

50904

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİT KULLANILARAK ATIKSULARDA
Cr(VI) İNDİRGENMESİ

Mehmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Prof Dr. Fikret TÜMEN

1996
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİT KULLANILARAK ATIKSULARDA
Cr(VI) İNDİRGENMESİ

Mehmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği
/ Oyçokluğu ile Başarılı /Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(imza)

Jüri Başkanı

Prof. Mevrune BİLGE


(imza)

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Fikret TÜMEN



(imza)

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Nurhan ARLAN



Danışman:

Prof. Dr. Fikret TÜMEN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Pirit Kullanılarak Atıksularda Cr(VI) İndirgenmesi

Mehmet ERDEM

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
1996, Sayfa 72

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

Bu çalışmada, pirit kullanılarak kesikli deneylerle sulu çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesi üzerine asit konsantrasyonu, pirit miktarı, süre, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık, pirit partikül büyüklüğü gibi parametrelerin etkileri incelendi. Ayrıca piritin indirgeme kapasitesi belirlendi. Diğer taraftan piritin sabit yatak kolon çalışmalarıyla sürekli indirgeme özellikleri üzerine bazı deneyler yapıldı. İndirgenmiş çözeltilere köktürme uygulanarak kromun ve piritten geçen ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması araştırıldı.

Belirli bir miktar krom içeren çözelti için asit miktarı, pirit miktarı, temas süresi ve ortam sıcaklığının artırılmasıyla krom indirgeme etkinliğinin arttığı bulundu. Başlangıç krom konsantrasyonunun yükseltilmesiyle ve ayrıca pirit tane boyutunun artırılmasıyla indirgemenin ters yönde etkilendiği tespit edildi.

0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l içeren 100 mg Cr(VI)/l konsantrasyonundaki 100 ml dikromat çözeltisine 1g pirit (-270 mesh) ilave ederek 25°C'de 75 dk sürdürülen çalkalama işlemi sonunda ortamdaki kromun tamamının indirgendiği tespit edildi. Aynı pirit örneğiyle arka arkaya uygulanan indirgeme deneylerinden, kullanılan piritin 1 g'ının indirgeme kapasitesinin 42.5 mg Cr(VI) olduğu bulundu. Sürekli işlemle kolonda gerçekleştirilen deneylerde çok düşük akış hızlarında bile indirgeme kapasitesinin düşük olduğu belirlendi.

İndirgenmiş çözeltilere pH 7.5'ta uygulanan çöktürme işlemi sonucunda indirgenmiş kromun ve piritten çözeltiliye geçmiş olan Fe, Cu, Mn ve Zn'nun da çökerek uzaklaştığı tespit edildi.

Anahtar Kelimeler : Krom(VI), ağır metal, indirgeme, uzaklaştırma, pirit.

SUMMARY

Master Thesis

Reduction of Cr(VI) in the Wastewater by Using Pyrite

Mehmet ERDEM

University of Firat
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering
1996, Page 72

Chromium, widely used as its alloys and compounds, constitutes one of the important pollutants for environment. Compared to the other species, hexavalent chromium is more toxic and its concentration is restricted as 50 $\mu\text{g/l}$ in water. It must be primarily reduced to trivalent state before removing from aqueous systems. In the chromium removal practices, iron (II) sulphate, SO_2 and alkali sulphites are commonly used as reducing agents.

In this study, effects of the parameters such as acid concentration, amount of pyrite, contact time, initial Cr(VI) concentration, temperature, particle size on the Cr(VI) reduction in the aqueous solutions were investigated by using pyrite through batch experiments. Additionally, the reducing capacity of pyrite was determined. On the other hand, fixed bed columnar tests were carried out to determine the continuous reduction characteristics. The removal of chromium present and heavy metals released from pyrite were investigated by applying precipitation to the solutions obtained after reduction.

It was found that the chromium reduction efficiency increased by increasing the amount of acid and pyrite, contact time and temperature for a solution containing the certain amount of Cr(VI). Increasing both the initial concentration of Cr(VI) and particle size of pyrite, affected adversely the reduction.

At the end of shaking period of 75 min, it was found that chromium was completely reduced in the mixture (at 25°C) containing 0.4 ml H₂SO₄ (97%)/l and 100 mg Cr(VI)/l of 100 ml dichromate solutions and 1 g pyrite (-270 mesh). Chromium reducing capacity of pyrite used was found to be 42.5 mg Cr(VI)/g pyrite by applying successive reducing for the same pyrite sample. In the columnar study, it was found that reducing capacity of pyrite was very low even at very low flow rates.

It was found that the precipitation applied at pH 7.5 to the solution obtained after reduction removed the Cr, Fe, Cu, Mn and Zn.

Key Words: Chromium (VI), heavy metal, reduction, removal, pyrite.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürün temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm veengin bilgilerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmanın yürütülmesi için maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonuna; laboratuvar çalışmalarında değerli yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Laborantı Atilla ASLAN'a; deneylerde kullanılan piritin temininde yardımcı olan Jeoloji Yük. Müh. Cemal BÖLÜCEK'e ve piritin minerolojik analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Seydişehir Alüminyum Tesisleri Merkez Laboratuvarı Elemanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET..... | I |
| SUMMARY..... | III |
| TEŞEKKÜR..... | V |
| İÇİNDEKİLER..... | VI |
| ŞEKİLLER..... | VII |
| TABLolar..... | VIII |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1. Krom..... | 3 |
| 2.1.1. Kromun Canlılara Etkisi..... | 3 |
| 2.1.2. Kromun Sulu Çözeltideki Bazı Özellikleri | 5 |
| 2.1.3. Kromdan Kaynaklanan Su Kirliliği..... | 10 |
| 2.1.4. Kromun Atıksulardan Uzaklaştırılması..... | 12 |
| 2.1.4.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme | 12 |
| 2.1.4.2. Diğer yöntemler..... | 21 |
| 2.2. Pirit Hakkında Genel Bilgi..... | 26 |
| 3. MATERYAL VE METOD..... | 29 |
| 3.1. Piritin Temini, Hazırlanması ve Analizi..... | 29 |
| 3.2. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması..... | 31 |
| 3.3. Deneysel Çalışma..... | 31 |
| 3.4. Çözeltilerin Analizi..... | 33 |
| 4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... | 35 |
| 5. SONUÇLAR..... | 57 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 60 |
| 7. EKLER..... | 65 |

ŞEKİLLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1. Kromat ve bikromat arasında pH'ya bağlı olarak dönüşüm eğrisi..... | 8 |
| Şekil 2.2. Kromun hidroksiti şeklinde çökmesinin pH'ya bağlılığı..... | 10 |
| Şekil 4.1. Piritin X - ışını difraktogramı..... | 36 |
| Şekil 4.2. Stokiometrik miktar asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi..... | 37 |
| Şekil 4.3. Stokiometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi..... | 41 |
| Şekil 4.4. Stokiometrik miktarın dört katı asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi..... | 43 |
| Şekil 4.5. Farklı miktarlarda asit içeren Cr(VI) çözeltilerinde pirit miktarına bağlı olarak Cr(VI) indirgenmesinin süreyle değişimi..... | 45 |
| Şekil 4.6. Cr(VI) indirgenmesinin başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ile değişimi..... | 47 |
| Şekil 4.7. Cr(VI) indirgenmesinin sıcaklık ve süreyle değişimi..... | 49 |
| Şekil 4.8. Cr(VI) indirgenmesinin pirit partikül boyutuyla değişimi..... | 51 |

TABLolar

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Tablo 2.1. Cr(III) Organik Komplekslerinin Stabilite Sabitleri..... | 8 |
| Tablo 2.2. Kromun Çeşitli Kalitedeki Kıta İçi Sularındaki Konsant- rasyon Standartları..... | 12 |
| Tablo 2.3. Sodyum Bikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlesini İndirmek için Kullanılan Reaktifler ve Miktarları..... | 14 |
| Tablo 3.1. AAS İle Tayin Edilen Elementlerin Analiz Şartları..... | 30 |
| Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Piritin Kimyasal Bileşimi..... | 35 |
| Tablo 4.2. Pirit İle Yapılan Ardışık İndirgeme Deney Sonuçları..... | 52 |

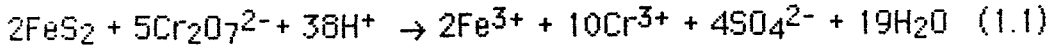
1. GİRİŞ

Canlılar için temel elementlerden birisi olan kromun canlı bünyesine belirli miktarlardan fazla alınması toksik etki yaratır. Sularda +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunan kromun +6 oksidasyon basamağındaki şekli +3 oksidasyon basamağındaki şekline göre daha tehlikelidir. Çok kuvvetli yükseltgenlerden birisi olan Cr(VI) bu özelliğinden dolayı canlı bünyesinde tahribat yapar. Diğer yandan Cr(VI) çevre kuruluşları tarafından tehlikeli kirleticilerden birisi olarak kabul edilmiş ve atık sularda bulunmasına müsaade edilen miktarı 50 µg/l ile sınırlandırılmıştır.

Kromun gerek metalik ve gerekse bileşikleri halindeki üretim ve kullanımı ile çevre kirlenmesine yol açan atıklar oluşur. Metal ve alaşım olarak elde edilmesi ve kullanılmasının dışında pülp ve kağıt, petrokimya, bazı organik maddelerin üretimi, deri, seramik, tekstil, cam, elektrolitik kaplama endüstrilerinde ve güç santrallerinde yaygın kullanımı bulunan kromun özellikle sodyum bikromat üretimi, elektrolitik kaplama ve korozyon kontrolü amacıyla güç santrallerindeki kullanımı sırasında toksik atıklar oluşur.

Çevre kirlenmesi açısından ağır metaller arasında yer alan bu kirleticinin sulardan uzaklaştırılmasında genel olarak ağır metal uzaklaştırma teknikleri uygulanır. Bu teknolojilerin en uygunu çöktürmedir. Üç değerlikli krom, hidroksit olarak kolayca çöktürülebilmesine karşılık, altı oksidasyon basamağındaki kromun atıksulardan uzaklaştırılabilmesi için önce Cr(III)'e indirgenmesi gerekir. İndirgen olarak uygulamada demir (II) sülfat, kükürt dioksit ve alkali sülfid bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli organik maddeler ve bazı bakteriler de dahil olmak üzere birçok indirgen, Cr(VI) artırımında araştırılmıştır. Bu

hususdaki en önemli faktörler indirgenin etkinliği ve ucuzluğudur. Mamül maddeler yerine ilkel maddelerin bu alanda kullanılması daha ekonomiktir. Örneğin,



reaksiyonu, yaygın ve bol bulunan piritin bu alanda kullanılabileceğini akla getirmektedir. Bunun avantajı, piritin primer bir madde oluşuna ve hatta bazı üretimlerde yan ürün olarak meydana gelmesine ilave olarak bünyesindeki demir ve kükürdün her ikisinin de Cr(VI) indirgemesine uygun olmasıdır.

Bir çalışmada [Lancy, 1966] indirgen olarak pirit kullanılmış ve soğutma kulesi blöflerinde kromun indirgenebildiği tespit edilmiştir. Bir patent çalışması olan sözkonusu araştırmada sistematik sonuçlar bulunmamaktadır. Ayrıca bazı metallerin sülfürlü bileşiklerden hidrometalurjik olarak kazanılması için kromat çözeltilerinin yükseltgen liç vasıtası olarak kullanıldığı çalışmalarda da yukarıda verilen ve benzeri eşitlikler esas alınmıştır [Antonijevic vd, 1993; Antonijevic vd, 1994].

