃	23,2	19,7	12,1	12,2	10,4
MgO	15,0	6,2	3,7	3,7	3,5
CaO	1,6	1,7	1	1	0,9
Na ₂ O	*	5,7	3,8	3,6	3,3

Yukarıdaki, analiz sonuçları incelendiğinde 45 µm’nin üzerindeki tane boyunda Cr₂O₃, Fe₂O₃ derişiminin arttığı, Al₂O₃’ün ise azaldığı görülmektedir. Bu sonuçları kontrol etmek amacıyla atık önce 45 µm gözenekli elek ile iki bölüme ayrılmış, kütlece eleğin üstünde ve altında kalan kısımların yüzdeleri ölçülmüş, elek altı ve üstünde yaş tayin yöntemi ile kütlece % Cr₂O₃ analizi yapılmıştır. Aynı işlem 63 µm gözenekli elek ile de tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Orijinal atık; 45 µm üstünde ve altında kalan atık örnekleri; 63 µm üstünde ve altında kalan atık örneklerinin kütle dağılımı ve kütlece Cr₂O₃ yüzdeleri

	Kütlece, %	Cr ₂ O ₃ %
Orijinal atık	100,0	8,6
Atık (<45 µm)	57,0	8,0
Atık (>45 µm)	43,0	9,0
Atık (<63 µm)	83,2	7,7
Atık (>63 µm)	16,8	9,9
Atık (63 µm-45 µm) arası	20,6	9,2

A2-30.05 kodlu atık örneği kullanılmıştır. Yaş yöntemle analiz edilmiştir.

Eleme ve yaş analiz çalışmasının tekrarlanabilirliğini kontrol etmek amacıyla 63 µm gözenekli elek ile öğütme ve yaş analiz tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Orijinal örnek; 45 µm üstünde ve altında kalan atık örneklerinin kütlece Cr₂O₃ yüzdeleri

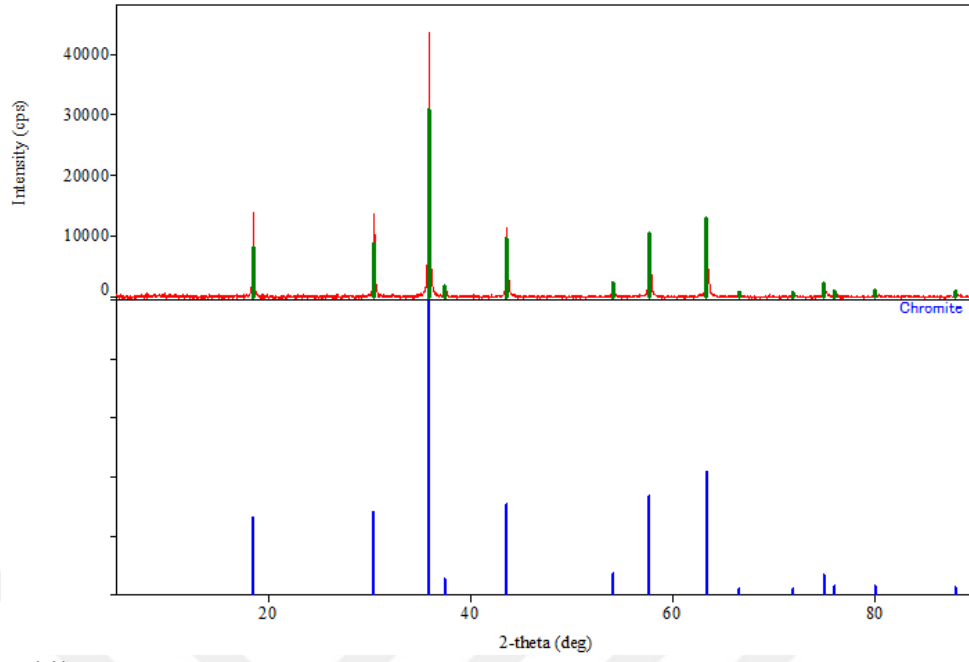
	Cr ₂ O ₃ %
Orijinal örnek	8,7
Örnek (<45 µm)	7,7
Örnek (>45 µm)	9,1

A2-30.05 kodlu atık örneği kullanılmıştır.

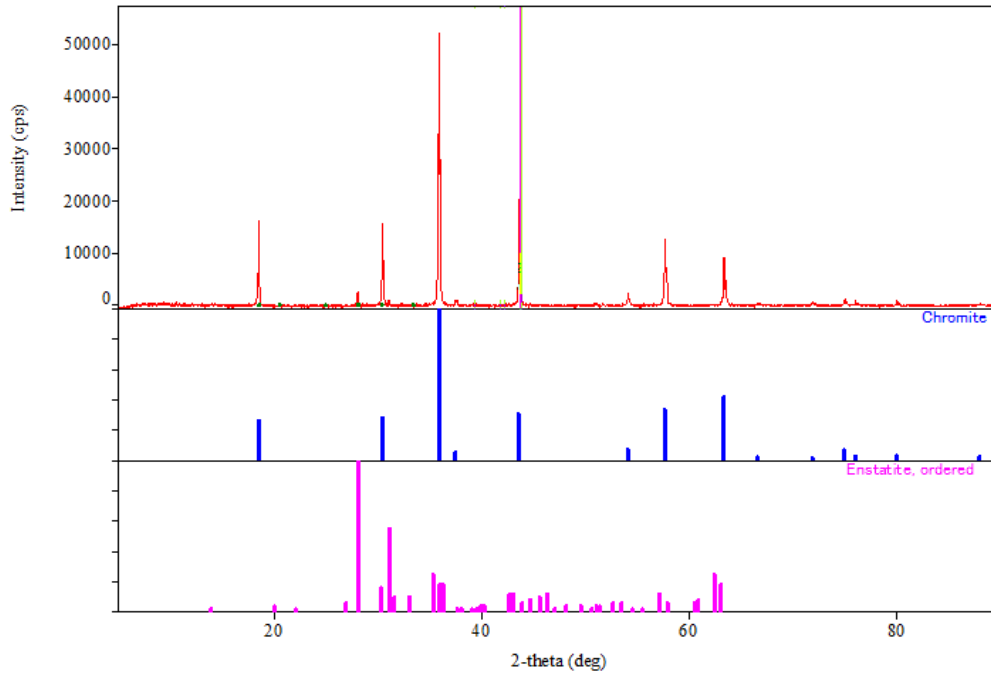
Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde orijinal atık örneğinin analiz bulgularının birbirlerine yakın olduğu (%8,6 ve %8,7 Cr₂O₃); 45 µm üstündeki atığın analiz bulgularının yine yakın olduğu (%9,0 ve %9,1 Cr₂O₃); 45 µm altındaki atığın analiz bulgularının meritebe olarak kabul edilebilir düzeyde olduğu (%8,0 ve %7,7 Cr₂O₃), bu farklılığın atığın eşit şekilde elenmesinin zorluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRF ile bulunan Cr₂O₃ derişiminin yaş analiz bulgularıyla uyumlu olmadığı görülmüş; kimyasal analiz sonuçları değerlendirmeye alınmıştır. Genel olarak, örneğin daha büyük (63µm) tane boyuna sahip kısmında Cr₂O₃ derişiminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Büyük tanelerde kromun yapıdan daha az alınmış olduğu anlaşılmaktadır. Büyük tanelerde kristal yapının korunduğu ve Cr₂O₃ derişiminde bir değişim olmadığı, Cr₂O₃ derişiminin düşürülmesi için kristal yapıların bozulmasını sağlayacak, kusurlu yapı olacak işlemlerin araştırılmasının; bu amaçla ileri araştırmalar yapılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir.

4.1.2. XRD Analiz Bulguları ve Tartışma

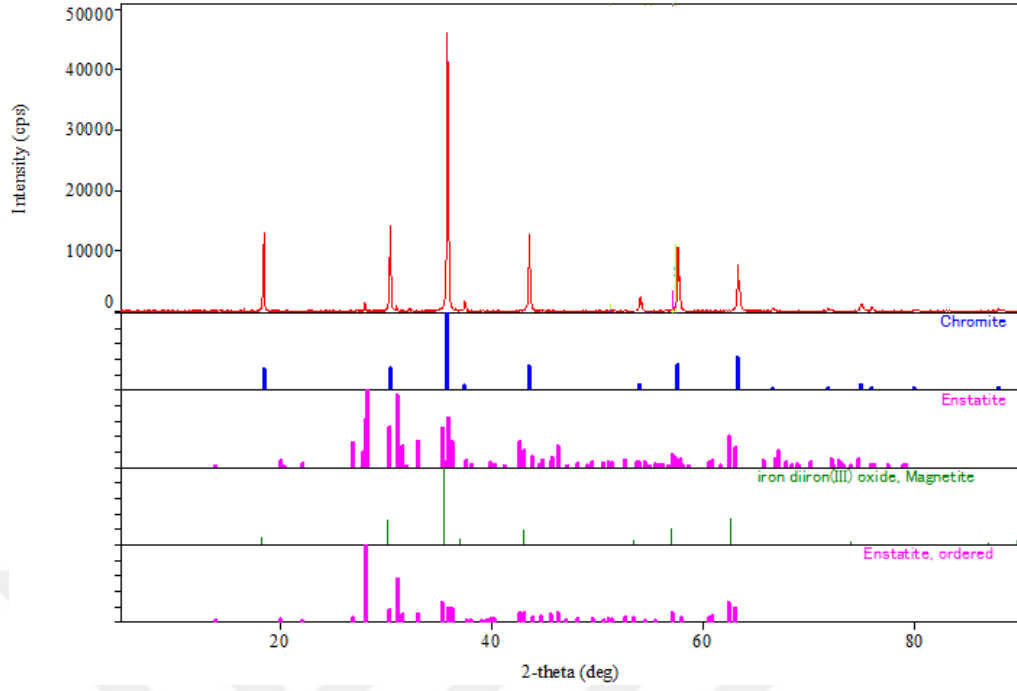
K1-20.05, K2-30.05, K3-18.07, K4-10.10 kodlu kromit örneklerine ait XRD analizi bulguları Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Çizelge 4.10, Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13’de verilmiştir.



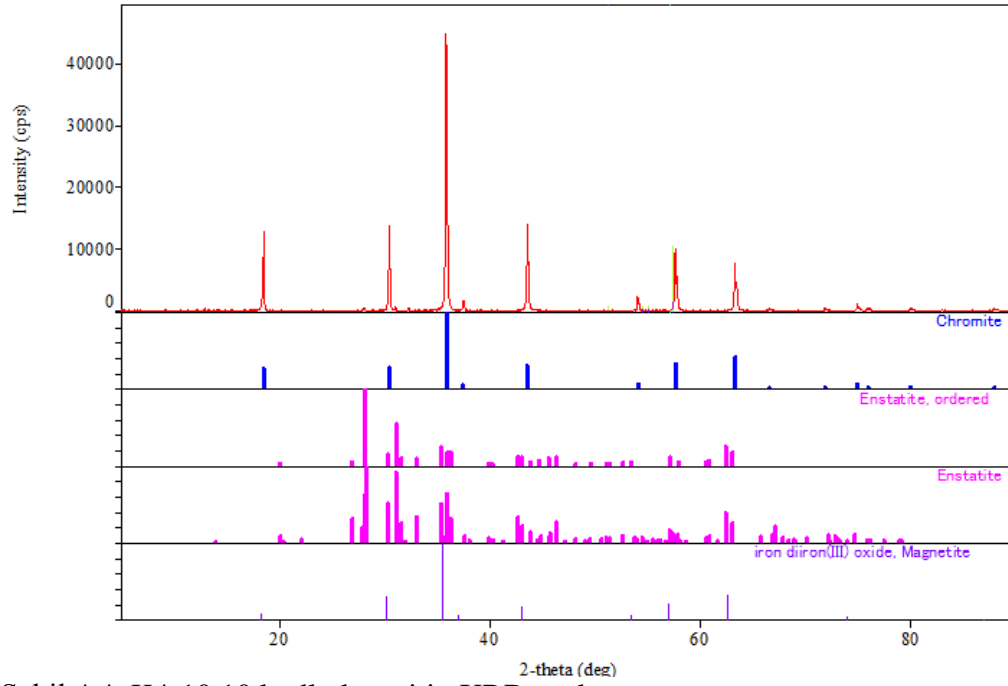
Şekil 4.1. K1-20.05 kodlu kromitin XRD spektrumu



Şekil 4.2. K2-30.05 kodlu kromitin XRD spektrumu



Şekil 4.3. K3-18.07 kodlu kromitin XRD spektrumu



Şekil 4.4. K4-10.10 kodlu kromitin XRD spektrumu

Çizelge 4.10. K1-20.05 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d (ang.)	Yükseklik (cps)	FWHM (der.)	Açı (der.)	Phase name
1	18.536(3)	4.7828(8)	10291(187)	0.085(6)	992(75)	Chromite(1,1,1)
2	30.480(3)	2.9304(2)	11152(194)	0.099(4)	868(35)	Chromite(2,2,0)
3	35.9024(18)	2.49929(12)	37039(354)	0.096(3)	909(25)	Chromite(3,1,1)
4	37.563(9)	2.3925(5)	1165(63)	0.113(14)	776(98)	Chromite(2,2,2)
5	43.634(3)	2.07266(13)	10147(185)	0.101(4)	887(34)	Chromite(4,0,0)
6	54.134(6)	1.69284(18)	2186(86)	0.094(10)	991(103)	Chromite(4,2,2)
7	57.711(3)	1.59613(7)	7937(164)	0.119(4)	795(27)	Chromite(5,1,1)
8	63.380(4)	1.46634(8)	7283(157)	0.139(4)	701(22)	Chromite(4,4,0)
9	75.001(12)	1.26533(17)	1248(65)	0.158(19)	661(81)	Chromite(5,3,3)
10	76.03(2)	1.2508(3)	630(46)	0.14(3)	765(160)	Chromite(6,2,2)
11	80.095(9)	1.19718(12)	496(41)	0.14(3)	748(177)	Chromite(4,4,4)
12	88.02(4)	1.1087(4)	363(35)	0.24(4)	477(79)	Chromite(6,4,2)

* Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$

Çizelge 4.11. K2-30.05 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	D (ang.)	Yükseklik (cps)	FWHM (der.)	Açı (der.)	Phase name
1	18.537(2)	4.7827(5)	12727(208)	0.073(4)	1155(63)	Chromite(1,1,1)
2	28.075(4)	3.1758(4)	2947(100)	0.037(8)	2297(523)	Enstatite, ordered (4,2,0)
3	30.474(3)	2.9309(3)	13175(211)	0.089(4)	966(48)	Chromite (2,2,0)
4	31.064(4)	2.8767(4)	966(57)	0.048(15)	1781(549)	Enstatite, ordered (6,1,0)
5	35.8896(19)	2.50014(13)	48320(404)	0.074(3)	1186(45)	Chromite(3,1,1), Enstatite, ordered(2,0,2)
6	37.540(6)	2.3939(4)	1723(76)	0.080(10)	1097(138)	Chromite(2,2,2)
7	43.6170(16)	2.07345(7)	18604(251)	0.073(2)	1230(39)	Chromite(4,0,0)
8	54.122(5)	1.69318(16)	2152(85)	0.109(8)	858(62)	Chromite(4,2,2)
9	57.7001(19)	1.59641(5)	11909(201)	0.111(2)	854(18)	Chromite(5,1,1)
10	63.372(3)	1.46648(6)	8981(174)	0.098(4)	995(40)	Chromite(4,4,0)
11	66.49(4)	1.4050(7)	176(24)	0.42(15)	237(83)	Chromite(5,3,1)
12	71.953(15)	1.3113(2)	633(46)	0.159(16)	646(66)	Chromite(6,2,0)
13	75.020(10)	1.26506(14)	1190(63)	0.124(14)	846(94)	Chromite(5,3,3)
14	76.046(11)	1.25053(15)	814(52)	0.092(16)	1147(197)	Chromite(6,2,2)
15	80.059(4)	1.19763(5)	840(53)	0.081(14)	1334(233)	Chromite(4,4,4)
16	88.07(5)	1.1082(5)	267(30)	0.24(4)	486(91)	Chromite(6,4,2)

* Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$

Enstatite: $MgSiO_3$

Çizelge 4.12. K3-18.07 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi

No	2-theta(deg)	d(ang.)	Yükseklik(cps)	FWHM(deg)	Faz adı
1	18.4857(17)	4.7958(4)	10861(192)	0.069(4)	Chromite(1,1,1), Magnetite(1,0,2)
2	27.984(9)	3.1859(10)	1249(65)	0.102(10)	Enstatite, ordered(4,2,0)
3	30.4117(19)	2.93684(18)	12163(203)	0.092(3)	Chromite(2,2,0), Enstatite(3,2,1), Magnetite(1,1,4)
4	31.013(4)	2.8813(4)	767(51)	0.056(9)	Enstatite(6,1,0)
5	32.278(16)	2.7711(13)	478(40)	0.085(19)	Magnetite(0,2,2)
6	35.8372(18)	2.50368(12)	40015(368)	0.098(2)	Chromite(3,1,1), Enstatite(2,0,2), Magnetite(2,1,2) Enstatite,ordered(2,0,2)
7	37.488(7)	2.3971(4)	1325(67)	0.102(9)	Chromite(2,2,2), Enstatite(3,0,2), Magnetite(2,0,4), Enstatite, ordered(3,0,2)
8	43.5768(19)	2.07526(9)	11131(194)	0.117(2)	Chromite(4,0,0),, Magnetite(2,2,0)
9	54.068(5)	1.69474(14)	2316(89)	0.114(5)	Chromite(4,2,2), Enstatite(10,1,1), Magnetite(3,1,4)
10	57.642(3)	1.59789(7)	10026(184)	0.128(3)	Chromite(5,1,1), Enstatite(4,1,3), Magnetite(2,3,2)
11	63.308(3)	1.46783(7)	6856(152)	0.148(4)	Chromite(4,4,0), Enstatite(0,6,0), Magnetite(2,2,8)
12	66.56(2)	1.4038(4)	382(36)	0.16(2)	Chromite(5,3,1), Enstatite(9,3,2), Magnetite(4,1,2)
13	71.857(16)	1.3128(2)	445(39)	0.169(15)	Chromite(6,2,0), Magnetite(2,4,0)
14	74.942(10)	1.26619(14)	1172(63)	0.189(10)	Chromite(5,3,3), Enstatite(10,5,0), Magnetite(4,1,6)
15	75.958(6)	1.25176(8)	531(42)	0.165(15)	Chromite(6,2,2), Enstatite(3,6,2), Magnetite(4,2,4)
16	79.975(9)	1.19868(12)	345(34)	0.12(2)	Chromite(4,4,4), Enstatite(3,7,1), Magnetite(4,0,8)
17	88.001(12)	1.10887(12)	320(33)	0.19(2)	Chromite(6,4,2), Magnetite(1,5,4)

*Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$

Enstatite: $MgSiO_3$

Iron diiron(III) oxide, Magnetite(1,0,2): Fe_3O_4

Çizelge 4.13. K4-10.10 kodlu kromitin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Yükseklik(cps)	FWHM(deg)	Faz adı
1	18.497(2)	4.7930(6)	10104(185)	0.075(4)	Chromite(1,1,1), Magnetite(1,0,2)
2	30.426(2)	2.93550(19)	12404(205)	0.081(3)	Chromite(2,2,0), Enstatite, ordered(3,2,1), Enstatite(3,2,1), Magnetite(1,1,4)
3	31.044(7)	2.8784(6)	367(35)	0.12(3)	Enstatite ordered(6,1,0), Enstatite(6,1,0)
4	32.309(5)	2.7685(4)	377(36)	0.130(18)	Magnetite(0,2,2)
5	35.8436(17)	2.50325(12)	41002(373)	0.084(2)	Chromite(3,1,1), Enstatite, ordered(2,0,2), Enstatite(2,0,2), Magnetite(2,1,2)
6	37.501(8)	2.3963(5)	1420(69)	0.100(9)	Chromite(2,2,2), Enstatite, ordered(3,0,2), Enstatite(3,0,2), Magnetite(2,0,4)
7	43.582(2)	2.07505(11)	13260(212)	0.101(2)	Chromite(4,0,0), Magnetite(2,2,0)
8	51.676(12)	1.7674(4)	154(23)	0.13(4)	Enstatite, ordered(5,4,1), Enstatite(5,4,1), Magnetite(3,0,4)
9	54.051(4)	1.69525(12)	2245(87)	0.111(6)	Chromite(4,2,2), Enstatite(10,1,1), Magnetite(3,1,4)
10	57.656(4)	1.59752(10)	9752(182)	0.120(4)	Chromite(5,1,1), Enstatite, ordered(4,1,3), Enstatite(4,1,3), Magnetite(2,3,2)
11	63.310(3)	1.46778(7)	7125(155)	0.142(3)	Chromite(4,4,0), Magnetite(2,2,8)
12	66.586(8)	1.40329(16)	547(43)	0.095(15)	Chromite(5,3,1), Enstatite(9,3,2), Magnetite(4,1,2)
13	71.863(19)	1.3127(3)	393(36)	0.156(18)	Chromite(6,2,0), Enstatite(12,0,2), Magnetite(2,4,0)
14	74.931(9)	1.26635(12)	1042(59)	0.143(11)	Chromite(5,3,3), Enstatite(10,5,0), Magnetite(4,1,6)
15	75.925(4)	1.25222(6)	518(42)	0.145(13)	Chromite(6,2,2), Magnetite(4,2,4)
16	80.096(7)	1.19717(9)	508(41)	0.167(11)	Chromite(4,4,4), Enstatite(6,0,4), Magnetite(4,0,8)
17	87.946(16)	1.10943(16)	331(33)	0.16(3)	Chromite(6,4,2), Magnetite(1,5,4)

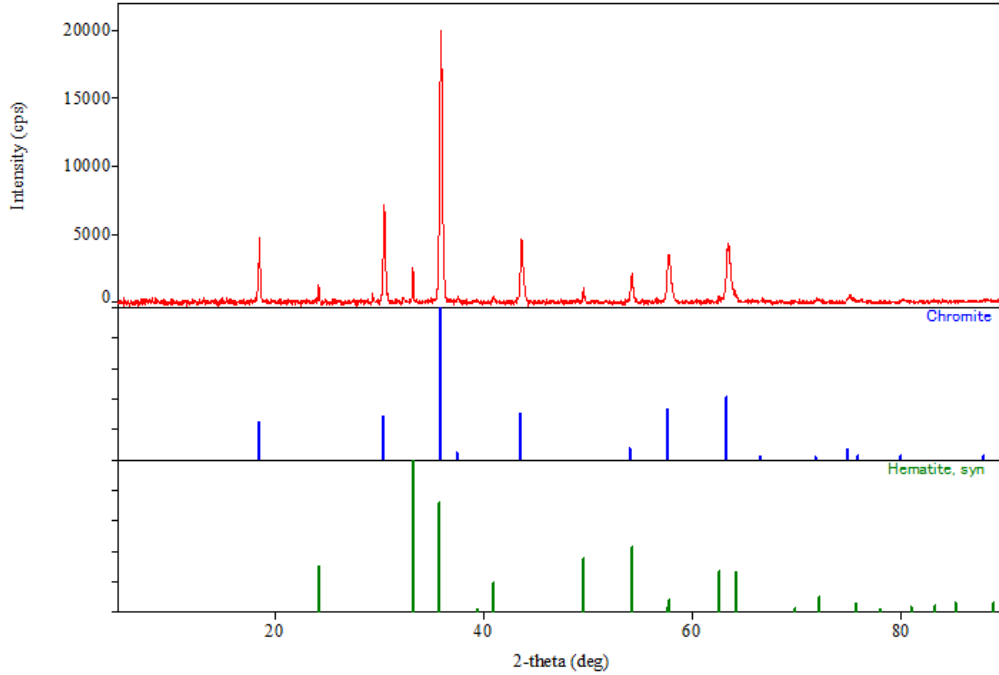
* Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$ / Enstatite: $MgSiO_3$ / Iron diiron(III) oxide, Magnetite(1,0,2): Fe_3O_4

XRD analiz bulguları incelendiğinde:

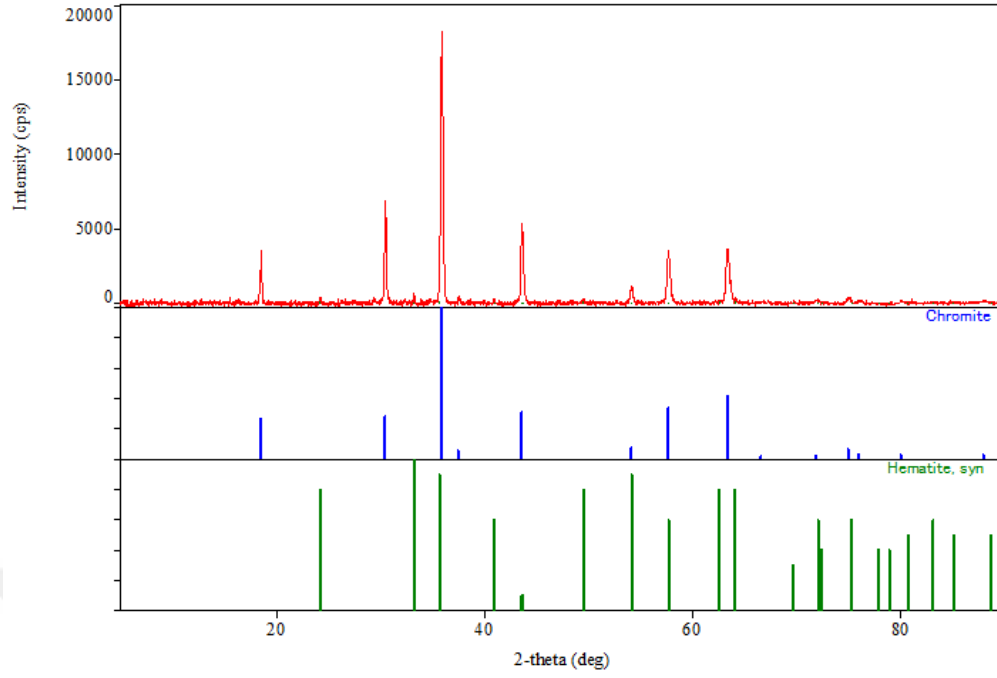
- K1 kodlu kromit örneğinde sadece kromit (chromite) fazı,
- K2 kodlu kromit örneğinde kromit (chromite) ve enstatit fazı (enstatite, $MgSiO_3$)
- K3 kodlu kromit örneğinde kromit (chromite), enstatit (enstatite, $MgSiO_3$) ve magnetit fazı (magnetite, Fe_3O_4)
- K4 kodlu kromit örneğinde kromit (chromite) , enstatit (enstatite, $MgSiO_3$) ve magnetit fazı (magnetite, Fe_3O_4)

bulunabileceği görülmektedir.

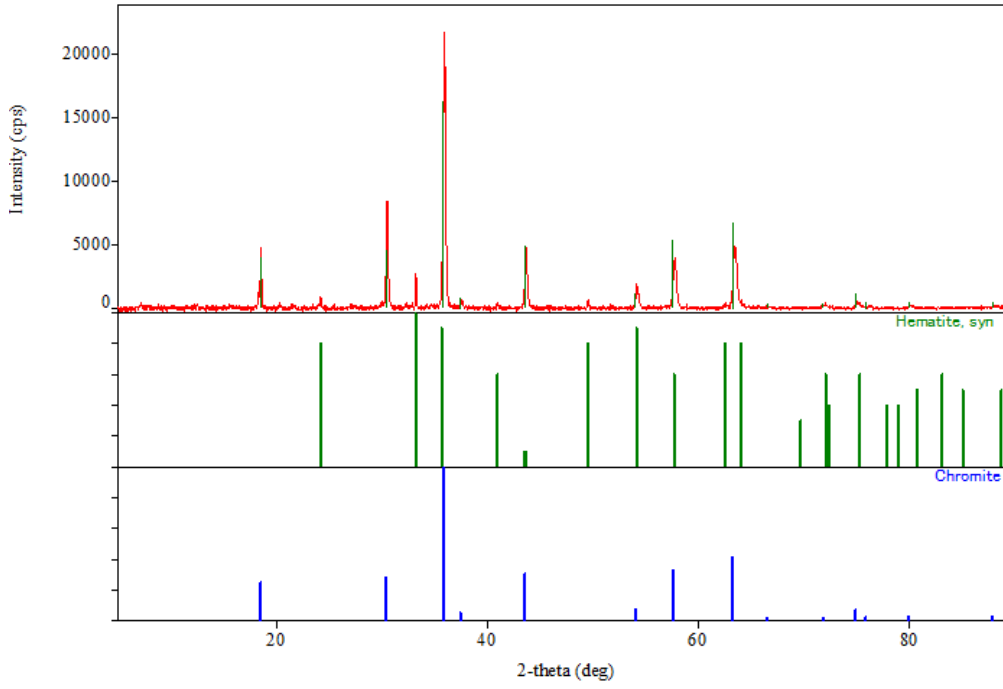
A1-20.05, A2-30.05, A3-18.07, A4-10.10 kodlu kromit örneklerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Çizelge 4.14, Çizelge 4.15, Çizelge 4.16, Çizelge 4.17’da verilmiştir.



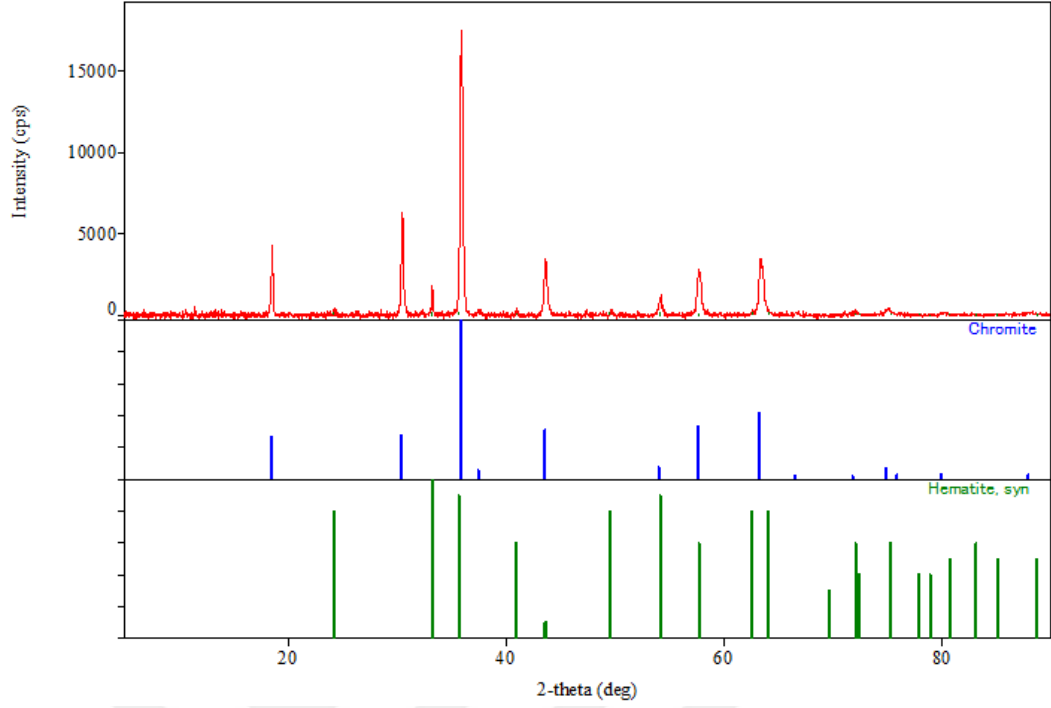
Şekil 4.5. A1-20.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumu



Şekil 4.6. A2-30.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumu



Şekil 4.7. A3-18.07 kodlu atık örneğinin XRD spektrumu



Şekil 4.8. A4-10.10 kodlu atık örneğinin XRD spektrumu

Çizelge 4.14. A1-20.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d (ang.)	Height (cps)	FWHM (der)	Phase name
1	18.506(4)	4.7907(10)	3538(109)	0.135(5)	Chromite(1,1,1)
2	24.214(8)	3.6726(11)	1149(62)	0.061(10)	Hematite, syn(0,1,2)
3	30.457(6)	2.9326(6)	4962(130)	0.217(5)	Chromite(2,2,0)
4	33.251(3)	2.6923(3)	2315(89)	0.085(4)	Hematite, syn(1,0,4)
5	35.900(6)	2.4994(4)	13480(214)	0.261(4)	Chromite(3,1,1), Hematite, syn(1,1,0)
6	43.597(9)	2.0743(4)	3335(106)	0.272(8)	Chromite(4,0,0), Hematite, syn(2,0,2)
7	49.572(8)	1.8374(3)	956(57)	0.082(8)	Hematite, syn(0,2,4)
8	54.219(10)	1.6904(3)	1503(71)	0.205(11)	Chromite(4,2,2), Hematite, syn(1,1,6)
9	57.685(11)	1.5968(3)	2500(92)	0.382(9)	Chromite(5,1,1), Hematite, syn(1,2,2)
10	62.589(6)	1.48295(13)	416(38)	0.075(19)	Hematite, syn(2,1,4)
11	63.438(11)	1.4651(2)	3363(107)	0.346(17)	Chromite(4,4,0)
12	75.01(7)	1.2652(10)	312(33)	0.46(9)	Chromite(5,3,3), Hematite, syn(2,1,7)
13	88.3(3)	1.106(3)	71(16)	2.6(6)	Chromite(6,4,2), Hematite, syn(2,2,6)

* Chromite: $(Fe_{0.52}Mg_{0.48})(Cr_{0.72}Al_{0.28})_2O_4$

Hematite: Fe_2O_3

Çizelge 4.15. A2-30.05 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d (ang.)	Height (cps)	FWHM (der.)	Phase name
1	18.548(6)	4.7799(16)	2525(92)	0.146(6)	Chromite(1,1,1)
2	24.3431	3.65347	63.1046	0.273937	Hematite, syn(0,1,2)
3	30.457(6)	2.9326(6)	5320(134)	0.157(5)	Chromite(2,2,0)
4	33.232(9)	2.6938(7)	682(48)	0.071(8)	Hematite, syn(1,0,4)
5	35.873(4)	2.5013(3)	12818(208)	0.218(3)	Chromite(3,1,1), Hematite, syn(1,1,0)
6	37.5608	2.39266	16.6345	0.273937	Chromite(2,2,2)
7	43.560(6)	2.0760(3)	4105(118)	0.231(5)	Chromite(4,0,0), Hematite, syn(2,0,2)
8	54.10(2)	1.6937(6)	819(53)	0.274(16)	Chromite(4,2,2), Hematite, syn(1,1,6)
9	57.675(10)	1.5971(3)	2659(95)	0.292(8)	Chromite(5,1,1), Hematite, syn(0,1,8)
10	63.329(10)	1.4674(2)	2987(101)	0.309(10)	Chromite(4,4,0)
11	74.88(7)	1.2670(10)	259(30)	0.42(9)	Chromite(5,3,3)
12	88.1(2)	1.108(2)	73(16)	1.1(4)	Chromite(6,4,2), Hematite, syn(2,2,6)

* Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$
Hematite: Fe_2O_3

Çizelge 4.16. A3-18.07 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Phase name
1	18.551(11)	4.779(3)	3306(106)	0.122(14)	Chromite(1,1,1)
2	24.217(15)	3.672(2)	672(48)	0.09(3)	Hematite, syn(0,1,2)
3	30.493(5)	2.9292(5)	6604(150)	0.160(4)	Chromite(2,2,0)
4	33.253(2)	2.69212(19)	2593(94)	0.052(3)	Hematite, syn(1,0,4)
5	35.912(5)	2.4986(3)	15818(231)	0.209(3)	Hematite, syn(1,1,0), Chromite(3,1,1)
6	37.7689	2.37995	21.3513	0.206036	Chromite(2,2,2)
7	41.0575	2.1966	51.8508	0.206036	Hematite, syn(1,1,3)
8	43.634(8)	2.0727(4)	3586(110)	0.228(6)	Hematite, syn(2,0,2), Chromite(4,0,0)
9	49.558(16)	1.8379(5)	535(43)	0.069(16)	Hematite, syn(0,2,4)
10	54.211(6)	1.69063(19)	1388(69)	0.206(10)	Hematite, syn(1,1,6), Chromite(4,2,2)
11	57.745(9)	1.5953(2)	3002(101)	0.304(7)	Hematite, syn(0,1,8), Chromite(5,1,1)
12	62.551(7)	1.48376(15)	354(35)	0.10(3)	Hematite, syn(2,1,4)
13	63.429(8)	1.46531(17)	3787(113)	0.337(7)	Chromite(4,4,0)
14	64.127(11)	1.4510(2)	439(39)	0.095(15)	Hematite, syn(3,0,0)
15	72.11(3)	1.3087(4)	187(25)	0.45(7)	Hematite, syn(1,0,10), Chromite(6,2,0)
16	75.09(6)	1.2640(9)	319(33)	0.43(9)	Hematite, syn(2,1,7), Chromite(5,3,3)
17	88.2(2)	1.106(2)	90(17)	1.3(4)	Hematite, syn(2,2,6), Chromite(6,4,2)

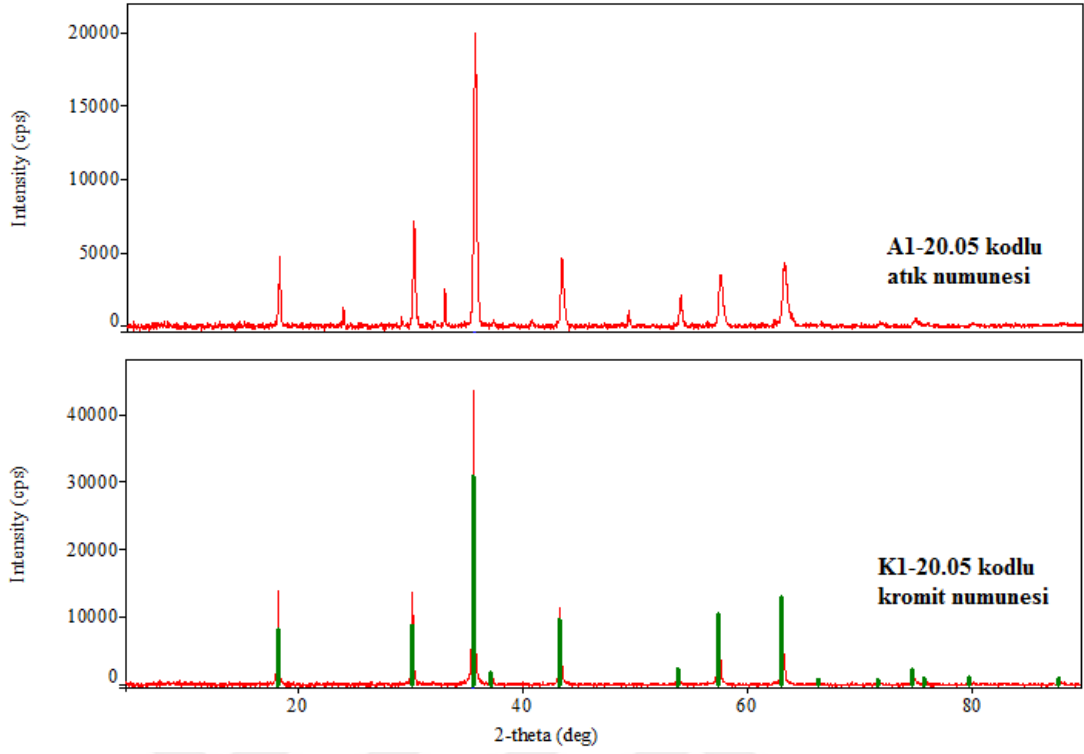
* Chromite: $(Fe_{0.52}Mg_{0.48})(Cr_{0.72}Al_{0.28})_2O_4$ / Hematite: Fe_2O_3

