

**ASİDİK ORTAMDA $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'ın FeSO_4
ÇÖZELTİSİNDE İNDİRGENME KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Derya DEMİR

**Y.Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM
2006
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

ASİDİK ORTAMDA $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'ın FeSO_4 ÇÖZELTİSİNDE İNDİRGENME
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Derya DEMİR

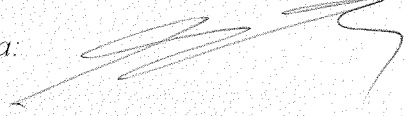
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2006

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM.....danışmanlığında, Derya DEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 06./11./2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM imza:



Üye : Doç. Dr. Alper NUHOĞLU imza:



Üye : Yrd. Doç. Dr. Tamer TEKİN imza:



Üye : imza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ASİDİK ORTAMDA $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'İN FeSO_4 ÇÖZELTİSİNDE İNDİRGENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Derya DEMİR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM

Bu çalışmada; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın H_2SO_4 'li çözeltilerde Fe^{+2} iyonu tarafından iyi belirlenmiş hidrodinamik şartlarda indirgenme kinetiği incelendi. Reaksiyon gidişi potansiyometrik olarak bir Pt elektrot ve bir doymuş kalomel elektrot arasındaki volt değerleri ölçülerek takip edildi. Karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık, Fe^{+2} ve H^+ konsantrasyonlarının etkileri incelendi. Çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonun kinetik modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edildi. $t = \tau \cdot (1 - (1 - x)^{1/3})$ kinetik denklemi ile reaksiyon analiz edildi. Reaksiyon hızının $[\text{Fe}^{+2}]^{0,5} [\text{H}^+]^{0,5}$ ile orantılı olduğu bulundu ve aktivasyon enerjisi 46,184 kJ/mol olarak tespit edildi.

2006, 58 sayfa

Anahtar Kelimeler: Krom, potasyum dikromat, elektrokimya, indirgenme, elektrot, kimyasal reaksiyon kontrolü

ABSTRACT

Master Thesis

AN INVESTIGATION OF REDUCTION KINETICS OF $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ IN FeSO_4 SOLUTIONS UNDER ASIDIC CONDITIONS

Derya DEMİR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Fatih SEVİM

The kinetics of reduction of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ by Fe^{+2} ions in H_2SO_4 solution have been investigated under well defined hydrodynamic conditions. The reaction has been monitored potentiometrically by measuring volt values between asaturated calomel electrode and a Pt electrode. The effect of stirring rate, particle size, temperature, Fe^{+2} and H^+ concentrations have been studied. It was found that the reaction kinetic model achieved in the study was chemical reaction controlled one. The reaction has been analysed using kinetic equation $t = \tau.(1 - (1 - x)^{1/3})$. The rate has been found proportional to $[\text{Fe}^{+2}]^{0,5}[\text{H}^+]^{0,5}$ and the apparent activation energy has been determined as 46,184 kJ/mol.

2006, 58 pages

Keywords: Chrome, potassium dichromate, electrochemistry, reduction, electrode, chemical reaction controlled

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını gördüğüm danışmanlığımı yapan Sayın Yrd. Doç. Dr Fatih SEVİM'e, bilgileri ile bizlere ışık tutan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr Taner TEKİN'e, sevgili arkadaşım Sayın Arş. Gör. Elif KESMEN'e, bu tezin tamamlanmasında büyük emeği olan ve manevi desteğini her zaman yanımda bulduğum sevgili eşim Serdar DEMİR'e, maddi ve manevi destekleri ile iyi ve kötü günlerimde daima yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Derya DEMİR

Kasım 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ..	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
1.2. Kromun Özellikleri.....	3
1.3. Kromun Endüstride Kullanımı.....	4
1.4. Dünya Krom Madenciliği.....	6
1.4.1. Dünya’da krom rezervleri.....	6
1.4.2. Dünya’da krom üretimi.....	7
1.5. Türkiye’de Krom Madenciliği.....	9
1.5.1. Türkiye’de krom rezervleri	9
1.5.2. Türkiye’de krom üretimi.....	11
1.6. Kromun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri.....	12
1.7. Elektrokimya.....	12
1.7.1. Elektrotlar.....	14
1.8. Reaksiyon Dönüşümünün Hesaplanması.....	16
1.9. Kinetik Modelleme.....	20
1.9.1. İlerleyen dönüşüm modeli.....	20
1.9.2. Büzülen reaksiyona girmemiş nüve modeli.....	20

1.9.3. Modellerin gerçek hallerle kıyaslanması.....	20
1.9.4. Gaz filminden difüzyon.....	21
1.9.5. Kimyasal reaksiyon kontrollü.....	25
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2. Deneylerde Kullanılan Aletler.....	28
3.3. Deney Düzeneği.....	29
3.3.1. Tuz köprüsünün hazırlanması.....	30
3.4. Deneysel Çalışmalar.....	31
3.5. İncelenen Parametreler.....	32
3.6. Deneylerde İncelenen Parametrelerin Seviyelerinin Seçimi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	34
4.1. Karıştırma Hızının Etkisi.....	34
4.2. Tane Boyutunun Etkisi.....	36
4.3. Sıcaklığın Etkisi.....	39
4.4. Reaktan Konsantrasyonlarının Etkisi.....	41
4.5. Kinetik Modelleme Hesaplamaları.....	46
4.5.1. Tane Boyutu.....	47
4.5.2. Reaktan Konsantrasyonları.....	48
4.5.3. Sıcaklık.....	52
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C	Konsantrasyon
E	Potansiyel farkı, elektromotor kuvveti
e	Elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
R	Tanecik çapı
V	Potansiyel
ρ_B	$K_2Cr_2O_7$ 'ın yoğunluğu
τ	Reaksiyon tamamlanma süresi
x	Dönüşüm kesri

KISALTMALAR

ASTM	Amerikan Standartı
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektrokimyasal hücre.....	14
Şekil 3.1. Deney düzeneği.....	30
Şekil 4.1. Farklı karıştırma hızları için volt değerlerinin zamanla değişimi.....	35
Şekil 4.2. Farklı karıştırma hızları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi	36
Şekil 4.3. Farklı tane boyutları için volt değerlerinin zamanla değişimi.....	37
Şekil 4.4. Farklı tane boyutları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi...	38
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklar için volt değerlerinin zamanla değişimi.....	40
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklar için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi.....	41
Şekil 4.7. 0,2 M FeSO ₄ ve farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için volt değerlerinin zamanla değişimi.....	42
Şekil 4.8. 0,2 M FeSO ₄ ve farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi.....	43
Şekil 4.9. 0,03 M H ₂ SO ₄ ve farklı FeSO ₄ konsantrasyonları için volt değerlerinin zamanla değişimi.....	45
Şekil 4.10. 0,03 M H ₂ SO ₄ ve farklı FeSO ₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi.....	46
Şekil 4.11. Farklı tane boyutları için $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi	47
Şekil 4.12. Tane çapı ile τ değerleri arasındaki değişim	48
Şekil 4.13. 0,03 M H ₂ SO ₄ ve farklı FeSO ₄ konsantrasyonları için $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.14. $\ln C_A$ değerlerinin $\ln \tau$ değerleri ile değişimi	50

Şekil 4.15. 0,2 M FeSO ₄ ve farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için $1 - (1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	51
Şekil 4.16. $\ln C_B$ değerlerinin $\ln \tau$ değerleri ile değişimi	52
Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklar için $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi...	53
Şekil 4.18. $1/T$ değerlerinin $\ln k$ değerleri ile değişimi.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Dünya krom rezervleri.....	6
Çizelge 1.2. Dünya krom üretimi.....	7
Çizelge 1.3. Türkiye krom rezervleri.....	10
Çizelge 1.4. Türkiye'de üretilen krom cevherlerinin özellikleri.....	11
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	28
Çizelge 3.2. İncelenen tane boyutlarına karşılık gelen tanecik çapları	33
Çizelge 4.1. Farklı karıştırma hızları için volt değerleri.....	35
Çizelge 4.2. Farklı tane boyutları için volt değerleri.....	37
Çizelge 4.3. Farklı tane boyutları için dönüşüm değerleri.....	38
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklık değerleri için volt değerleri.....	39
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklık değerleri için dönüşüm değerleri	40
Çizelge 4.6. 0,2 M FeSO ₄ ve farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için volt değerleri.....	42
Çizelge 4.7. 0,2 M FeSO ₄ ve farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerleri.....	43
Çizelge 4.8. 0,03 M H ₂ SO ₄ ve farklı FeSO ₄ konsantrasyonları için volt değerleri...	44
Çizelge 4.9. 0,03 M H ₂ SO ₄ ve farklı FeSO ₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerleri.....	45
Çizelge 4.10. Farklı tane boyutlarına karşı τ değerleri.....	48
Çizelge 4.11. T, k, 1/T ve ln k değerleri	54

1. GİRİŞ

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 olan krom, periyodik tablonun VI-B grubunda bulunmaktadır. Geçiş elementlerinden olup, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir (Baykut 1979).

Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler açısından sıralama yapıldığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra gelerek 6. sırada yer alan krom, tabiatta genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur (Kimbrough *et al.* 1999). Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ($FeO \cdot Cr_2O_3$) ve bu cevher yüksek miktarda (%50'den fazla) krom oksit içermektedir. Tabiatta bulunan krom bileşikleri genellikle koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir. En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ($NaCrO_4$, $Na_2Cr_2O_5 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$), çeşitli krom sülfatlar ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$) ve kromik asit anhidritidir (CrO_3).

Krom, “0” dan “VI” ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3 ve +6 değerlikli olmakla birlikte, +1, +4 ve +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikleri de vardır. Örneğin; $CrClO_4$ 'de, krom, +1, CrF_4 , $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4 'de +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır (Göde 2002). Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr (II), kuvvetli bir indirgendir ve hava ya da sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozunur. Cr (III), daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur. Cr (VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Cr (IV) ve Cr (V), doğada nadir olarak bulunurlar ve kararsızdırlar.

Cr (VI) iyonu farklı iyon formlarında ($HCrO_4^{4-}$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken,

pH 6'ya yaklařtıķķa HCrO_4^{4-} iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. $\text{pH} \geq 6$ olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Wen *et al.* 2002, Stasinakis *et al.* 2003). Cr(III)'ün mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına baēlıdır. Oksijenin yok denecek kadar az olduēu çözeltili sistemlerinde, Cr (III) tamamen ortamda baskın halde bulunmakla birlikte, alkali şartlarda Cr(OH)_3 halinde çökerek çözeltili ortamından ayrılmaktadır (Rai *et al.* 1987).

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Krom, pek çok endüstriyel uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atık suların arıtılmadan çevreye bırakılması, yüzeysel su kaynaklarında, yer altı su kaynaklarında ve toprakta önemli miktar da krom artışına sebep olmaktadır (Kotas *et al.* 2000, Pansar-Kallio *et al.* 2001). Çevrede bulunan krom, ya Cr (VI) ya da Cr (III) formunda bulunmaktadır. Cr(VI)'nın, Cr (III)'e kıyasla daha toksik özellikte olması sebebiyle çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir ve Cr (III)'e nazaran daha problemli krom formu olarak kabul edilmektedir (Cotton *et al.* 1988).

Cr (III) ve Cr (VI) türleri arasındaki en önemli farklardan biri, Cr (VI)'nın kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşılık Cr(III)'ün yükseltgen özellik göstermemesidir. İkinci önemli fark ise, Cr (VI) iyonlarının Cr (III)'e kıyasla, hücre zarından daha hızlı bir şekilde geçebilmesidir. Bu iki özellik, Cr (VI) bileşiklerini Cr(III) bileşiklerine göre daha toksik, dolayısıyla canlı saēlıēı açısından daha önemli hale getirmektedir (Kimbrough *et al.* 1999).

Günlük 1 mg seviyesine kadar alınan Cr (III)'ün toksik etkisinin olmadığı, hatta +3 deēerlikli Cr'un bazı bitkiler, hayvanlar ve insanlar için mikro besin maddesi olarak günlük 50-200 μg arasında alınması gerektiēi belirtilmektedir (Barceloux 1999). Buna karşılık Cr(VI)'nın bakteri, bitki ve diēer canlılar için toksik özellikte olduēu bilinmektedir. İnsanda akciēer kanserine, karaciēer, böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara yol açmaktadır (Wass *et al.* 1991).

Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi yöntemi ile, ekonomik açıdan elde edilecek fayda yanında, halk ve çevre sağlığı açısından meydana gelebilecek olumsuz etkiler de kendiliğinden yok olacaktır.

Ayrıca krom cevherinin endüstrideki kullanım alanlarına göre kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri ile ilgili sınırlamalar söz konusudur. Örneğin, Cr (VI) tuzları özellikle metalik kaplamalarda, boya fabrikalarında, boyalarda, patlayıcı maddeler, seramik, kağıt gibi endüstrilerde kullanılır. Cr (III) tuzları ise tekstil boyalarında mordan olarak, cam ve seramik endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta kullanılır. Soğutma sularının korozyon kontrolünde de suya sık sık Cr (III) tuzları ilave edilir.

Yapılan çalışmada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'ın H_2SO_4 'li çözeltilerde Fe^{+2} iyonu tarafından iyi belirlenmiş hidrodinamik şartlarda indirgenme kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon gidişi potansiyometrik olarak bir Platin elektrot ve bir doymuş kalomel elektrot arasındaki volt değerleri ölçülerek takip edilecektir. Ayrıca Cr(VI)'nın Cr (III)'e indirgenme kinetiği üzerine karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık, FeSO_4 konsantrasyonu ve H_2SO_4 konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenecektir. İncelenen reaksiyonun kinetik modellemesi yapılarak, reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi bulunacaktır.

1.2. Kromun Özellikleri

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalürji, kimya ve refraktör sanayinin temel elementlerinden biridir.

Krom metalinin ekonomik olarak üretilbildiği tek mineral ise kromittir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, küp sisteminde kristallenir. Teorik formülü FeCr_2O_4 olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ olarak verilmektedir.

Kromit mineralinin özgül ağırlığı $4.1-4.9 \text{ g/cm}^3$, sertliği 5.5, rengi parlak siyah, çizgi rengi kahverengi olup genelde manyetik özellik taşımaz.

Kromit minerali ve krom yatakları kökensel olarak ilişkili oldukları ultrabazik kayalar içinde bulunurlar. Ultrabazik kayanın oluşturduğu hamura gömülü kromit kristalleri krom cevherini oluşturmaktadır. Ultrabazik hamur malzemesi içinde kromit kristallerinin veya tanelerinin bulunuş yoğunluğu, sergiledikleri doku ve yapı özellikleri krom cevherinin masif, saçılmış nodüllü, orbiküler, bantlı, masif bantlı ve dissemine bantlı gibi nitelendirilmelerini sağlar. Mg, Cr, Fe, Al elementleri kromit mineralini oluşturan elementler olmakla birlikte, gang minerallerinden kaynaklanan silis de krom cevheri analizlerinin ayrılmaz bir parçasıdır.

Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 % miktarları ve Cr/Fe oranı çok belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr_2O_3 içeriği %68'dir.

Teknolojik gelişmelere uygun olarak cevherin kimyasal bileşiminden kaynaklanan kullanımı daha esnek hale gelmektedir. Kimyasal cevher olarak tanımlanan yüksek demirli krom cevheri, gelişen teknolojiyle artık metalürji sanayiinde de kullanılabilir.

1.3. Kromun Endüstride Kullanımı

Doğada hiçbir zaman saf halde bulunmayan krom, kromit cevherinden ya da kromitle karışık bir demir cevherinden ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) elde edilir.

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Isı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, bir çok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap

koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(Kimbrough *et al.* 1999).

Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri genel olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; metalürji endüstrisi, refraktör madde üretim endüstrisi ve kimya endüstrisidir.

Metalurji: Metalurji sanayiinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik metal ve silah sanayiinin çok önemli bir maddesidir. Krom çeliğe sertlik ile kırılma ve darbelere karşı direnç verir, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar.

Son yıllarda metalurji sanayiinde kullanılan kromun (krom demir alaşımları ve krom metalinin) yaklaşık %95'i ferrokrom şeklinde, ferrokrom ise başlıca paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında tüketilmektedir. Paslanmaz çelikler %12-40 arasında krom içerir. Paslanmaz çelik sanayii, ABD'de krom-demir alaşımları ve krom metali toplam tüketiminde yaklaşık %9'luk bir paya sahiptir. Bu oran düzenli bir şekilde artış sergilemektedir.

Krom, çeliğe başlıca yüksek karbonlu ferrokrom şeklinde ilave edilir. ABD'de son 10 yılda toplam ferrokrom tüketimi içinde yüksek karbonlu ferrokrom tüketiminin payı %71'den %91 oranına yükselmiştir.

Krom metali, yüksek performans alaşımlarında, Al, Ti, Cu alaşımlarında, ısıya ve elektriğe dirençli alaşımlarda kullanılmaktadır.

Kimya : Çoğu krom kimyasalları, kimyasal kalitedeki krom cevherinden doğrudan elde edilen sodyum bikromattan üretilir. Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri nedeniyle uçak ve gemi sanayiinde yaygın olarak; kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında kullanılmaktadır.

Krom kimyasalları; metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri, seramikler, parlaticı gereçler, katalizör, boyalar, konserve kutulama, su işleme, temizleme çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir.

Refraktör : Refraktör özellikteki krom cevheri, çelik üretiminde yüksek fırınlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom sahip olduğu yüksek erime noktası (1857°C) sayesinde, asitlere, alkalilere, ısıya ve elektriğe karşı dayanıklı refraktör malzeme üretiminde de önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Westbrook 1983).

1.4. Dünya Krom Madenciliği

1.4.1. Dünya’da krom rezervleri

Dünyada bilinen $3,5 \times 10^9$ tonluk rezervin %96’sı Güney Afrika Cumhuriyeti Zimbabwe ve Kazakistan’da bulunmaktadır. Sadece Güney Afrika Cumhuriyeti dünya rezervinin %70’ine sahiptir. Krom cevherini sanayide yoğun şekilde kullanan Amerika Birleşik Devletleri, Japonya, Almanya, İngiltere, Fransa gibi gelişmiş ülkeler krom cevheri ihtiyaçlarının tamamını ithalatla karşılamaktadırlar. Kazakistan, Güney Afrika, Hindistan ve Türkiye son yılların 4 büyük krom üreticisi ülkeleridir.

Çizelge 1.1. Dünya krom rezervleri

ÜLKELER	Rezerv(Bin Ton)
ABD	-
Cezayir	6.100
Brezilya	14.000
Finlandiya	41.000
Hindistan	26.000
İran	2.400
Kazakistan	320.000
Rusya	4.000
Güney Afrika	3.000.000
TÜRKİYE	8.000
Zimbabe	140.000
Diğer Ülkeler	40.000
DÜNYA TOPLAMI	3.600.000

1.4.2. Dünya’da krom üretimi

Dünyada yılda 13×10^6 ton krom üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu üretimin önemli bir bölümü ferrokrom üretilerek paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır.

Çizelge 1.2. Dünya krom üretimi

ÜLKELER	1996	1997	1998	1999	2000	2001
ABD			-	-	-	-
Cezayir	235		100	86	90	90
Brezilya	450	330	330	360	350	
Finlandiya	582	611	611	611	610	
Hindistan	1.363	1.360	1.363	1.310	1.400	1.500
İran	129	200	200	212	200	
Kazakistan	1.190	1.000	1.600	1.600	1.600	2.300
Rusya	97	150	130	130	130	
Güney	5.018	5.780	5.500	6.480	6.500	5.400
TÜRKİYE	2.000	1.750	1.600	1.400	1.500	500
Zimbabe	428	680	660	660	650	
Diğer	428	639	600	701	700	2.300
DÜNYA	12.190	12.500	12.700	13.500	13.700	12.400

Güney Afrika dünyanın en büyük ve en önemli krom üreticisi ülke konumundadır. Dünya krom üretiminin yaklaşık yarısını karşılamakta olup, batılı sanayileşmiş ülkelerin krom ihtiyacını kromit cevheri ve ferrokrom olarak karşılayan başlıca ülkedir. Bununla birlikte Güney Afrika Cumhuriyeti’nin cevher ihracatı gittikçe düşmekte ve cevher günümüzde daha çok ferrokrom ve krom kimyasalları üretiminde kullanılmaktadır.

Güney Afrika’nın cevher ihracatı 1998 yılında yaklaşık 300×10^3 düşerek 900×10^3 ton olmuştur. Bu rakam Güney Afrika cevher üretiminin %15’inden daha azdır.

Güney Afrika’nın 1998 yılındaki toplam ferrokrom üretim kapasitesi $2,6 \times 10^6$ ton olmasına karşın üretim 2×10^6 ton olarak tahmin edilmiştir. Bu rakam bile Güney Afrika dışındaki tüm ferrokrom üreticisi ülkelerin ürettikleri toplam ferrokromdan daha fazladır.

Ayrıca Çin-Güney Afrika ortaklığı ile 50×10^3 ton/yıl kapasiteli bir ferrokrom tesisi 1999 yılı ortalarında devreye sokulmuştur. Bunun dışında Alman Bayer- Güney Afrika ortaklığı olan bir krom kimyasalları tesisi de 1999 yılı ortasında faaliyete geçmiştir. Tesis 70×10^3 ton/yıl sodyum bikromat, 11×10^3 ton/yıl kromik asit kapasiteli olup, Tesisin Almanya'daki 50 yıllık Bayer tesisinin yerini alacağı ifade edilmektedir.

Kazakistan dünyanın önde gelen krom üreticilerindendir. Tüm krom üretimi Aqtobe bölgesinde, Khromtau yakınındaki Donskoy yataklarından yapılmaktadır. Bu yatak 1936 yılında bulunmuştur. $160,1 \times 10^6$ ton rezervi olan yatağın ortalama tenörü ise %50.3 Cr_2O_3 dir.

Zimbabve'nin krom cevheri üretiminin hemen hemen tamamı kendi ferrokrom tesislerinde kullanılmaktadır.

180×10^3 ton/yıl üretim kapasiteli Zimasco yüksek karbonlu ferrokrom tesisi dışında Zimalloys tesisinde de 1998 yılında $34,7 \times 10^3$ ton düşük karbonlu ferrokrom üretilmiştir.

Bir Hollanda firması, Karelia bölgesindeki Agonoziorsky Krom Madeni'nde yaptığı geliştirme çalışmalarından sonra 85×10^6 ton, %30 Cr_2O_3 tenörlü rezervin varlığını saptamış; potansiyeli ise 700×10^6 ton olarak tahmin etmiştir. Rusya'nın Yamol Yarımadası'ndaki krom yatağında yapılan bir çalışmada ise bu yatağın rezervi 50×10^6 ton olarak bildirilmiştir.

Hindistan'ın kromit rezervleri %40 Cr_2O_3 tenörlü $53,7 \times 10^6$ ton olarak verilmiştir. 1997 yılında üretimi $1,3 \times 10^6$ ton olmuştur. 1999 yılında Hindistan'ın kromit üretiminde az miktarda bir düşüş olmuş; ferrokrom üretimi ise 1997-1998 Haziran ayı itibariyle 295×10^3 ton'a yükselmiştir. İhracatı ise 172×10^3 ton'a yükselmiştir.

Bununla birlikte Hindistan'ın Çin'e yapmış olduğu krom cevheri ihracatı %14 azalarak $324,5 \times 10^3$ ton'a inmiştir. Hindistan 1998'de Çin'in krom ithalatının %45,6 sını karşılamıştır.

Finlandiya'nın %26 Cr_2O_3 tenörlü görünür ve muhtemel rezervleri toplamı 70,4 milyon tonu bulmaktadır. Outokumpu & Chrome Oy Firması 1×10^6 ton tüvenan cevherden 500×10^3 ton kadar krom ürünleri üretmiştir.

1.5. Türkiye'de Krom Madenciliği

Türkiye maden kaynakları bakımından zengin bir ülke olmakla birlikte bunların çıkartılıp işletilmesi ve ekonomik açıdan bir değer ifade etmesi için rezerv miktarlarının yeterli olması gerekir. Bu bakımdan, demir, bakır, manganez, kükürt, linyit, uranyum, kurşun-çinko rezervleri ülke ihtiyacına yeterlidir. Buna karşılık taşkömürü, petrol doğalgaz, nikel ve volfram gibi madenlerin rezervleri yeterli değildir. Rezerv ve üretimi fazla olan madenlerimiz ise krom, bor tuzları, tuz ve mermer yataklarıdır. Bunlardan özellikle krom ve bor mineralleri dünya çapında önemlidir.

Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları dış satımından önemli döviz geliri sağlamaktadır. Son yıllarda metalürji, kimya ve refraktör sanayiinin krom cevheri talebi 450×10^3 tona ulaşmıştır. Ham cevherin iç piyasadaki artan tüketiminin yanı sıra önemli miktarda parça ve konsantre cevher dışsatımı da yapılmaktadır.

Buna karşılık Alpin tip krom yatakları olarak adlandırılan ülkemiz krom yataklarının düzensizlikleri nedeniyle, bilinen rezervler yıllık üretime göre yetersiz kalmaktadırlar. Gerek yerli sanayinin hammadde güvenliğini sağlamak ve gerekse artan dış talebi karşılamak için, bir yandan bilinen yatakların rezervlerinin geliştirilmesi, bir yandan da yeni cevher potansiyelleri bulmak amacıyla yeni sahaların aranması büyük önem taşımaktadır.

1.5.1. Türkiye'de krom rezervleri

Türkiye'de 800 kadar tek veya grup halinde krom yatağı bilinmektedir. Coğrafi yönden krom yataklarının dağılımını 6 bölgede toplamak mümkündür.

- 1- Guleman (Elazığ) yöresi
- 2- Fethiye-Köyceğiz-Denizli yöresi
- 3- Bursa-Kütahya-Eskişehir yöresi
- 4- Mersin-Karsantı-Pınarbaşı yöresi
- 5- Erzincan-Kopdağ yöresi
- 6- İskenderun-Kahramanmaraş yöresi

Çizelge 1.3. Türkiye krom rezervleri

YATAK	Rezervi(Bin ton)	Tenörü(%)
Maden,Elazığ	5.750	33
Maden,Elazığ	5.577	20-48
Kop,Bayburt	4,377	28-48
Kangal,Sivas	2.429	5-48
Pınarbaşı,Kayseri	1,458	10-48
Orhaneli,Bursa	1,141	5-48
Harmancık,Bursa	1,134	35-48
Diğerleri	4.065	-
TOPLAM	25.931	20-54

Ülkemizde üretilen 1 milyon ton civarındaki krom cevherinin yaklaşık 325×10^3 ton'u yurtiçinde tüketilmektedir. 240×10^3 ton'u ise yüksek karbonlu ferro-krom, 30×10^3 tonu düşük karbonlu ferro-krom, 40×10^3 tonu sodyum bikromat ve bazik krom sülfat üretiminde, geri kalan 15×10^3 tonu ise refraktör sanayi ve döküm kumu olarak kullanılmaktadır.

1.5.2. Türkiye’de krom üretimi

Türkiye’de krom cevheri, ferrokrom ve krom kimyasalları üretimi ağırlıkla ihracata yönelik olarak yapılmaktadır. Bu nedenle krom madenciliği dış pazarlarda oluşan fiyat dalgalanmalarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Pazar koşullarının elverişli olmadığı yıllarda üretim düşmekte, fiyatların uygun olduğu yıllarda ise artmaktadır. Üretim 1995 yılında $2,1 \times 10^6$ tona kadar ulaşmış olmakla birlikte, Türkiye de son 25 yılın ortalaması 1×10^6 ton kadar olmuştur.

Türkiye krom yatakları ile ilgili rezerv bilgilerinin çok sınırlı olmasına karşın, Türkiye pazar koşullarının uygun olduğu durumlarda, bugüne kadar talebi karşılamakta pek sıkıntı çekmemiştir. Üretilen düşük tenörlü krom cevherleri ülkenin çeşitli kesimlerinde kurulu bulunan konsantre tesislerinde zenginleştirildikten sonra pazarlanmaktadır.

Çizelge 1.4. Türkiye’de üretilen krom cevherlerinin özellikleri

Cevher çeşitleri	Cr ₂ O ₃ (%)	Cr/Fe	Boyut
Metalurjik parça	34-40	(en az) 2,5/1	0-300 mm
Metalurjik parça	40 veya üstü	(en az) 2/1	0-300 mm
Metalurjik konsantre	46-48	(en az) 2,6/1	0-2 mm
Metalurjik Jig ürünü	36 ve üstü	(en az) 2,5/1	0-25 mm
Kimyasal konsantre	40 ve üstü	(en az) 1,5/1	0-2 mm
Refraktör parça	(en az) %48 Cr ₂ O ₃ ,(en çok) %4 SiO ₂		
Refraktör parça	Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ =%60(en az),(en çok) %4 SiO ₂		
Refraktör konsantre	(en az) %50 Cr ₂ O ₃ , (en çok) %2 SiO ₂		
Döküm kumu	Cr ₂ O ₃ (en az) %44, SiO ₂ (en çok) %4		

1.6. Kromun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Krom, canlı bünyesine, genel olarak, deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Cr(VI) bileşikler Cr(III) bileşiklerine göre daha toksiktir ve dolayısıyla canlı sağlığı açısından daha tehlikeli hale getirmektedir (Kimbrough *et al.* 1999).