Buna dayanarak bu çalışmada, piritin sulu ortamda Cr(VI) indirgeme şartları sistematik bir şekilde araştırılmıştır. Bu amaçla, karakterize edilmiş olan bir pirit cevheri kullanılarak asit konsantrasyonu, pirit miktarı, reaksiyon süresi, Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve pirit partikül boyutu gibi parametrelerin sulu ortamda Cr(VI) indirgenmesi üzerine etkileri ortaya konmuştur. Ayrıca piritin işlem görmesinden sonra tekrar kullanılabilmesini belirlemek üzere yapılan kesikli ardışık indirgeme deneyleri sonucunda indirgeme kapasitesi de belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Krom

2.1.1. Kromun Canlılara Etkisi

Üç değerlikli krom yaşam için temel bir elementtir. Kromun bazı canlıların RNA'sında küçük miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir [Moore ve Ramamoorthy, 1984]. Vücuda alınan kromun yaklaşık % 1'lik bir kısmı absorbe olmaktadır. Yapılan araştırmalar alınan Cr(VI)'nın Cr(III)'ten daha fazla absorplandığını göstermiştir. Absorplanan Cr(VI)'nın kırmızı kan hücrelerinin zarlarından geçerek hemoglobinin globin kısmına bağlandığı belirtilmiştir. Hemoglobinin % 96'sını globin proteini ve % 4'ünü protoporfirinin demir (II) iyonu ile verdiği kompleks olan hem teşkil etmektedir. Globine bağlanma özelliğinden dolayı radyoaktif krom izotopları, eritrositler ve plazma proteinlerinin ömrünü tayin etmek için kullanılır. Cr(III) hücre zarlarını geçemeyerek plazma proteinlerinin β globulin kısmı ile birleşerek deri, akciğer, kaslar ve yağlarda birikir [Casarett ve Doull, 1975; Underwood, 1971; Whol ve Goodhart, 1968].

Günlük besinlerle ortalama 60 μ g civarında alınan kromun insan vücudundaki miktarının ortalama 6 mg olduğu belirlenmiştir. Birçok iz elementin aksine dokudaki krom miktarı yaşlanmayla azalır. Krom eksikliği vücutta diyabet hastalığını taklit eden belirtiler verir. Fareler üzerinde yapılan çalışmalar, krom eksikliğinin farelerin aortlarında plakalar oluşturduğunu göstermiştir. Cr(III) eksikliğinin kurşunun toksisitesini artırdığı belirtilmiştir [Casarett ve Doull, 1975; Whol ve Goodhart, 1968]. Ayrıca vücuda krom alınması şeker hastalarında, yaşlı insanlarda ve beslenmesi yetersiz olan çocuklarda glikoz toleransını düzenler [Underwood, 1971].

Vücuda alınan kromun % 80'nin idrarla, bir kısmının ise süt, safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmiştir [Casarett ve Doull, 1975; Underwood, 1971; Yural, 1984].

Krom ve bileşiklerinin toksisitesi, kromun oksidasyon basamağı, bileşiğinin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir. Krom türlerinin toksisitesiyle ilgili yapılan araştırmalar, vücuda alınan Cr(VI)'nın bağırsaklardaki absorpsiyon hızının Cr(III)'den daha fazla olduğunu, bu nedenle krom(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin Cr(VI) bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya koymuştur [Kirk-Othmer, 1971; Moore ve Ramamoorthy, 1984].

Su organizmalarında Cr(III) ve Cr(VI)'nın toksisitesi genellikle düşüktür. Birçok durumda civa, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko kromdan daha toksiktir. Su bitkilerinde 0.5-5 mg/l Cr(VI) varlığında gelişmenin durduğu belirtilmiştir. Bitkiler üzerindeki toksik etki ortamın pH'sına, ortamdaki krom iyonlarının şekline (serbest iyon veya kompleks iyon), varsa kelatlaştırıcı organik ligandın cinsine, katyonlara, besleyici maddelere ve diğer ağır metallerin varlığına bağlıdır [Moore ve Ramamoorthy, 1984].

Kromun tatlı su omurgasızları üzerindeki akut toksisitesini belirlemek için yedi farklı tür üzerinde yapılan bir araştırmada 96 saatlik LC₅₀ testi sonucu Cr(III)'ün 3-50 mg/l aralığında, Cr(VI)'nın 0.1-20 mg/l arasında toksik olduğu belirtilmiştir [Rehwoldt vd., 1973; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den].

Balıklar üzerindeki etkisi, sıcaklık, pH ve türe bağlı olarak değişir. pH 7.5'in üzerinde kroma maruz kalma sonucu böbrek ve midede histolojik bozukluklar meydana gelirken pH 6.5'in altında solungaçlarda hasarların meydana geldiği gözlenmiştir [Vander Putte vd., 1981; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den].

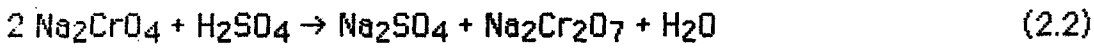
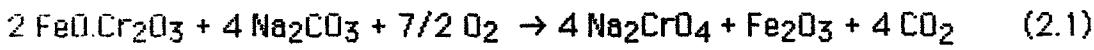
İnsan vücuduna kromca kirli havadan solunum yolu ile ve sulu çözeltilerden deriye temasla giren kromun akut toksisitesi çok yüksek değildir. Bu duruma abiyotik ortamdaki tabii krom komplekslerinin stabilitesinin yüksek oluşu sebep olur. Ayrıca Cr(VI), asidik özelliği nedeniyle biyomoleküllerdeki kükürtlü vericilerden ziyade oksijenli vericilerle birleşme eğilimi gösterir.

Epidemiyolojik çalışmalar kromatlara maruz kalma ile kanser belirtileri arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Solunum yoluyla havadaki krom bileşiklerine ve kromik asit dumanlarına maruz kalan krom endüstrisi işçilerinde deride tahrişler, solunum yolu rahatsızlıkları, burun bölmesinde delinmeler, dermatit, ülser, üst solunum yolu kanserleri ve sinir sisteminde bozukluklar gibi ciddi etkilere rastlanmıştır [Sittig, 1973]. Akciğer kanseri riski ferrokrom, kromat ve krom pigmentleri üreten fabrikaların işçileri arasında oldukça yüksektir. Az çözünen Cr(VI) tuzları, özellikle kalsiyum kromat, kanserojen potansiyele sahiptir [Moore ve Ramamoorthy, 1984]. Kromat tuzları ile insan için öldürücü doz 5 gramdır [Yural, 1984]. Çinko kromit boyası, krom metali, paslanmaz çelikler ve soğutma sularına korozyon inhibitörü olarak ilave edilen kromatların da dermatite sebep olduğu belirtilmiştir [Arnold vd., 1990].

2.1.2. Kromun Sulu Çözeltideki Bazı Özellikleri

Krom, bileşiklerinde +2, +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Bunlar sırasıyla bazik, amfoterik ve asidik karakterlidirler. Kromun, +4 ve +5 oksidasyon basamakları da mevcuttur. Ancak bunların çoğu kararlı olmayıp özellikle sulu çözeltilerde kararlı olan +3 ve +6 oksidasyon basamaklarına dönüşürler.

Bunlardan konumuzu daha çok ilgilendiren kromatlar, H_2CrO_4 asidinin tuzlarıdır. En önemlileri; limon sarısı renginde kristalize katı olan alkali kromatlardır. Alkali kromatlar suda çözünürler ve zehirlidirler. Kromat çözeltileri asidik şartlarda deriştirildiğinde portakal kırmızısı renginde bikromat kristallerini verir. Kromattan daha önemli olan bikromatlar endüstride, kromitin kireç ve bir alkali karbonatla kavrulmasından ele geçen alkali kromatın çözündürülüp kazanılmasından sonra sülfürik asitle muamelesinden elde edilirler.



Bikromat tuzlarının bu yöntemle elde edildiği proseslerin atıksuları önemli miktarlarda Cr(VI) içerirler.

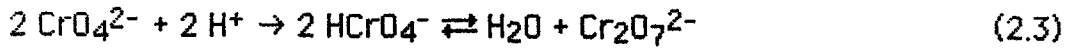
Kromatlar birçok organik ve anorganik bileşiklerin elde edilmelerinde yükseltgen olarak kullanılırlar. Günümüzde kromat ve bikromatların ucuz olarak elde edilmesi daha geniş bir kullanımına sebep olmuştur. Tüm bu kullanımları sırasında ortaya çıkan atıksular çevre için birer krom kaynağıdır.

Krom tabii sulara +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Oksijenle doymuş sulara Cr(VI) termodinamik olarak daha stabildir. Bununla beraber Cr(III), katılardaki gibi izole olabilen inerte kompleksler meydana getirir ki bu komplekslerdeki koordinasyon sayısı 6'dır. Cr(III) ayrıca, hidroksö veya oksö köprüleriyle polinükleer kompleksler oluşturur. En çok bilinen kompleksleri amin kompleksleri olup bunlar genel olarak $[Cr(Am)_{(6-m-n)} (H_2O)_n R_m]^{(3-m)+}$ formülü ile gösterilirler. Burada Am amonyak olabildiği gibi etilendiamin gibi bir polidentat (çok dişli) ligand da olabilir. R ise halojenür, nitro veya sülfat iyonudur. Cr (III) hidroksö

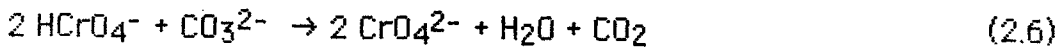
kompleksleri ve oksijen köprülü polinükleer (çok merkezli) kompleksler de oluşturur. HSAB teorisine göre sert asid (hard acid) olarak tanımlandığından oksijen verici ligandlarla nispeten kuvvetli kompleksler teşkil eder. Etilen diamin gibi nötral ligandlarla kuvvetli bir şekilde bağlanır ($\beta_2=10^{30,5}$). Cr(III)'ün önemli organik komplekslerinin kararlılık sabitleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Cr(VI), Fe(II) ile, çözünmüş sülfürlerle ve kükürtlü gruplar içeren belirli iyonik bileşiklerle kolayca indirgenir. Tersine Cr(III) tabii sularda MnO_2 varlığında hızlı olarak, oksijen varlığında yavaşça yükseltgenir. Birbirlerine dönüşebilmeleri nedeniyle su kalite standartları genellikle toplam krom üzerinden verilir. [Moore ve Ramamoorthy, 1984].

Cr(VI) sulu çözeltide ekseri kromat (CrO_4^{2-}) ve bikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) iyonları halinde bulunur. Bu iyonlar ortama bağlı olarak birbirlerine dönüşebilirler. pH'ya bağlı olarak kromat türlerinin değişimi Şekil 2.1'de verilmiştir. Zayıf asidik ortamda bile kromat iyonu bikromata aşağıdaki dengeye göre dönüşür;

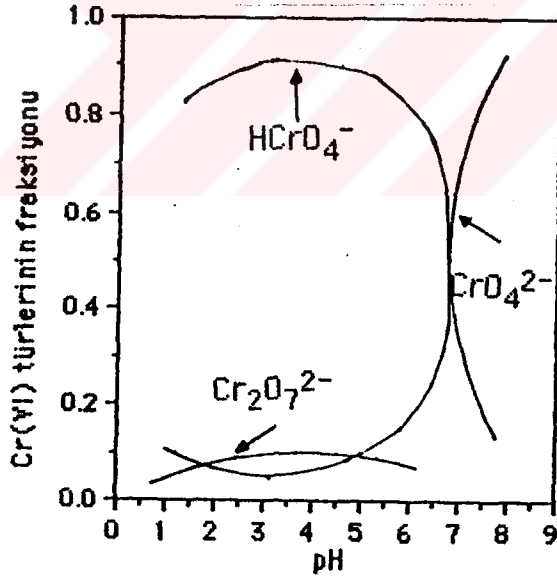


Bikromat ihtiva eden ortama alkali veya bir karbonat çözeltisi ilavesiyle reaksiyon tersine döner [Moody, 1965].