Çizelge 4.17. A4-10.10 kodlu atık örneğinin XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Phase name
1	18.564(3)	4.7757(8)	3028(101)	0.147(5)	Chromite(1,1,1)
2	30.471(6)	2.9312(6)	4587(125)	0.205(5)	Chromite(2,2,0)
3	33.264(7)	2.6913(5)	1311(67)	0.071(9)	Hematite, syn(1,0,4)
4	35.878(4)	2.5009(3)	12528(206)	0.244(3)	Chromite(3,1,1), Hematite, syn(1,1,0)
5	43.604(10)	2.0740(4)	2532(93)	0.288(7)	Chromite(4,0,0), Hematite, syn(2,0,2)
6	54.199(7)	1.6910(2)	754(51)	0.308(19)	Chromite(4,2,2), Hematite, syn(1,1,6)
7	57.711(14)	1.5961(3)	2060(84)	0.363(10)	Chromite(5,1,1), Hematite, syn(0,1,8)
8	63.343(11)	1.4671(2)	2505(92)	0.425(9)	Chromite(4,4,0)
9	72.11(3)	1.3087(5)	125(21)	0.47(10)	Chromite(6,2,0), Hematite, syn(1,0,10)
10	74.96(6)	1.2659(8)	292(31)	0.43(10)	Chromite(5,3,3)
11	80.13(6)	1.1967(7)	82(17)	0.60(17)	Chromite(4,4,4)
12	88.1(2)	1.108(2)	74(16)	1.4(4)	Chromite(6,4,2), Hematite, syn(2,2,6)

* Chromite: $(Fe_{0.52}Mg_{0.48})(Cr_{0.72}Al_{0.28})_2O_4$
Hematite: Fe_2O_3

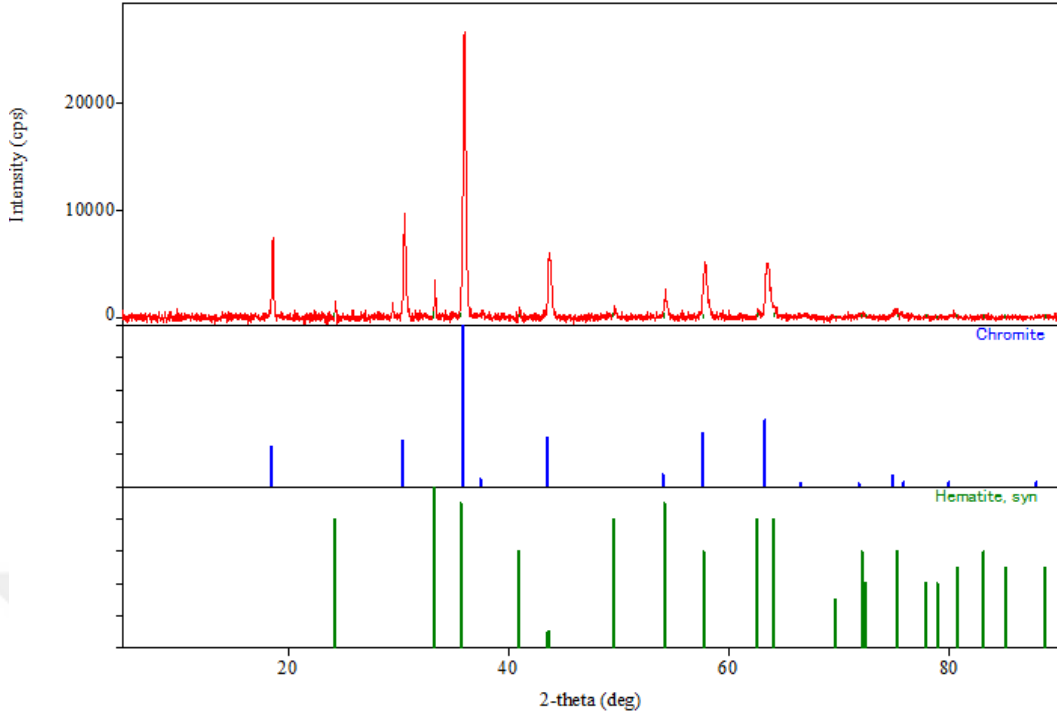
Atık örneklerine ait XRD analiz bulguları incelendiğinde kromitin fırında soda ile kavrulması sonucunda oluşan atıkta kromit ve hematit fazlarının bulunduğu görülmektedir. Atıktaki kromit fazının kırınım şiddeti kromite kıyasla daha düşüktür. Bağımsız hematit fazları saptanmıştır. Bunun dışında belirgin değişiklik bulunmadığı görülmektedir. Örnek olarak, K1-20.05 kodlu kromit ve A1-20.05 kodlu atık örneklerinin XRD spektrumu Şekil 4.9'da karşılaştırılmıştır.



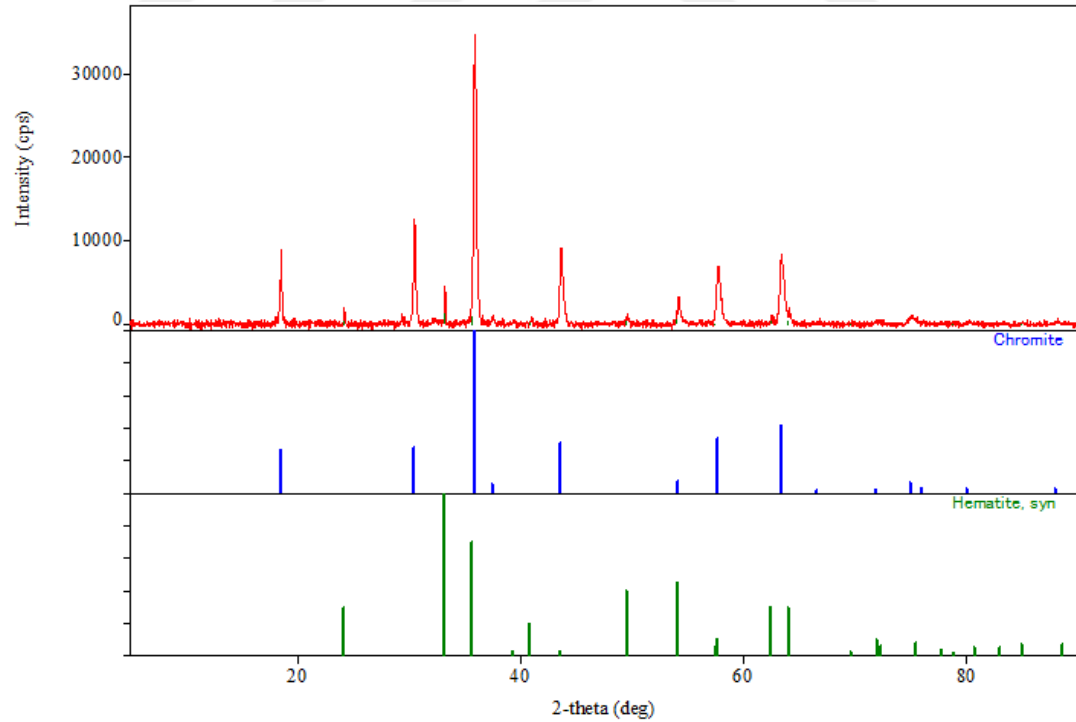
Şekil 4.9. Kromit ve atık örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması

Antony ve çalışma arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada [12] kromit ve atığın XRD spektrumları karşılaştırıldığında ışınım şiddetlerindeki (d) göreceli küçük farklılıklar dışında belirgin değişiklik görülmemiştir. Atıkta hasarlı spinel yapıdaki γ - Fe_2O_3 'ün de tek faz halinde bulunduğu; $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ ile katı çözeltisi oluşturduğu belirtilmiştir. Sürdürülen araştırma bulgularının kaynak bilgilere benzer olduğu bulunmuştur. Bazı kromit örneklerinde enstatit ve magnetit fazlarının saptanmış olması, XRD spektrumunda hematit pikinin belirgin olarak görülmesi kaynak bilgi olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmada elde edilen bulgularla üretilen bilgilerin araştırmacılar tarafından kullanılabilceği açıktır.

A1. 20.05 kodlu atık örneği 63 μm gözenekli elekten geçirilerek elek üstü ve elek altının ayrı XRD analizleri de yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10, Şekil 4.11, Çizelge 4.18, Çizelge 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.10. A1-20.05 kodlu atık örneğinin 63 µm altına ait XRD spektrumu



Şekil 4.11. A1-20.05 kodlu atık örneğinin 63 µm üstüne ait XRD spektrumu

Çizelge 4.18. A1-20.05 kodlu kromitin 63 µm altına ait XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Phase name
1	18.590(4)	4.7690(9)	5108(132)	0.144(5)	Chromite(1,1,1)
2	24.3198	3.65693	3048.78	0.231145	Hematite, syn(0,1,2)
3	30.559(7)	2.9230(7)	6920(153)	0.209(6)	Chromite(2,2,0)
4	33.339(6)	2.6854(5)	3164(103)	0.090(6)	Hematite, syn(1,0,4)
5	35.795(5)	2.5066(3)	4047(117)	0.095(8)	Hematite, syn(1,1,0)
6	35.956(4)	2.4957(3)	19471(257)	0.231(4)	Chromite(3,1,1)
7	41.027	2.19816	74.4958	0.231145	Hematite, syn(1,1,3)
8	43.665(7)	2.0713(3)	4628(125)	0.263(9)	Chromite(4,0,0), Hematite, syn(2,0,2)
9	49.7155	1.83244	386.429	0.231145	Hematite, syn(0,2,4)
10	54.285(13)	1.6885(4)	1914(80)	0.200(17)	Chromite(4,2,2), Hematite, syn(1,1,6)
11	57.776(14)	1.5945(4)	3681(112)	0.380(12)	Chromite(5,1,1), Hematite, syn(0,1,8)
12	62.650(15)	1.4817(3)	825(53)	0.11(2)	Hematite, syn(2,1,4)
13	63.478(17)	1.4643(3)	3895(115)	0.397(18)	Chromite(4,4,0)
14	75.10(5)	1.2639(8)	534(43)	0.40(9)	Chromite(5,3,3)

* Chromite: $(Fe_{0.52}Mg_{0.48})(Cr_{0.72}Al_{0.28})_2O_4$

Hematite: Fe_2O_3

Çizelge 4.19. A1-20.05 kodlu kromitin 63 µm üstüne ait XRD spektrumundaki pik listesi

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Phase name
1	18.514(4)	4.7885(11)	6846(152)	0.124(6)	Chromite(1,1,1)
2	24.202(18)	3.674(3)	1439(70)	0.099(16)	Hematite, syn(0,1,2)
3	30.436(5)	2.9345(4)	9513(179)	0.187(6)	Chromite(2,2,0)
4	33.246(3)	2.6927(2)	4116(118)	0.070(4)	Hematite, syn(1,0,4)
5	35.852(4)	2.5027(3)	26057(297)	0.216(5)	Chromite(3,1,1), Hematite, syn(1,1,0)
6	43.601(8)	2.0742(4)	6866(152)	0.287(7)	Chromite(4,0,0), Hematite, syn(2,0,2)
7	49.5966	1.83655	543.615	0.18734	Hematite, syn(0,2,4)
8	54.03(3)	1.6958(7)	1270(66)	0.27(3)	Chromite(4,2,2), Hematite, syn(1,1,6)
9	57.751(8)	1.5951(2)	5399(135)	0.297(12)	Chromite(5,1,1), Hematite, syn(1,2,2)
10	62.542(17)	1.4839(4)	986(58)	0.077(17)	Hematite, syn(2,1,4)
11	63.356(10)	1.4668(2)	6043(143)	0.389(10)	Chromite(4,4,0)
12	64.115(17)	1.4513(3)	1034(59)	0.15(3)	Hematite, syn(3,0,0)
13	75.07(8)	1.2644(12)	670(48)	0.59(9)	Chromite(5,3,3), Hematite, syn(2,2,0)

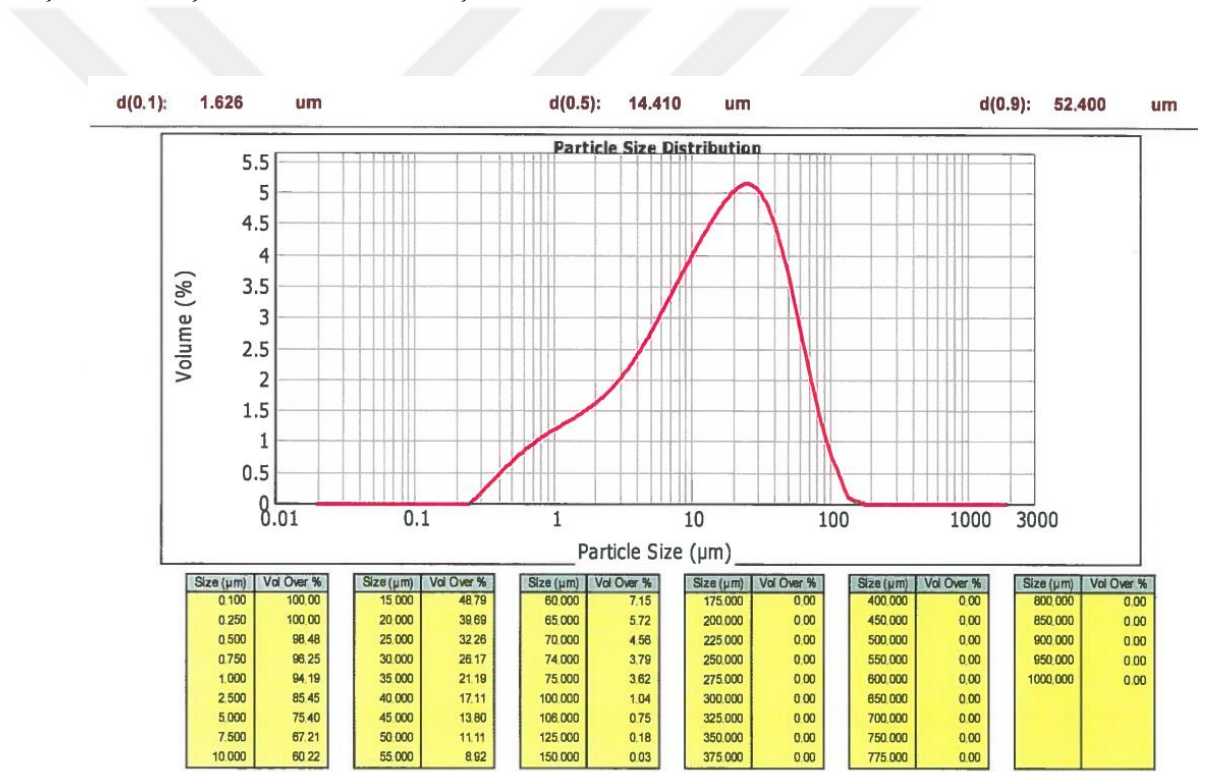
Chromite: $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})(Cr_{0.73}Al_{0.27})_2O_4$

Hematite: Fe_2O_3

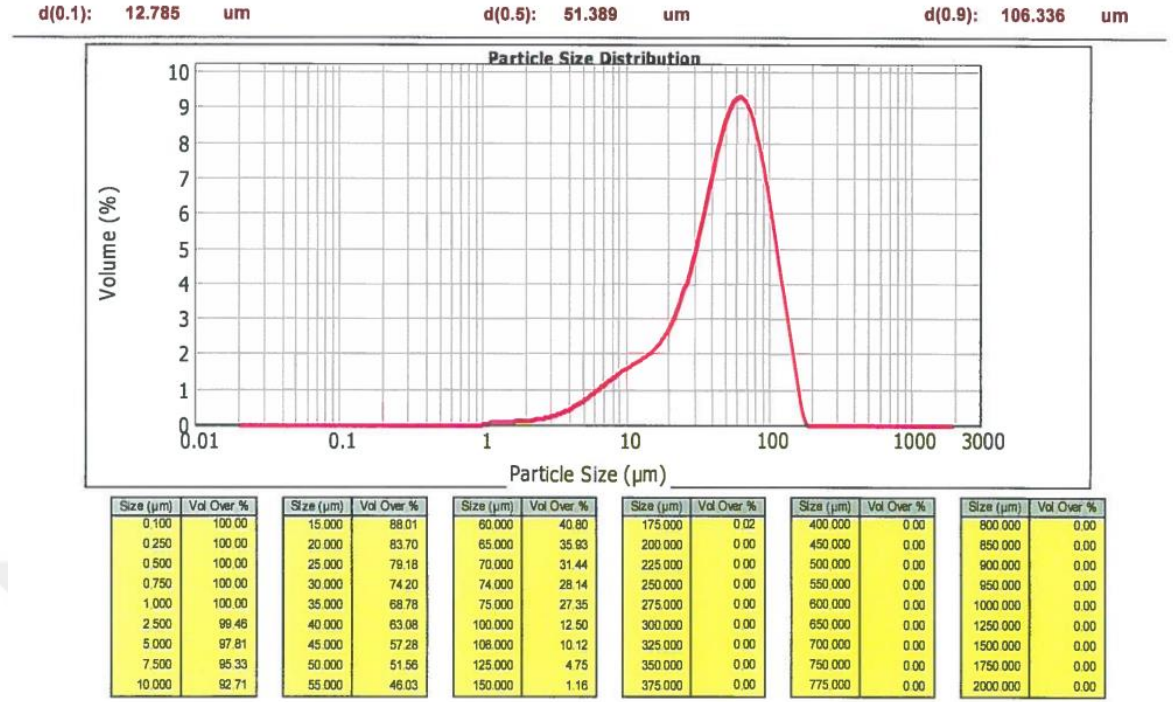
63 µm altında ve üzerinde tane boyuna sahip atık örneğinin XRD spektrumları arasında belirgin farklılık gözlenmemektedir. 63 µm üzerinde kırınım şiddeti daha yüksek bulunmuştur. Kimyasal analizlerde 63 µm üzerinde Cr₂O₃ derişiminin daha yüksek bulunması, Cr₂O₃ derişimi ile kırınım şiddeti arasında ilişki olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Tane Boyu Dağılımı Analiz Bulguları ve Tartışma

İşletmede öğütülen tipik kromit örneği ve atık örneklerine ait analiz bulguları Şekil 4.12, Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.12. İşletmede öğütülen K1-20.05 kodlu tipik kromit örneği tane boyu dağılımı



Şekil 4.13. A1-20.05 kodlu atık örneği tane boyu dağılımı

Kaynak bilgide [12] krom bileşikleri üretimi katı atığının tane boyutunun 15-18 µm olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada kullanılan atığın ortalama tane boyutu ise 51 µm'dir. A1-20.05 kodlu atık örneğinin ve K1-20.05 kodlu kromit hammadde örneğinin tane boyu dağılımları Çizelge 4.20'de özetlenmiştir. Atığın tane boyutunun fırına giren kromit örneğinin tane boyundan daha büyük olduğu görülmüştür. Fırındaki kavurma sırasında yüzeyde camsı fazların oluşumu nedeniyle bu fazlarda yapışmaların oluşu ve topaklanmaların olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.20. Tipik atık ve kromit örneklerinin tane boyu dağılımı analizi sonuçları

	Tipik Atık Örneği A1-20.05	Tipik Kromit Örneği K1-20.05
d(10)	≈13 µm (atığın %10'u 13 µm'nin altında)	≈1,6 µm (%10'u 1,6 µm'nin altında)
d(50)	≈ 51 µm (atığın %50'si 51 µm altında)	≈14 µm (%50'si 14 µm'nin altında)
d(90)	≈ 106 µm (atığın %90'ı 106 µm altında)	≈ 52 µm (%90'ı 52 µm altında)

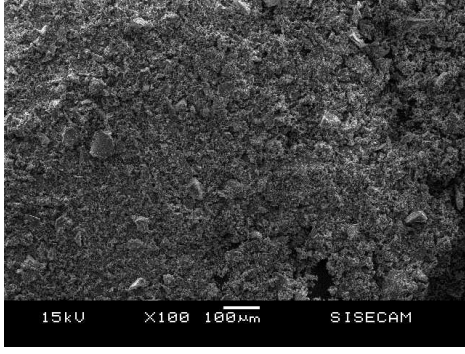
Tane boyu dağılımı analizi bulguları Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'daki kimyasal analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde;

- atığın yaklaşık yarısının 45 µm altında olduğu,
- atığın tane boyu büyüdükçe %Cr₂O₃ derişiminin arttığı,
- atığın 45 µm gözenekli elekten ayrılması durumunda orijinale göre Cr₂O₃ derişiminin %4,6 dolaylarında arttığı,
- atığın 65 µm gözenekli elekten ayrılması durumunda Cr₂O₃ derişiminin %15 dolaylarında arttığı,
- atığın 65 µm gözenekli elekten ayrılıp sodyum monokromat fırına geri döndürülmesi durumunda krom kullanım veriminin artabileceği; ancak miktarın dolgu olarak ihtiyaç duyulan atık miktarının altında kalacağı; bu nedenle endüstriyel uygulamanın mümkün olmayacağı

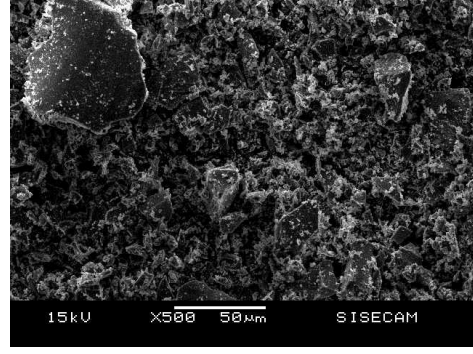
düşünülmektedir.