Elektrik santrallerinde ağırlıklı olarak kullanılması nedeniyle tüketimi yüksek olan kömür ve yan ürünleri ciddi boyutta çevre kirlenmesine yol açan maddelerdir. Kömür külü, aralarında kromunda bulunduğu 19 eser element içerir. Bunlardan krom (VI) bileşenleri genelde yüksek düzeyde toksiktirler. Krom(VI) bileşenlerinin solunması burun, boğaz, ciğerler, mide ve bağırsaklara zarar verir. Astım ve alerjik reaksiyonlara da yol açabilir. İnsanlar üzerinde çalışmalar göstermiştir ki sindirim sistemi sindirilen krom (VI)'yı krom (III)'e indirgemektedir. Ancak bu indirgeme litrede 10 mg konsantrasyona kadar mümkündür. Bu sistemlerdeki çözünabilir krom bileşenlerin toksitesi, sıcaklığa, pH' a, su sertliğine ve aynı zamanda organizmaların türlerine göre değişiklik gösterir. Krom (VI) bileşenleri kolaylıkla suda çözünabilir, ama doğal koşullarda ve oksitlenebilir maddelerin varlığında kolaylıkla indirgenebilir. Böylece daha az suda çözünabilir kararlı krom (III) bileşikler oluştururlar.

1.7. Elektrokimya

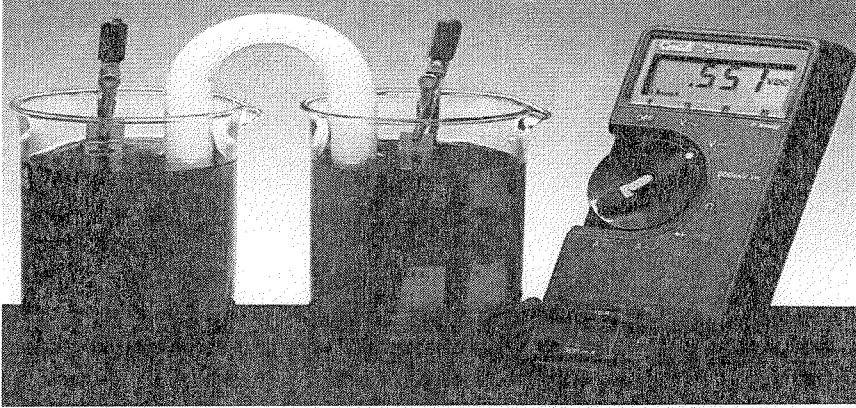
Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Elektrokimya, pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller, akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf eldesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir.

Bütün kimyasal reaksiyonlar genel olarak redoks olmayan reaksiyonlar ve redoks reaksiyonlar olarak iki temel sınıfa ayrılırlar.

Redoks olmayan reaksiyonlarda, reaksiyon sırasında reaksiyon bileşenlerinin (atomların, iyonların) yükseltgenme (oksidasyon) sayılarında değişiklik olmaz. Buna karşılık redoks reaksiyonlarında reaksiyon sırasında reaksiyon bileşenlerini oluşturan atomların, iyonların bir kısmının ve elementlerin yükseltgenme sayılarında değişiklik olur. Redoks reaksiyonları yükseltgenme ve indirgenme yarı-reaksiyonları halinde yazılabilir. Bir redoks reaksiyonunda indirgenmeyi sağlayan maddeye indirgen, yükseltgenmeyi sağlayan maddeye ise yükseltgen denir.

Kendiliğinden yürüyen bir redoks reaksiyonunda (yani elektron alış verişini isteyen bir reaksiyonda), indirgen tarafından salınan elektronlar yükseltgen olarak davranan maddeye bir tel (veya iletken) üzerinden iletilirse; ortaya reaksiyon enerjisi olarak elektrik enerjisi çıkar. Yani reaksiyon enerjisinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere elektrolitik hücre denir.

Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının en önemli yönü, elektron aktarımının ve böylece net reaksiyonun, indirgenenin ve yükseltgenenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu bir elektrokimyasal hücrede oluşturabilmesidir. İki çözeltinin elektriksel olarak bağlanması da gerekir. Çözeltiler boyunca yük, iyonların göçüyle taşındığından, bunun için tel kullanılmaz. Çözeltiler ya bir gözenekli engel boyunca doğrudan temasta olmalı ya da tuz köprüsü denilen bir U tüpündeki üçüncü bir çözeltiyle birleştirilmelidirler. İki yarı-hücresinin uygun şekilde bağlanmış birleşimine elektrokimyasal hücre ismi verilir. Bir elektrokimyasal hücre Şekil 1.1'de görüldüğü gibi elektrotları bir tel ile, çözeltileri ise bir tuz köprüsüyle birleştirilmiş iki yarı-hücreden meydana gelir.



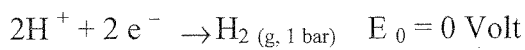
Şekil 1.1. Elektrokimyasal hücre

1.7.1. Elektrotlar

Pil veya elektroliz hücresi şeklinde olabilen herhangi bir elektrokimyasal hücrenin, dış devreye bağlandığı iki metalik ucu bulunmaktadır. Bunlar, hücrenin elektrotlarıdır. Elektrotların hücre içindeki kısmında kimyasal reaksiyonlar olur. Hücre tersinir çalıştığında her iki reaksiyonda da elektrokimyasal denge kurulmuştur. Dengeye giren maddelerin elektrokimyasal potansiyelleri biliniyorsa her bir elektrodun elektrostatik potansiyeli hesaplanabilir. Her iki elektrodun potansiyelinden de aradaki potansiyel farkı hesaplanabilir. Hücre elektrotları arasındaki bu potansiyel farkı elektromotor kuvveti olarak isimlendirilir.

Standart hidrojen elektrodu (SHE)

Bir elektrodun potansiyeli direkt ölçülemediği için elektrot potansiyelleri, belli bir elektroda göre verilir. Bu elektrot standart hidrojen elektrodudur. Bu elektrodun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir.



Kullanış amaçlarına göre elektrotlar şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Hidrojen elektrodu
2. Kinhidron elektrodu
3. Kalomel elektrot
4. Pt elektrot
5. Cam elektrodu
6. Civalı elektrot
7. Gümüş klorür elektrodu
8. İyon seçimli elektrotlar

Yapılan çalışmada kalomel elektrot ve platin elektrot kullanılmıştır.

Kalomel elektrot

$\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ şeması ile gösterilebilir. Yapısında genellikle bir tuz köprüsü bulunmaktadır.

Kalomel elektrotta;

$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{k}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\text{s}) + \text{Cl}^-$ reaksiyonu yürümektedir. Elektrottaki klorür iyonu konsantrasyonu belirli bir değerde tutulur. Kullanılan KCl çözeltisinin konsantrasyonuna göre kalomel elektrot 0,1 M kalomel elektrot, 1 M kalomel elektrot veya doymuş kalomel elektrot adını alır. Çalışmamızda kullanılan kalomel elektrot çeşidi doygun kalomel elektrottur. Kalomel elektrot, potansiyelinin sabitliği dolayısıyla karşılaştırma elektrodu olarak kullanılır.

1.8. Reaksiyon Dönüşümünün Hesaplanması

Fe^{+2} , Fe^{+3} redoks çifti için redoks potansiyeli;

$$e = e^0 - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{{}^a\text{Fe}^{+2}}{{}^a\text{Fe}^{+3}} \right] \quad (1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bir pilin elektromotor kuvveti ise;

$E_{\text{pil}} = [e_{\text{kator}} - e_{\text{anot}}]$ eşitliği ile hesaplanmaktadır.

Denemelerde anot olarak kalomel elektrot kullanıldı. Doymuş kalomel elektrot için standart elektromotor kuvveti $e^0 = 0,2415 \text{ V}$, Fe^{+2} , Fe^{+3} redoks çifti için ise standart elektromotor kuvveti $e^0 = 0,77 \text{ V}$ olarak verildiğine göre;

$$E = (0,77 - 0,2415) - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{{}^a\text{Fe}^{+3}}{{}^a\text{Fe}^{+2}} \right] \quad (1.2)$$

$$E = (0,5285) + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{{}^a\text{Fe}^{+3}}{{}^a\text{Fe}^{+2}} \right] \quad (1.3)$$

şeklinde yazılır. $a = \gamma \cdot c$ olduğuna göre;

$$E = (0,5285) + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{{}^\gamma\text{Fe}^{+3}}{{}^\gamma\text{Fe}^{+2}} \right] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \right] \quad (1.4)$$

Deneme boyunca çözeltinin bileşimi dolayısıyla iyonik kuvvet çok az değiştiğinden aktivite katsayılarının sabit kaldığı kabul edilebilir. Başlangıçtaki elektromotor kuvveti E_0 herhangi bir x dönüşümü için E_x ve $x = 1$ için E_1 olarak gösterilir ve;

$$0,5285 + \frac{RT}{F} \ln \frac{{}^{\gamma}Fe^{+3}}{{}^{\gamma}Fe^{+2}} = A(sbt)$$

alınırsa (1.4) denkleminde;

$$E_0 = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_0^{+3}]}{[Fe_0^{+2}]} \quad (1.5)$$

$$E_x = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_x^{+3}]}{[Fe_x^{+2}]} \quad (1.6)$$

$$E_1 = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_1^{+3}]}{[Fe_1^{+2}]} \quad (1.7)$$

eşitlikleri yazılabilir.

Deneme boyunca Fe^{+2} en fazla % 5 kadar değiştiğinden $[Fe_x^{+2}] = [Fe_0^{+2}]$ kabul edilebilir. Bu kabul kullanılarak (1.5) ile (1.6) ve (1.5) ile (1.7) denklemleri taraf tarafa çıkarılırsa;

$$E_x - E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_x^{+3}]}{[Fe_0^{+3}]} \quad (1.8)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_1^{+3}]}{[Fe_0^{+3}]} \quad (1.9)$$

(1.8) ve (1.9) denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde $[Fe_x^{+3}]$ ve $[Fe_1^{+3}]$ yalnız bırakılırsa;

$$[Fe_x^{+3}] = [Fe_0^{+3}] e^{\frac{E_x - E_0}{RT/F}} \quad (1.10)$$

$$[Fe_1^{+3}] = [Fe_0^{+3}] e^{\frac{E_1 - E_0}{RT/F}} \quad (1.11)$$

elde edilir. Diğer taraftan;

$m_0 = K_2Cr_2O_7$ miktarı (g)

$V = Fe^{+2}$ çözelti hacmi (l)

$x = K_2Cr_2O_7$ 'ın dönüşümü ise, reaksiyon stokiyometrisinden;

$$\frac{m_0 \cdot x}{294 \cdot V} = [Fe_x^{+3}] - [Fe_0^{+3}] \quad (1.12)$$

yazılır. $x = 1$ için;

$$\frac{m_0}{294 \cdot V} = [Fe_1^{+3}] - [Fe_0^{+3}] \quad (1.13)$$

denklemleri elde edilir. (1.12) ve (1.13) denklemleri birbirine oranlanırsa denklem;

$$x = \frac{[Fe_x^{+3}] - [Fe_0^{+3}]}{[Fe_1^{+3}] - [Fe_0^{+3}]} \quad (1.14)$$

şeklini alır. Denklemlerinde eşitliğin her iki tarafından $[Fe_0^{+3}]$ değeri çıkarılırsa;

$$[Fe_x^{+3}] - [Fe_0^{+3}] = [Fe_0^{+3}] e^{\frac{E_x - E_0}{RT/F}} - 1 \quad (1.15)$$

$$[Fe_1^{+3}] - [Fe_0^{+3}] = [Fe_0^{+3}] e^{\frac{E_1 - E_0}{RT/F}} - 1 \quad (1.16)$$

denklemleri elde edilir. (1.15) ve (1.16) denklemleri birbirine oranlanırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{[Fe_x^{+3}] - [Fe_0^{+3}]}{[Fe_1^{+3}] - [Fe_0^{+3}]} = \frac{[Fe_0^{+3}] \cdot e^{\frac{E_x - E_0}{RT/F}} - 1}{[Fe_0^{+3}] \cdot e^{\frac{E_1 - E_0}{RT/F}} - 1} \quad (1.17)$$

(1.14) denklemi, (1.17) denkleminde yerine yazılırsa;

$$x = \frac{e^{\frac{E_x - E_0}{RT/F}} - 1}{e^{\frac{E_1 - E_0}{RT/F}} - 1} \quad (1.18)$$

genel denklemi elde edilir.

(1.18) denklemi kullanılarak volt değerleri dönüşüm değerlerine çevrilmiştir.

1.9. Kinetik Modelleme

Reaksiyonun ilerlemesini açıklayan her kavramsal resim veya model onun matematiksel sunumu ile bir anlam kazanır. Eğer reaksiyonla ilgili bir model seçilirse bu model reaksiyonu tanımlamalı ve türetilen reaksiyon hızı ifadesi datalarla uyum sağlamalıdır.

İyi bir mühendislik modeli fazla matematiksel kompleksliği olmadan gerçeğe yakın sonuçlar vermelidir. Etrafındaki akışkanla partiküllerin katalitik olmayan reaksiyonunu açıklamak için iki ideal model bulunmaktadır. İlerleyen dönüşüm modeli ve büzülen reaksiyona girmemiş nüve modelidir.

1.9.1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde reaktan, gaz partikül içerisinde farklı yerlerde farklı hızlarda reaksiyon verir. Böylece katı reaktan partikül içerisinde her yerde reaksiyon vererek tükenir.

1.9.2. Büzülen reaksiyona girmemiş nüve modeli

Bu modelde reaksiyon başlangıçta partikülün dış kabuğunda meydana gelir. Daha sonra da reaksiyon katının içerisine doğru hareket eder. Reaksiyona girmemiş nüve zaman ilerledikçe küçülür en sonunda kaybolur ve geride tamamen dönüşmüş madde veya inert katı bırakabilir.

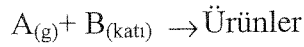
1.9.3. Modellerin gerçek hallerle kıyaslanması

Kısmen reaksiyona girmemiş katı tanecikler ana kesiti alındığında ve incelendiğinde reaksiyona girmemiş katı maddenin bir kül tabakası ile kaplanmış olduğu bulunur. Reaksiyona girmemiş nüvenin sınırı, her zaman tanımlanamayabilir. Bununla birlikte reaksiyona girmemiş nüve modelinin ilerleyen dönüşüm modeline göre çoğu hallerde gerçeğe daha iyi yaklaştığını gösteren örnekler vardır. Odun kömürünün briketleri,

kıvrılmış gazetelerin yakılması ile ilgili gözlemlerde reaksiyona girmemiş nüve modeline daha uygun olduğunu gösterir. Reaksiyona girmemiş nüve modelinin gerçeği temsil ettiği haller için kinetik ifadeler çıkarılmıştır. Bu ifadeler oluşturulurken taneciği çevreleyen akışkanın gaz olduğu düşünülmüştür, fakat sıvılar içinde uygulanabilir.