Tablo 2.1. Cr(III) Organik Komplekslerinin Kararlılık Sabitleri [Sillen ve Martel, 1971; Moore ve Ramamoorthy 1984'den]

| Ligand | Formül | Verici Atom | β_1 | β_2 | Log β_3 |
|------------------|----------------------|-------------|-----------|-----------|---------------|
| Oksalik asit | $C_2H_2O_4$ | O | 5.34 | 10.51 | 15.44 |
| Glisin | $C_2H_5O_2N$ | O,N | 8.62 | 16.27 | |
| α -Alanin | $C_3H_7O_2N$ | O,N | 8.53 | 15.97 | |
| Serin | $C_3H_7O_3N$ | O,N | 8.00 | 14.20 | 19.40 |
| Süksinik asit | $C_4H_6O_4$ | O | 6.42 | 10.99 | 13.85 |
| Ftalik asit | $C_8H_6O_4$ | O,O | 5.52 | 10.00 | 12.48 |
| Aspargin | $C_4H_8O_3N_2$ | O,N | 7.70 | 13.6 | 18.50 |
| Etilendiamin | $C_2H_8N_2$ | N,N | 16.5 | <30.5 | |
| Sulfoksin | $C_9H_7O_4NS$ | O,N,S | 10.99 | 21.04 | |
| EDTA | $C_{10}H_{10}O_8N_2$ | O,N | 23.40 | | |



Şekil 2.1. Kromat ve bikromat arasında pH'ya bağlı olarak dönüşüm eğrisi [Sillen, Martel, 1964]

Tabii sularda bulunan Cr(VI), şartlar uygun olduğunda, Cr(III)'e indirgenerek çoğunlukla partiküler maddelere ve sedimanlara adsorbe olur. Bu suretle konsantrasyonunda bir azalma olur. Evsel atıklar nehirlere ulaştığında organik maddelerin oksijeni tüketerek bozunması sonucunda çözünmüş oksijen miktarında keskin bir düşüş meydana gelirken ortamdaki kükürtlü maddelerden H₂S oluşumu başlar. H₂S'in indirgen ve atık suyun hafif asidik olması nedenleriyle Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Bir araştırmada bu olayın, başlangıçta toplam kroma göre % 87 oranındaki Cr(VI)'nın daha sonra % 34'e düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir [Pfeiffer vd., 1980; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den].

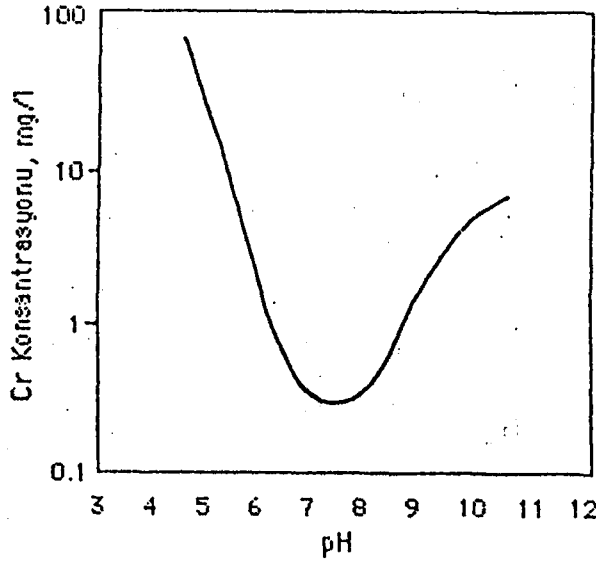
Cr(III) iyonu bazik ortamlarda Cr(OH)₃ teşkil ederek çöker.



Kromun hidroksiti şeklinde çökmesi onun su ortamından uzaklaştırılmasındaki en önemli özelliğidir. Ancak Cr(III)'ün amfoter özelliği nedeniyle çöktürme işlemi belirli bir pH'da yapılır. Şekil 2.2'den görüldüğü gibi krom hidroksitin minimum çözünürlükte olduğu pH 7.5'dir. Krom hidroksit bu pH değerinin altında çözündüğü gibi alkali fazlasında da kromit teşkil ederek çözünür.



Kromat tuzları suda çok çözünürler. Çözünmeyen kromatlar başlıca Ba²⁺, Pb²⁺ ve Ag⁺ kromatlarıdır.



Şekil 2.2. Kromun hidroksiti şeklinde çökmesinin pH'ya bağlılığı [Eckenfelder, 1989].

2.1.3. Kromdan Kaynaklanan Su Kirliliği

Krom genellikle yüzey sularında 0.01 mg/l'den daha az konsantrasyonlarda ve tabii sulara nadir bulunan bir elementtir. Deniz suyunda genellikle 0.001 mg/l'den az konsantrasyonlarda ve mevcut elementler arasında yirimiyedinci sırada bulunur [Şengül vd., 1986].

Sularda tabii konsantrasyonların üzerindeki krom konsantrasyonları endüstriyel aktivitelerden kaynaklanır. Sulara krom geçişine sebep olan başlıca endüstri kolları, pulp ve kağıt, boya, petrokimya, klor alkali ve inorganik kimyasal madde üretimi, gübre, çelik ve demir dışı metal üretimi, otomotiv, cam, çimento, asbest, tekstil ve deri endüstrileri ile buhar üreten güç santralleridir [Dean vd., 1972].

Boya endüstrilerinde mordan olarak, deri endüstrilerinde dibağlama vasıtası olarak, seramik ve cam endüstrisinde renklendirici olarak krom

bileşiklerinin kullanılması sonucunda meydana gelen atıklar sularda Cr(III) kirliliğine sebep olmaktadır . Cr(III) bileşiklerinden daha geniş bir kullanıma sahip olan Cr(VI) bileşikleri, elektrolitik kaplama, pickling ve yüzey temizleme gibi metal işleme endüstrilerinde, korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında ve temizlik maddelerinde, boya, seramik ve kağıt endüstrilerinde kullanılmaktadır [Jaworski, 1980; Kirk-Othmer, 1971; Moore ve Ramamoorthy, 1984].

Krom, ilgili endüstrilerde meydana gelen atıkların gerek doğrudan doğruya su kaynaklarına deşarj edilmesi sonucunda ve gerekse de katı atık halinde atılan atıkların atmosferik etkileşimlerle çözünüp sızması sonucunda su kaynaklarına karışmaktadır. Atıkların kontrolsüz bir şekilde deşarjı sonucunda sulardaki konsantrasyonu artar ve toksik özellik göstererek su canlılarını tehdit eden bir hal alır. Bu tür zararları önlemek ve canlı hayatını korumak amacıyla çeşitli otoritelerce endüstriyel atıkların içereceği maksimum krom konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneğin; Almanya'da kaplama endüstrisi atıksularının direkt ve indirekt deşarjı durumunda müsaade edilen maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 0.5 mg/l olduğu belirtilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde bu değer direkt deşarj durumunda 0.05 mg/l, indirekt deşarj durumunda ise 0.09 mg/l olarak sınırlandırılmıştır [Förstner ve Wittmann, 1983].

Cr(III)'e göre daha toksik olan Cr(VI)'nın içme sularında bulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyon 0.05 mg/l olarak verilirken [Culp ve Culp, 1974; EPA, 1976; TSE, 1986], çeşitli kıta içi sularında bulunması istenen miktarı da aynı şekilde sınırlandırılmıştır. Kromun çeşitli kıta içi sularında sınırlandırılan miktarları Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2. Kromun Çeşitli Kalitedeki Kıta İçi Sularındaki Konsantrasyon Standartları [Uslu ve Türkman, 1987].

| Kıta İçi Standardı | Toplam Cr Konsantrasyonu (mg/l) |
|--------------------|------------------------------------|
| I. Kalite | 0.02 |
| II. Kalite | 0.05 |
| III. Kalite | 0.20 |
| IV. Kalite | 0.20'den büyük |

2.1.4. Kromun Atıksulardan Uzaklaştırılması

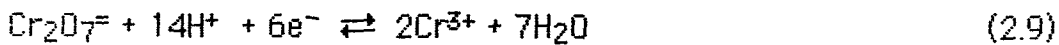
Atıksulardan kromun uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metod kimyasal çöktürmedir. Atıksulardaki Cr(III) alkali ilavesiyle hidroksiti şeklinde direkt olarak çöktürülüp uzaklaştırılırken Cr(VI), bir indirgen vasıtasıyla önce Cr(III)'e indirgenir [Lanouette, 1977; Eckenfelder, 1989; Sittig, 1973].

İyon değişirme, buharlaştırma, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve adsorpsiyon da kromun atıksulardan uzaklaştırılmasında üzerinde araştırmalar yapılan yöntemlerdir. Aşağıda bu yöntemler ve uygulamaları özetlenmiştir.

2.1.4.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme

Atıksulardaki Cr(VI)'nın indirgenmesinde indirgen olarak demir (II) tuzları, kükürt dioksit ve alkali sülfidler kullanılırlar.

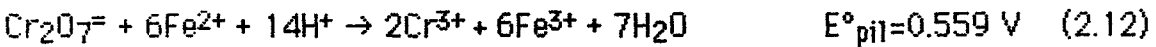
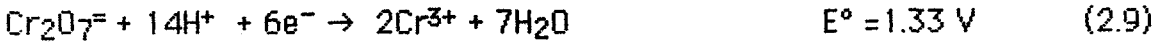
Cr(VI)'nın indirgenmesini temsil eden



yarı reaksiyonun standart elektrod potansiyeli +1.33 V'dur. Buna karşılık örneğin,

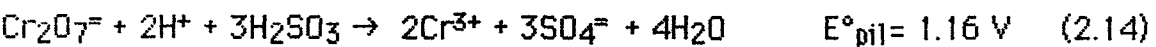


yarı reaksiyonun standart elektrod potansiyeli 0.771 V'dur. Buna göre



E°_{pil} değeri pozitif olduğu için, net reaksiyon yazıldığı şekilde kendiliğinden yürür. Yani Cr(VI), Fe^{2+} iyonu ile sulu çözeltide Cr(III)'e indirgenir.

SO_2 ile de indirgeme mümkündür.

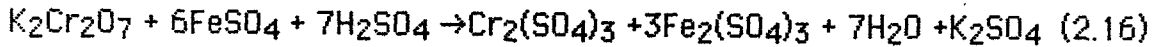
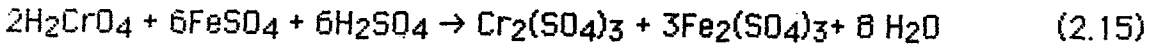


Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, ortamın pH'sına, reaksiyon süresine, konsantrasyona ve indirgen reaktif miktarına bağlıdır. Cr(VI)'yı indirgemek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Sodyum Bikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlesini İndirmek için Kullanılan Reaktifler ve Teorik Miktarları [Birdgwater ve Mumford, 1979].

| Kullanılan Reaktif | Kromik asit | | Sodyum bikromat |
|--|-------------------------|--|--|
| | CrO ₃ olarak | H ₂ CrO ₄ olarak | Na ₂ Cr ₂ O ₇ |
| Kükürt dioksit, SO ₂ | 0.96 | 0.814 | 0.733 |
| Sodyum sülfat, Na ₂ SO ₃ | 1.89 | 1.602 | 1.443 |
| Sodyum bisülfat, NaHSO ₃ | 1.56 | 1.322 | 1.191 |
| Sodyum metabisülfat, Na ₂ S ₂ O ₅ | 1.43 | 1.208 | 1.088 |
| Demir (II) sülfat, FeSO ₄ ·7H ₂ O | 8.43 | 7.144 | 6.40 |
| Demir(II) sülfat, FeSO ₄ | 4.56 | 3.864 | 3.47 |

Demir bileşikleriyle indirgeme: Cr(VI)'nın indirgenmesi için metalik demir ve demir (II) tuzları indirgen reaktif olarak kullanılmaktadır. Demir (II) sülfat, başta metalurji endüstrileri olmak üzere birçok endüstriyel prosesin yan ürünü olup en ucuz indirgeyici reaktiftir. Demir (II) sülfatın, kromik asit ve kromatları krom sülfata indirgemesi aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



Reaksiyonlar pH<3 ortamında hızlı bir şekilde cereyan etmektedir. Ancak bu indirgenin tek dezavantajı indirgeme işlemini takibeden çöktürme işleminde, ortamdaki demir iyonlarının Fe(OH)₃ şeklinde kolloidal ve hacimli bir çamur meydana getirmesidir. Bu çamur, çöktürme işlemi sonrasında süzme işlemini güçleştirdiği gibi ayrı bir kirlilik olarak da ortaya çıkmaktadır [Eckenfelder, 1989; Lanouette, 1977].

Demir (II) sülfatla indirgeme işleminde atıksuların siyanür içermemeleri gerekir. Çünkü siyanürün, işlem esnasında ferrosiyanür komplekslerinin oluşmasına neden olarak demir (II) sülfatın indirgeyici özelliğini engellediği belirtilmektedir [Birdgwater ve Mumford, 1979].