4.1.4. SEM/EDS analizleri

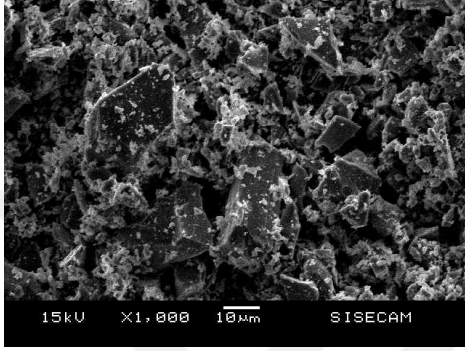
Kromit ve atık örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.



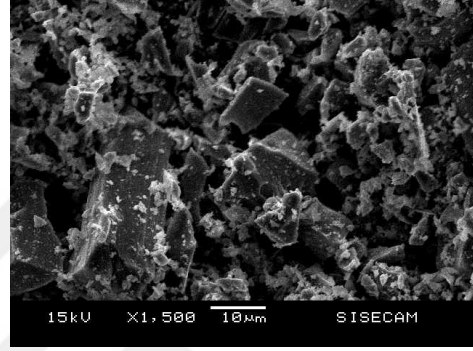
KROMIT 100X



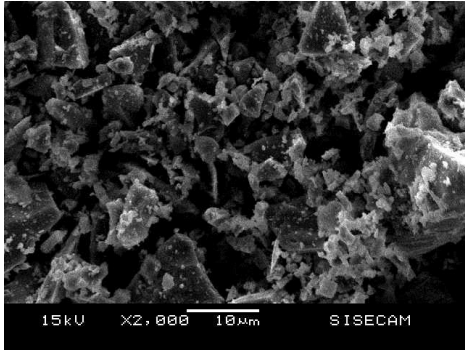
KROMIT 500X



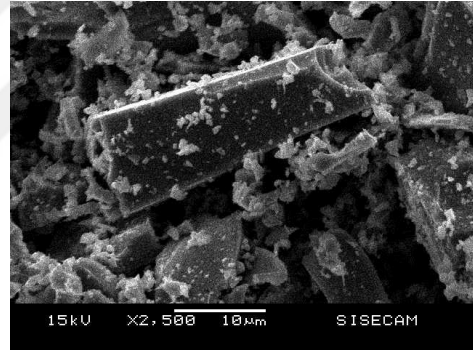
KROMIT 1000X



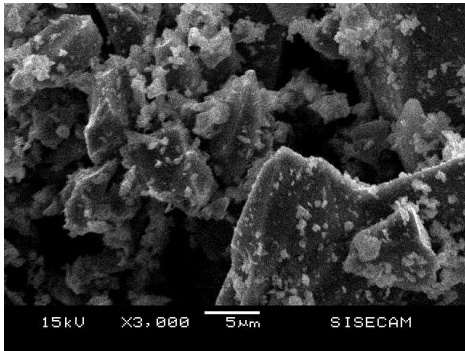
KROMIT 1500X



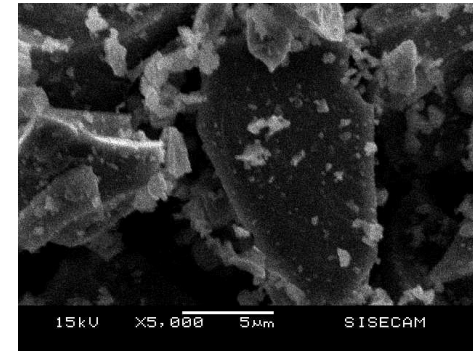
KROMIT 2000X



KROMIT 2500X

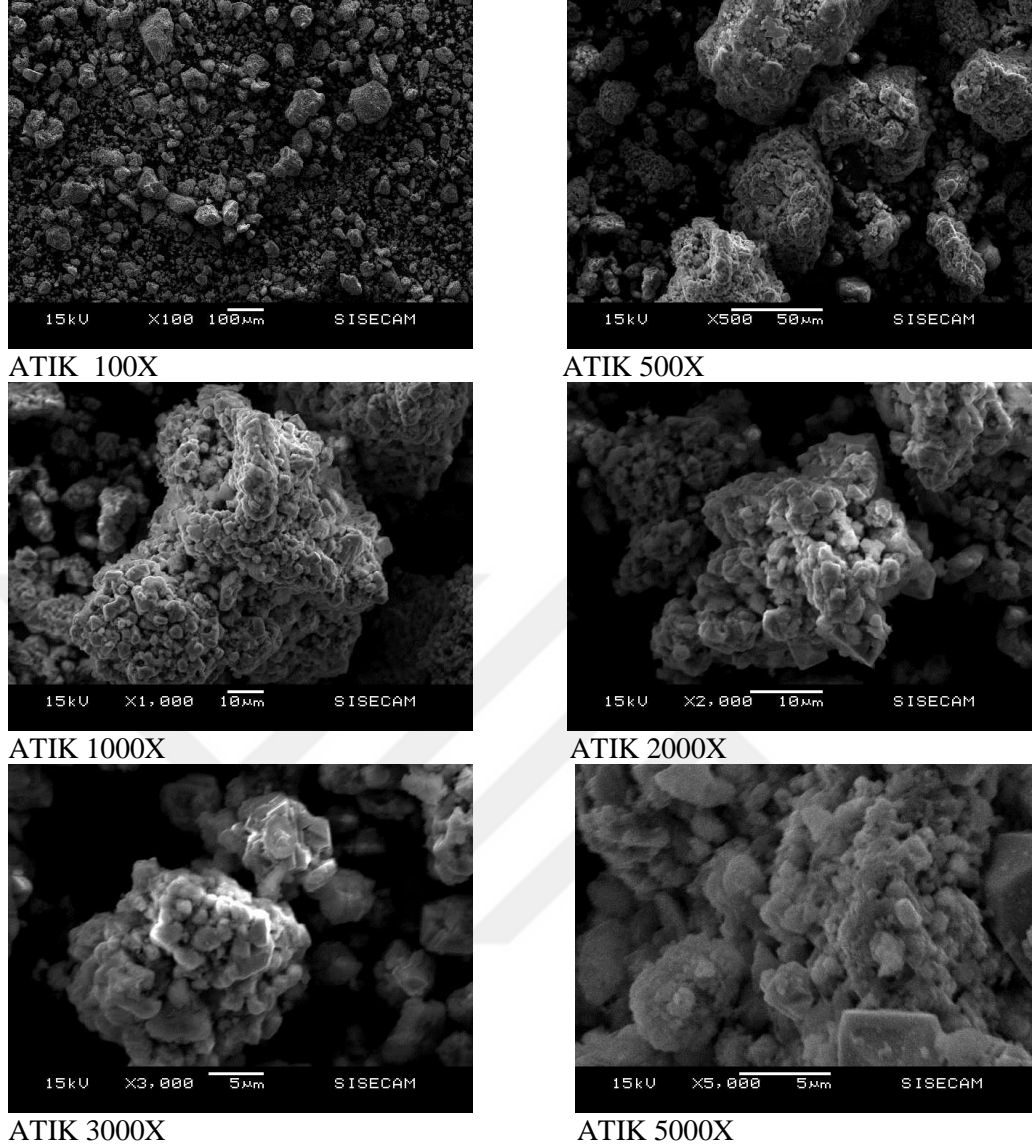


KROMIT 3000X



KROMIT 5000X

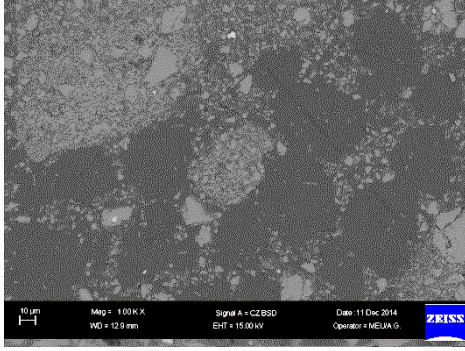
Şekil 4.14. Kromit örneği SEM görüntüleri



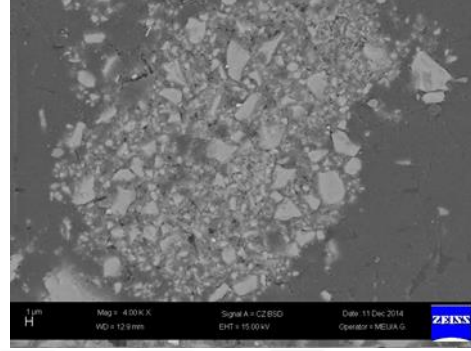
Şekil 4.15. Kurutulmuş atık (indirgeme öncesi) örneğinin SEM görüntüleri

Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'deki SEM analizleri ile elde edilen görüntüler incelendiğinde kromitin yüzeyinin atığa göre daha kapalı olduğu, keskin hatların olduğu ve tane boyu dağılımının homojen olmadığı görülmektedir. Bu da Antony ve arkadaşlarının [15] belirttiği gibi fırındaki tepkimeler sonucunda kromit spinelinin yapısından demir (Fe) ve kromun (Cr) uzaklaşarak yüzeyde gözenekli bir yapı bıraktığı şeklinde yorumlanmaktadır. Ancak, atığın yüzeyinde görünen süngerimsi yapının fırından çıkan atığın gözeneginin daha yüksek olmasından mı, yoksa fırında yüksek sıcaklıktaki sinterleşmeden mi kaynaklandığı hakkında bu görüntüler ile net görüş oluşturulamamıştır. Bu nedenle, örneğin yüzeyinin parlatılarak geri saçılım

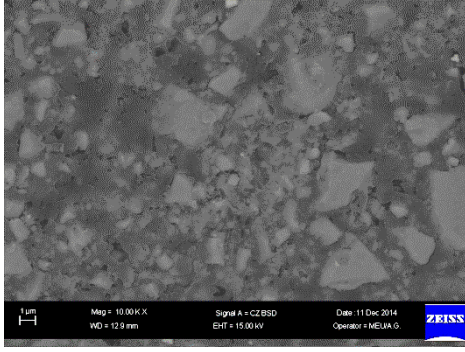
(back scattering) yöntemi ile SEM analizleri tekrarlanmıştır. Parlatma ve geri saçılım yöntemi ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18'de verilmiştir.



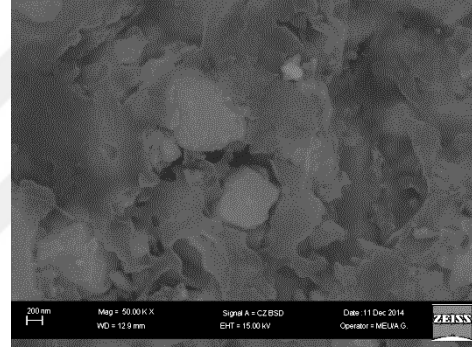
K1-20.05 KROMITI 1000X



K1-20.05 KROMITI 4000X

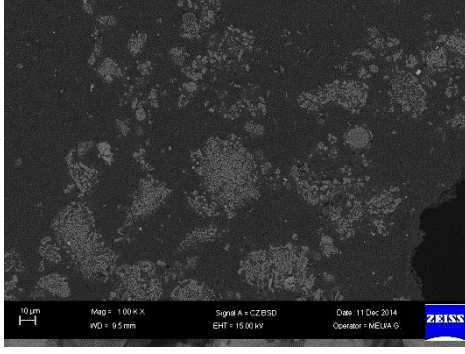


K1-20.05 KROMITI 10 000X

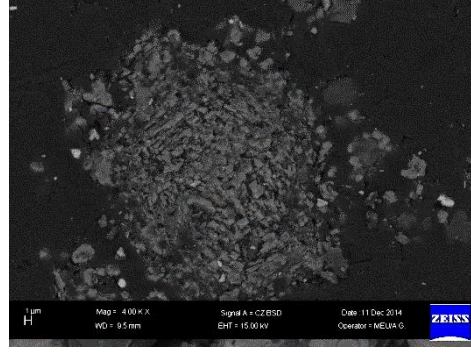


K1-20.05 KROMITI 50 000X

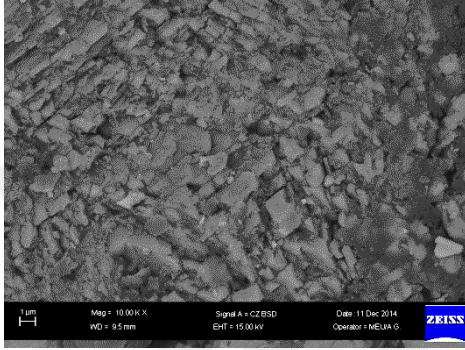
Şekil 4.16. K1-20.05 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



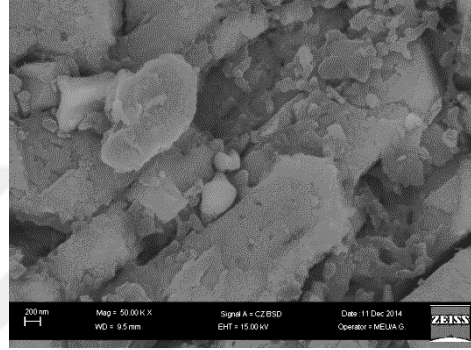
A1-20.05 ATIK 1000X



A1-20.05 ATIK 4000X

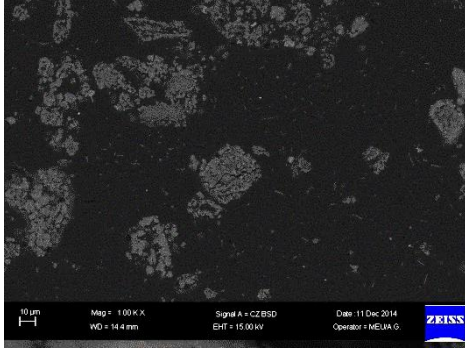


A1-20.05 ATIK 10 000X

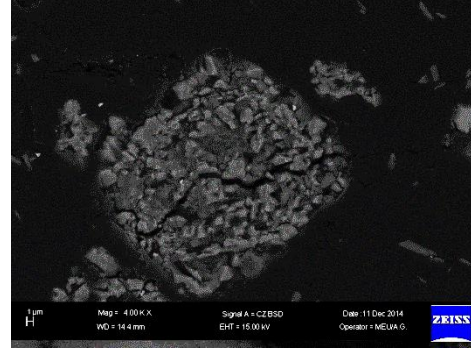


A1-20.05 ATIK 50 000X

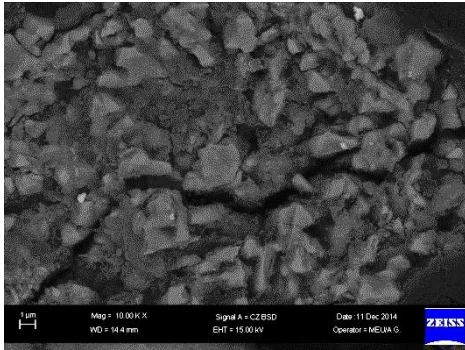
Şekil 4.17. A1-20.05 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



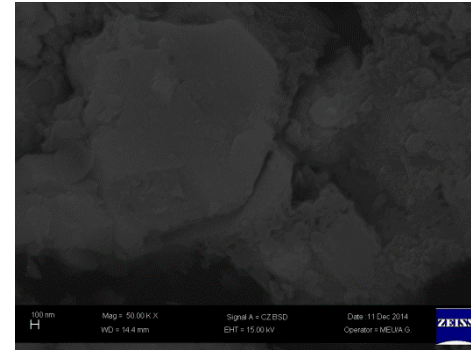
A2-30.05 ATIK 1000X



A2-30.05 ATIK 4000X



A2-30.05 ATIK 10 000X



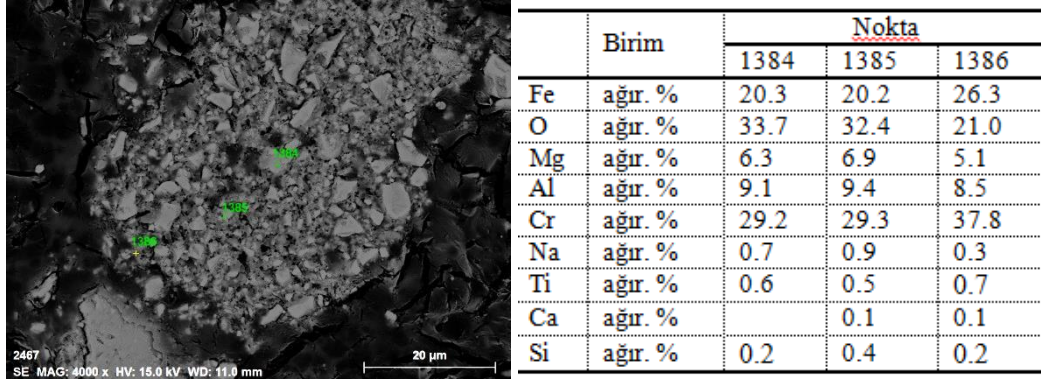
A2-30.05 ATIK 50 000X

Şekil 4.18. A2-30.05 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri

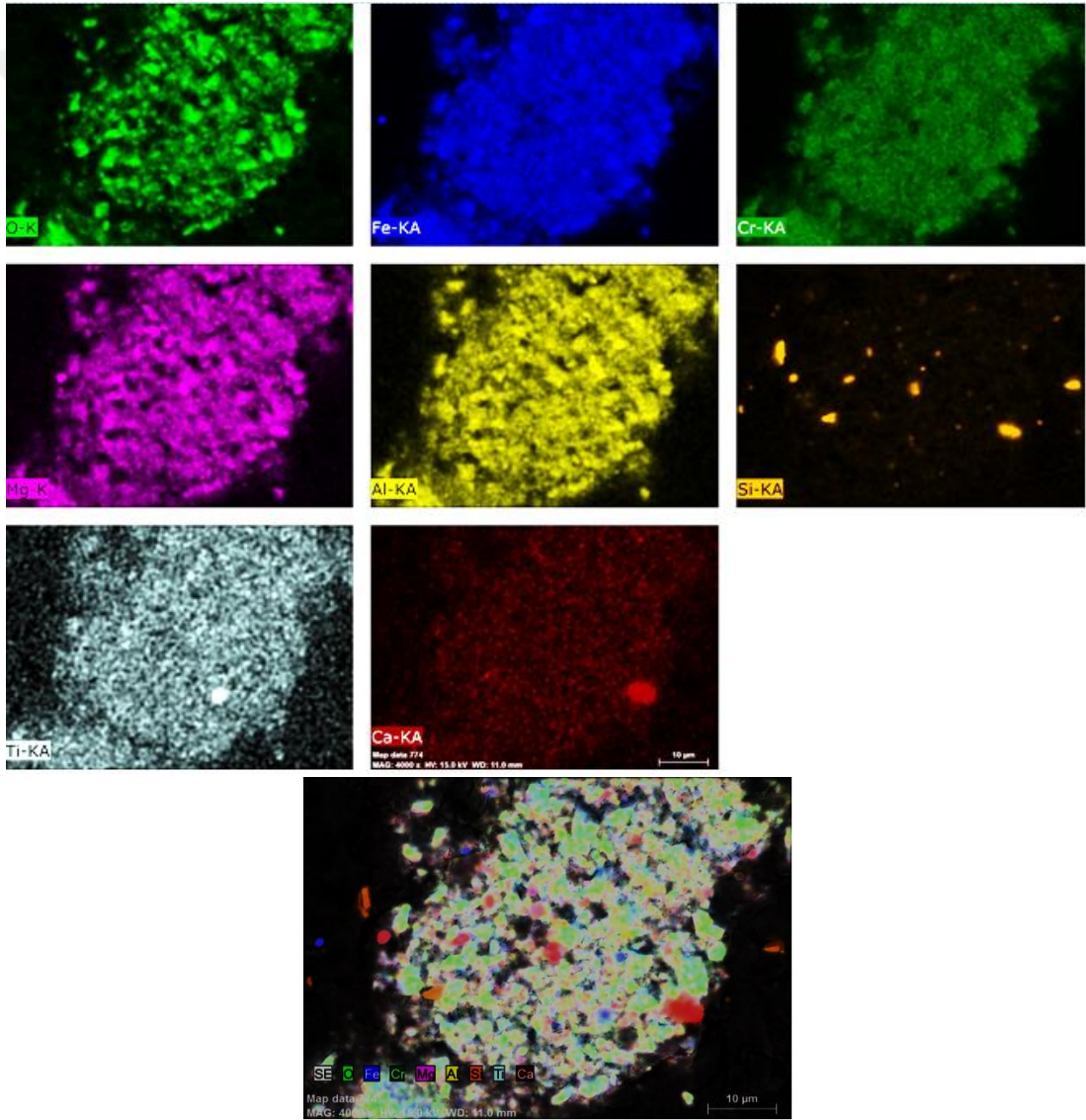
Geri saçılım yöntemi ile A1-20.05 ve A2-30.05 kodlu örneklerin görüntüleri incelendiğinde öğütülen kromit hammaddesinin tane boyu dağılımının homojen olmadığı, Anthony ve arkadaşlarının [15] çalışmasında belirtildiği gibi kavurma sonrası daha boşluklu bir yapı oluştuğu görülmüştür. Kromit örneğinde taneciklerin renk tonu birbirine yakın iken atık örneklerinde farklı renk tonları görülmektedir.