1.9.4. Gaz filminden difüzyon

Gaz reaktan partikül yüzeyinde mevcut değildir. Konsantrasyon için itici güç $C_{Ag}-C_{As}$ dir. Yüzeyde reaktan olmadığına göre itici güç C_{Ag} dir ve sabittir. Katıya göre reaktanın miktarı çok fazladır. Kullanılan yüzey üzerine kinetik eşitliği türetilmiştir.



$$dN_B = b dN_A \quad (1.19)$$

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = b k_g C_{Ag} \quad (1.20)$$

$X_B = \text{mol B} / \text{m}^3$, kg akışkan ve katı arasındaki kütle transfer katsayısıdır.

$$N_B = \rho_B \cdot V \quad (1.21)$$

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (1.22)$$

mol sayısındaki değişme reaksiyona girmemiş nüvenin hacmindeki veya çapındaki değişme ile orantılıdır.

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_g C_{Ag} \quad (1.23)$$

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (1.24)$$

Bu eşitlik nüve çapının belirli bir değere düşmesi için geçen süreyi verir.

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (1.25)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1.26)$$

Bu ifade fraksiyonel dönüşümü terimi ile yazılırsa,

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1.27)$$

denklemini elde edilir. Böylece zaman, dönüşüm ve çap arasındaki ilişki elde edilmiş olur. X_B ve t arasında bir grafik çizildiğinde bu bir doğru olursa reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü demektir. Eğimde $1/\tau$ olur. τ ifadesinde diğer terimler bilindiği için k_g kütle iletim katsayısı hesaplanabilir.

Kül veya ürün filminden difüzyon kontrol

Reaksiyon hızını kontrol eden direnç külden reaktanın difüzyonlanması olarak düşünülür. Zamanla taneciğin çapı arasında bir ilişki kurmak için iki basamaklı bir analize ihtiyaç duyulur. Reaksiyona giren bir partikül incelenip akı ilişkisi yazılır. Daha sonrada r_c nin tüm değerleri için bu ilişki uygulanır. Diğer bir deyişle 0 ile r_c yi 0 ile R arasında integre edilir. Bir partikülün merkezine doğru hem A hem de reaksiyona girmemiş nüvenin sınırlarının ilerlediği düşünülürse, bu durumda A'nın akısı süresi değişecektir. Ancak

gaz sıvı sistemleri için reaksiyona girmemiş nüvenin bozulması reaktanın akış hızından çok daha yavaştır. Çünkü gazın yoğunluğu katının yoğunluğundan çok küçüktür. Bundan dolayı kül içinde herhangi bir anda A'nın konsantrasyonu gradienti olarak düşünülürse, reaksiyona girmemiş nüve sabit kabul edilir. Katı sistemleri için kararlı hal yaklaşımı en büyük basitleştirmedir. Böylece herhangi bir andaki A'nın reaksiyon yüzeyine difüzyon hızı verilebilir.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{AS} = 4\pi r_c^2 Q_{AC} \quad (1.28)$$

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (1.29)$$

A'nın kül içerisindeki akışı eş molar zıt difüzyon için Fick kanunu ile verilebilir. D_e kül içerisinde gaz reaktanın etkin difüzyon katsayısıdır. Katının etrafındaki küçük değişiklikler ve az miktardaki safsızlıklara bağlıdır.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (1.30)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi r^2 D_e \int_{C_{Ag}}^{C_{Ac}} dC_A \quad (1.31)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag} \quad (1.32)$$

Bu ifade reaksiyona giren partiküllerin herhangi bir andaki şartlarını verir.

Analizin ikinci parçasında reaksiyona girmemiş nüvenin boyutunun zamanla değişiminin bulunması:

Verilen bir boyut için dN_A/dt sabittir. Zaman ilerledikçe nüve büzülecek ve kül kalınlaşacaktır. Dolayısıyla A'nın difüzyon hızı düşecektir. Yukarıdaki ifadede A'nın yerine B cinsinden değeri yazılır bunuda r_c cinsinden yerine yazılırsa ve integre edilirse aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (1.33)$$

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = bD_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (1.34)$$

$$\frac{r_c}{2} - \frac{r_c^3}{3R} \Big|_R^{r_c} = -bD_e C_{Ag} t \Big|_0^t \quad (1.35)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (1.36)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad (1.37)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1.38)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (1.39)$$

Grafiğin eğiminden etkin difüzyon katsayısı bulunabilir.

1.9.5. Kimyasal reaksiyon kontrol modeli

Reaksiyonun ilerlemesi kül ve akışkan dirençlerinden etkilenmez. Hız reaksiyonuna girmemiş nüvenin yüzeyi ile orantılıdır. Reaksiyona girmemiş nüvenin birim yüzeyi temel alınırsa reaksiyon hızı;

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk'' C_{Ag} \quad (1.40)$$

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B \cdot 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk'' C_{Ag} \quad (1.41)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk'' \int_0^t dt \quad (1.42)$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk'' C_{Ag}} (R - r_c) \quad (1.43)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk'' C_{Ag}} \quad (1.44)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (1.45)$$

2. KAYNAK ÖZETLERİ

El-Shazly *et al.* (2005) demir tanecikleri ve sabit yatak kullanarak Cr(VI)'nın Cr (III)'e indirgenme kinetiğini incelemişlerdir. Çözelti sıcaklığı, demir taneciklerinin boyutları, yatağın yüksekliği, akış hızı ve asitlendirilmiş potasyum dikromatın konsantrasyonu gibi parametreleri gözlemlemiş, deneylerin sonucunda kinetik modelleme yaparak reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu ve aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır. Basit denklemler kullanarak reaksiyonun kütle transfer katsayısını diğer parametrelerle ilişkilendirmişlerdir.

Tekin ve Bayramoğlu (1992) iyi belirlenmiş hidrodinamik şartlar altında H₂SO₄ içeren çözeltilerde Fe⁺² iyonu tarafından MnO₂'in indirgenme kinetiğini incelemişlerdir. Karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık ve reaktanların konsantrasyonları gibi parametreleri gözlemleyip yorumlamışlardır. Reaksiyon gidişini doymuş kalomel elektrot ve platin elektrot arasındaki potansiyeli ölçerek takip etmişlerdir. Kinetik modelleme yaparak reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğunu bulmuşlar, reaksiyon hız denklemini ve aktivasyon enerjisini tespit etmişlerdir.

Sevim (1996) Mazıdağı fosfat yataklarından temin edilen ham fosfat cevherinin sülfirik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetik mekanizmasını incelemiştir. Katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığını parametre olarak seçmiştir. Dönüşüm kesrinin karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığını, buna karşılık tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığını tespit etmiştir. Reaksiyon hızının difüzyon kontrollü olduğu ve Avrami modeline uygun olduğu sonucuna varmıştır. Dönüşüm reaksiyonları için aktivasyon enerjisini ve hız denklemini bulmuştur.

Gheju and Lovi (2006) atık veya hurda demir kullanarak altı değerlikli krom iyonunun indirgenme kinetiğini incelemişlerdir. Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Kinetik ifadeyi elde etmek amacıyla pH

aralığını 4,17-7,1 ve Cr (VI) konsantrasyon aralığını 19,2- 38,8 μM olarak seçmişlerdir. Sıcaklık ve H^+ konsantrasyonunun artması ile indirgenme kinetiğinde dönüşüm oranının arttığını, Cr(VI) konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm oranının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Alexander *et al.* (2006) erimiş kalsiyum klorür maddesi içerisinde gözenekli titanyum dioksitin elektrokimyasal indirgenme süresinde ardışık reaksiyonların gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Küçük yapıdaki bu maddelerin reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir.

Hossain (2005) sularda ve toprakta bulunan Cr(VI) iyonundan kaynaklanan çevre kirlenmesine dikkat çekmiştir. Cr(VI) iyonun Cr(III) iyonuna göre çok daha fazla toksik olduğunu belirtmiştir. Doğrusal olmayan optimizasyon teknolojisi ile Cr(VI) indirgenme reaksiyon ifadesini incelemiştir. Grafiksel yaklaşım ile matematiksel sonuçlar geliştirmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir (Tüm kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir).

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Formülü
Potasyum dikromat	$K_2Cr_2O_7$
Sülfürik asit	H_2SO_4
Demir (II) Sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Potasyum klorür	KCl

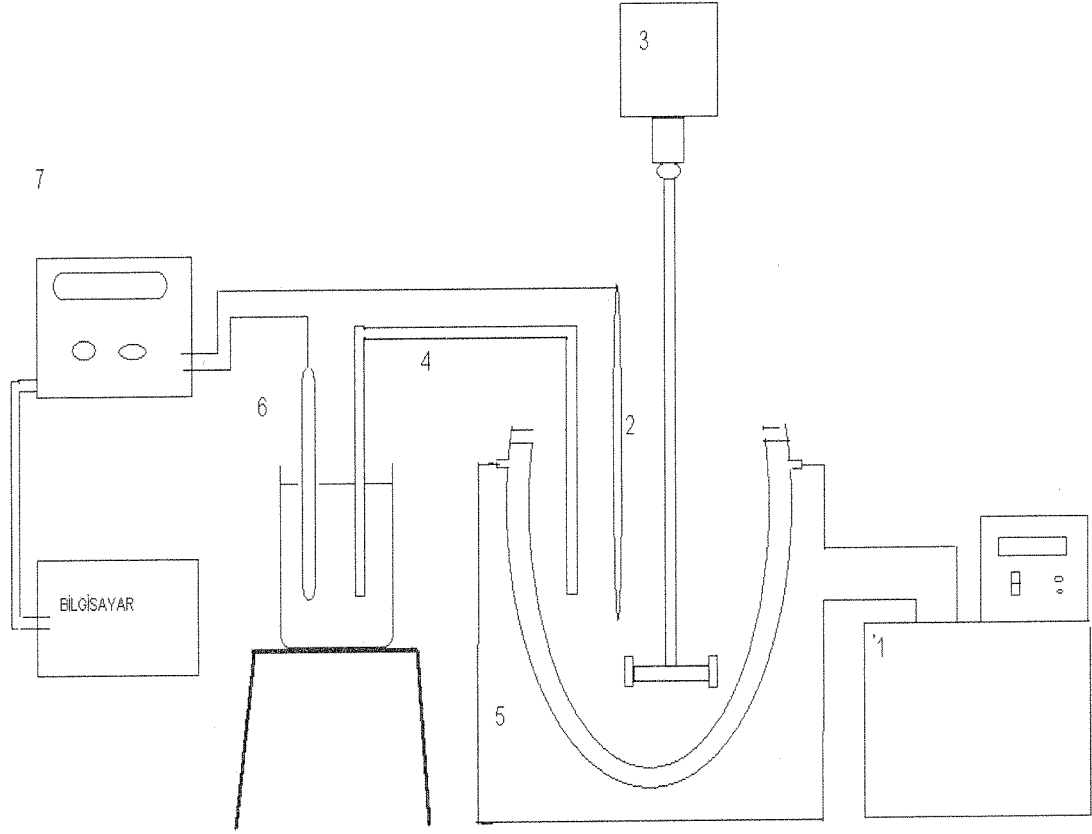
3.2. Deneylerde Kullanılan Aletler

1. Su Sirkülatörü
2. Multimetre
3. Kalomel elektrot
4. Pt elektrot
5. Tuz köprüsü
6. Termometre
7. Reaktör
8. Mekanik karıştırıcı

3.3. Deney Düzenegi

Deney düzenegi şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Deneylerde etrafında bir su ceketli olan 600 ml hacminde dibi silindirik cam reaktör kullanıldı. Reaktör 8 cm iç çapında olup, reaktör içine iyi bir karıştırma sağlamak amacıyla 4 kanatlı türbin tipi karıştırıcı yerleştirildi. Bu amaçla, karıştırma hızını ± 1 rpm hassasiyetle kontrol edebilen 100 W gücünde bir motor kullanıldı.

Reaktör içi sıcaklığı bir termometre ile ölçülüp su sirkilatörü ile $\pm 0,1^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlandı. Reaksiyon gidişini potansiyometrik olarak takip edebilmek amacıyla Pt elektrot, doymuş kalomel elektrot ve tuz köprüsünden bir pil sistemi oluşturuldu. Reaktör içine bir Pt elektrot ve tuz köprüsünün bir kolu daldırıldı. Tuz köprüsünün diğer kolu ise içerisinde doymuş KCl çözeltisi ile temasta olan kalomel elektrodun bulunduğu bir behere daldırıldı. Oluşturulan bu pil sisteminin elektromotor kuvvetini ölçmek için mV metre kullanıldı. mV değerleri bilgisayara aktararak grafikler elde edildi.



Şekil 3.1. Deney düzeneği (1.Su Sirkülatörü 2. Platin Elektrot 3. Mekanik Karıştırıcı 4. Tuz Köprüsü 5. Reaktör 6. Kalomel Elektrot 7. Multimetre)

3.3.1. Tuz köprüsünün hazırlanması

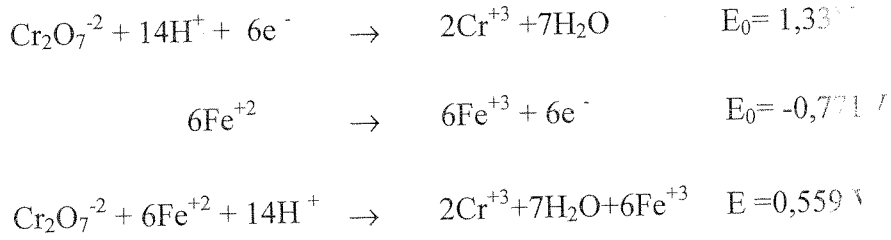
KCl doymun çözeltisinin içerisine agar agar eklenerek ısıtıldı ve sıcak olarak U şeklindeki bir cam borunun içerisine doldurulup cam borunun uç kısımları cam pamuğu ile kapatılarak soğutuldu.

3.4. Deneysel Çalışmalar

Kullanılan $K_2Cr_2O_7$ maddesi ASTM elekler kullanılarak -25+30, -30+45, -45+60, -60+80 mesh'lik tane boyutlarına ayrıldı.

İstenilen molaritede $FeSO_4$ ve H_2SO_4 içeren çözelti hazırlanarak reaktör içerisine bu çözeltiden 500 ml konuldu. Daha iyi bir dönüşüm için ortamda bir miktar asidin bulunması gerekmektedir. Asit reaksiyon sırasında $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesini önlemekte ve verimi artırmaktadır. Multimetrenin sıfır ayarı yapıldıktan sonra, çok az miktarda (0,2-0,35 g) $K_2Cr_2O_7$ hızla katılarak reaksiyon başlatıldı. Karıştırıcı $K_2Cr_2O_7$ eklenmesiyle aynı anda çalıştırıldı.