Selm ve Hulse (1962) tarafından geliştirilen bir proseste kromatları ihtiva eden endüstriyel atıksulardan Cr(VI)'nın, indirgeme ve çöktürme işlemleriyle uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu amaçla 20 mg/l kromat ihtiva eden atık suyu bir kulede karbondioksit ihtiva eden baca gazıyla temas ettirip, demir talaşıyla doldurulmuş bir yataktan geçirerek Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesini sağladıkları ve işlem sonrasında indirgenmiş akıma bir alkali ilave ederek kromu hidroksit şeklinde çöktürdükleri belirtilmektedir. Bu prosesle %99'dan daha fazla bir uzaklaştırma sağlandığı belirtilmiştir.

Bir araştırmada Cr(VI)'nin, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan Fe(II) çözeltisi ile argon atmosferi altında ve havalandırılan çözeltilerde indirgenmesi araştırılmıştır. İndirgeme ve çökme sonunda Cr(VI) konsantrasyonunun içme suyu limitlerinin altına düşürüldüğü belirtilmiştir. [Eary ve Dhanpat, 1988].

Anderson vd. (1984) soğutma kulesi blöf sularından Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanmışlardır. pH'sı 6 olan 10 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerine nükleasyon sağlayıcı olarak manyetit ve stokiometrik miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilave ederek yaptıkları deneylerde Cr(VI)'nın 30 dakikalık bir peryot sonunda hemen hemen tamamen giderildiğini ifade etmişlerdir. Manyetitin tek başına indirgen etkisinin çok az olduğu ancak, oluşan hidroksit floklarının manyetite

adsorbe olarak az hacimli bir çamur şeklinde ve kolay uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir. Manyetin maliyetinin yüksek olması sebebiyle manyetik ayırma yöntemiyle ayrılıp tekrar kullanılabileceği ifade edilmektedir.

Bir patent çalışmasında Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla pirit kullanılmıştır. 15 mg/l konsantrasyonundaki 1 litre Cr(VI) çözeltisine 200 g pirit ilave edilerek ve 1 saat süreyle karıştırarak yapılan deneyde kromun tamamının indirgendiği ifade edilmiştir. Aynı işlem 20 in yüksekliğindeki kolona doldurulan aynı miktardaki piritle sürekli olarak da yapılmıştır. 174 ve 240 ml/st akım hızlarıyla geçirilen 15 mg/l konsantrasyonundaki 1 litre çözeltide kromun yine tamamının indirgendiği ancak, 600 ml/st akım hızında çıkış akımında 4 mg/l Cr(VI) kaldığı belirtilmiştir [Lancy, 1966].

Kindl ve Atkinson (1978), alkali klorat çözeltileriyle Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla iki basamaktan oluşan bir arıtım prosesi üzerinde çalışmışlardır. Birinci basamak, bir sülfür ve demir (II) tuzu çözeltisiyle Cr(VI)'nın indirgenmesini, ikinci basamak ise "Iron mud" denen demir çamuruyla indirgenmiş kromun çöktürülmesini kapsamaktadır. Bunun için pH'sı 8'e ayarlanmış 725 g/l NaClO₃, 52 g/l NaCl, 1.2 g/l Na₂Cr₂O₇·2H₂O'dan ibaret 800 ml çözeltiyi 50 °C'ye ısıtarak içerisine 150 g/l NaHS ilave etmişlerdir. 10 dk'lık bir süre sonunda 20.4 ml, 150 g/l FeSO₄·7H₂O içeren demir (II) çözeltisi ilave ederek karıştırmışlar ve işlem sonrasında çözeltide Cr(VI)'nın kalmadığını belirtmişlerdir. Oluşan Cr(III)'ü çöktürmek için aynı bileşimdeki indirgenmiş 12 l çözeltiyi 50 °C'ye ısıtıp içerisine, 322.4 g FeSO₄·7H₂O ve 90 ml %50'lik NaOH çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen çamur 5 dk süreyle ilave edilmiş ve süzülmüştür. Sonuçta kromun tamamının giderildiği ifade edilmiştir.

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

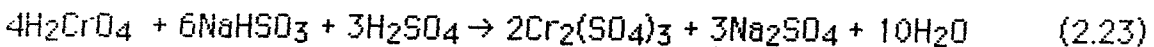
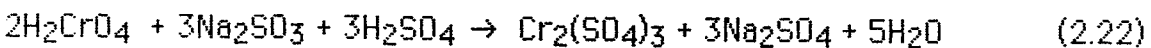
SO_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanıldığında, indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H_2SO_3 yardımıyla meydana gelir [Eckenfelder, 1989].

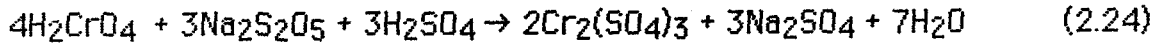


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sulu ortamda NaHSO_3 'e dönüşür ve meydana gelen NaHSO_3 hidroliz olarak H_2SO_3 'ü oluşturur [Şengül vd., 1986].



İndirgemenin cereyan ettiği toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.





SO_2 kromik asit kaplama banyosu ve kromik asit daldırma banyosu atıksularını arıtmak için kullanılmış ve ortalama 151.4 l/dk atık akım hızı ve 20-30 dakika arıtım periyodu sonrasında Cr(VI) konsantrasyonunun 1.0 mg/l'nin altına düştüğü tespit edilmiştir [Shink,1968; Patterson, 1975'den].

Curry (1972) tarafından yapılan bir çalışmada da 1300 mg/l Cr(VI) ihtiva eden atığın pH'sı H_2SO_4 ile 2'ye ayarlanarak 90 dakika SO_2 ile reaksiyona tabi tutulmuş ve Cr(VI) konsantrasyonunun 0.01 mg/l seviyesine düştüğü ifade edilmiştir. Tam otomatik çalışan ve krom çöktürme ünitesini de ihtiva edecek şekilde sistem başlangıç maliyetinin 12000-15000\$ olduğu belirtilmiştir [Patterson, 1975'den].

0.23-1.5 mg/l Cr(VI) ihtiva eden ağaç koruma atıksularının arıtılması için de SO_2 kullanılmış ve Cr(VI) konsantrasyonunun ortalama 0.1 mg/l'ye düştüğü bulunmuştur. Böyle bir tesisin, kromat indirgeme, krom, bakır, florür ve arsenik çöktürmeyi kapsayacak şekilde maliyetinin 30000 \$, mühendislik hizmetleri ve yan giderler dahil sermaye yatırımının 50000 \$ olduğu belirtilmiştir [Teer ve Russell, 1972; Patterson, 1975'den].

Avrutzki (1969), 140 mg/l civarında Cr(VI) ihtiva eden krom kaplama atıksuyunu arıtmak için indirgen reaktif olarak sodyumbisülfid kullanmış ve işlem sonrasında Cr(VI) konsantrasyonunun 0.7-1.0 mg/l civarına düştüğünü bulmuştur [Şengül vd., 1986'den; Sittig, 1973'den].

Bazı krom arıtım tesislerinde indirgeme reaktifi olarak metabisüfitlerin kullanıldığı belirtilmektedir. Cr(VI) konsantrasyonu 31.4 mg/l olan bir soğutma kulesi atıksuyunu arıtmak için sodyum metabisülfid kullanılmıştır. pH 2'nin altında metabisüfitin % 75 fazlası kullanılarak

Cr(VI) konsantrasyonunun 0.5 mg/l'nin altına düşürüldüğü ifade edilmiştir [Landy, 1971; Patterson, 1975'den].

Diğer maddelerle indirgeme: Cr(VI)'nın indirgenmesinde bazı organik maddelerin, hidrojen peroksitin ve bazı mikroorganizmaların etkileri de araştırılmıştır.

Cr(VI)'nın indirgenerek uzaklaştırılması için d-fruktoz, d-galaktoz, d-mannoz, d-glukoz ve L-sorboz gibi karbonhidratlar (sakkaritler) kullanılmıştır. Bunun için 0.5; 5 ve 50 mM'lık kromat çözeltileri ile karbonhidrat/kromat oranı 2:1 ile 24:1 arasında değiştirilerek 0.35-1.65 arasındaki pH değerlerinde krom(VI)'nın indirgenmesi incelenmiştir. İşlem sonrasında pH 0.35'de indirgeme kapasitesinin d-fruktoz > d-galaktoz > d-mannoz > l-sorboz > d-glukoz şeklinde, pH 1.65'de ise d-fruktoz > l-sorboz > d-galaktoz > d-mannoz > d-glukoz şeklinde arttığı belirtilmiştir [Chebrolu ve Sharada, 1993].

O'Dwyer ve Hodnett (1995), dibeğlama atıksularından kromu geri kazanmak amacıyla yaptığı iyon değiştirme işleminde, atıksuyun içerdiği anyonik yapıdaki Cr(VI)'yı katyon deşitiricide tutmak için önce Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemıştır. Bunun için 3402 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) ihtiva eden ve 7.55 mol/l H⁺ ile asitlendirilmiş gerçek dibeğlama atık çözeltilisine 0.022-0.373 mol/l arasında deşiten miktarlarda metanol ilave etmiş ve 24 saat sonunda Cr(VI)'nın %100'ünün indirgendini belirtmiştir.

Fournier ve Meyer (1978), Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla hidrojen peroksitin kullanılabilirliğini araştırmışlar. Bunun için 5360 mg/l Cr(VI) içeren atığın pH'sını 1.5'in altına ayarlayarak içerisine 0.5 ml/ dk ve 0.33 ml/dk gibi iki farklı hızda 5.62 N H₂O₂ çözeltilisi ilave ederek Cr(VI) indirgenmesi incelenmiştir. 6 ve 7 ml H₂O₂ ilavesi sonucunda birinci hız

için Cr(VI) konsantrasyonunun sırasıyla 80 ve 13 mg/l'ye, ikinci hızda ise 4 ve 2 mg/l'ye düştüğü belirtilmiştir.

Bazı mikroorganizmalar kullanılarak Cr(VI) indirgeme imkanları da araştırılmıştır. *E. cloacae* (HD1) olarak bilinen bir mikroorganizma kullanılarak 104 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisinden özel bir reaktörde 50 saatlik bir sürenin sonunda kromun %95'inden daha fazlasının indirgendığı ifade edilmiştir [Komori vd., 1989].

Kromun çöktürülmesi: Atıksuların ihtiva ettiği Cr(III) iyonları, kireç veya sodyum hidroksit yardımıyla, Cr(III) hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH 7.5 - 8.3'de çöktürülerek uzaklaştırılır [Lanouette, 1977].



Çöktürme işleminde gerekli pH'yı sağlamak amacıyla genellikle kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit, dolomit ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) ve sodyum hidroksit kullanılır. Kireç ve kostik kullanılarak yapılan çöktürme işlemi sonucunda Cr(III) konsantrasyonunun 0.5 mg/l seviyesine düştüğü belirtilmektedir [Dean vd., 1972; Lanouette ve Paulson, 1976; Eckenfelder, 1989].

Cr(VI)'nın indirgeme-çöktürme yöntemleri ile uzaklaştırma çalışmalarının yanında direkt çöktürme amacıyla da çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Richards (1968) geliştirdiği bir proseste, baryum karbonat kullanarak, nitrik asit ve hidroklorik asitle asitlendirilmiş çözeltilerden Cr(VI)'nın baryum kromat halinde direkt çöktürüldüğünü ifade etmiştir.

Cr(VI)'yı doğrudan çöktürmek amacıyla Nieuwenhuis (1970) tarafından yapılan bir çalışmada da kurşun nitrat kullanılarak Cr(VI)'nın kurşun kromat şeklinde çöktürüldüğü belirtilmiştir.

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

2.1.4.2. Diğer yöntemler

Atıksulardan kromun uzaklaştırılması için uygulanan yöntemlerden biri iyon değiştirme işlemidir. Arıtım için iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetlerle tutunan iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yerdeğiştirmesiyle gerçekleşir. İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel grupları negatif yüklü olduğunda katyon değiştirici, pozitif yüklü olduğunda ise anyon değiştirici olarak hareket ederler [Eckenfelder, 1989; Förstner ve Wittmann, 1983]. İyon değiştirici reçineler organik maddeleri adsorbe etmeye meyillidirler. Bu nedenle iyon değişimi uygulanacak atık akımından organik maddelerin uzaklaştırılması gerekir [Lanouette ve Paulson, 1976]. İşlem sırasında doygunluğa ulaşan reçineler bir asit veya bazla rejenere edilir [Lanouette, 1977].