Kromit ve atık örneklerinin farklı noktalarında yapılan EDS analizi sonuçları ve haritalandırma yöntemi ile elde edilen O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı analizleri Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23’de verilmiştir.

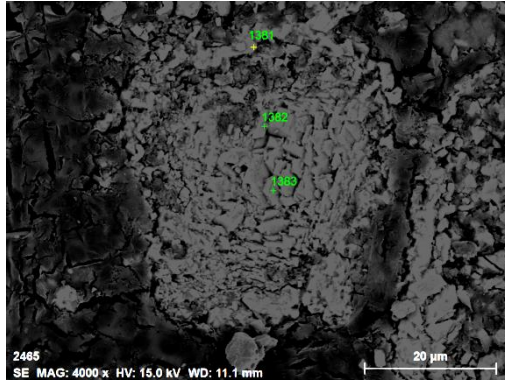




Şekil 4.19. K1-20.05 kodlu kromit örneği dıştan içe doğru 1384, 1385, 1386 numaralı noktalarda EDS analizi bulguları, 4000x

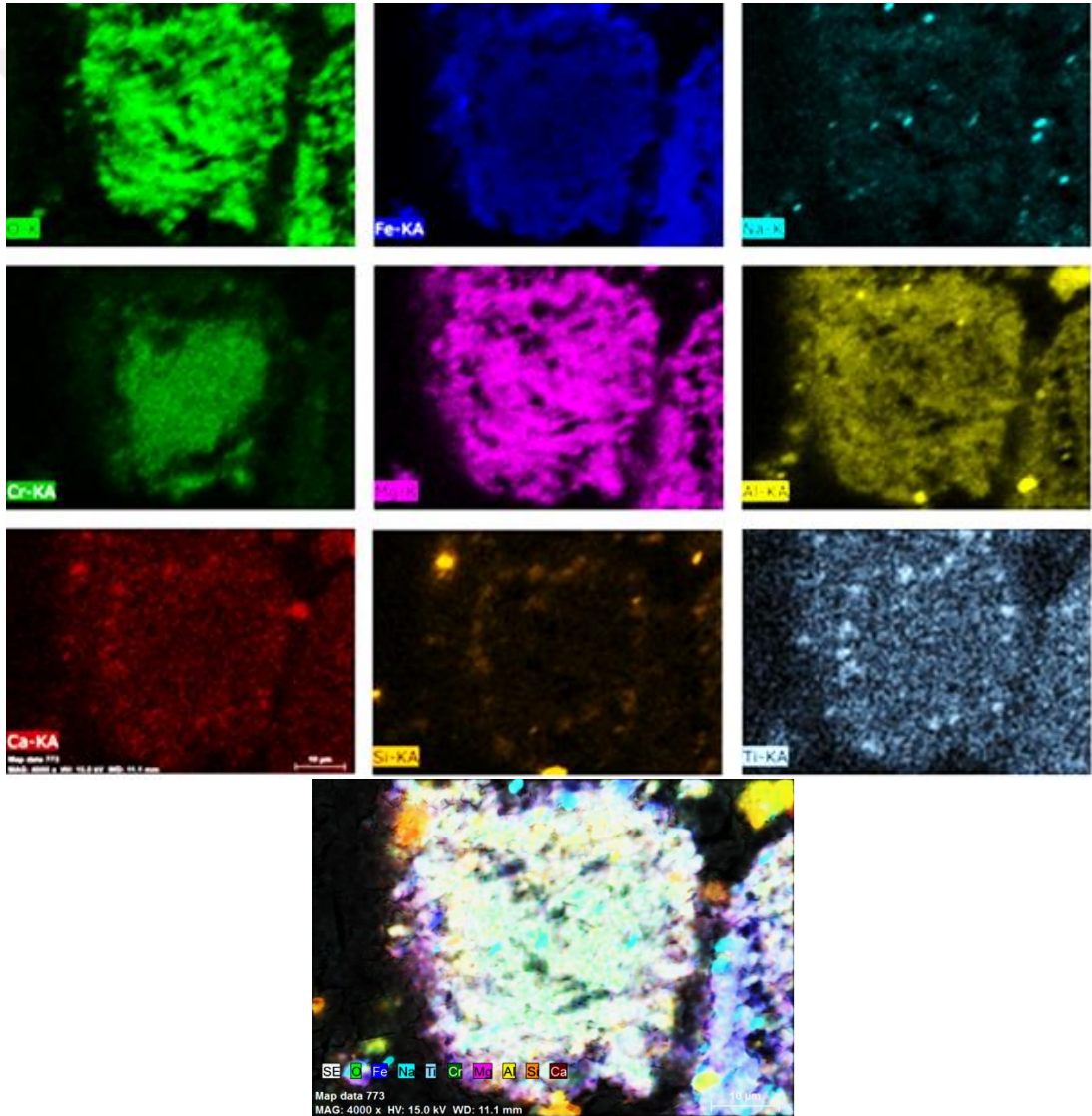


Şekil 4.20. K1-20.05 kodlu atık örneği EDS analizi bulguları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti, Ca dağılımı), 4000x

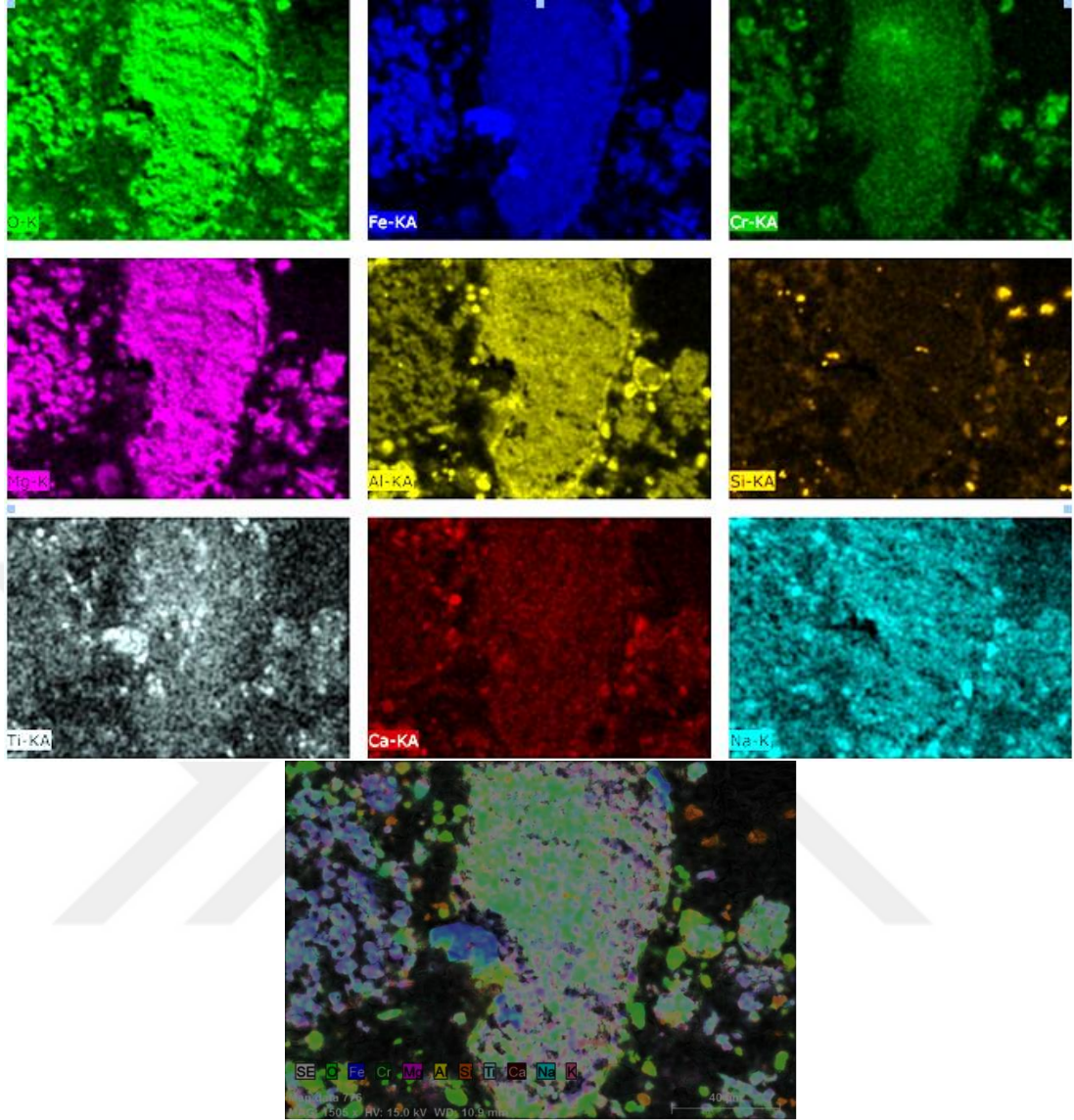


	Birim	Nokta		
		1381	1382	1383
Fe	ağır. %	35.5	17.7	16
O	ağır. %	32.7	36.5	34.1
Mg	ağır. %	11.5	11.1	11.9
Al	ağır. %	11.3	9.7	10
Cr	ağır. %	7.4	22.5	26.8
Na	ağır. %	1.3	1.4	1.1
Ti	ağır. %	0.2	0.3	
Ca	ağır. %		0.4	0.2
Si	ağır. %		0.5	

Şekil 4.21. A1-20.05 kodlu atık örneği dıştan içe doğru 1381, 1382, 1383 numaralı noktalarda EDS analizi bulguları, 1000x



Şekil 4.22. A1-20.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 1000x



Şekil 4.23. A2-30.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti, Ca, Na dağılımı), 1000x

Kromit ve atık örneklerine ait SEM EDS analiz bulguları incelendiğinde homojen bir katı karışım olmadığı görülmektedir. Şekiller incelendiğinde kromit örneğinde Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti elementlerinin homojen dağılmadığı; ancak atık örneklerinde dağılımın daha heterojen olduğu görülmektedir. Anthony ve arkadaşlarının [12] çalışmasında atık taneciğinin iç kısmında krom derişiminin daha yüksek, dış kısmında ise demir derişiminin daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Aynı bulgular bu araştırmada da görülmektedir. XRD analizlerinde görüldüğü gibi ayrı bir hematit (Fe_2O_3) fazı görülmemiş, karmaşık yapıların olduğu saptanmıştır. Kromit örneğinde demir ve kalsiyumlu bileşiklerin ayrı bulunabildiği; atık örneğinde

ise silisyumlu bileşiklerin ayrı olarak da bulunduğu görülmüştür. Spinel yapıda kalsiyum, silisyum bulunmaması bu durumu açıklamaktadır.

4.1.5. Yüzey Alanı ve Por Boyut Analiz Bulguları ve Tartışma

TÜBİTAK MAM tarafından yapılan yüzey alanı analizi bulguları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. 23.01.2014 tarihli tipik atık ve kromit örneklerinin yüzey alanı analizi bulguları

	Yüzey Alanı, m ² /g
Atık çamur/ indirgenmemiş	7,587± %5
Kromit (öğütülmüş)	0,619± %5

Atığın yüzey alanının kromite göre yüksek olduğu görülmektedir. Spinel yapının bozulması ve fırında sinterleşme oluşmasının yüzey alanının artmasına yol açtığı şeklinde yorumlanabilir.

4.2. ÖRNEKLERDEN KROM GERİ KAZANIMI VE ZENGİNLEŞTİRME BULGULARI ve DEĞERLENDİRME

4.2.1. Atığın Farklı Sıvılarda Çözünürlüğünün İncelenmesi

Atığın farklı sıvılarda çözünürlüğünü değerlendirmek için bazı ön çalışmalar yapılmıştır. Çalışma koşulları ve bulgular Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Kuru bazda 100 g A1-20.05 kodlu atığın (Cr₂O₃: % 10,3) farklı çözeltilerde çözünürlüğünün incelenmesi, ön deneme sonuçları, (basınç: 1 bar, süre: 90 dakika, sıcaklık: 100°C)

Deney no	Çözücü	pH	Çözme sonrası süzültüde Cr ₂ O ₃ miktarı*100/ Girişteki Cr ₂ O ₃ miktarı
1	Su	10,5	0,8
2	%30’luk Na ₂ CO ₃ çöz.	11,3	0,9
3	%30’luk Na ₂ Cr ₂ O ₇ çöz.	5,6	0
4	%15’lik 2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂ çöz.	10,1	2,7

Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi atık örneklerinin farklı çözeltilerde 90 dakika boyunca, 100 °C sıcaklıkta tutulması durumunda dahi önemli miktarda krom çözeltiliye alınamamıştır. Ön çalışmalarda belirgin sonuçlar elde edilebilseydi fırından çıkan katının özütlenmesi sırasında suya bazı katkıları eklenmesi konusunda çalışmalar sürdürülebilirdi. Ancak, ön çalışmalardan ve kaynak bilgiler doğrultusunda bu çalışmanın endüstriyel ölçekte ekonomik olmayacağı öngörülmüştür. İleri çalışmalar ile uygun koşulların sağlanabileceği düşünülmektedir.

Ultrases kullanımının atıktaki kromun çözünürlüğüne etkisini incelemek için 60 dakika boyunca ultrases verilerek çözünürlüştürme denenmiştir. Çalışma şartları ve sonuçları Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Kuru bazda 100 g A1-20.05 kodlu atığın (Cr_2O_3 : %10,3) farklı çözeltilerde ultrases ile çözünürlüğünün incelenmesi, ön deneme sonuçları, (basınç: 1 bar, süre: 60 dakika)

Deney no	Çözücü	ZAMAN	SICAKLIK, °C	ENERJİ, kJ	Çözme sonrası süzüntüye geçen Cr_2O_3 miktarı*100/ Girişteki Cr_2O_3 miktarı
1	Su	0	24	0	2,5
		15'	67	189.447	
		30'	82	353.643	
		60'	83.5	648.200	
2	%30'luk Na_2CO_3 çöz.	0	32	0	1,7
		15'	71	224.100	
		30'	91	389.976	
		60'	91	696.000	
4	%15'lik $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ çöz.	0	30	0	1,9
		15'	78	196.287	
		30'	85	338.053	
		60'	85	690.228	

* Çözeltideki Cr_2O_3 miktarı*100/ Girişteki Cr_2O_3 miktarı

Ultrasesin krom kazanımına etkisi olsa da önemli bir fark yaratmadığı görülmektedir. Ultrasesin kullanıldığı ortam koşullarının ileri araştırma gerektirdiği düşünülmektedir.

4.2.2. Fiziksel Yöntemlerle Krom Zenginleştirme Bulguları ve Tartışma

Bazı fiziksel işlemlerle krom zenginleştirme denemeleri yapılmış olup, bulgular tartışmalar alt başlıklarda verilmiştir.

4.2.2.1. Sallantılı masa deneyleri bulgular ve tartışma

Elek analizi ve mikroskop incelemeleri sonucunda, örneğin tamamının 0,100 mm tane boyutu altında olduğu ve bu tane boyutlarında tüm tanelerin serbest olmasına rağmen karmaşık bileşikler oldukları sonucuna varılmıştır. Ancak SiO₂ uzaklaştırması için sallantılı masa kullanılabileceği düşünülmüştür. Buna göre, iki farklı eğimde aynı örnekten iki ayrı sallantılı masa uygulaması yapılmıştır. Bulgular Şekil 4.24'de verilmiştir.

Ana örnek (-0,100 mm)	
Cr ₂ O ₃ , %	7,9
Fe ₂ O ₃ , %	42,8
SiO ₂ , %	1,4
Al ₂ O ₃ , %	20,6
MgO, %	15,0
CaO, %	1,2
Kızdırma kaybı, %	11,2

Masa		
Eğimi çok		
	Atık	Konsantre*
Cr ₂ O ₃ , %	7,4	10,4
Fe ₂ O ₃ , %	42,7	44,6
SiO ₂ , %	1,4	1,4
Al ₂ O ₃ , %	20,6	20,6
MgO, %	14,5	15,1
CaO, %	0,3	0,3
Kızdırma kaybı, %	8,7	5,6

(Konsantre: zenginleştirilmiş örnek)

Masa		
Eğimi az		
	Atık	Konsantre*
Cr ₂ O ₃ , %	7,4	9,5
Fe ₂ O ₃ , %	42,6	44,0
SiO ₂ , %	1,4	1,3
Al ₂ O ₃ , %	22,3	20,6
MgO, %	13,2	14,3
CaO, %	0,1	0,2
Kızdırma kaybı, %	8,6	7,6

Şekil 4.24. A4.10.10 kodlu örneklerin iki farklı eğimli sallantılı masa deneyi kimyasal analiz sonuçları

Sallantılı masanın çalışma prensibi yoğunluk farkından yararlanarak yoğunluğu düşük maddelerden ayırma (zenginleştirme) olduğu için ince taneli atık örneğinde başarılı bir sonuç alınamamıştır. İnce taneler göz önüne alınarak iki farklı eğişimde deney yapılmıştır. Ancak karmaşık demir-magnezyum yapıları ve çok ince taneli olması sebebiyle masada ayırım sağlanamamıştır.