Bu prosesin en önemli yanı çelik endüstrisinin en önemli artışı olan asidik pikling çözeltisinin değerlendirilmesidir. Asidik pikling çözeltisi %0,5-10 kadar H_2SO_4 ve %10-12 $FeSO_4$ içermektedir. İndirgenme reaksiyonu şu şekildedir:



Yukarıda reaksiyona göre Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} iyonlarına yükseltgenmesi ile meydana gelen volt değişimi, multimetreden elde edilen değerlerin bilgisayara aktarılması ile zamana karşı grafik edildi. Değişen parametrelere göre deneylere devam edildi. Volt değerleri kullanılarak dönüşüm değerleri hesaplandı ve her parametre için ayrı ayrı hesaplanan dönüşüm değerleri kinetik modelleme için kullanıldı.

3.5. İncelenen Parametreler

1. Karıştırma Hızı
2. Tane Boyutu
3. Sıcaklık
4. FeSO_4 Konsantrasyonu
5. H_2SO_4 Konsantrasyonu

3.6. Deneylerde İncelenen Parametrelerin Seviyelerinin Seçimi

Deneylerde incelenen reaksiyonun kinetik modellemesi için: karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık, FeSO_4 konsantrasyonu ve H_2SO_4 konsantrasyonu olmak üzere 5 parametrenin etkisinin incelenmesine karar verildi. Bu parametrelerin seçimi bazı kriterlere göre yapıldı.

Bir reaksiyonun kimyasal veya difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymak için en önemli parametre karıştırma hızıdır. Kontrol mekanizmasını anlamak için karıştırma hızının etkisinin incelenmesi gerekmektedir.

Katı taneciklerin reaktör tabanından tamamen kaldırılması için bir kritik karıştırma hızı gerekmektedir. Bu hızın altında taneciklerin toplam yüzeyi reaksiyona girmemekte ve ayrıca kütle transfer katsayısı karıştırma hızından çok etkilenmektedir. Kritik karıştırma hızının üstünde ise kütle transfer katsayısı karıştırma hızının artmasıyla daha az etkilenmektedir. Dolayısıyla bu kritik hızın bilinmesi çok önemlidir. Deneylerde 600, 700, 800, 900, 1000 rpm karıştırma hızları kullanıldı. 900 rpm den sonra değişiklik gözlenmedi. Bundan dolayı kritik karıştırma hızı 900 rpm olarak alındı. Deneylerde 900 rpm karışma hızı kullanılması uygun görüldü.

Yüksek konsantrasyonlarda yapılan ön denemelerde reaksiyonun çok kısa bir zamanda tamamlanmasından dolayı deneysel hatanın fazla olabileceği düşünülerek FeSO_4 ve H_2SO_4 konsantrasyonlarının çok yüksek olmamasına dikkat edildi.

Deneylerde 10°C 'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon süresinin uzamasından dolayı deney hatasının fazla olacağından minimum sıcaklık 10°C seçildi. Çok yüksek sıcaklıklarda ise kalomel elektrodun duyarlılığı azalacağından 65°C 'nin üzerine çıkılmaması gerekmektedir. Deneylerde incelenen sıcaklık değerleri 10, 15, 20 ve 25°C olarak belirlendi.

İncelenen tane boyutları -25+30, -30+45, -45+60, -60+80 mesh olarak belirlendi. Bu fraksiyonların mm cinsinden ortalama çapları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. İncelenen tane boyutlarına karşılık gelen tanecik çapları

Tane boyutu (mesh)	mm
-25+30	0,55
-30+45	0,4275
-45+60	0,3025
-60+80	0,215

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Deneylerde elde edilen volt değerlerinden dönüşüm değerlerine geçebilmek için (1.18) denklemi kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde incelenen reaksiyonun kinetik modellemesi için (1.39) ve (1.45) denklemleri denenmiş zamana karşı $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ değeri grafik edilmiştir.

4.1. Karıştırma Hızının Etkisi

Denemelere ait zaman-volt değerleri Çizelge 4.1’de verilmiş, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de grafik olarak gösterilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Sıcaklık: 20°C

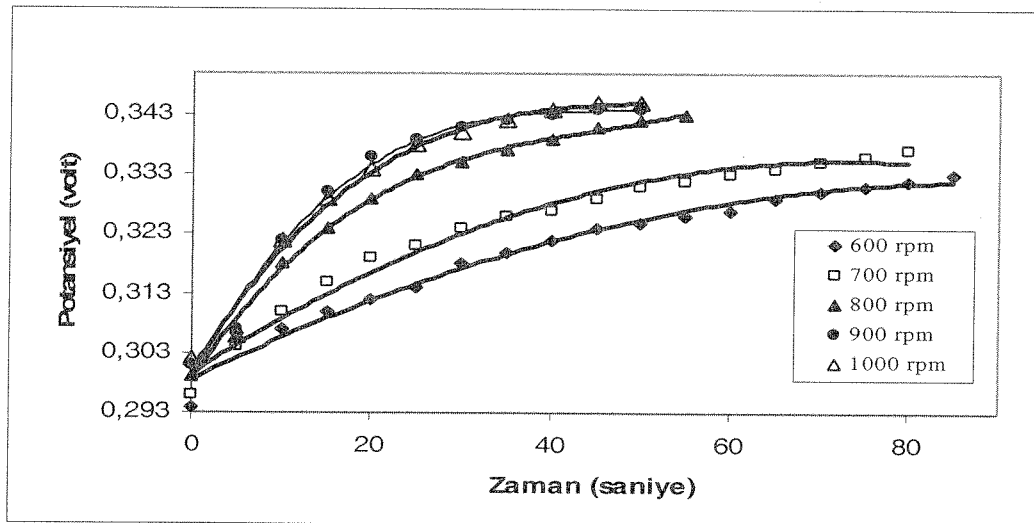
Tane iriliği: -30+45 mesh

FeSO₄ Konsantrasyonu: 0,2 M

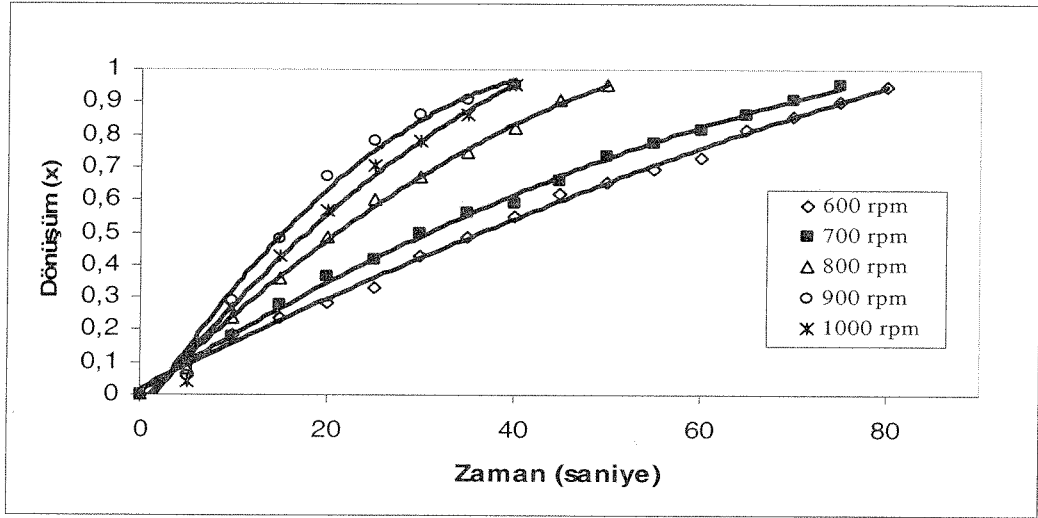
H₂SO₄ Konsantrasyonu: 0,03 M

Çizelge 4.1. Farklı karıştırma hızları için volt ve dönüşüm değerleri

Karıştırma hızları	600 rpm		700 rpm		800 rpm		900 rpm		1000 rpm	
Zaman saniye	Volt	x	Volt	x	Volt	x	Volt	x	Volt	x
0	0,294	0	0,296	0	0,299	0	0,301	0	0,302	0
5	0,305	0,1479	0,304	0,0913	0,307	0,0789	0,307	0,0596	0,306	0,0381
10	0,307	0,182	0,31	0,1817	0,318	0,2378	0,322	0,2885	0,322	0,2686
15	0,31	0,2396	0,315	0,2752	0,324	0,3585	0,33	0,4792	0,329	0,4257
20	0,312	0,2817	0,319	0,3646	0,329	0,4836	0,336	0,6676	0,334	0,5678
25	0,314	0,3273	0,321	0,4150	0,333	0,6032	0,339	0,7801	0,338	0,7036
30	0,318	0,4302	0,324	0,4984	0,335	0,6705	0,341	0,8628	0,34	0,7801
35	0,32	0,4880	0,326	0,5597	0,337	0,7433	0,342	0,9067	0,342	0,8628
40	0,322	0,5506	0,327	0,5923	0,339	0,8222	0,343	0,9524	0,344	0,9524
45	0,324	0,6185	0,329	0,6614	0,341	0,9075	0,344		0,345	
50	0,325	0,6544	0,331	0,7363	0,342	0,9528	0,344		0,345	
55	0,326	0,6919	0,332	0,7760	0,343					
60	0,327	0,7308	0,333	0,8173						
65	0,329	0,8135	0,334	0,8603						
70	0,33	0,8574	0,335	0,9050						
75	0,331	0,9030	0,336	0,9515						
80	0,332	0,9505	0,337							



Şekil 4.1. Farklı karıştırma hızları için volt değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.2. Farklı karıştırma hızları için dönüştürme değerlerinin zamanla değişimi

4.2. Tane Boyutunun Etkisi

Farklı tane boyutları kullanılarak (-25+30, -30+45, -45+60, -60+80 mesh) elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de grafik olarak verilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Sıcaklık: 20°C

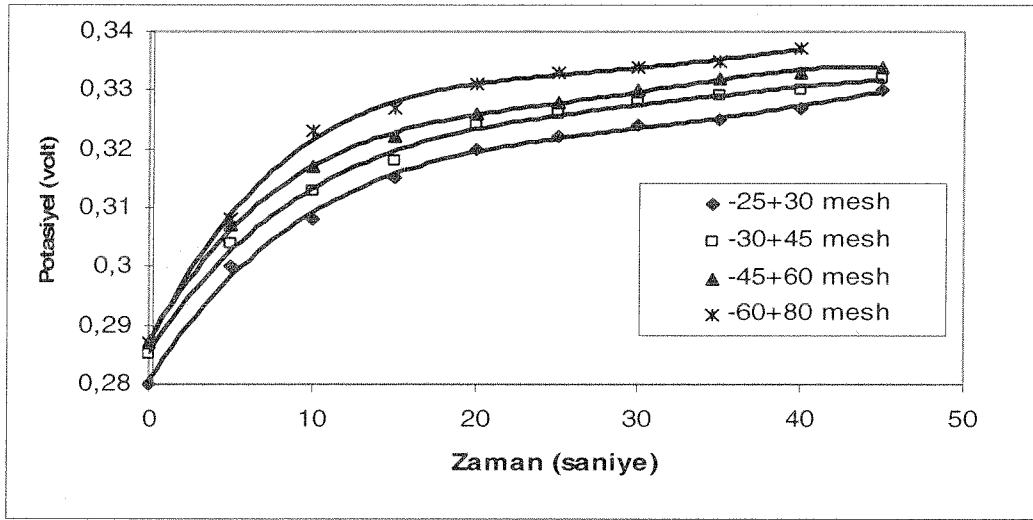
FeSO₄ Konsantrasyonu: 0,2 M

H₂SO₄ Konsantrasyonu: 0,03 M

Karıştırma Hızı: 900 rpm

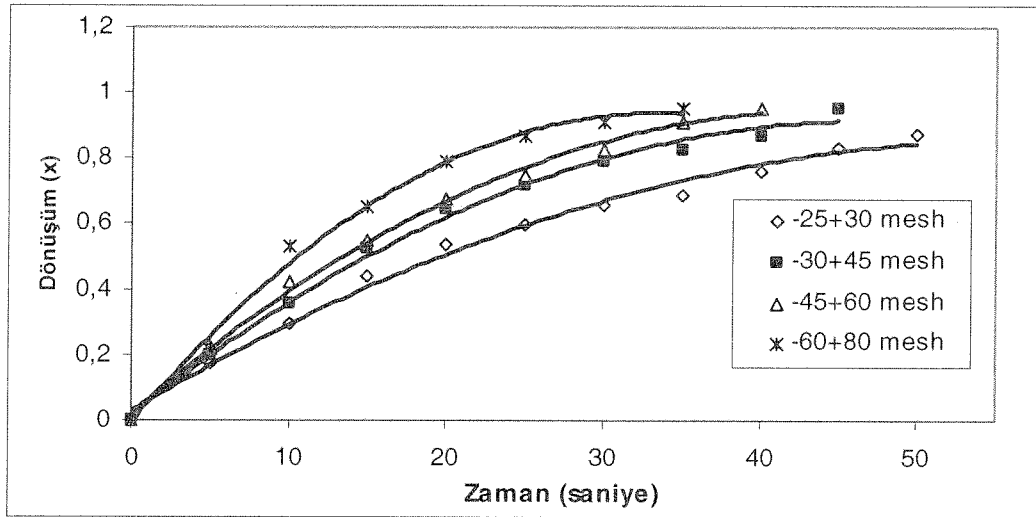
Çizelge 4.2. Farklı tane boyutları için volt değerleri

Tane Boyutları	-25+30 mesh	-30+45 mesh	-45+60 mesh	-60+80 mesh
Zaman(saniye)	Volt	Volt	Volt	Volt
0	0,28	0,285	0,287	0,287
5	0,3	0,304	0,307	0,308
10	0,308	0,313	0,317	0,323
15	0,315	0,318	0,322	0,327
20	0,32	0,324	0,326	0,331
25	0,322	0,326	0,328	0,333
30	0,324	0,328	0,33	0,334
35	0,325	0,329	0,332	0,335
40	0,327	0,33	0,333	0,337
45	0,330	0,332	0,334	

**Şekil 4.3.** Farklı tane boyutları için volt değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.3. Farklı tane boyutları için dönüşüm değerleri

Tane Boyutları	-25+30 mesh	-30+45 mesh	-45+60 mesh	-60+80 mesh
Zaman(saniye)	x	x	x	x
0	0	0	0	0
5	0,176252	0,196827	0,222023	0,2172
10	0,296466	0,356383	0,419439	0,529694
15	0,437976	0,526494	0,551713	0,649532
20	0,538344	0,647148	0,678145	0,789985
25	0,594829	0,715048	0,749298	0,869028
30	0,655978	0,788556	0,826327	0,910965
35	0,688422	0,827557	0,90972	0,954599
40	0,757303	0,868137	0,953964	
45	0,831873	0,95429		
50	0,871437			

**Şekil 4.4.** Farklı tane boyutları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi

4.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisi 10, 15, 20, 25°C’de yapılan deneylerle incelenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da grafik olarak gösterilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Tane iriliği: -30+45 mesh