İyon değiştirme yöntemi atık miktarının az olduğu ve kromun tekrar kullanımının istenildiği durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Atıksulardan Cr(III)'ün kazanılmasında veya uzaklaştırılmasında katyon değiştirici reçineler, kromat şeklindeki anyonik Cr(VI) iyonları içinde anyon değiştirici reçineler kullanılır [Sittig, 1973].

Ross [1968], endüstriyel atıksular üzerine yaptığı bir çalışmada iyon değiştirme işleminin krom kazanılması için ekonomik olduğunu ve atıkların zararsız hale getirilmesi için kullanılabileceğini belirtmiştir [Sittig, 1973'ten]. Anyonik yapıdaki Cr(VI) iyonlarının değiştirildiği reçineler sodyum hidroksitle rejenere edilerek sodyum kromat kazanılır. Bu çözelti

uygun katyon değiştirici reçineden geçirilerek kromik asit kazanmak da mümkündür [Sittig, 1973].

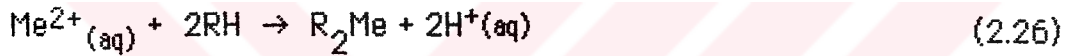
Yuronis [1968], 100-500 mg/l kromat içeren atıksulardan kromun iyon değiştirme ile kazanılmasını incelemiş ve 200 mg/l'nin üzerinde kromat içeren atıksular için iyon değişiminin teknik ve ekonomik yönden uygulanabilir olduğunu belirtmiştir [Sittig, 1973'den].

Atık hacminin az ve krom konsantrasyonunun yüksek olduğu atıksulardan kromu geri kazanmak ve yüksek konsantrasyonlu krom czltileri elde etmek amacıyla buharlaştırma yöntemi de uygulanabilir. Buharlaştırma yöntemi, basit evoparasyon tekniklerine dayanmaktadır. 500 mg/l 'den daha fazla krom içeren atıklar için uygun bir yöntemdir.

Atıksu hacmi, ihtiya ettiği su miktarının buharlaştırma ile uzaklaştırılması sonucunda azalır ve konsantre bir czltili elde edilir. Bu proses genellikle metal kaplama endüstrisi yıkama czltilerinin içerdiği kromik asit ve kromatları konsantre etmek için uygulanır. Culotte ve Swanton [1969]'un, litresinde sadece bir kaç mg kromik asit bulunduran kaplama prosesi durulama suyundan 900 mg/l'nin üzerinde kromik asit içeren bir konsantre elde ettikleri belirtilmiştir [Sittig, 1973'den].

Atık czltilerin deşiştirilerek tekrar kullanılması amacıyla uygulanan yöntemlerden birisi de dondurma yöntemidir. Yöntemde atık czltinin dondurulmasıyla konsantre bir czltiyle birlikte konsantrasyonu düşürülmüş bir akım elde etmenin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Yapılan bir çalışmada böyle bir teknikle günde 2500 galon atık işleyen bir pilot tesiste 100 mg/l krom konsantrasyonundaki atıktan 0.225 mg/l konsantrasyonunda arıtılmış bir akım elde edilmiştir [Cambell ve Emmerman, 1972; Patterson, 1975'den].

Atıksuların arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem de solvent ekstraksiyonudur. İşlem, uygun bir reaktif ile metal içeren çözeltinin teması sonucu sıvı fazda bir iyon değişimidir. Solvent ekstraksiyonunda, çözeltiliye ilave edilen reaktif ile metal iyonu reaksiyona girer ve organik bir çözücüde çözünebilen metal kompleksleri oluşur. Organik faza alınan organik metal kompleksi safsızlıklardan ayrılmış olur. Ekstrakt faz diye adlandırılan bu faz asitle stripping işlemine tabi tutulur ve metal safsızlıklarından arıtılmış olarak tekrar su fazına alınır. Başlangıç hacmine göre daha küçük bir hacimde toplanarak konsantre edilmiş metal konvensiyonel tekniklerle kazanılır [Dean vd., 1972]. Ekstraksiyon işleminin cereyan ettiği genel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Dougherty [1970], kromik asit içeren yıkama çözeltilerinden kromik asidi, safsızlıklarından ayırmak ve konsantre etmek için bir proses geliştirmiştir. Bu proseste aseton ekstraksiyonuyla su ve kromik asidin aseton fazına alındığı ve ekstrakte edilen fazdan aseton uzaklaştırılarak yıkama çözeltilisinin kromik asitçe konsantre edildiği belirtilmiştir [Sittig, 1973'den].

Ters osmoz işlemi de atıksuların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Osmoz, temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranlar kullanılarak çözücü moleküllerinin seyreltik çözeltiliden derişik çözeltiliye geçmesi olayıdır. Eğer derişik çözeltiliye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulanırsa çözücü derişik çözeltiliden seyreltik çözeltiliye akmaya başlar. Meydana gelen bu olaya ters osmoz denir [Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989].

Ters osmoz prosesleriyle, iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşimi diğerlerinden, saf suyu tuzlu

sudan veya inorganik bir bileşigi organik bileşiklerden ayırmak mümkündür. Çözünmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu prosesin en büyük avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orjinal hacminde % 80-97'lik bir azalma meydana gelebilir [Lanouette ve Paulson, 1976].

Gainopolos vd., [1971] tarafından geliştirilen bir proseste, gevşek bir membran kullanılarak altı değerlikli kromu özellikle bikromat haline dönüştürdükten sonra atıksuyu ters osmozla deriştirerek yeniden kullanmayı amaçlamıştır. Elde edilen atık akımında krom konsantrasyonunun düştüğü ve suyun sertliğinde ve çözünmüş katı madde miktarında önemli azalmalar olduğu belirtilmiştir [Sittig, 1973'den].

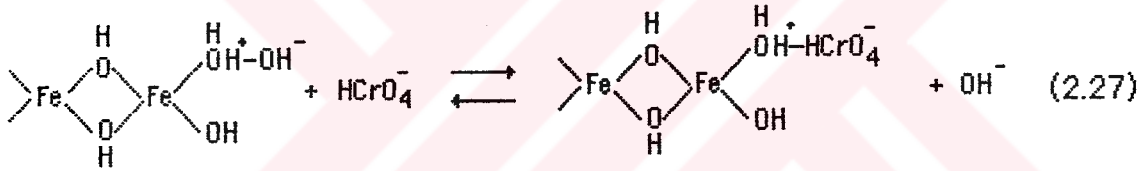
Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında üzerinde önemle durulan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı (adsorbent) yüzeyinde tutunması olayıdır [Sarıkaya, 1993].

Çeşitli adsorbentler kullanılarak atıksulardaki metalleri kazanmak veya daha kolay elimine edilebilir atıklar elde etmek mümkün olmaktadır. Atıksulardan Cr(VI)'nın adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbentlerin başında aktif karbon gelir. Aktif karbon adsorpsiyon işlemlerinde toz veya granül halinde kullanılmaktadır. Granüle aktif karbonun defalarca rejenerasyonu mümkün olduğundan tercih edilir. Cohen [1977] tarafından yapılan çalışmalar kireçle çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonunun kombinasyonu şeklindeki bir prosesle kromun % 98'inin uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir [Lanouette, 1977'den].

Benzeri bir araştırmada da çöktürme ve karbon adsorpsiyonundan oluşan bir kombine proseste Cr(III)'ün çöktürme ile önemli bir ölçüde

giderilebildiği fakat Cr(VI)'nın çöktürme ile az bir kısmının giderilebildiği belirtilmiştir. Ancak takip eden karbon adsorpsiyonu işlemi ile Cr(VI)'nın tamamına yakınının uzaklaştırıldığı belirtilmektedir [Maruyama vd., 1975].

Aoki ve Munemori [1982], atıksulardan demir (III) hidroksit ile Cr(VI)'nın adsorpsiyon özelliklerini incelemek için yaptıkları çalışmada ortamdaki bazı metal iyonlarının adsorpsiyona etkilerini incelemiştir. Cr(VI) iyonları ile Fe (III) iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltinin pH'sının yükseltilmesi ile meydana gelen geniş yüzeyli demir (III) hidroksitin Cr(VI) iyonlarını adsorbe ettiği belirtilmiştir. Demir (III) hidroksitin pH_{zpc} değerinin 8.5 olduğu ve bu pH değerinin altında yüzey pozitif yüklendiğinden aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre anyon adsorpsiyonuna neden olduğu ileri sürülmüştür.



Çözeltideki demir konsantrasyonunun artmasıyla ve ortamda Cd (II), Zn (II) ve Cu (II) gibi metal iyonlarının varlığında Cr(VI) adsorpsiyonunun da arttığı vurgulanmıştır [Aoki ve Munemori, 1982].

Srivastava vd. [1989], sıvı yakıt yakan bir santralde oluşan bir atığı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Bu atığı çeşitli kimyasallarla aktiveleştirmeye tabi tutarak adsorplama kabiliyeti yüksek bir materyal elde etmişlerdir. Karbon içeriği yüksek olan bu adsorbentle düşük konsantrasyon ve pH'da kromun tamamının adsorplandığı belirtilmiştir.

Cr(VI)'nın sulu ortamdan adsorpsiyonla uzaklaştırılması için çok çeşitli maddeler kullanılarak çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bunlar

arasında toprak [Bartlett ve Kimble, 1976], kömür külü [Griffin vd., 1977; Arslan vd., 1994], uçucu kül-wollastonit karışımı [Panday vd., 1984], aktif karbon [Huang ve Wu, 1975; Yoshida vd., 1977], silika-titania jeli [Kaneko vd., 1978], kırmızı çamur [Tümen vd., 1987], çam ağacı kabuğu [Margarida vd., 1993], testere talaşı [Srivastava vd., 1986], bir tür su yosunu [Coupel ve Lalencette, 1976], pektini uzaklaştırılmış şeker pancarı küspesi [Özer, 1995] ve nişasta ksantatları [Wing vd., 1975] zikredilebilir.

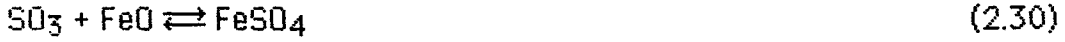
2.2. Pirit Hakkında Genel Bilgi [Mellor, 1959'dan özetlenmiştir]

Çalışmada indirgeyici madde olarak kullanılan piritin sulu ortamdaki davranışlarına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

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

FeS_2 kimyasal formülüne sahip olan pirit stokiometrik olarak % 46.3 oranında demir ve % 53.37 oranında kükürt ihtiva eder. Sertliğinin yüksek olması, iyi bir parlatılabilme ve kesildiği zaman düz bir yüzey oluşturma özelliğine sahip olması nedeniyle basit kuyumculuk işlemlerinde kullanılır. Pirit bir demir cevheri olarak kabul edilmesine rağmen içerdiği demirden ziyade kükürt içeriğiyle değer kazanır. Yüksek oranda kükürt içermesi nedeniyle H_2SO_4 üretiminde gerekli olan SO_2 'nin üretilmesinde önemli bir ham madde olarak kullanılmaktadır. Bunun için pirit özel kavurma fırınlarında kavruularak demiroksit ve kükürt dioksit elde edilir. Piritin

kavrulması esnasında sıcaklıklara bağılı olarak aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Toplam reaksiyon ise aşağıdaki şekilde verilmektedir.



Sudaki çözünürlüğünün 0.4084 mol gibi çok düşük bir değer olduğu ve su içerisinden hava geçirilmesiyle çözünürlüğünün bir miktar arttığı ifade edilmektedir.

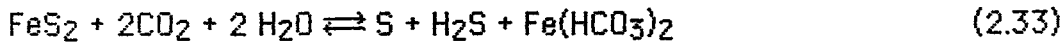
Piritin yüksek sıcaklıkta, su ile etkileşimi incelenmiş ve 120°C'de kapalı kaptaki bir miktar ayrışarak sülfürik asit, demir-II ve demir-III-sülfat ve H₂S oluşturduğu belirtilmiştir. 100°C'de, piritteki demirin milyonda 0.64 kısmının, 250°C'de ise milyonda 0.72 kısmının suda çözüldüğü ifade edilmektedir.