4.2.2.2. Multi gravite ayırma bulguları ve tartışma

Tane boyutu küçüldükçe kütle farkı birbirine yaklaştığı için masadaki yerçekimi ivmesinin yeterli olmadığı düşünülmüştür. Bu nedenle ivmeyi 150 kata kadar çıkarılabilen MGS’de (Multi Gravity Separator) denemeler yapılmıştır. Bunun için 80-150 Gs (35-50 Hz dönme hızı) arası çalışan MGS aletinde besleme miktarı ve tambur hızı değiştirilerek bir dizi deney yapılmıştır. Öncelikli kurutulmuş örneklerle yapılan deneyin sonuçları Çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24. A4.10.10 kodlu örneğin, 1,5 kg kuru besleme ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları

Dönme hızı (Hz)	Miktar (g)	Örnek çeşidi	Cr ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	MgO, %
35	415	Kons.	9,3	43,7	21,2	1,2	14,9
	1080	Atık	7,9	42,4	21,2	1,4	15,1
40	500	Kons.	9,1	43,1	21,0	1,2	14,5
	950	Atık	8,0	42,4	23,1	1,2	14,1
45	495	Kons.	9,2	43,9	20,9	1,2	14,7
	1000	Atık	8,3	42,9	22,0	1,3	13,9
50	472	Kons.	9,6	44,1	20,6	1,1	15,2
	1000	Atık	8,1	42,0	23,5	1,3	14,1

Kons.: zenginleştirilmiş örnek

Kuru beslemede taneler topaklanmadan dolayı birbirine yapıştığı için iyi sonuç alınmamış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kesikli çalışan MGS aletinin kapasitesinin yaklaşık 500 g olduğu gözlenmiştir. Besleme, örnek miktarının azaltılmasına ve yumaklaşmayı önlemek için yaş besleme yapılmasına karar verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.25. A4.10.10 kodlu örneğin kütlece %15 katı içeren sulu karışımı (yoğunluk: 1100 g/L) ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları

Dönme hızı (Hz)	Miktar (g)	Örnek çeşidi	Cr ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	MgO, %
35	275	Kons.	9,2	44,4	20,4	1,4	14,9
	320	Atık	7,6	42,2	21,5	1,6	15,2
40	301	Kons.	9,0	44,4	20,9	1,1	15,2
	290	Atık	7,8	42,6	21,2	1,6	13,4
45	260	Kons.	9,0	44,5	21,2	1,2	14,1
	330	Atık	7,6	42,3	21,4	1,9	15,8
50	332	Kons.	9,0	44,3	21,0	1,3	15,0
	260	Atık	7,9	42,5	21,1	1,6	14,9

Kons.: zenginleştirilmiş örnek

Çizelge 4.26. A4.10.10 kodlu örneğin, kütlece %44 katı içeren sulu karışımı (yoğunluk: 1400 g/L) ile 4 farklı dönme hızında yapılan MGS deneyleri kimyasal analiz bulguları

Dönme hızı (Hz)	Miktar (g)	Örnek çeşidi	Cr ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	MgO, %
35	255	Kons.	9,2	44,4	22,3	1,2	15,6
	345	Atık	8,0	42,2	22,6	1,4	15,4
40	300	Kons.	9,1	44,4	21,6	1,3	14,8
	285	Atık	7,5	42,6	22,4	1,5	13,2
45	320	Kons.	9,2	44,5	22,9	1,2	14,9
	270	Atık	7,3	42,3	22,8	1,6	13,3
50	330	Kons.	9,2	44,3	22,0	1,2	14,7
	265	Atık	7,5	42,5	22,3	1,4	13,2

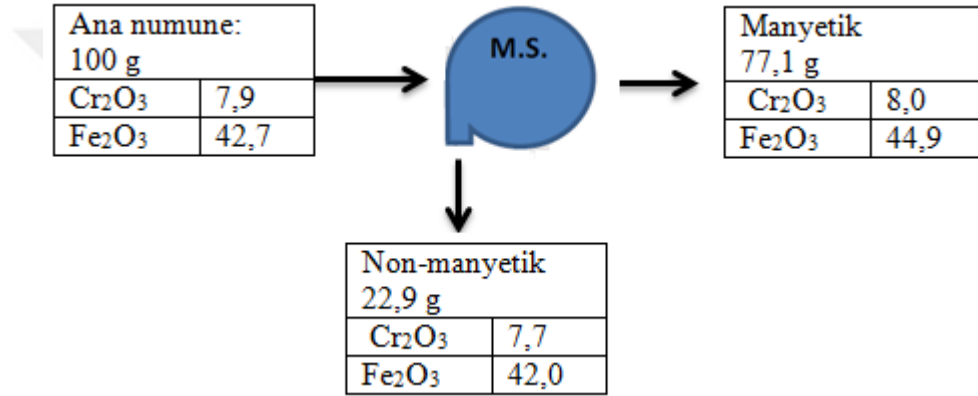
Kons.: zenginleştirilmiş örnek

MGS deney sonuçlarından da görüleceği üzere dönme hızı ya da besleme derişimi ve yöntemi değişmeksizin düzgün bir ayırma sağlanamamıştır. Atık ve deriştirilen örneklerin arasında dikkate değer bir değişiklik görülmemiştir. Bunun sebebi atık örneğin içindeki karmaşık yapıların yoğunluk farklarının birbirine yakın olmasıdır. Buna göre örneklere uygulanan ve daha çok SiO₂ uzaklaştırması için düşünölen yoğunluk farkına dayalı ayırma yöntemlerinin verimli olmayacağı sonucuna varılmıştır.

4.2.2.3. Manyetik ayırma deneyleri

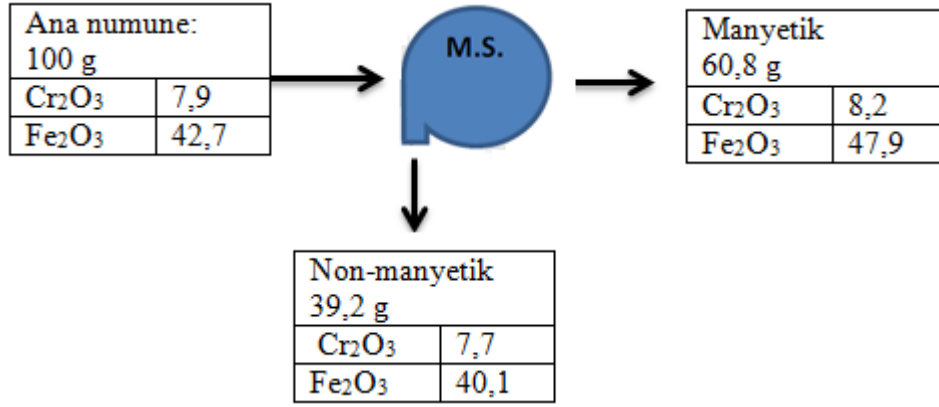
Atık örneğinin ince taneli ve bileşik yapıda olması sebebiyle yoğunluğa dayalı ayırma yöntemleri başarılı olmamıştır. Ancak, paramanyetik özellik gösteren hematitin manyetik ayırıcı ile ayrılarak krom derişiminin artırılması ele alınmıştır.

Manyetik ayırma uygulaması öncesinde örnek değerlendirildiğinde; çok ince taneli olması sebebiyle en hafif manyetik alan şiddeti uygulanmasına, ayrıca yine ince tane boyutu sorunundan dolayı salkım oluşturmaması için yaş manyetik ayırma yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.25. A4.10.10 kodlu örnek ile YAŞ manyetik ayırma (1000 Gauss)

Yapılan yaş manyetik ayırmada görüleceği üzere Cr₂O₃ derişiminde değerlendirmeye alınabilecek bir değişiklik olmamıştır. Bunun sebebi kimyasal işlem ile birlikte ısı işlem görmüş örneğin fiziksel olarak birleşik olması olabilir. 0,100 mm altında her bir bileşik ayrı ayrı serbestleşme tane boyutunda olsa bile fiziksel olarak kaynaşmış ve birlikte hareket ediyor (sinterleşmiş) olabilir. Buna göre ana atık örneğini 0,050 mm tane boyutu altında öğüttükten sonra manyetik ayırma denemesine karar verilmiştir.

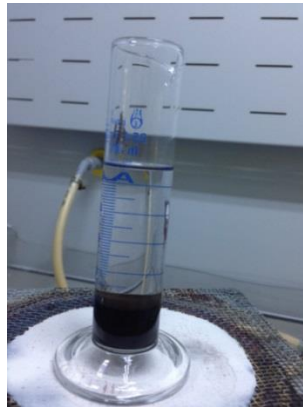


Şekil 4.26. A4.10.10 kodlu örnek ile YAŞ manyetik ayırma (1000 Gauss)

Yukarıda tamamı 0,050 mm altına öğütülmüş örneğin manyetik ayırma işleminde Cr₂O₃ derişiminin yaklaşık %3 arttığı görülmüştür. Bu sonuç, örneği daha inceye öğüterek sinterleşmiş bileşenlerin serbestleşmesinin mümkün olabileceğini göstermiştir. Manyetik ayırma konusunda ileri araştırmalar yürütülebilir.

4.2.2.4. Yoğunluk farkı ile ayırma deneyleri

Atığın yoğunluk farkı ile ayrılmasının uygunluğunun da incelenebileceği düşünülmüştür. Atıkta yer alan hematit ve kromit fazlarının yoğunlukları birbirine yakındır. Kromitin yoğunluğu 4,4 g/cm³ [25], hematitin yoğunluğu ise 5,3 g/cm³ [26] dolaylarındadır. Suda yoğunluğa dayalı bir ayırma yapılamamaktadır. Bu nedenle yoğunluğu 1,587 g/cm³ olan karbon tetra klorür (CCl₄) ile de bir deneme yapılmıştır (Şekil 4.27. CCl₄ ve katı atık örneği).



Şekil 4.27. CCl₄ ve katı atık örneği

Yoğunluk farkı ile ayırma mümkün olmamıştır. Atığın öğütülerek sinterleşmiş taneciklerin serbest hale getirilebileceği düşünülmüş; yine yoğunluk farkı ile ayırma yapılamamıştır. Yoğunluğu daha yüksek olan sıvılar ile ayırma işlemleri sürdürülebilir.

4.3. “ATIĞIN YENİDEN KULLANIMI” BULGULAR ve TARTIŞMA

4.3.1. Atığın Sodyum Monokromat Üretiminde Kullanımı

A2-30.05 kodlu, kütlece %9,1 Cr_2O_3 içeren 33,3 g kurutulmuş atık örneği laboratuvarında 6,7 g soda ile 1150 °C’de 60 dakika boyunca kavrulmuştur. Stokiyometrik olarak 1 g Cr_2O_3 ’ün sodyum monokromata dönüşmesi için 1,4 g soda gerekmektedir. Çalışmada stokiyometrik miktarın %58 fazlası kullanılmıştır. Antony ve çalışma arkadaşları [12] yürüttükleri çalışmada stokiyometrik orandan daha fazla soda vermenin dönüşüme etkisi olmadığını belirtmiştir. Bu nedenle soda tüketim parametresi düşürülebilir.

Fırından çıkan katı madde su ile özütlenmiş ve suya geçen Cr_2O_3 analiz edilmiştir. Dönüşüm %63 bulunmuştur. A1-20.05 ve A3.18.07 kodlu örneklerle çalışma tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. A1-20.05, A2-30.05, A3-18.07 kodlu örneklerin fırında soda ile kavrulması sonucunda kromum sodyum monokromata dönüşüm verimi

Örnek	Örnekteki Cr_2O_3 derişimi, %	Dönüşüm	Ürüne geçen $\text{Cr}_2\text{O}_3/100$ g atık
A1-20.05	10,3	%52	5,3 g
A2-30.05	9,1	%63	5,9 g
A3-18.07	7,8	%61	5,7 g

Örneğin krom derişimi ile dönüşüm arasında bir ilişki görülememiştir. Örneklerin fırın dönüşümleri arasında %20’lere ulaşan farklılıklar görülmüştür. Antony ve çalışma arkadaşlarının [12] benzer şartlarda tek atık örneği ile yürüttükleri çalışmada dönüşüm %65 dolaylarında bulunmuştur. 1200 °C sıcaklık ve 2 saatin üzerinde tepkime süresi ile en yüksek krom geri kazanım verimine (%83)

ulaşmışlardır. Ancak sürenin uzun olmasının maliyetinin yüksek olacağı için endüstri uygulamasının yapılamayacağı düşünüldüğünden daha uzun sürelerde deney yapılmamıştır. İleri araştırmalar yapılarak ekonomik bir yöntem bulunabilir.

Atıkların dönüşümleri artırabileceği düşünülen bazı katkılarla, beslemede aynı oranda sodyum olacak şekilde hazırlanan karışımlar 1150 °C’de, 60 dakika boyunca fırında kavrulmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.28.’da verilmiştir.

Çizelge 4.28. Atık örneklerinin fırında farklı katkılarla birlikte kavrulması sonucunda elde edilen dönüşümler

Örnek	Örnekteki Cr ₂ O ₃ derişimi, % kütle	Reçete	Dönüşüm	Ürüne geçen Cr ₂ O ₃ /100 g atık
A1-20.05	10,3	33,3 g atık 6,7 g Na ₂ CO ₃	%52	5,3 g
A1-20.05	10,3	31,7 g atık 8,3 g Na ₂ SO ₄	%23	2,4 g
A1-20.05	10,3	28,3 g atık 5,7 g Na ₂ CO ₃ 6,0 g X katkısı	%68,5	7,1 g
A2-30.05	9,1	33,3 g atık 6,7 g Na ₂ CO ₃	%63	5,7 g
A3-18.07	7,8	33,3 g atık 6,7 g Na ₂ CO ₃	%61	4,8 g
A3-18.07	7,8	31,7 g atık 8,3 g Na ₂ SO ₄	%39,5	3,1 g
A3-18.07	7,8	30 g atık 6 g Na ₂ CO ₃ 4,0 g X katkısı	%72	5,6 g

Örneklerin soda ile kavrulması yerine sodyum sülfat ile kavrulması dönüşümü %35 ve %50 oranında düşürmektedir. Öte yandan örneğe sodanın yanı sıra “X” katkısı eklendiğinde dönüşümün %18 ve %31 oranında arttığı görülmüştür. Antony ve çalışma arkadaşlarının [12] tek atık örneğini soda ile kavurarak yürüttükleri çalışmada dönüşümün %70 dolaylarında bulunduğu süre 120 dakikadır. Kaynak bilgiden farklı olarak kullanılan katkının süreyi azaltıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir. Burada mineralin bünyesinde yıkıklara yol açarak iyonların göçleri sağlandığı ve verim artışı sağladığı şeklinde yorumlanabilir. Konu sanayi ile ilgili olduğu için kullanılan X maddesinin ismi açıklanmamaktadır. İleri çalışmalarla

ekonomik işletim için en uygun çalışma şartları saptanabilir. Burada, mineral kristali içerisindeki yapıda bulunan bağların kopmasına yol açarak kristal yapıda bozukluklar oluşturacak ya da kristal içerisinde kristalin şişmesine yol açmasını sağlayarak, boşluk oluşturup, kristal yapıyı oluşturan elementlerin difüzyonunu sağlayacak maddelerin araştırılması yapılarak en uygun koşullar saptanabilir. Böylece hammaddedeki kromun kazanımının yükselmesinin ve atık içerisindeki kromun eser derişime düşürülmesinin sağlayabileceği, ön görülmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kromit minerali, soda ve çeşitli yardımcı maddelerle birlikte yüksek sıcaklıkta kavruarak krom kimyasalları üretiminde kullanılmaktadır. Kromitin kavrulması konusunda ulaşılan en ileri teknolojiye kavurma sırasında yardımcı madde olarak prosesin kendi atığı kullanılmaktadır. Tez çalışması kapsamında bu atığın özelliklerinin saptanarak doğrudan bir endüstriyel üretimin hammaddesi olarak ya da bileşenlerinin ayrılarak amaçlarına uygun işletmelerde kullanımı incelenmiştir.

Çalışmalar esas olarak üç bölümden oluşmuştur:

- Atığın özelliklerinin ortaya konması,
- Atığın bileşenlerine ayrılma yöntemlerinin incelenmesi,
- Atığın tekrar kullanımının incelenmesi

Çalışmalarda Soda Sanayi A.Ş. Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikası'ndan dört farklı zamanda alınan kromit hammadde örnekleri ve bu kromitlerin kullanımı sonucunda oluşan atık örnekleri kullanılmıştır.

Atığın özelliklerinin saptanması çalışma bulguları aşağıda özetlenmiştir:

- Kromit hammaddesinde esas olarak %43-46 Cr_2O_3 , %29-33 Fe_2O_3 , %16 Al_2O_3 , %9-10 MgO bulunduğu; atık örneklerinde ise %8-10 Cr_2O_3 , %39-41 Fe_2O_3 , %19-23 Al_2O_3 , %12-13 MgO bulunduğu,
- Atıkta esas olarak Fe, Cr, Al, Mg, Si, Na bileşiklerinin; %1'in altında düşük derişimlerde ise Ca, Ti bulunduğu,
- XRD analizlerine göre, kromit örneklerinde kromit, enstatit (MgSiO_3) ve magnetit (Fe_3O_4) fazlarının; atıkta kromit ve hematit (Fe_2O_3) fazlarının bulunduğu,
- Antony ve çalışma arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada [15] olduğu gibi kromit ve atığın XRD grafikleri karşılaştırıldığında ışınım şiddetlerindeki (d) göreceli küçük farklılıklar dışında belirgin değişiklik görülmediği,
- Bazı kromit örneklerinde enstatit ve magnetit fazlarının tespit edilmiş olmasının, XRD spektrumunda hematit pikinin belirgin olarak görülmesinin kaynak bilgi olarak kullanılabileceği,

- Fırındaki kavurma sırasında yüzeyde camsı fazların oluşumu ve yapışmalardan kaynaklandığı düşünülen, atığın tane boyunun ($d_{50}=51 \mu\text{m}$) fırına giren kromit örneklerinin ($d_{50}=14 \mu\text{m}$) tane boyundan daha büyük olduğu,
- Atığın tane boyu büyüdükçe $\%Cr_2O_3$ derişiminin arttığı,
- Atığın $45 \mu\text{m}$ gözenekli elekten ayrılması durumunda orijinale göre Cr_2O_3 derişiminin $\%4,6$ dolaylarında artabileceği, atığın $65 \mu\text{m}$ gözenekli elekten ayrılması durumunda Cr_2O_3 derişiminin $\%15$ dolaylarında artabileceği,
- Kromit ve atık örneklerine ait SEM EDS analizleri incelendiğinde homojen bir katı karışım olmadığı; kromit örneğinde Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti elementlerinin homojen dağılmadığı; ancak atık örneklerinde dağılımın daha heterojen olduğu; Anthony ve arkadaşlarının [12] çalışmasında da belirtildiği gibi atık taneciğinin iç kısmında krom derişiminin daha yüksek, dış kısmında ise demir derişiminin daha yüksek olduğu,
- Spinel yapının bozulması ve fırında sinterleşme oluşması nedeniyle atığın yüzey alanının ($7,6 \text{ m}^2/\text{g}$) kromite ($0,6 \text{ m}^2/\text{g}$) kıyasla yüksek olduğu görülmüştür.