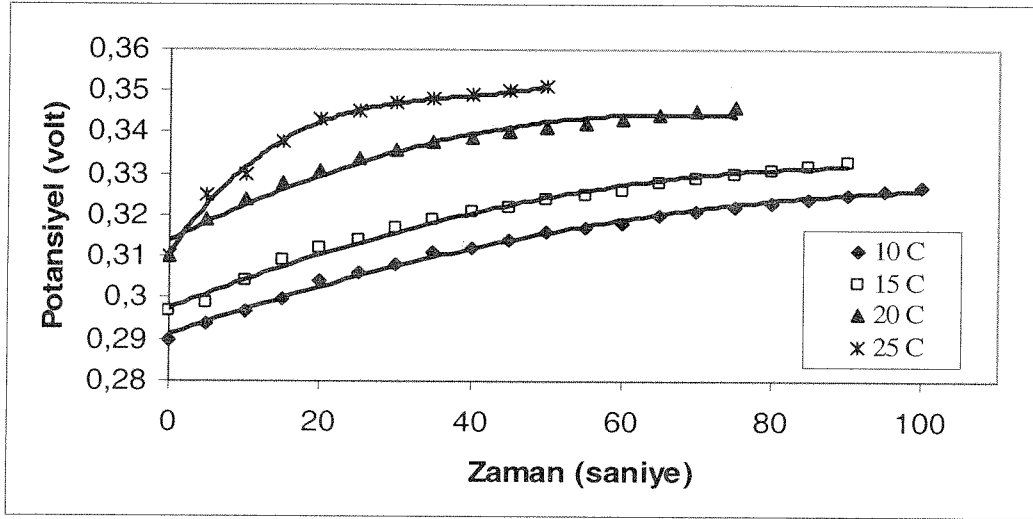
FeSO₄ Konsantrasyonu: 0,2 M

H₂SO₄ Konsantrasyonu: 0,03 M

Karıştırma Hızı: 900 rpm

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklık değerleri için volt değerleri

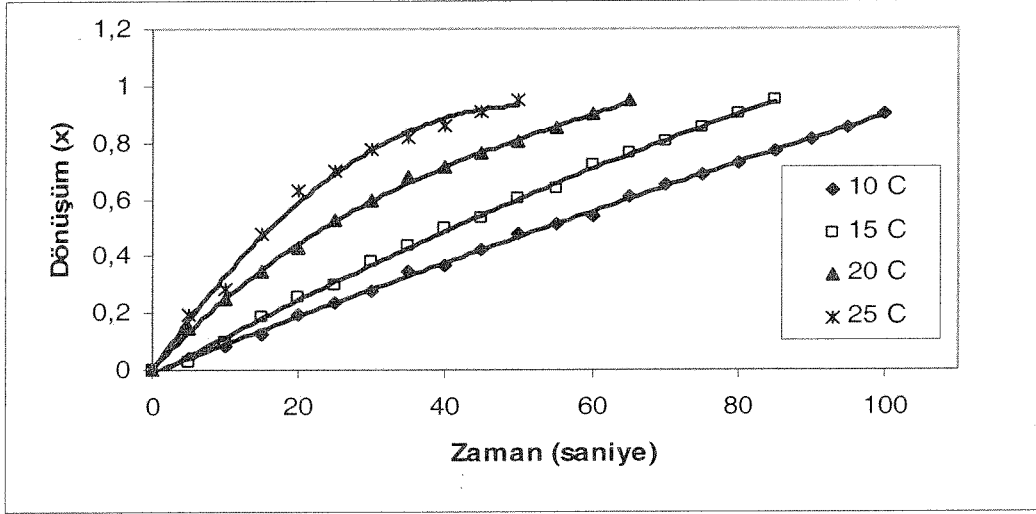
Sıcaklık	10°C	15°C	20°C	25°C
Zaman(saniye)	Volt	Volt	Volt	Volt
0	0,29	0,297	0,31	0,31
5	0,294	0,299	0,319	0,325
10	0,297	0,304	0,324	0,33
15	0,3	0,309	0,328	0,338
20	0,304	0,312	0,331	0,343
25	0,306	0,314	0,334	0,345
30	0,308	0,317	0,336	0,347
35	0,311	0,319	0,338	0,348
40	0,312	0,321	0,339	0,349
45	0,314	0,322	0,34	0,35
50	0,316	0,324	0,341	0,351
55	0,317	0,325	0,342	
60	0,318	0,326	0,343	
65	0,32	0,328	0,344	
70	0,321	0,329	0,345	
75	0,322	0,33	0,346	
80	0,323	0,331		
85	0,324	0,332		
90	0,325	0,333		
95	0,326			
100	0,327			



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklar için volt değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklık değerleri için dönüşüm değerleri

Sıcaklık	10°C	15°C	20°C	25°C
Zaman(saniye)	x	x	x	x
0	0	0	0	0
5	0,044985	0,025684	0,142586	0,191582
10	0,083932	0,099731	0,246782	0,284774
15	0,127997	0,190319	0,346376	0,477456
20	0,195885	0,254116	0,432162	0,632307
25	0,234257	0,301142	0,528793	0,703228
30	0,275921	0,379189	0,599909	0,779911
35	0,345213	0,436719	0,676899	0,820559
40	0,370277	0,499081	0,717747	0,862826
45	0,42361	0,5322	0,760249	0,906777
50	0,481517	0,602581	0,804471	0,952478
55	0,512308	0,639959	0,850483	
60	0,544392	0,71939	0,898358	
65	0,612661	0,761574	0,948171	
70	0,648962	0,805493		
75	0,686787	0,851219		
80	0,726202	0,898827		
85	0,767272	0,948394		
90	0,810067			
95	0,854661			
100	0,901128			



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklar için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi

4.4. Reaktan Konsantrasyonlarının Etkisi

Farklı H_2SO_4 konsantrasyonları için volt ve dönüşüm değerleri Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de grafik olarak gösterilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Sıcaklık: 20°C

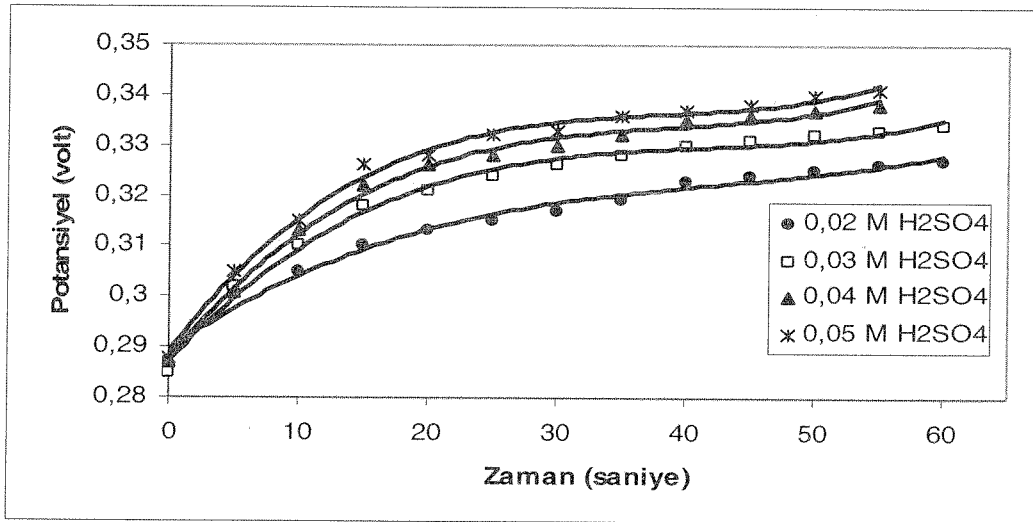
Tane iriliği: -30+45 mesh

Karıştırma Hızı: 900 rpm

$FeSO_4$ konsantrasyonu: 0,2 M

Çizelge 4.6. 0,2 M FeSO_4 ve farklı H_2SO_4 konsantrasyonları için volt değerleri

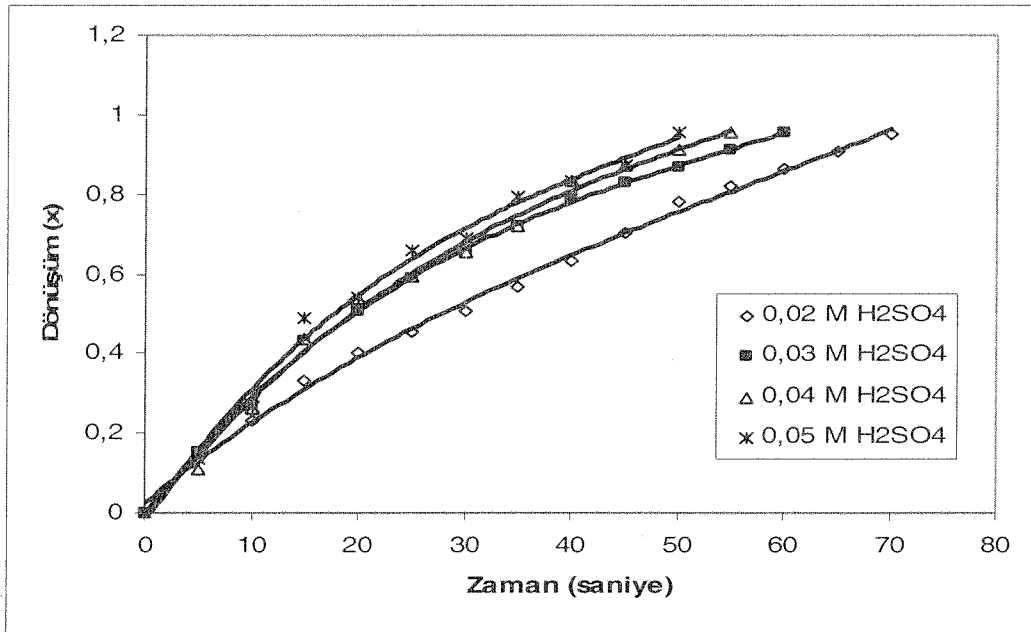
H_2SO_4 Konsantrasyonları	0,02M	0,03M	0,04M	0,05M
Zaman(saniye)	Volt	Volt	Volt	Volt
0	0,287	0,285	0,287	0,288
5	0,3	0,302	0,301	0,305
10	0,305	0,31	0,313	0,315
15	0,31	0,318	0,322	0,326
20	0,313	0,321	0,326	0,328
25	0,315	0,324	0,328	0,332
30	0,317	0,326	0,33	0,333
35	0,319	0,328	0,332	0,336
40	0,323	0,33	0,335	0,337
45	0,324	0,331	0,336	0,338
50	0,325	0,332	0,337	0,34
55	0,326	0,333	0,338	0,341
60	0,327	0,334		



Şekil 4.7. 0,2 M FeSO_4 ve farklı H_2SO_4 konsantrasyonları için volt değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.7. 0,2 M FeSO₄ ve farklı H₂SO₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerleri

H ₂ SO ₄ Konsantrasyonları	0,02 M	0,03 M	0,04 M	0,05 M
Zaman(saniye)	x	x	x	x
0	0	0	0	0
5	0,149729	0,153563	0,108084	0,133932
10	0,231264	0,270505	0,262746	0,266895
15	0,330694	0,43114	0,437976	0,489062
20	0,40054	0,505801	0,538344	0,540943
25	0,451944	0,5899	0,594829	0,657915
30	0,507594	0,651794	0,655978	0,690176
35	0,567841	0,7188	0,722179	0,795008
40	0,633064	0,791341	0,831873	0,832819
45	0,703674	0,829828	0,871437	0,87216
50	0,780116	0,869873	0,912602	0,955685
55	0,820674	0,911539	0,955434	
60	0,862873	0,954892		
65	0,906781			
70	0,952466			



Şekil 4.8. 0,2 M FeSO₄ ve farklı H₂SO₄ konsantrasyonları için dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi

Farklı FeSO_4 konsantrasyonları için volt ve dönüşüm değerleri Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'de verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da grafik olarak gösterilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Sıcaklık: 20°C

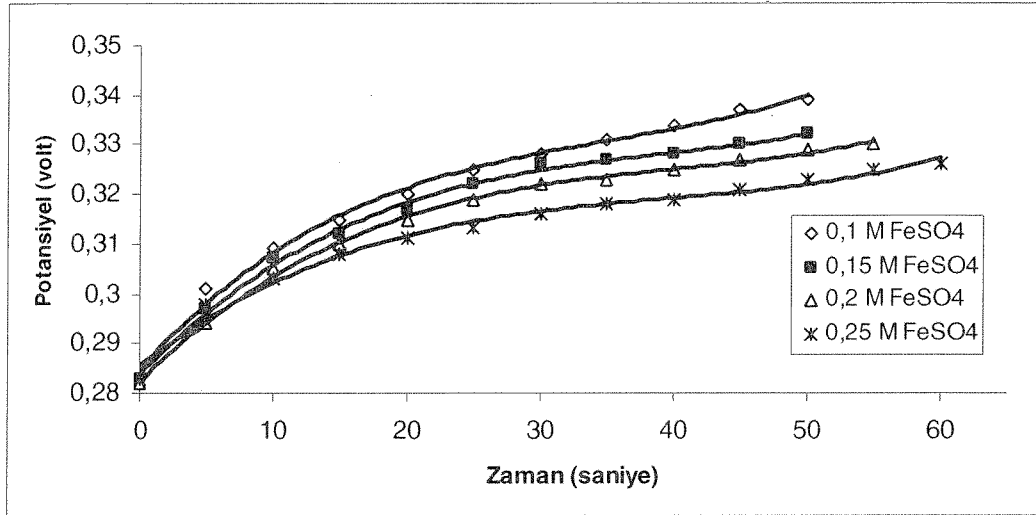
Tane iriliği: -30+45 mesh

Karıştırma Hızı: 900 rpm

H_2SO_4 konsantrasyonu: 0,03 M

Çizelge 4.8. 0,03 M H_2SO_4 ve farklı FeSO_4 konsantrasyonları için volt değerleri