Piritin soğukta ve sıcakta seyreltik ve derişik hidroklorik asitten çok yavaş bir şekilde etkilendiğı, ancak kaynar derişik hidroklorik asit çözeltisi ile bir saat süreyle reaksiyona sokulduğu zaman piritteki demirin % 2.56'sının çözeltiliye geçtiğı bulunmuştur.

Piritin seyreltik H₂SO₄'den de çok az etkilendiğı belirtilmektedir. Ancak kaynar derişik H₂SO₄ ile bir saatte demirin % 14.81'inin çözüldüğü ifade edilmiştir.

Pirit nitrik asit ve kral suyundan etkilenmektedir. Piritin bunlarla reaksiyona girmesiyle bir demir(3) tuzu, sülfürik asit ve kükürdün oluştuğu belirtilmektedir. İnce toz haline getirilmiş piritin derişik nitrik asit içerisinde çözündüğü, en iyi çözünmenin ise kaynar kral suyu içerisinde olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle nitrik asit ve kaynar kral suyunda çözünürleştirme piritin analizi için uygun bir metottur.

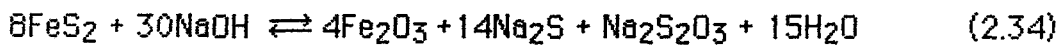
Yapılan araştırmalarda piritin karbondioksitle olan reaksiyonunun aşağıdaki şekilde olduğu ifade edilmiştir.



Kuru karbondioksitle reaksiyona girmediğı, 500°C 'de su buharı varlığında H₂S oluştuğı 1000°C'de ise FeS ve kükürt oluştuğı belirtilmiştir.

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

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



% 10'luk sodyum karbonat çözeltisinin, piritin yaklaşık %7'sini çözdüğü belirtilmektedir (Reaksiyon şartları belirtilmemiştir). Sodyum bikarbonatın kapalı tüpte 185°C'de piritte, alkali sülfür, tiyosülfat ve demir(3) oksit oluşturacak şekilde etki ettiği ifade edilmiştir.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Piritin Temini, Hazırlanması ve Analizi

Deneylerde, Elazığ ili Keban ilçesine bağlı Hozik Köyü Pul Mezrasından temin edilen pirit kullanıldı. Bu amaçla iri parçalar halindeki pirit önce kırılarak ufatıldı. Daha sonra bilyalı değirmende öğütüldü. Öğütülen malzeme -30+50, -50+80, -80+100, -100+120, -120+140, -140+170, -170+200, -200+270 ve -270 mesh fraksiyonlarına yaş elemeye ayrıldı. Sudan ayrılan örnekler 60°C'de 8 saat süreyle kurutuldu ve ağzı kapaklı cam kaplarda muhafaza edildi. Partikül boyutunun dışındaki diğer bütün parametrelerin indirgeme verimi üzerine etkilerinin araştırıldığı deneylerde -270 mesh fraksiyonu kullanıldı.

Piritin kimyasal analizi için kavru lan örnekler, LiBO_2 eritiş i- HNO_3 çözü nürleştirmesine [Bailey ve Woods, 1974] tabi tutularak çözel tiye alındı ve metal bileş enlerinin tayini Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yapıldı. Bunun için belirli miktarda örnek alınarak 800°C'de 5 saat süreyle kavru ldu. Kavru lmuş örnekten yaklaşık 0.1 g alındı ve bir platin kroze de önce 0.5 g LiBO_2 ile karış tırıldı. Bu karış ımın üzerine yüzeyini kaplıyacak şekilde ayrı bir 0.5 g LiBO_2 konuldu. Kroze 1000°C'deki elektrikli fırında 15 dk bekletilerek eritiş yapıldı. Fırından alınan kroze muhteviyatı erimiş haldeyken 60 ml % 20'lik HNO_3 çözel tisi bulunan behere hızlı bir şekilde dökü ldü ve kroze behere daldırıldı. Manyetik karış tırma uygulanarak karış ım kaynama noktasının altındaki bir sıcaklıkta tamamen çözü ndürü ldü. Çözel ti soğuduktan sonra bir balon jojeye aktarı ldı ve % 20'lik HNO_3 çözel tisi ile 100 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 5 adet paralel örnek, uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığ ındaki standartlar

kullanılarak Perkin Elmer 370 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile analiz edildi. Analiz şartları Tablo 3.1'de görülmektedir.

Kalibrasyon eğrileri yardımıyla metallerin konsantrasyonları bulunduğundan sonra eritiş için alınan kavrulmuş örnek miktarları ve kavurmadaki ağırlık kaybı dikkate alınarak başlangıç numunedeki miktarları bulundu.

Örnekteki kükürt tayini Lunge'ye göre $BaSO_4$ metoduyla [Erdem ve Baykut, 1968] yapıldı. Örnekten 1 gram alınarak bir kapsülde 30 ml derişik HNO_3 ve 10 ml derişik HCl ile bir gece reaksiyona bırakıldı. Daha sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kurumuş kapsül muhtevasına 25 ml derişik HCl eklenerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 5 ml derişik HCl ile nemlendirildi ve 100 ml kaynar su ile alındı ve süzöldü. Kalıntıyı ihtiva eden süzgeç kağıdı önce soğuk daha sonra sıcak su ile yıkandı. Elde edilen süzöntü ısıtıldı ve 50 ml % 10'luk NH_3 çözeltisi ile çöktüröldü.

Karışım 15 dakika $70\text{ }^\circ C$ 'de ısıtıldı ve daha sonra süzöldü. Kalıntı su ile yıkandı. Alınan süzöntü metiloranj indikatörlüğünde HCl ile nötralleştirildi. Çözelti kaynatıldı ve kaynar çözeltiye 10 g $BaCl_2$ 'ün 100

Tablo 3.1. AAS ile Tayin Edilen Elementlerin Analiz Şartları [Perkin Elmer, 1975]

| Tayin ed.element | Lineer tayin aralığı (mg/l) | Dalga boyu (nm) | Silit aralığı (nm) | Kullanılan alev |
|------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| Fe | 0.12-5.0 | 248.3 | 0.2 | Hava-Asetilen |
| Co | 0.15-5.0 | 240.7 | 0.2 | Hava-Asetilen |
| Cu | 0.09-5.0 | 344.8 | 0.7 | Hava-Asetilen |
| Ni | 0.15-5.0 | 232.0 | 0.2 | Hava-Asetilen |
| Zn | 0.018-1 | 213.9 | 0.7 | Hava-Asetilen |
| Mn | 0.055-3 | 279.5 | 0.2 | Hava-Asetilen |
| Ca | 0.08-5 | 422.7 | 0.7 | Hava-Asetilen |
| Mg | 0.007-0.5 | 285.2 | 0.7 | Hava-Asetilen |
| Al | 1-50 | 309.3 | 0.7 | N_2O -Asetilen |

ml kaynar suda çözülmesiyle hazırlanan $BaCl_2$ çözeltisi ilave edildi. $BaSO_4$ 'ün çökmesini sağlamak amacıyla çözelti 8 saat bekletildi. Karışım süzüldü ve çökeltiyi ihtiva eden süzgeç kağıdı kurutuldu. Önce bek alevinde ve daha sonra da elektrik fırınında $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yakılarak elde edilen bakiyeden $BaSO_4$ miktarı tayin edilerek kükürt miktarı hesaplandı.

Piritin mineralojik analizi Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri Merkez Laboratuvarındaki Alman yapımı SIEMENS D 5000 model XRD cihazı ile gerçekleştirildi.

3.2. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Cr(VI) çözeltileri $K_2Cr_2O_7$ tuzundan hazırlandı. Bu amaçla 28.373 g % 99.8 saflıktaki $K_2Cr_2O_7$ tuzu tartıldı, bir miktar suda çözülerek litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 10 g/l'lik Cr(VI) konsantrasyonundaki standart stok çözeltisi uygun şekilde seyreltilerek deneylerde kullanıldı. Belirli asit konsantrasyonundaki çözeltiler, standart stok çözeltisinden belirli miktarda alınıp gerekli miktardaki asit ilave edildikten sonra son hacme tamamlanarak hazırlandı. Bütün seyreltme işlemlerinde destile su kullanıldı.

3.3. Deneysel Çalışma

Çalışmada, önce indirgeme verimi üzerine asit konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin ve indirgen madde miktarının etkileri incelendi. Bu amaçla piritin Cr(VI) ile verdiği 1.1 nolu reaksiyon esas alınarak belirlenen stokiometrik asit miktarı 1-4 kat arasında değiştirilerek 100 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileri hazırlandı.

Bu çözeltilerin 100 ml'si 150 ml'lik erlenlere konuldu, bunlara 0.25; 0.50; 0.75 ve 1.00 g indirgen madde ilave edildi ve ağızları sıkıca kapatıldı. Erlenler, Stuart Scientific (SF1) model erlen çalkalayıcıya bağlandı ve 25°C'de sabit tutulan su banyosuna daldırılarak 5-120 dk arasında değişen sürelerde 800±50 salınım/dk hızla çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra karışımlar mavi band filtre kağıdından (Filtrak 391) süzüldü. Süzüntülerde pH ölçümü, Cr(VI), toplam Cr, Fe, Mn ve Zn analizleri yapıldı. Cr(VI) konsantrasyonu dikkate alınarak indirgenme yüzdeleri hesaplandı.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini incelemek için, belirlenmiş olan asit konsantrasyonu, indirgen madde miktarı ve reaksiyon süresi şartlarında, Cr(VI) konsantrasyonu 50-250 mg/l arasında değiştirilerek deneyler yapıldı.

Cr(VI) indirgenmesi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla belirlenmiş olan asit konsantrasyonu ve reaktif miktarını sabit tutarak 25; 35; 50; 65 ve 80°C sıcaklıklarda muhtelif sürelerde deneyler yapıldı.

İndirgeme verimi üzerine indirgen maddenin partikül büyüklüğünün etkisini araştırmak amacıyla, -30+50, -50+80, -80+100, -100+120, -120+140, -140+170, -170+200, -200+270 ve -270 mesh fraksiyonundaki pirit örnekleri kullanılarak deneyler yapıldı.

Piritin indirgeme kapasitesini belirlemek amacıyla, deney sonunda süzgeç kağıdında kalan katı madde yeni bir Cr(VI) çözeltisini aynı şartlarda indirgemeye tabi tutuldu. Bu işleme indirgen maddenin indirgeme etkisi kalmayınca kadar devam edildi. Her işlem sonrasında elde edilen süzüntülerde gerekli analizler yapılarak o işlem için indirgeme etkinliği

hesaplandı. Deney serisi sonunda da indirgen maddenin birim ağırlığı başına indirgeyebileceği Cr(VI) miktarı belirlendi.

Çözeltideki metal iyonlarının çöktürülerek uzaklaştırılması amacıyla bir seri deney yapıldı. Bunun için, belirlenmiş olan şartlar altında elde edilen indirgenmiş karışımların pH'sı NaOH çözeltisiyle ile Cr(OH)₃'ün çözünürlüğünün minimum olduğu, pH 7.5 değerine ayarlandı ve 15 dakika çalkalanarak süzüldü. İşlem sonrasında süzüntülerde Cr, Fe, Cu, Mn ve Zn analizleri yapıldı.

Cr(VI)'nın sürekli indirgenmesini incelemek amacıyla, 3.5 cm çapında ve 10 cm yüksekliğindeki kolon, -50+80 mesh fraksiyonuna sahip 250 g pirit ile dolgulandı. Bu kolondan değişik miktarlarda asit içeren farklı konsantrasyonlara sahip Cr(VI) çözeltileri değişik hızlarda geçirilerek Cr(VI)'nın sürekli olarak indirgenmesi incelendi.

3.4 . Çözeltilerin Analizi

Çözeltilerdeki Cr(VI) analizi Difenil Karbazit Yöntemiyle yapıldı [APHA-AWWA-WPCF, 1975]. Yöntem, Cr(VI)'nın asidik ortamda 1,5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için 0.5 g 1,5-difenil karbazitin 100 ml asetonda çözündürülmesiyle elde edilen difenil karbazit çözeltisi ve 6 N H₂SO₄ çözeltisi reaktif olarak kullanıldı. Cr(VI) çözeltilerinin analizinde, 2 ml 6 N H₂SO₄ ve 1 ml difenil karbazit çözeltisi 50 ml'lik bir balon jöjeye konuldu. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak 50 ml'ye saf suyla tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi Bausch and Lomb marka ve Spectronic 20 model görünür bölge spektrofotometrede 540 nm dalga boyunda absorbansının belirlenmesiyle gerçekleştirildi. 0.1-0.8 mg-Cr(VI)/l lineer aralığında standartların okunan

absorbans değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kuruldu ve bilinmeyen örneğin absorbansı bu ilişkiden yararlanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü.