Atığın bileşenlerine ayırma çalışmaları sonucunda;

- atık örneklerinin su, sodyum dikromat, sodyum karbonat, sodyum perkarbonat çözeltisi gibi farklı sıvılarda 90 dakika boyunca, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tutulması durumunda dahi önemli miktarda kromun çözeltilmeye alınamadığı,
- ultrases kullanımının da krom özütlemeye etkisinin düşük olduğu,
- kromitin yoğunluğuyla hematitin yoğunluğu birbirlerine çok yakın olduğu, örneğin ince taneli olduğu ve kompleks demir-magnezyum yapıları olduğu için gravimetrik olarak (karbon tetra klorür çözeltisinde yüzdürme, sallantılı masa, multi gravite separatör deneyleri ile) bir ayırımın sağlanamadığı, paramanyetik özellik gösteren hematitin manyetik ayırıcı ile ayrılması ile Cr_2O_3 derişiminin artırılmadığı,
- ($0,100 \text{ mm}$ altında her bir bileşik ayrı ayrı serbestleşme tane boyutunda olsa bile fiziksel olarak kaynaşmış ve birlikte hareket ettikleri

(sinterleşmiş), manyetik ayırma işleminde Fe_2O_3 derişiminin yaklaşık %12 arttığı, (Bu sonuç, örneği daha inceye öğüterek sinterleşmiş bileşenlerin serbestleşmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu deney, öğütölerek serbestleşme mümkün kılınırsa manyetik ayırma Cr_2O_3 derişiminin yükseltilebileceğini göstermektedir.

Atığın tekrar kullanımını konusunda yürütölen çalışmalar sonucunda,

- 33,3 g kurutulmuş atık örneği laboratuvarında 6,7 g soda ile 1150 °C'de 60 dakika boyunca kavrulması ve ardından suda özütleme yapılması ile atıkdaki kromun %52-63'ünün suya geçtiği,
- örneklein soda ile kavrulması yerine sodyum sülfat ile kavrulması dönüşümü %35 ve %50 oranında düşürdüğü; öte yandan örnekye sodanın yanısıra "X" katkısı eklendiğinde dönüşümün %18 ve %31 oranında arttığı görölmüşür.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında krom bileşikleri üretimi katı atığının özellikleri saptanmış; bileşenlerine ayrılması ve sodyum monokromat üretiminde kullanımını konusunda bilgiler ortaya konmuştur. Bu bilgilerin ışığında ileri araştırmalar ile yenilik sağlayacak koşullar ve yöntemler saptanarak, teknolojiler geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Maliotis, G., “Chromium Uses & Markets, Industrial Minerals Ltd.”, İngiltere, (1996).
- [2] The International Chromium Development Association (ICDA), “Story of Chrome”, Fransa, http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=105&Itemid=166&lang=en, (25.12.2014 tarihinde erişilmiştir)
- [3] Segado, S.S., Jha A., “Physical Chemistry of Roasting and Leaching Reactions for Chromium Chemical Manufacturing and Its Impact on the Environment- A Review”, Materials Processing Fundamentals, 225-236, (2013)
- [4] Prof. Dr. Helmut Föll, “Ionic Crystals”, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html, (04.12.2014 tarihinde erişilmiştir)
- [5] http://www.egelihracatcilar.com/images/menu11page/Krom%20Raporu%20Taslak_00000010.pdf, (10.10.2013 tarihinde erişilmiştir.)
- [6] <http://www.indmin.com/MarketTracker/197194/Chromite.html?id=CR-C>, (10.10.2013 tarihinde erişilmiştir.)
- [7] Kıdıman, F. B., “Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 81 s., (2009)
- [8] Eti Elektrometalurji A.Ş., <http://www.etimet.com/default.asp>, (25.12.2015 tarihinde erişilmiştir.)
- [9] Eti Krom A.Ş., <http://tr.etikrom.com/default.asp>, (25.12.2015 tarihinde erişilmiştir.)
- [10] Tolun R., “Cevher Zenginleştirme Minerallerin Ayrılma Prensipleri ve Maden Sanayiindeki Tatbikati”, 115-131, ODTÜ, Ankara, (1969)
- [11] Tathavadkar V. D., Antony M.P., Jha. A, “The Effect of Salt Phase Composition on the rate of Soda-Ash Roasting of Chromite Ores”, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 34B, 555-563, (2003)
- [12] Demirci Ş., Kayran C., Ataman N., Gümüş S., “Krom Kimyasalları Üretiminde Trona Kullanılması”, Mehmet Kemal Dedeman Araştırma ve Geliştirme Proje Yarışması Madencilik Sektörü Birincilik Ödülü

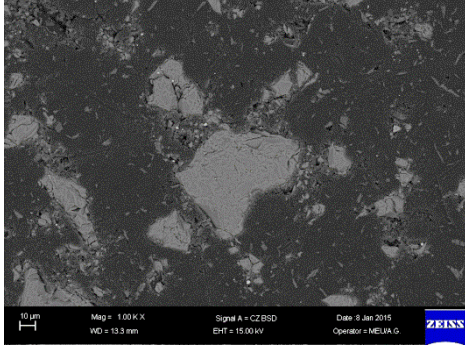
- [13] Tathavadkar V.D., Antony M.P., Jha A., “The Soda Ash Roasting of Chromite Minerals: Kinetics Considerations”, *Metallurgical and Materials Transactions*, Volume 32B, 593-602, (2001)
- [14] Tathavadkar V. D., Antony M.P., Jha. A, “The Physical Chemistry of Thermal Decomposition of South African Chromite Minerals”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 36B, 75-84, (2005)
- [15] Antony M.P., Tathavadkar V.D., Calvert C.C., JHA A., “The Soda-Ash Roasting of Chromite Ore Processing Residue for the Reclamation of Chromium”, *Metallurgical And Materials Transactions B*, Volume 32B, (2001)
- [16] Zhang Y., Zheng S., Xu H., Du H., Zhang Y., “Decomposition of Chromite Ore by Oxygen in Molten NaOH-NaNO₃”, *Industrial Mineral Processing*, 10-17, (2010)
- [17] Kashiwase, K., Sato, G., Atumi, T., “Appropriate Oxidizing Conditions of Chromite with Molten Sodium Salt”, *Nippon Kagaku Kaishi*, 3, 469-473, (1974).
- [18] Yıldız, K., Sengil, A., “Investigation of efficient conditions for chromate production from chromite concentrate by alkali fusion”, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, 251-256, (2004).
- [19] Arslan C., Orhan G., “Investigation of Chrome(VI) Oxide Production From Chromite Concentrate By Alkali Fusion”, *International Journal of Mineral Processing*, Volume 50, Issues 1–2, 87-96, (1997)
- [20] W. van der Merwe, “Ozone treatment of chromium waste materials”, *yüksek lisans tezi*, North-West University, G. Afrika, (2011)
- [21] S. Hillier , M.J. Roe , J.S. Geelhoed , A.R. Fraser , J.G. Farmer , E. Paterson, “Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue”, *The Science of the Total Environment*, 308, 195–210, (2003)
- [22] Kevin Freese, Robert Miller, Teresa J. Cutright and John Senko, “Review of Chromite Ore Processing Residue (COPR): Past Practices, Environmental Impact and Potential Remediation Methods”, *Current Environmental Engineering*, 1, 82-90, (2014)
- [23] KJ Sreem, M.K. Tiwari, T. Ramasami, “Some studies on recovery of chromium from chromite ore processing residues”, *Indian Journal of Chemistry*, Vol 42A, 2447-2454, (2003)

- [24] Junnian Wu, Chengliang Li, Fan Yang, “The disposition of chromite ore processing residue (COPR) incorporating industrial symbiosis”, *Journal of Cleaner Production*, 95, 156-162, (2015)
- [25] Xie X.D., Chen M., Wang C.Y., “Occurrence and mineral chemistry of chromite and xieite in the Suizhou L6 chondrite”, *Science China Earth Sciences*, Volume 54, Issue 7, pp 998-1010, (2011)
- [26] Joseph Anthony Mandarino, Violet Anderson “Monteregian Treasures: The Minerals of Mont Saint-Hilaire, Quebec”, Cambridge University Press, USA, 1989

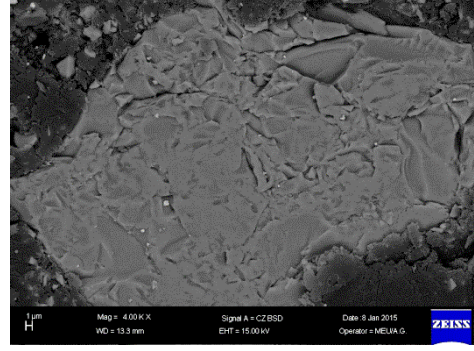


7. EKLER

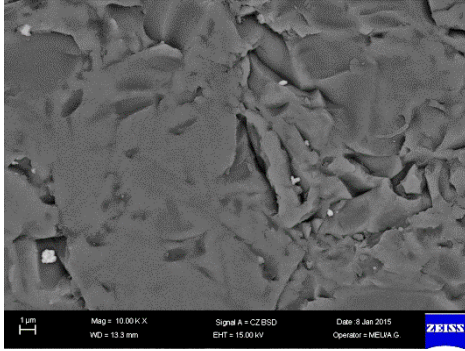
7.1. KROMİT VE ATIK ÖRNEKLERİNE AİT SEM-EDS ANALİZLERİ



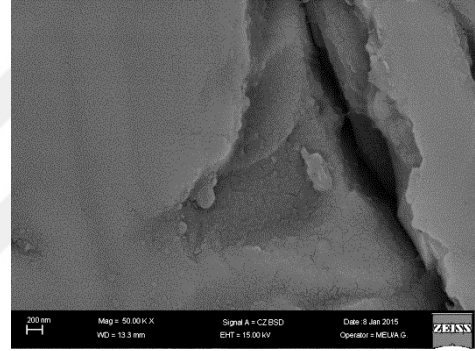
K2-30.05 KROMİTİ 1000X



K2-30.05 KROMİTİ 4000X

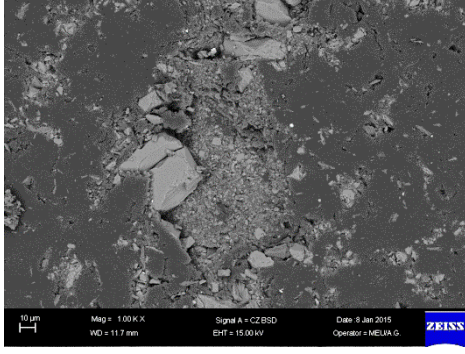


K2-30.05 KROMİTİ 10 000X

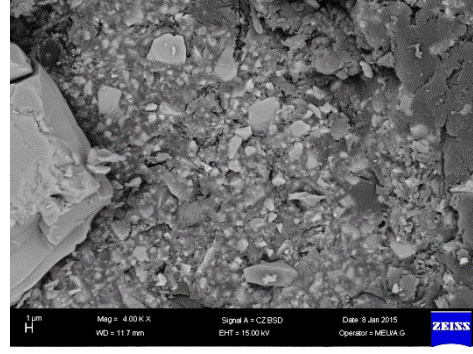


K2-30.05 KROMİTİ 50 000X

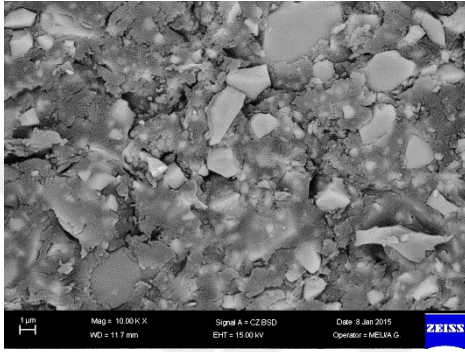
Şekil 7.1. K2-30.05 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



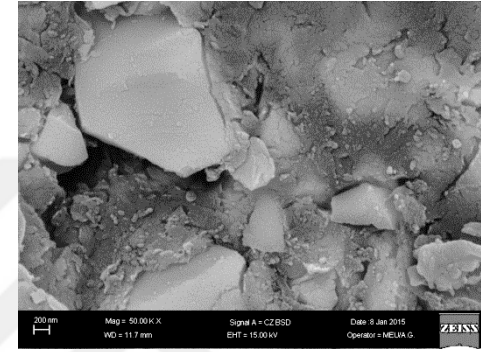
K3-18.07 KROMITI 1000X



K3-18.07 KROMITI 4000X

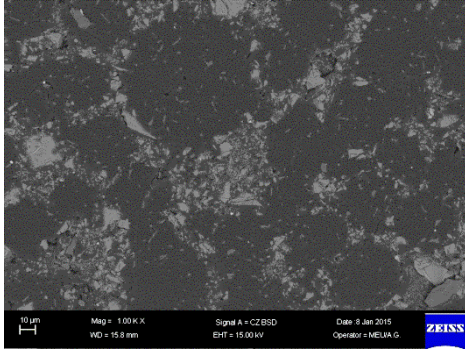


K3-18.07 KROMITI 10 000X

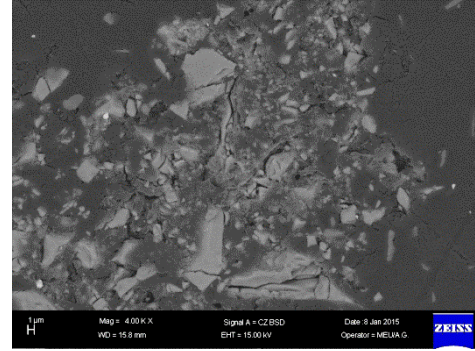


K3-18.07 KROMITI 50 000X

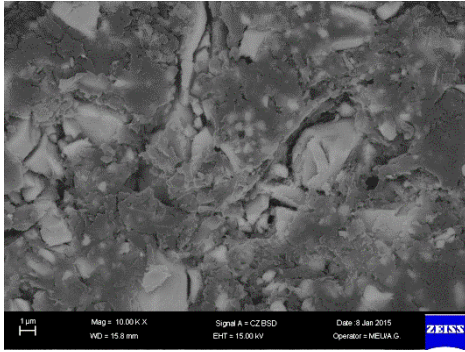
Şekil 7.2. K3-18.07 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



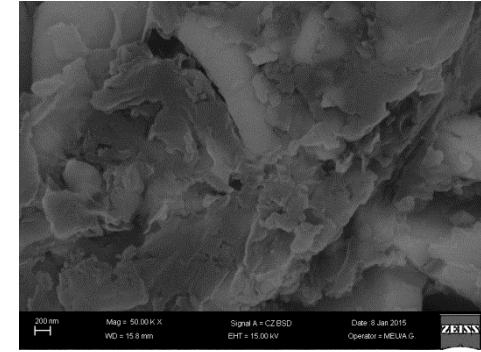
K4-10.10 KROMITI 1000X



K4-10.10 KROMITI 4000X

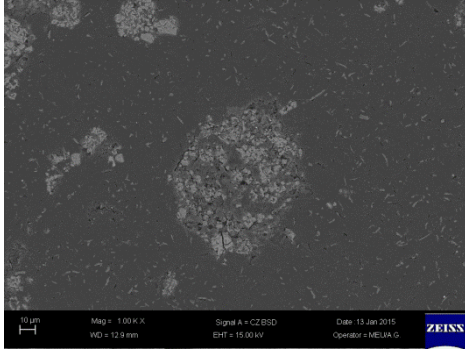


K4-10.10 KROMITI 10 000X

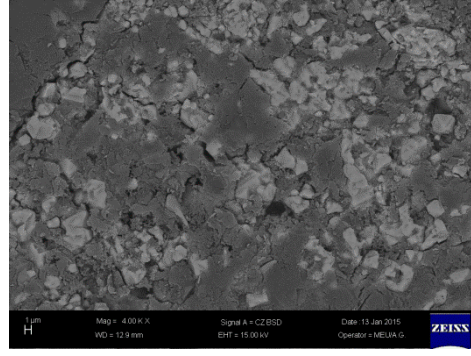


K4-10.10 KROMITI 50 000X

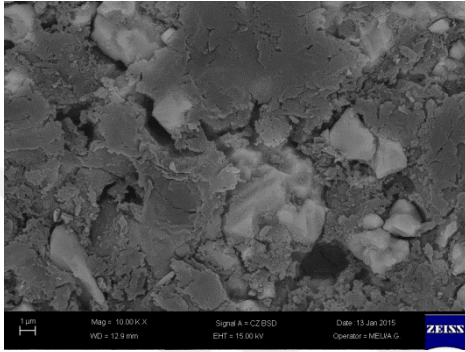
Şekil 7.3. K4-10.10 kodlu kromit örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



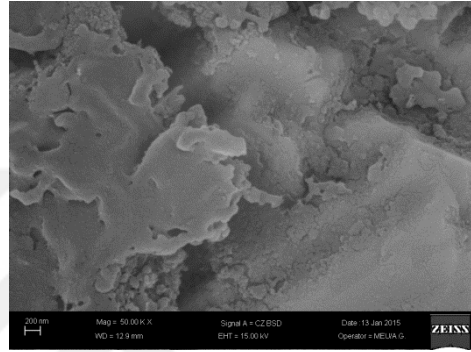
A3-18.07 ATIK 1000X



A3-18.07 ATIK 4000X

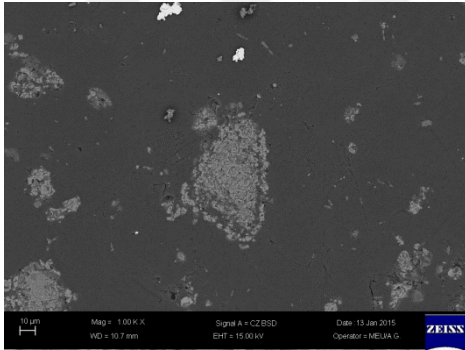


A3-18.07 ATIK 10 000X

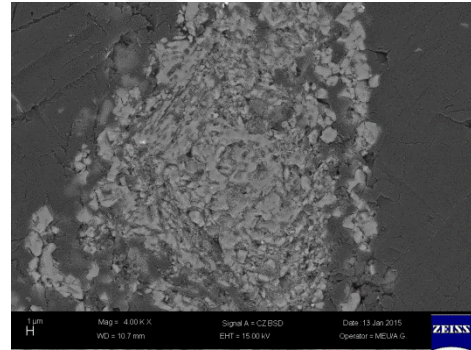


A3-18.07 ATIK 50 000X

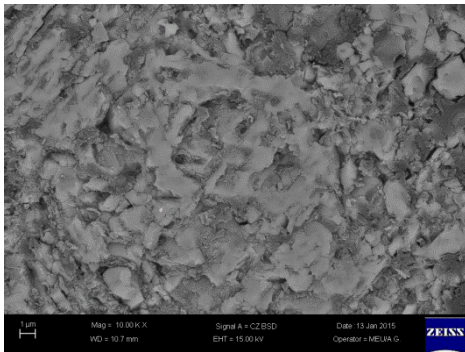
Şekil 7.4. A3-18.07 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