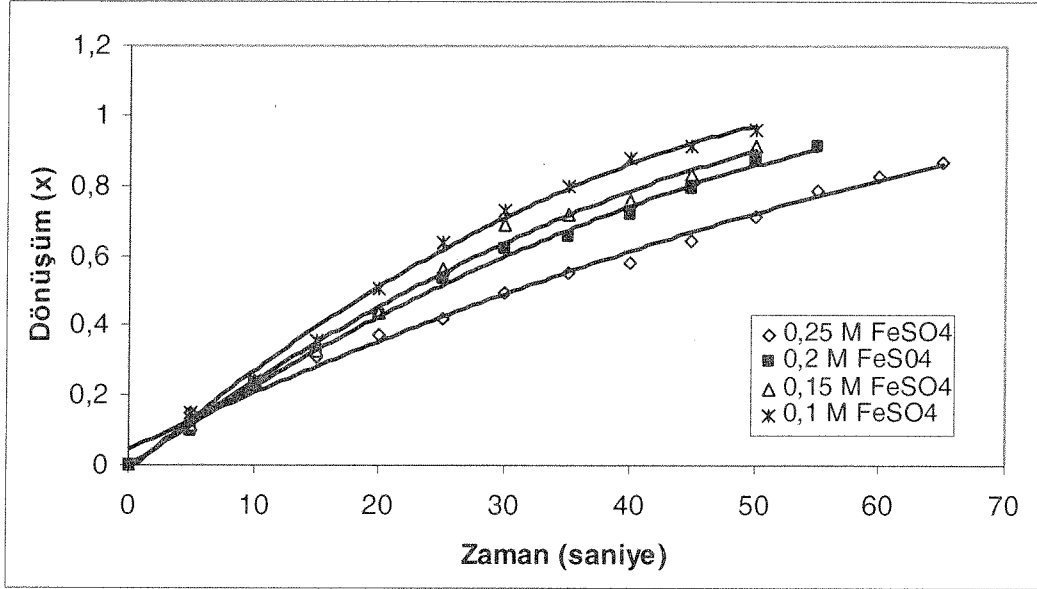
FeSO_4 Konsantrasyonları	0,1 M	0,15M	0,2 M	0,25 M
Zaman(saniye)	Volt	Volt	Volt	Volt
0	0,283	0,283	0,282	0,283
5	0,301	0,297	0,294	0,298
10	0,309	0,307	0,305	0,303
15	0,315	0,312	0,31	0,308
20	0,32	0,317	0,315	0,311
25	0,325	0,322	0,319	0,313
30	0,328	0,326	0,322	0,316
35	0,331	0,327	0,323	0,318
40	0,334	0,328	0,325	0,319
45	0,337	0,33	0,327	0,321
50	0,339	0,332	0,329	0,323
55			0,33	0,325
60				0,326



Şekil 4.9. 0,03 M H_2SO_4 ve farklı $FeSO_4$ konsantrasyonları için volt değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.9. 0,03 M H_2SO_4 ve farklı $FeSO_4$ konsantrasyonları için dönüşüm değerleri

$FeSO_4$ Konsantrasyonları	0,1 M	0,15 M	0,2 M	0,25 M
Zaman(saniye)	x	x	x	x
0	0	0	0	0
5	0,148399	0,113126	0,097236	0,149083
10	0,243617	0,242401	0,237702	0,222023
15	0,355705	0,329019	0,324857	0,31097
20	0,503683	0,434646	0,43114	0,373454
25	0,637585	0,563455	0,532729	0,419439
30	0,731648	0,686576	0,620233	0,495635
35	0,800874	0,720533	0,651794	0,551713
40	0,875819	0,755865	0,7188	0,581465
45	0,915581	0,830877	0,791341	0,644632
50	0,956953	0,912085	0,869873	0,713016
55			0,911539	0,787049
60				0,826327
65				0,867196



Şekil 4.10. 0,03 M H₂SO₄ ve farklı FeSO₄ konsantrasyonları için dönüştürme değerlerinin zamanla değişimi

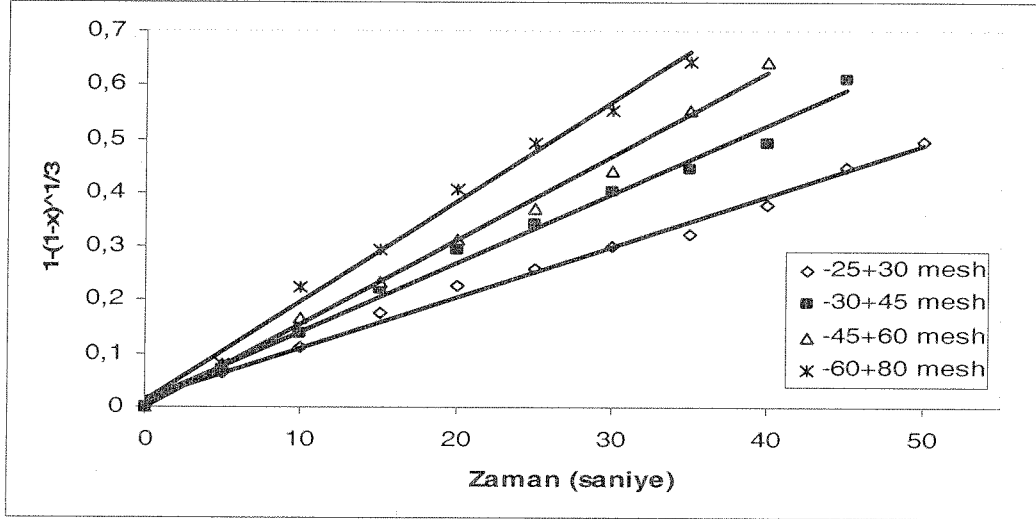
4.5. Kinetik Modelleme Hesaplamaları

Katı/sıvı heterojen reaksiyonlarının kinetiği farklı tekniklerle incelenmektedir. Kinetik veriler cevher taneciklerinin sıvı ortamda dispersiyonu ile elde ediliyorsa verilerin analizi için, tanecik gözeneklerine göre en uygun model (büzülen nüve modeli veya homojen model) ve bu modele göre türetilen hız denklemleri vasıtasıyla hız kontrol edici adım ve parametreleri saptar. Bu çalışmada; büzülen nüve modeli dikkate alınarak reaksiyon hız kinetiği belirlenmiştir. Denemelerden elde edilen veriler ile reaksiyonun kimyasal kontrollü ve difüzyon kontrollü olduğu durumlar için çıkarılan denklemler test edildiğinde, reaksiyonun 1. mertebeden kimyasal kontrol modeline uyduğu tespit edilmiştir.

$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (1.45) denklemi kullanılarak incelenen parametrelerin her biri için bulunan ve grafik edilen x değerlerinden $1 - (1 - x)^{1/3}$ değerleri hesaplanmış, zamana karşı $1 - (1 - x)^{1/3}$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen eğrilerin lineer olması

reaksiyonun 1. mertebeden kimyasal kontrollü olduğunu göstermektedir. Her bir parametre için çizilen bu grafiklerdeki doğruların eğimleri τ değerleri bulunmuştur.

4.5.1. Tane Boyutu



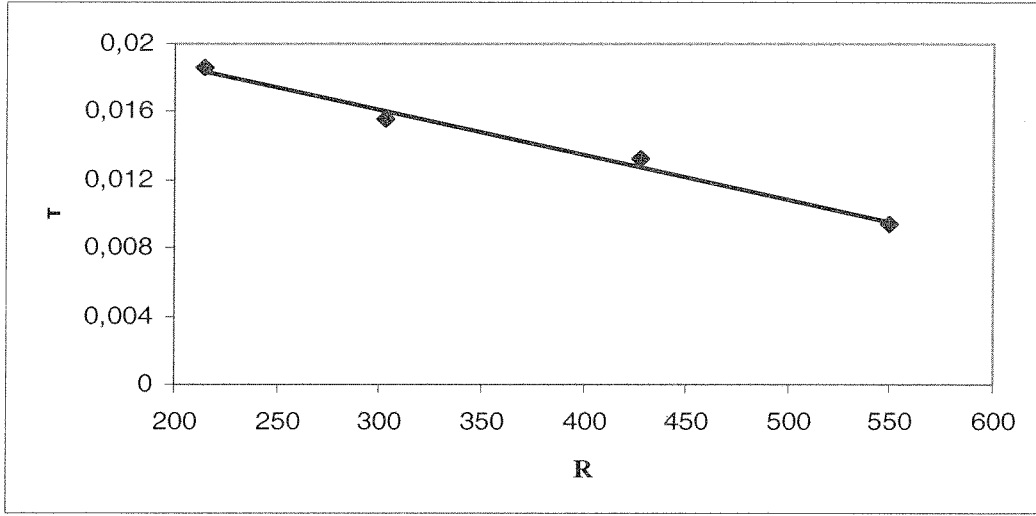
Şekil 4.11. Farklı tane boyutları için $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi

Farklı tane boyutlarındaki tanecikler için yapılan çalışma sonucunda elde edilen dönüşüm değerlerinden yararlanılarak $1-(1-x)^{1/3}$ değerleri hesaplanmış ve çizilen $1-(1-x)^{1/3}$ -t grafiğinin eğimlerinden τ değerleri bulunmuştur.

Reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu durumlarda (1.44) eşitliğinden görüldüğü gibi tanecik çapı ile τ değerlerinin lineer olarak değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle, tanecik çapına karşı hesaplanan τ değerleri grafik edildiğinde elde edilen eğrinin lineer olması reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğunu ispat etmektedir. (Şekil 4.12)

Çizelge 4.10. Farklı tane boylarına karşı τ değerleri

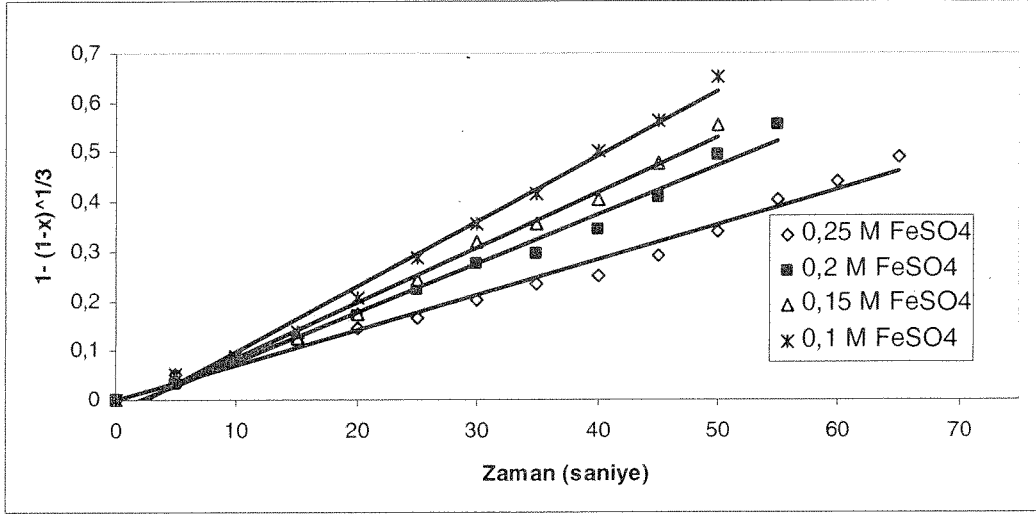
R(μm)	τ (saniye)
550	0,0094
427,5	0,0132
302,5	0,0156
215	0,0186

**Şekil 4.12.** Tane çapı ile τ değerleri arasındaki değişim

4.5.2. Reaktan Konsantrasyonları

Denemelerdeki değişik H_2SO_4 ve FeSO_4 konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Önce sabit reaksiyon şartlarında FeSO_4 çözeltisinin 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.25 M'lık konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve daha sonra yine sabit reaksiyon şartlarında H_2SO_4 çözeltisinin 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 M'lık konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

Farklı FeSO_4 konsantrasyonlarında yapılan denemelerden elde edilen dönüşüm değerlerinden $1-(1-x)^{1/3}$ değerleri hesaplanmış ve bu değerler zamana karşı grafik edilmiş (Şekil 4.13) ve eğrilerin eğimlerinden τ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. 0,03 M H₂SO₄ ve farklı FeSO₄ konsantrasyonları için $1 - (1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi

(1.44) denkleminde konsantrasyona olan bağımlılık;

$$f(C_{Fe^{+2}}, C_{H^+}) = C_{Fe^{+2}}^a \cdot C_{H^+}^b \quad (4.1)$$

olduğundan (1.44) denklemi aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmiştir.

$$\tau = \frac{\rho_B R}{k C_{Fe^{+2}}^a \cdot C_{H^+}^b} \quad (4.2)$$

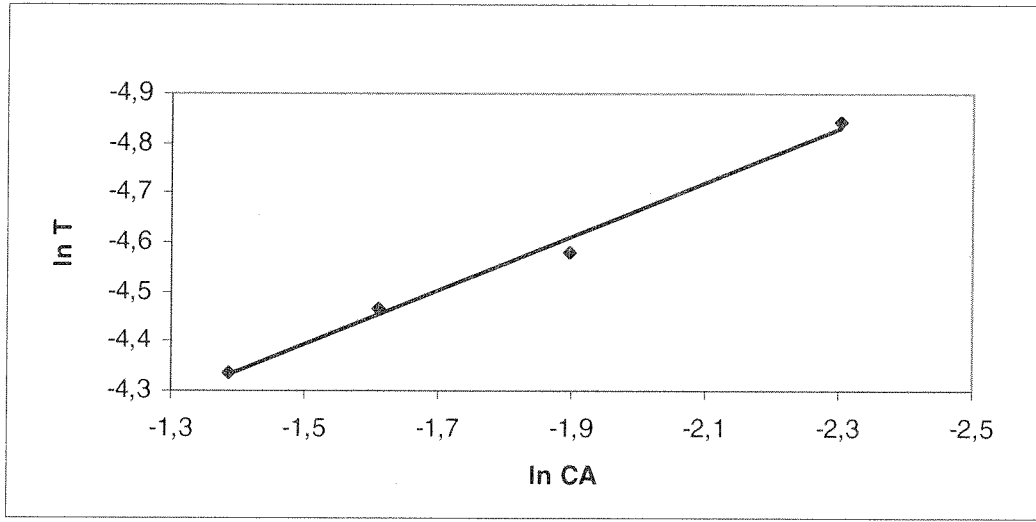
$$\frac{\rho_B R}{k C_{H^+}^b} = \alpha \quad (4.3)$$

olarak kabul edilmiştir. (4.3) denklemi (4.2) denkleminde yerine yazıldığında ve (4.1) denkleminde her iki tarafın ln'i alındığında;

$$\ln \tau = \ln \alpha - a \ln C_{Fe^{+2}} \quad (4.4)$$

denklemini elde edilir.

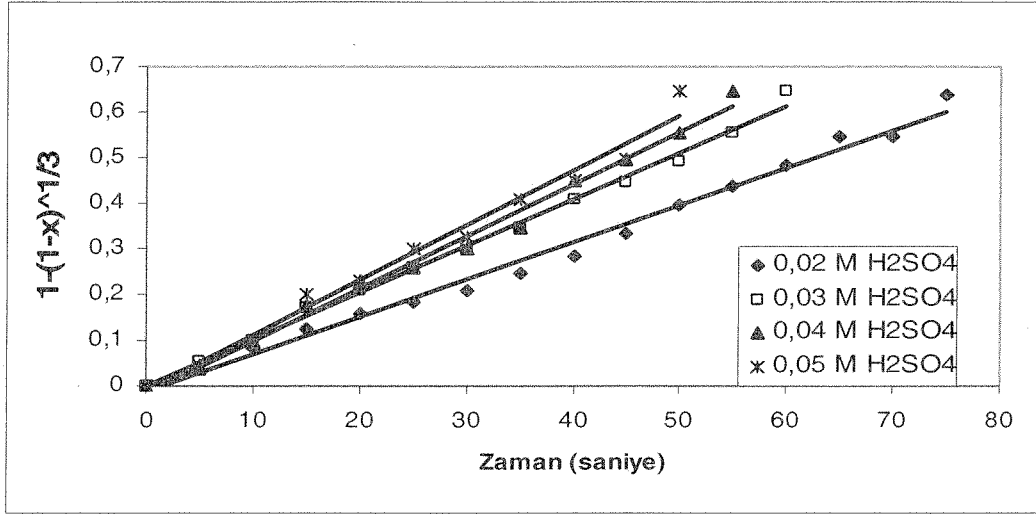
C_A : FeSO_4 , C_B : H_2SO_4 konsantrasyonudur. a değerinin bulunması için $\ln C_A$ - $\ln \tau$ grafiği çizilerek eğim hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. $\ln C_A$ değerlerinin $\ln \tau$ değerleri ile değişimi

Şekil 4.14'den grafiğin eğimi a değerini vermektedir. Bu değer, $a=0,544 \sim 0,5$ olarak hesaplanmıştır.

Sabit reaksiyon şartlarında farklı asit konsantrasyonlarında yapılan denemelerden elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak $1-(1-x)^{1/3}$ değerleri hesaplanmış ve bu değerler zaman karşı grafik edilerek (Şekil 4.15) τ değerleri hesaplanmıştır. Yine (1.44) denklemindeki τ ile konsantrasyon arasındaki değişim, tüm şartlar sabit kaldığından dolayı (4.2) denklemini kullanarak H_2SO_4 konsantrasyonuna bağımlılık aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.



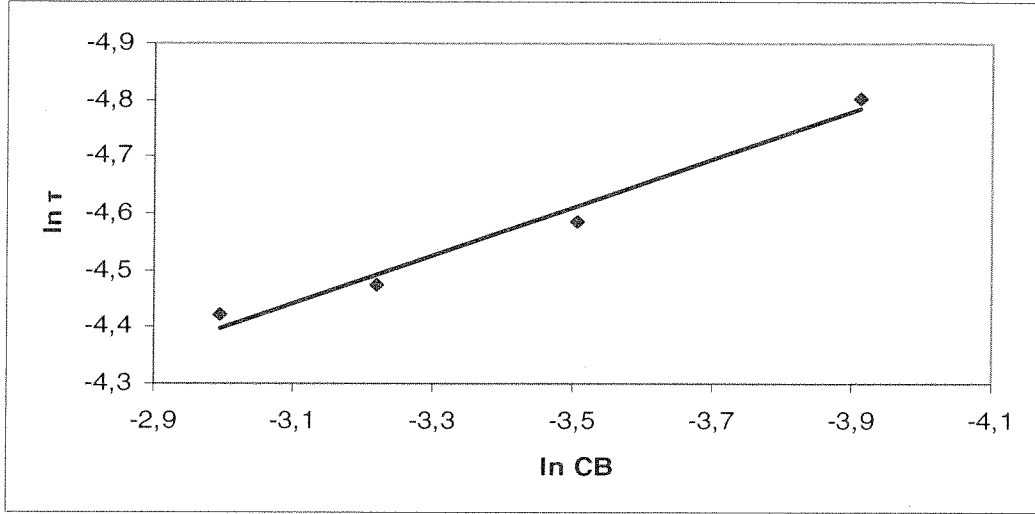
Şekil 4.15. 0,2 M FeSO₄ ve farklı H₂SO₄ konsantrasyonları için $1 - (1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi

$$\frac{\rho_B R}{k C_{Fe^{+2}}^a} = \beta \quad (4.5)$$

olarak kabul edilmiştir. (4.5) denklemi (4.2) denkleminde yerine yazıldığında ve (4.2) denkleminde her iki tarafın ln'i alındığında;

$$\ln \tau = \ln \beta - b \ln C_{H^+} \quad (4.6)$$

denklemi elde edilir.

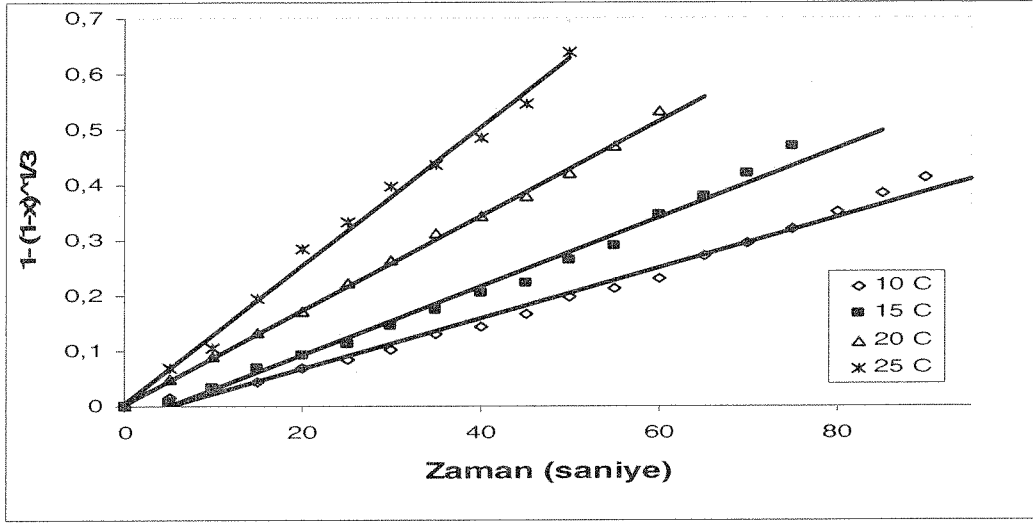


Şekil 4.16. $\ln C_B$ değerlerinin $\ln \tau$ değerleri ile değişimi

b değerinin bulunması için $\ln C_B$ - $\ln \tau$ grafiği çizilerek eğim hesaplanmıştır. Şekil 4.16'dan grafiğin eğimi 0,421 bulunmuştur ve b 'nin bu değeri ortalama 0,5 olarak alınmıştır.

4.5.3. Sıcaklık

Reaksiyonun aktivasyon enerjini hesaplamak amacıyla, reaksiyonun hızlı olması nedeniyle 10, 15, 20 ve 25°C gibi farklı sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilmiş ve bu denemelerden elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak kimyasal kontrol modelinin ispat edilmesi için zamana karşı $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerine karşı grafik edilmiş (Şekil 4.17) ve eğrilerin eğimlerinden τ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklar için $1-(1-x)^{1/3}$ değerlerinin zamanla değişimi

Bu τ değerlerinden reaksiyonun aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklardaki k değerleri (4.2) denkleminde hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir. ρ : $9,102 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ’nin molar yoğunluğu), R : $0,4275 \times 10^{-3} \text{ m}$ (sıcaklık parametresi için kullanılan tanecik çapı), C_A : $0,2 \text{ M FeSO}_4$, C_B : $0,03 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (sıcaklık parametresi için kullanılan konsantrasyonlar)

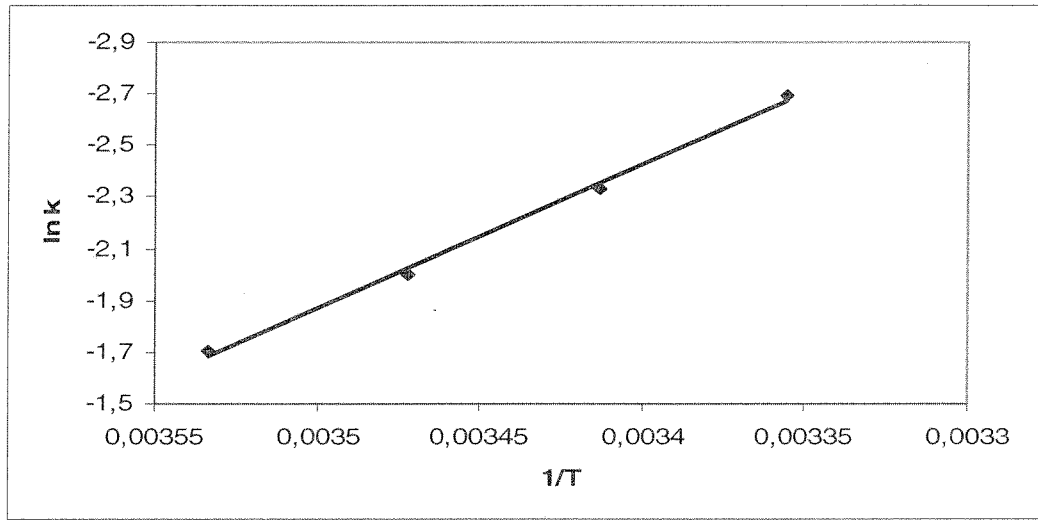
Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki değişimi veren Arrhenius bağıntısı (4.7) kullanılarak reaksiyonun Aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır. $1/T$ ’ye karşı $\ln k$ değerleri grafik edilerek eğimden hesaplanmıştır.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.7)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.8)$$

Çizelge 4.11. T, k, 1/T ve ln k değerleri

T	k	1/T	lnk
283 K	0,182	0,003534	-1,70375
288 K	0,135	0,003472	-2,00248
293 K	0,0975	0,003413	-2,3279
298 K	0,0676	0,003356	-2,69415

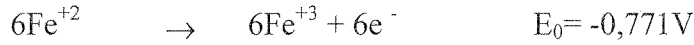
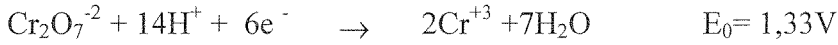
**Şekil 4.18.** 1/T değerlerinin ln k değerleri ile değişimi

Şekil 4.18’de grafiğin eğimi -5555 olarak bulunmuştur.

Eğim= $-E_a/RT$ ’den Aktivasyon Enerjisi $E_a = 46184$ j/mol, $k_0 = 5,54 \cdot 10^{10}$ olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmada $K_2Cr_2O_7$ 'ın asidik $FeSO_4$ çözeltilerinde indirgenme kinetiği potansiyometrik olarak takip edilmiştir ve deneylerde:



reaksiyonu gerçekleşmektedir. Reaksiyon kinetiği üzerine karıştırma hızının, tane boyutunun, sıcaklığın ve reaktan konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Karıştırma hızının etkisi 600, 700, 800, 900 ve 1000 rpm değerlerinde incelenmiştir. Karıştırma hızı arttıkça dönüşüm değerleri de artmaktadır. Deney şartlarında 900 rpm ve daha büyük karıştırma hızlarında reaksiyon dönüşümünün karıştırma hızından etkilenmediği bulundu. Bu sebepten deneylerde 900 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır. Tane boyutları -25+30 mesh'den başlayıp -60+80 mesh'e doğru değiştikçe dönüşüm hızı artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktan ile katı tanecik temas yüzeyi artacağından dönüşüm hızının da orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur. Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm hızının etkisi 10, 15, 20 ve 25°C'lik sıcaklıklarda incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır. Çalışmada incelenen parametrelerden bir diğeri de H_2SO_4 konsantrasyonudur. Asit konsantrasyonunun artması dönüşüm hızını da arttırmaktadır.

Ayrıca kütle transfer katsayısı için verilmiş bağıntılardan hareket edilerek çıkarılmış difüzyon kontrollü durumlara ait hız denklemlerinin deneysel sonuçlarla kıyaslanması ile reaksiyonun difüzyon kontrollü olmadığı bulunmuş ve $t = \tau \cdot (1 - (1 - x)^{1/3})$ hız denklemiyle ifade edilmek üzere kimyasal kontrollü olduğu ispat edildi.

Ayrıca τ ile R 'nin lineer olması ve konsantrasyon üst değerlerinin toplamda 1 olması reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğunu göstermektedir.

Elde edilen tüm sonuçlar dikkate alınarak asidik ortamda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'ın indirgenme kinetiği için aşağıda verilen genel eşitlik elde edilmiştir.

$$\left[1(1-x)^{1/3}\right] = \frac{5,54.10^{10} [\text{Fe}^{+2}]^{0,5} [\text{H}^+]^{0,5} \cdot e^{-\frac{46184}{RT}}}{\rho.R} t$$

KAYNAKLAR

- Alexander, D.T.L., Schwandt, C., Fray, D.J., 2006, Microstructural kinetics of phase transformations during electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride, *Acta Materialia*. 54 (2006) 2933-2944.
- Alpaut, O., 1977. Elektrokimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 256 s, Ankara.
- Anonim, 2001, Krom özel ihtisas komisyonu raporu. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Yayını, DPT: 2626, ÖİK: 637, s 5-40.
- Barceloux, D.G., 1999, Chromium, *J. Tox.: Clinical Tox.* 37 (2), 173.
- Baykut, F., 1979, Modern Genel Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi, 735-736.
- Bayramoğlu, M. and Tekin, T., 1993. An electrochemical model for reduction of MnO_2 with Fe^{+2} ions . *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(1993), 1273-1279.
- Büyükerkek, T., 2004. Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması. Y.Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Cotton. A.F., Wilkinson, G., 1988, In *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., John Wiley and Sons., New York, p. 680.
- El-Shazly, A.H., Mubarak A.A., Konsowa, A.H., 2005. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres. *Desalination*, 185 (2005), 307-316.
- Göde, F., 2002, Reçineler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atıksulara Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Greju, M., Lovi, A., 2006 Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron, *Journal of Hazardous Materials B*. 135(2006) 66-73.
- Hossain, M.D., 2005, Graphical estimation of the dual-enzyme kinetic parameters for Cr(VI) reduction, *Chemosphere*. 63 (2006) 171-174.
- Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. A., 1999, Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 29 (1) (1999) 1-46.
- Kotas, J., Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.* 107 (3), 263-283.
- Levenspiel, O., 1962. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.-P., Oksanen, M., 2001, Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, *Anal. Chim. Acta*, 439, 9-17.

- Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., 1987, Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, 26 (3) 345-349.
- Sevim, F., 1996. Mazıdağı Fosfat Cevherinin Sülfirik Asitte Çözündürülmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tekin, T., 1991. MnO_2 in Asidik Ortamda Fe^{+2} ile İndirgenme Kinetiği. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tekin, T. and Bayramoğlu, M., 1992. Kinetics of the reduction of MnO_2 with Fe^{+2} ions in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 32(1993), 9-20.
- Wass, U., Wahlberg, J.E., 1991, Chromated steel and contact allergy recommendation concerning a „treshhold limit value” for the release of hexavalent chromium, *Contact Dermatitis*, 24, 114-118.
- Westbrook, J., (ed:Garyson, M.), 1983, Chromium and chromium alloys, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Interscience, New York, 54-82.

ÖZGEÇMİŞ

Derya DEMİR, 1980 yılında Kırıkkale’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırıkkale’de tamamladı. 1997 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. Ekim 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı’nda çalışmaktadır.