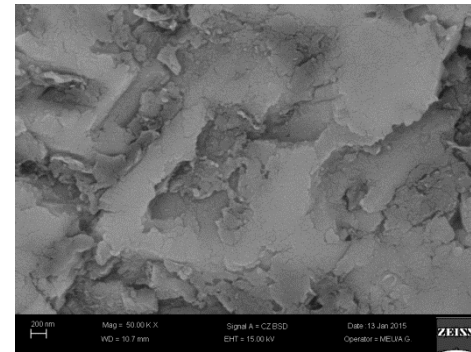
A2-10.10 ATIK 1000X



A4-10.10 ATIK 4000X

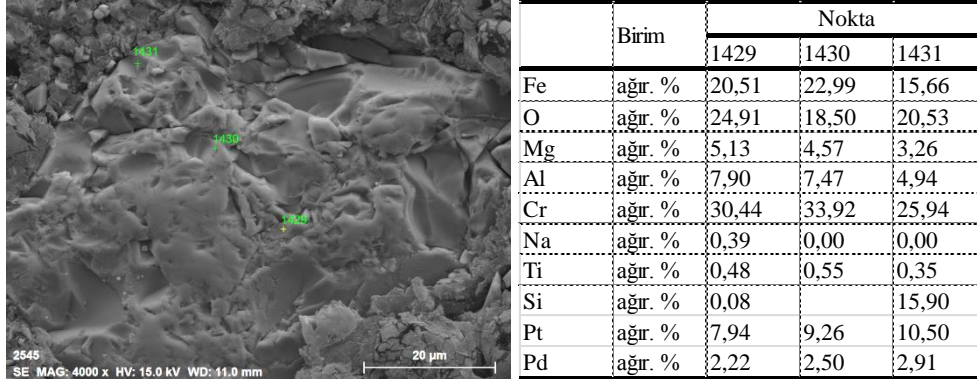


A2-10.10 ATIK 10 000X

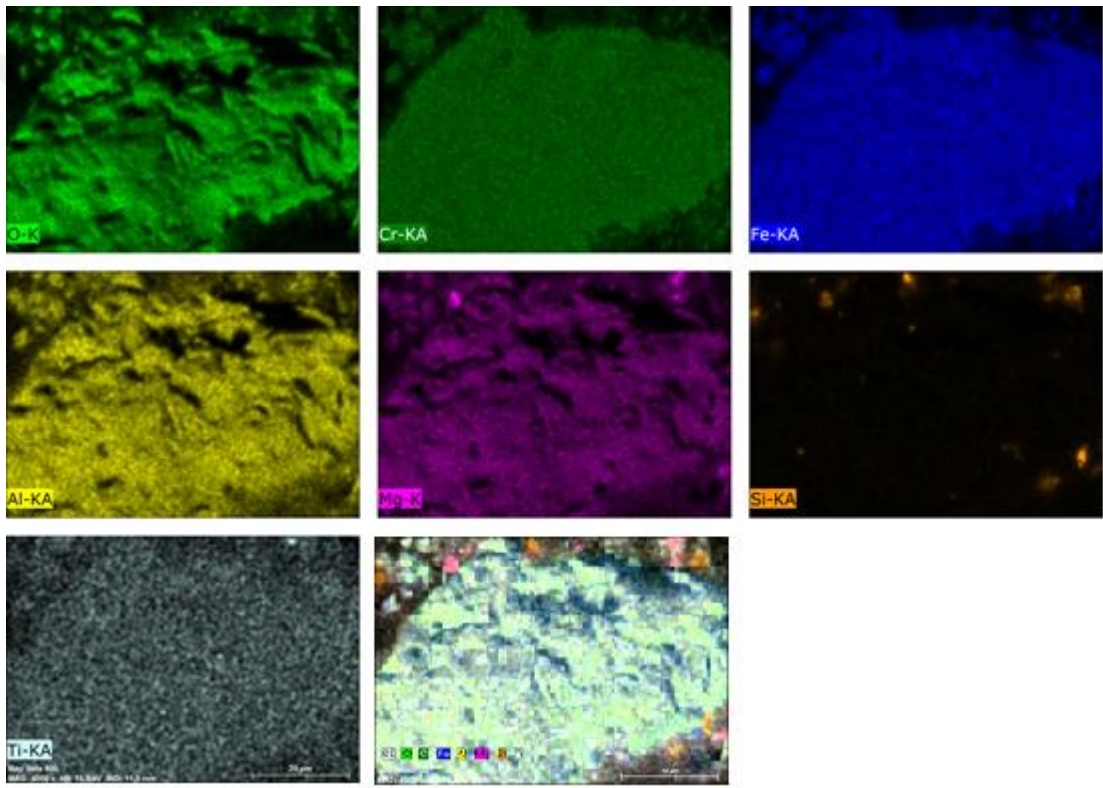


A4-10.10 ATIK 50 000X

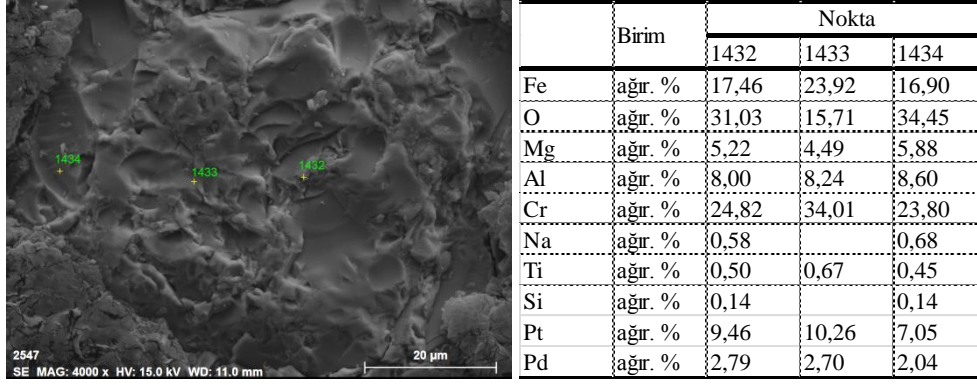
Şekil 7.5. A4-10.10 kodlu atık örneği geri saçılım (BSD) SEM görüntüleri



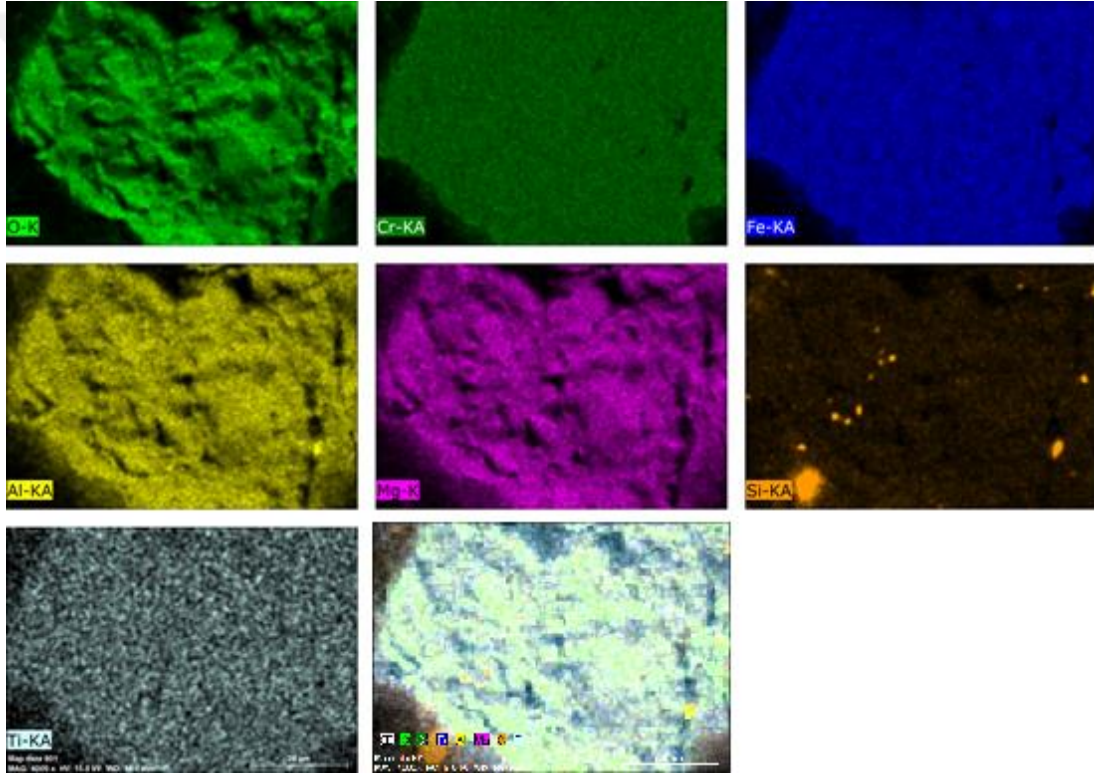
Şekil 7.6. K2-30.05 kodlu kromit örneği yukarıdan aşağıya doğru 1431, 1430, 1429 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x



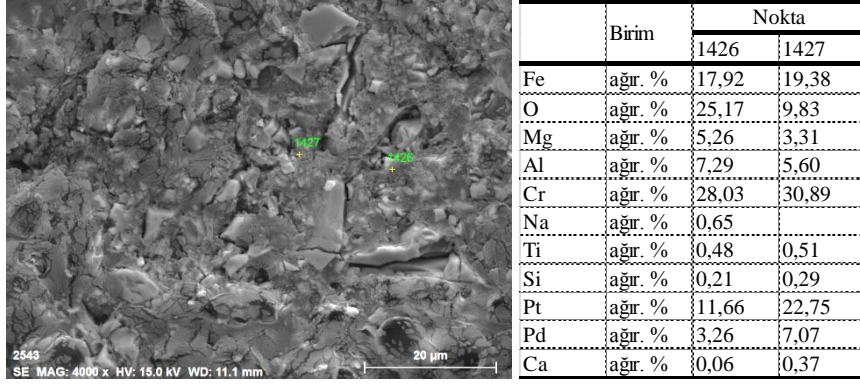
Şekil 7.7. K2-30.05 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekde O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x



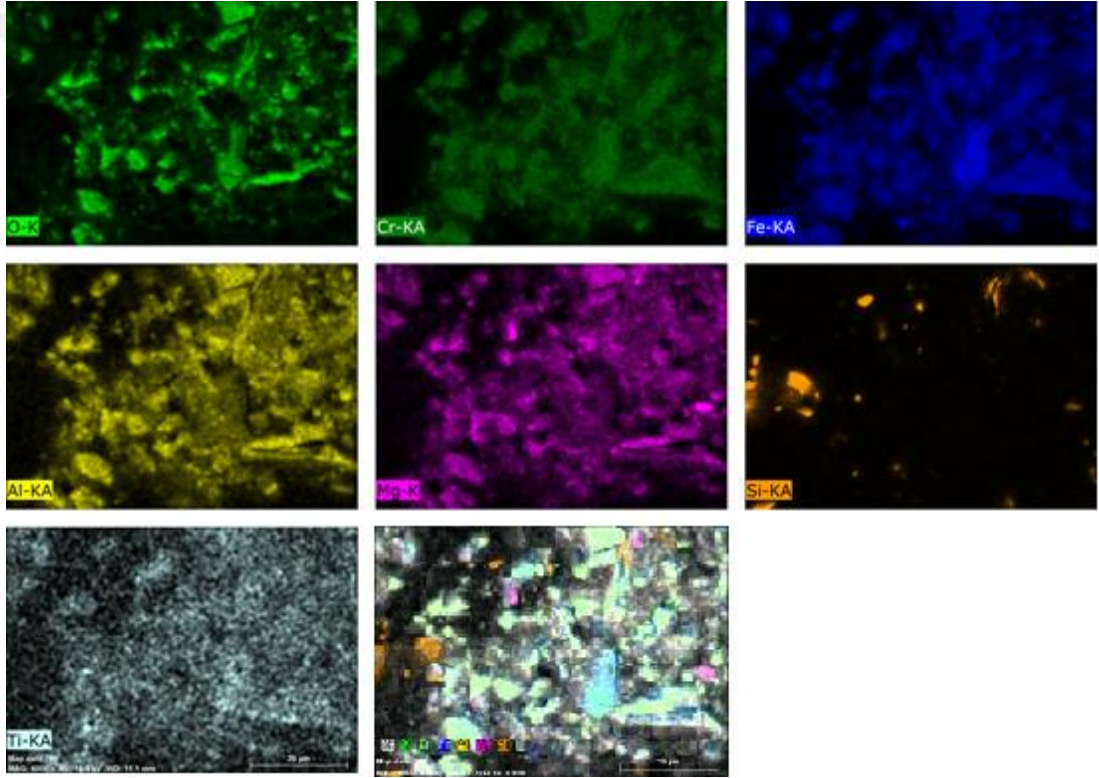
Şekil 7.8. K3-18.07 kodlu kromit örneği soldan sağa doğru 1434, 1433, 1432 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x



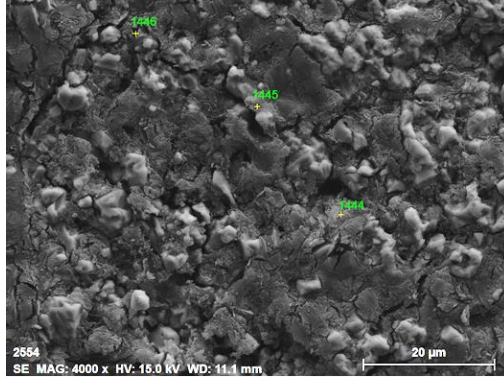
Şekil 7.9. K3-18.07 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x



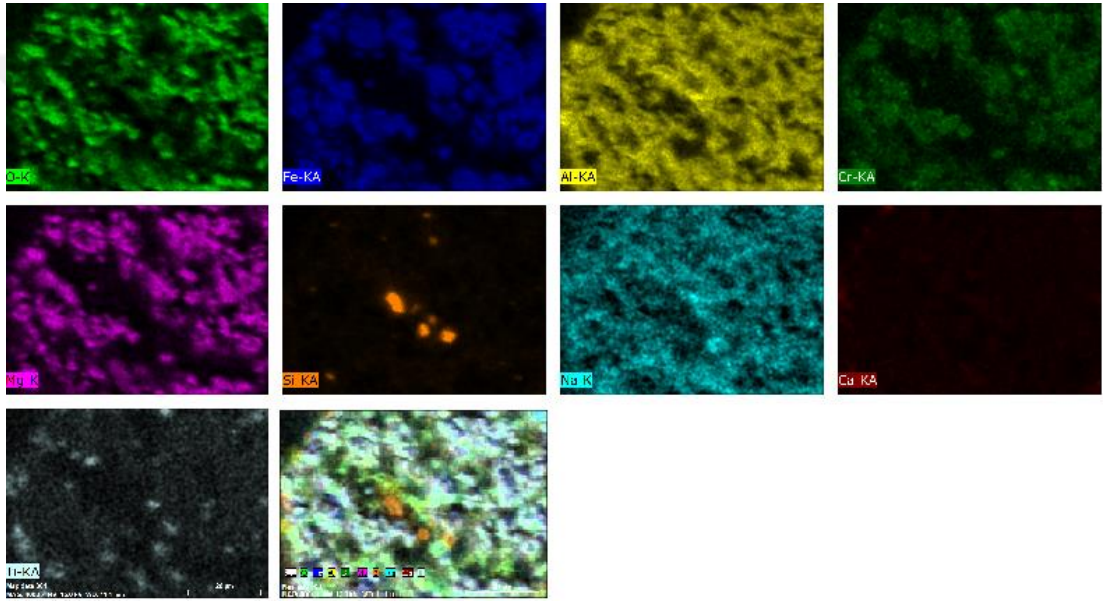
Şekil 7.10. K4-10.10 kodlu kromit örneği soldan sağa doğru 1427, 1426 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x



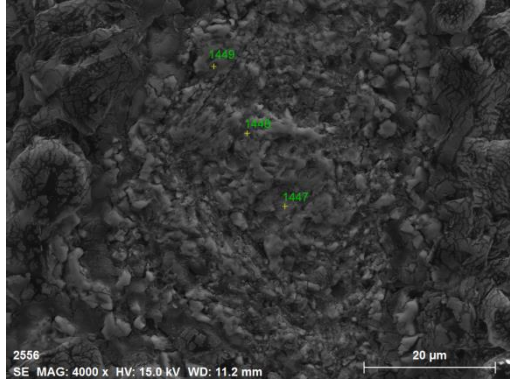
Şekil 7.11. K4-10.10 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Cr, Mg, Al, Si, Ti dağılımı), 4000x



Şekil 7.12. A3-18.07 kodlu atık örneği dıştan içe doğru 1446, 1445, 1444 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x

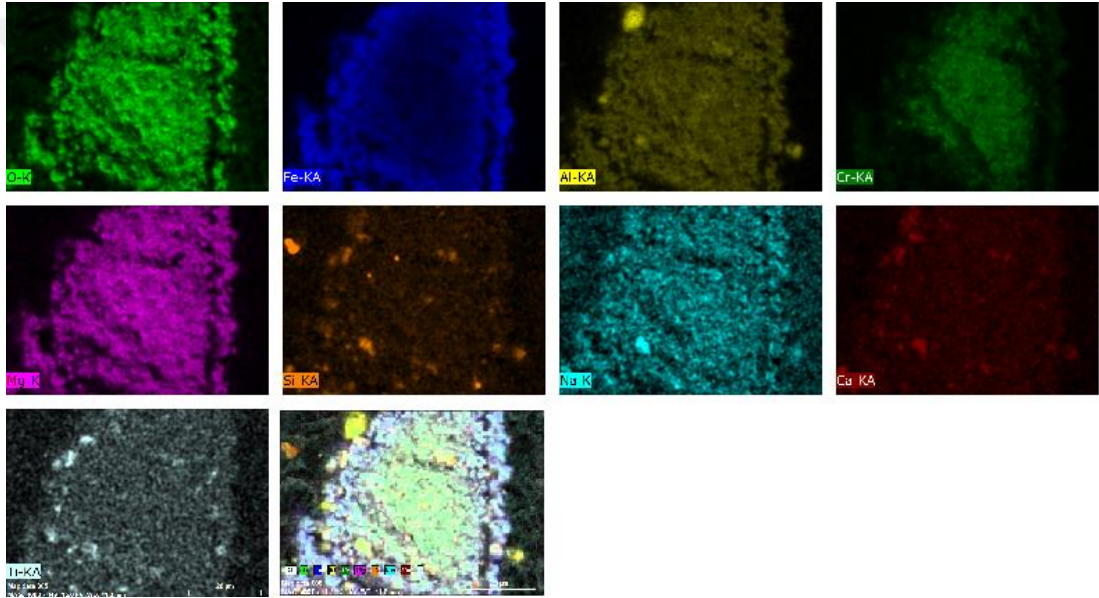


Şekil 7.13. A3-18.07 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 1000x



	Birim	Nokta		
		1447	1448	1449
Fe	ağr. %	11,01	10,64	30,28
O	ağr. %	29,86	31,31	30,92
Mg	ağr. %	11,03	11,15	10,51
Al	ağr. %	9,51	7,90	9,91
Cr	ağr. %	26,58 <td>28,10</td> <td>8,69</td>	28,10	8,69
Na	ağr. %	0,88	0,98	1,07
Ti	ağr. %	0,20	0,19	0,20
Si	ağr. %	0,29	0,16	
Pt	ağr. %	8,28	7,42	6,64
Pd	ağr. %	2,24	2,09	1,70
Ca	ağr. %	0,12	0,04	0,09

Şekil 7.14. A4-10.10 kodlu atık örneği yukarıdan aşağıya doğru 1449, 1448, 1447 numaralı noktalarda EDS analizi sonuçları, 4000x



Şekil 7.15. A4-10.10 kodlu atık örneği EDS analizi sonuçları, haritalandırma yöntemi (örnekte O, Fe, Na, Cr, Mg, Al, Ca, Si, Ti dağılımı), 4000x

8. ÖZGEÇMİŞ

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Nadiye Gür Hız

Doğum Tarihi: 25/10/1982

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	İçel 75. Yıl Anadolu Öğretmen Lisesi	1996-2000
Lisans	Kimya Mühendisliği	ODTÜ	2000-2004
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	ODTÜ	2004-2006
Doktora	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2010-2015

Görevler:

Görev Unvanı	9. Görev Yeri	Yıl
Yetiştirme Mühendisi	Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü	2006-2008
Geliştirme Uzmanı	Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü	2008-2009
Geliştirme Şefi	Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü	2009-2014
Geliştirme Müdürü	Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü	2014-...

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Makale: "Utilization of Soda Ash Plant Solid Wastes in Manufacture of Cement", Elixir Cement & Con. Com. 47 (2012) 8866-8873 (Nadiye Gür, Yusuf Aktaş, Erbil Öztekin), Haziran 2012, Uluslararası Bilim Dergisi

2. Makale: "Soda Katı Atığının Çimentoda Kullanılabilirliği", Çimento ve Beton Dünyası- Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, (Nadiye Gür, Yusuf Aktaş, Erbil Öztekin), Mayıs-Haziran 2010, Ankara

3. Kitap: "Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen" ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, (Serdar Erkan, Ela Eroğlu, Erce Şengül, Hülya Erdener, Nadiye Gür, Prof. Dr. Nurcan Baç), Kasım 2007, Ankara

4. Poster Sunumu: "Synthesis of Zeolite Beta for Composite Membranes", International Symp. On Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2006) (Gür N., Akay G., Akata B., Bac, N.), Temmuz 2006, Japonya

5. Yüksek Lisans Tezi: "Synthesis of Zeolite Beta for Composite Membranes", (Nadiye Gür), ODTÜ, Eylül 2006, Ankara