Çözeltelerde toplam krom, demir, bakır, kobalt, nikel ve mangan analizleri, Perkin Elmer 370 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak direkt aspirasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Örneklerin konsantrasyonları, standartların absorbansları ile konsantrasyonları arasındaki lineer ilişkiden yararlanarak bulundu.



4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

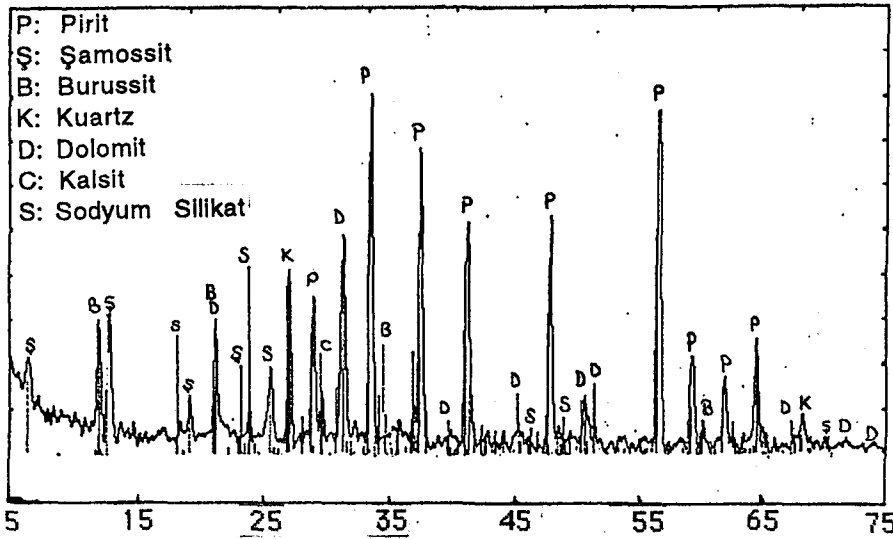
Deneylerde kullanılan piritin kimyasal bileşimi Tablo 4.1 'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi kullanılan örnek, ana bileşenler olarak %41.45 Fe ve %36.43 S içermektedir. Buna göre stokiometrik hesap yapıldığında (S esas alınarak) örneğin % 68.3 FeS₂ içerdiği söylenebilir. Şekil 4.1'de verilen X-ışını difraktogramından da örneğin ana bileşeninin pirit olduğu görülmektedir. Mineralojik analizden kullanılan pirit cevherinde bulunan yan bileşenlerden kalsiyumun kalsit (CaCO₃), dolomit [CaMg(CO₃)₂] ve brussit (CaHPO₄·2H₂O) yapısında; magnezyumun şamosit [(Fe,Al,Mg)₆(SiAl)₄O₁₀(OH)₈] ve dolomit yapısında ve silisin şamosite ilave olarak kuartz (SiO₂) ve sodyum silikat (Na₂Si₂O₅) yapısında olduğu görülmektedir.

Cr(VI) ihtiva eden atıksulardan Cr(VI)'nın piritle indirgenerek uzaklaştırılması için bazı ön çalışmalar yapılmıştır. Bir çok araştırmacı tarafından değişik indirgen reaktiflerle yapılmış olan çalışmalarda Cr(VI) indirgenmesinin ortamın pH'sına ve reaktif miktarına bağlı olduğu ifade edilmektedir [Birdgwater ve Mumford, 1979; Lanouette, 1977]. Bu nedenle önce pirit

Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Piritin Kimyasal Bileşimi

| Bileşen | Ağırlıkça (%) | Bileşen | Ağırlıkça (%) |
|---------|-------------------|---------|--------------------|
| Fe | 41.45 | Ca | 0.358 (3580 mg/kg) |
| Cu | 0.37 (3700 mg/kg) | Mg | 1.18 |
| Co | 0.03 (300 mg/kg) | Na | 0.11 (1100 mg/kg) |
| Ni | 0.02 (200 mg/kg) | K | 0.14 (1400 mg/kg) |
| Mn | 0.07 (700 mg/kg) | S | 36.43 |
| Zn | 0.035 (350 mg/kg) | *Si | 5.47 |
| Al | 2.2 | | |

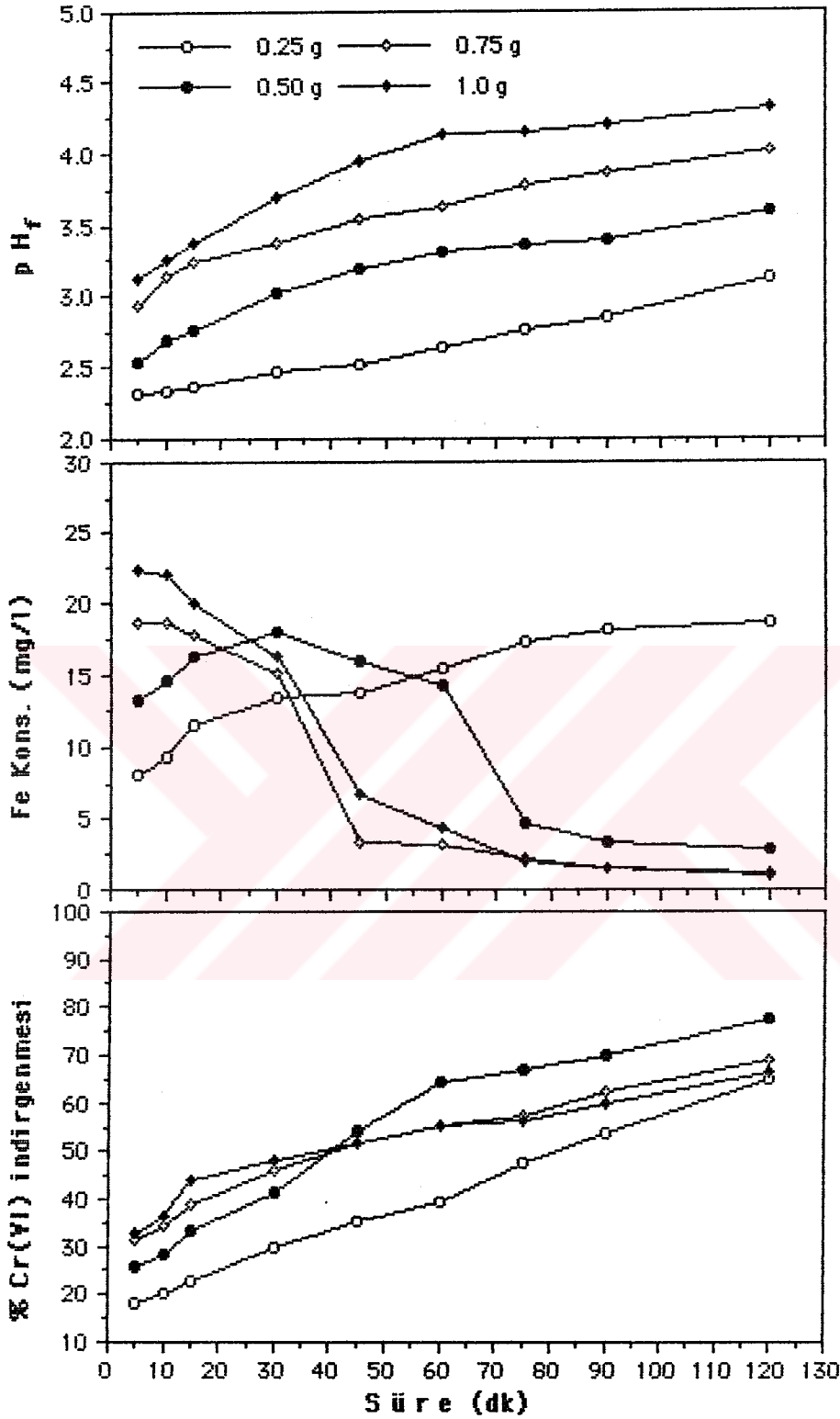
*Si: Elazığ Altınova Çimento Fabrikasında Yaptırılmıştır.



Şekil 4.1. Piritin X-ışını difraktogramı

ile Cr(VI) arasında asidik ortamda meydana gelen reaksiyon Eşitlik 1.1'de olduğu gibi kabul edilerek, piritin aşırısının bulunduğu ortamda 100 mg Cr(VI)'yı indirgemek için gerekli asit miktarı 0.2 ml-H₂SO₄ (%97'lik)/1 olarak hesaplandı. Piritin Cr(VI)'yı indirgemesinde etkili olan parametrelerin belirlenmesi amacıyla stokiyometrik miktarda asit içeren 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileriyle bazı ön çalışmalar yapıldı.

Bu ön çalışmalar sonucunda asit miktarının, pirit miktarının ve sürenin Cr(VI) indirgenmesinde etkin parametreler olduğu belirlendi. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda piritin Cr(VI) indirgeme özelliklerinin belirlenmesinde ilk grup deneyler, 1.1 eşitliği için gerekli miktarda asit içeren 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileriyle yapıldı. 100 ml Cr(VI) çözeltisi, 0.25-1 g arasında değişen pirit örnekleriyle karıştırılarak 5-120 dakika arasında değişen sürelerde çalkalandı. Analiz ve ölçümlerden hesaplanan Cr(VI) indirgenme yüzdesi, çözeltiliye geçen demir konsantrasyonu ve ortamın son pH'sı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Stokiyometrik miktarda asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi (stokiyometrik miktarda asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık)

Artan süre ve pirit miktarıyla genel olarak indirgeme etkinliğinin arttığı söylenebilir. Ayrıca pirit miktarı arttıkça çözelti son pH'sının yükselmesi tüketilen asit miktarının da arttığını göstermektedir. Buna, ortamdaki asidin hem Cr(VI)'nın indirgenmesi için hem de kalsit ve dolomitin çözünmesi gibi muhtemel bazı yan reaksiyonların meydana gelmesinde harcanmasının sebep olduğu söylenebilir. Ortamdaki piritin fazlalığına bağlı olarak yan reaksiyonlar sonucunda asidin kısa sürede tüketilmiş oluşu, 0.75 ve 1 g piritle elde edilen Cr(VI) indirgenmesinin 45 dakikadan sonra 0.5 g piritle elde edilen indirgeme veriminin altına düşmesine sebep olduğu söylenebilir. Örneğin; 30 dakika içerisinde 0.5; 0.75 ve 1 g piritle sırasıyla % 41.39; % 46.23 ve % 48.24'lük bir Cr(VI) indirgenmesi elde edilmiştir. 120 dakika sonunda 0.75 ve 1 g piritle elde edilen Cr(VI) indirgenmesi sırasıyla %68.8 ve % 66.34 olurken 0.5 g pirit için bu değer % 77.4 olmuştur. Çözelti son pH'ları da 0.75 ve 1 g piritle yapılan deneylerde 4.01 ve 4.32, 0.5 g piritle yapılan deneyde ise 3.59 olarak ölçülmüştür. Bu da, yüksek miktarda piritin kullanıldığı deneylerde ortam asiditesinin, yan reaksiyonlar sonucunda tüketilerek bir süre sonra reaksiyonun cereyan edebilmesi için gerekli değer altına düştüğü ve reaksiyonun yavaşladığı düşüncesini desteklemektedir.

Pirit miktarının ve sürenin artışına bağlı olarak ilk 10 dk'ya kadar genel olarak ortama geçen demir miktarı artmıştır. Ancak 0.25 g piritle yapılan deneylerin dışındaki deneylerde sürenin ilerlemesiyle ve yan reaksiyonların da etkisiyle ortam pH'sının 2.5'in üzerine çıkması sonucunda ortamdaki demir miktarı azalmıştır.

Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi ilk 5 dk sonunda pirit miktarının artmasıyla demir miktarının arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu sürenin sonunda 0.25; 0.5; 0.75 ve 1.00 gram pirit için çözeltiliye geçen demir miktarları sırasıyla 8.17, 13.15, 19.78 ve 22.3 mg/l olmuştur. 0.75 ve 1.00 g pirit ile yapılan deneylerde 30 dk sonunda ortamdaki demir miktarı bariz bir şekilde azalma göstermiştir. 120 dakika sonunda ortamdaki demir konsantrasyonları 0.25; 0.5; 0.75 ve 1.0 g pirit için sırasıyla 18.67, 2.91, 1.00 ve 1.15 mg/l olmuştur. pH 2.5'in üzerinde meydana gelen bu azalmaya, ortama geçmiş olan demir iyonunun hidrolizi sonucunda $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesinin sebep olduğu söylenebilir.

Deneylerde Cr(VI) tayin edildiği gibi, toplam Cr tayini de yapılmıştır. Ortamdaki toplam Cr genellikle 90 mg/l'nin üzerinde bulunmuştur. Ancak 1.00 g pirit ile yapılan deneylerde toplam Cr miktarı süre uzadıkça düşüş göstermiş ve örneğin, 120 dk sonunda 78 mg/l olarak tayin edilmiştir. Bu durum, kromun kısmen pirit ve hidroliz sonucu oluşan geniş yüzeyli $Fe(OH)_3$ 'e adsorbe olduğu şeklinde açıklanabilir.

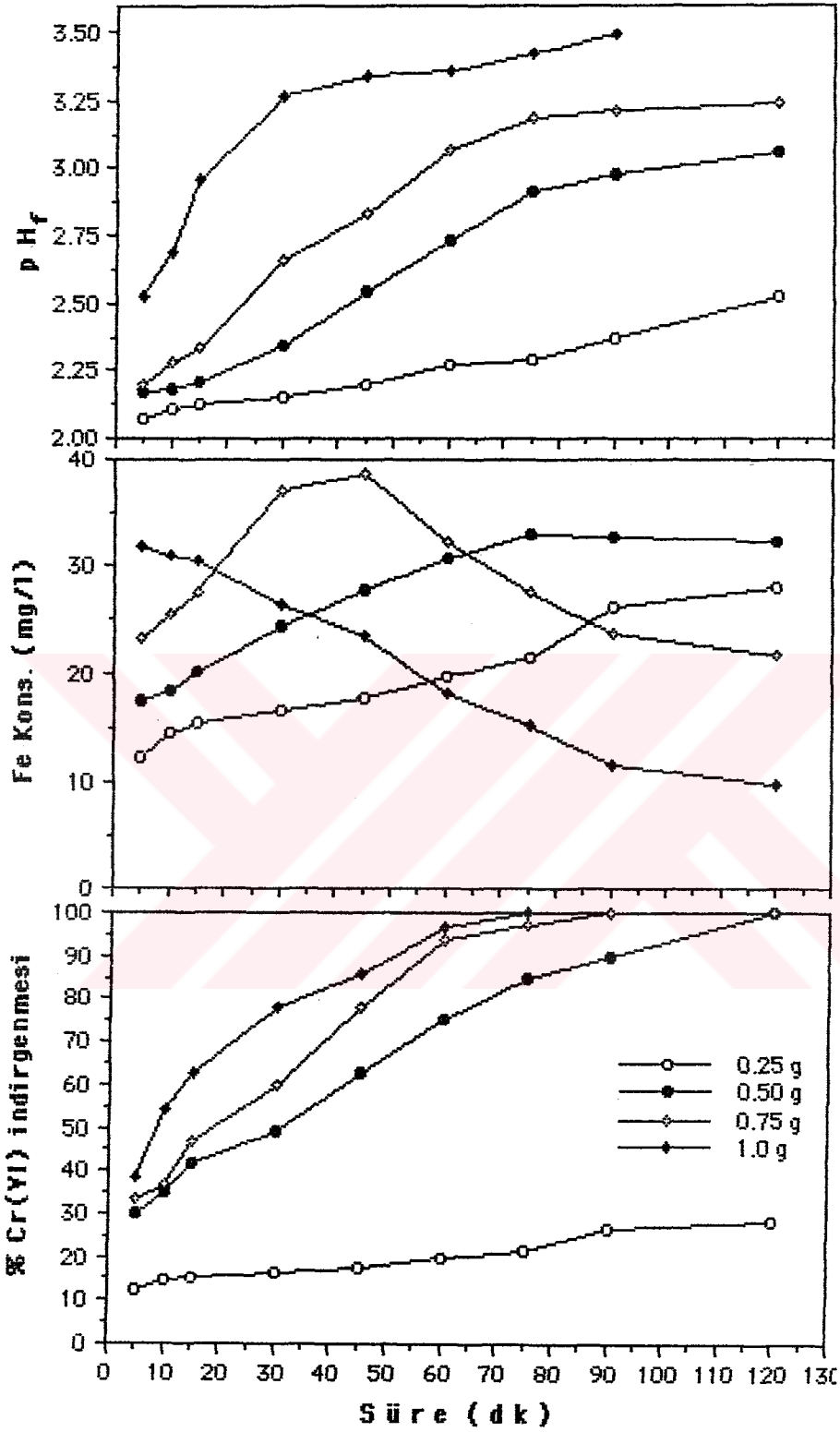
Diğer taraftan, iki saatlik sürenin sonunda piritin bünyesinde bulunan Cu, Mn ve Zn gibi ağır metaller, 0.25 g pirit için sırasıyla 1.10; 0.72 ve 0.31 mg/l olarak; 1.00 g pirit için ise 2.65; 2.07 ve 0.58 mg/l olarak ortama geçmektedir.

İkinci aşamada, daha kısa sürede daha yüksek bir indirgeme verimi elde edebilmek amacıyla asit miktarı iki katına çıkarılarak bir seri deney yapıldı. Bunun için 1.1 eşitliğine göre, ortamdaki kromu indirgemek üzere hesaplanan stokiometrik miktarın iki katı kadar asit (0.4 ml-%97'lik H_2SO_4 /l) içeren 100 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerin 100 ml'sine 0.25-1.00 gram arasında değişen miktarda pirit ilave edildi ve 5-

120 dakika arasında değişen sürelerde çalkalama işlemine tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de görülmektedir.

Şekılden de görüleceği gibi, teorik olarak gerekli asidin iki katı kadar asit içeren ortamda, artan pirit miktarı ile Cr(VI) indirgenmesi daha kısa bir sürede ve daha yüksek bir verimle gerçekleşmiştir. Örneğin; 60 dakikalık reaksiyon süresi sonundaki Cr(VI) indirgenmesi 0.50 g piritle % 75.42, 0.75 gram piritle % 93.52 verimle olurken, 1.00 g piritle bu değer % 96.43'e yükselmiştir. Sürenin artırılmasıyla Cr(VI) indirgeme yüzdesi daha da artmış ve 0.75 ve 1.00 g piritle 75 dakika sonunda % 100 olmuştur. Başlangıçtan itibaren ilk 30 dk'lık süre içerisinde pirit miktarının artmasıyla ortama geçen demir daha fazla olmuştur. Ancak 1.00 g piritle yapılan deneyde demir konsantrasyonu başlangıçtan itibaren, 0.75 g piritle yapılan deneyde ise 45 dk'dan itibaren azalma göstermiştir. Bu durum yine, kullanılan piritteki kalsit ve dolomitin indirgeme ile eşzamanlı olarak asit tüketmesi nedeniyle pH'nın yükselmesi ve buna bağlı olarak gelişen hidroliz reaksiyonlarıyla demir iyonlarının çökerek uzaklaşması şeklinde açıklanabilir. Aynı miktarda asitle fakat daha düşük miktarda (0.25 ve 0.50 g) piritle yapılan deneylerde, ortama geçen demir miktarı sürenin uzaması ile artış göstermiş ve muhtemelen çökme pH'sına ulaşılmadığı için de, daha fazla miktar piritle yapılan deneylerdeki değerlerden yüksek olmuştur.

Diğer taraftan, 1.00 g piritle yapılan deneylerde ortamdaki toplam krom miktarında yine bazı düşüşler belirlenmiştir. Örneğin, 5 dk sonunda 94 mg/l olarak belirlenen toplam Cr konsantrasyonu yaklaşık 86 mg/l 90 dk sonunda da 71 mg/l olarak bulunmuştur. Toplam Cr'un 100 mg/l'den az oluşu bir miktar kromun adsorplanarak uzaklaştığını göstermektedir.



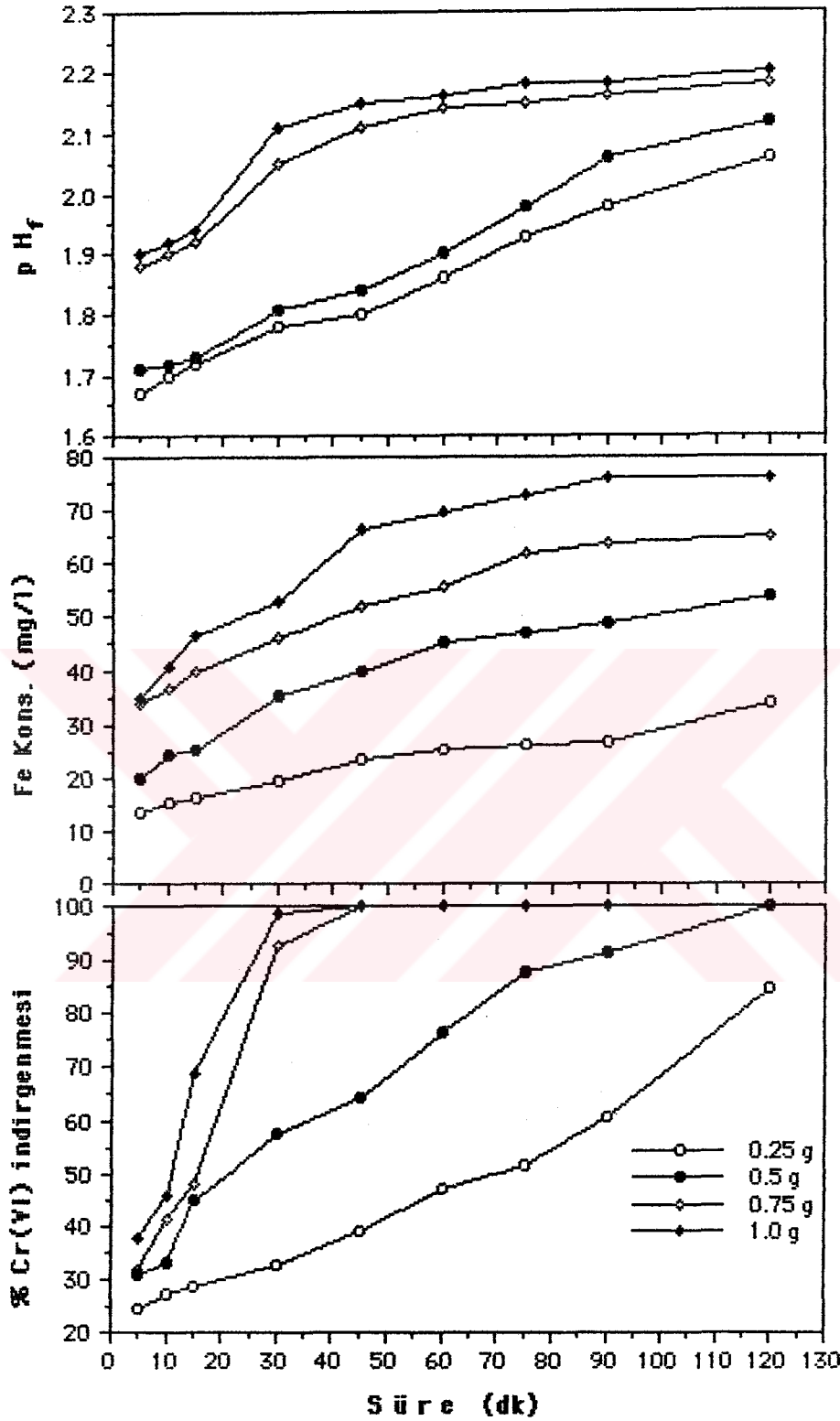
Şekil 4.3. Stokiyometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi (stokiyometrik miktarın iki katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık)

Piritten çözelti ortamına geçen Cu, Mn ve Zn miktarları 0.25 g pirit için 120 dk'lık süre sonunda sırasıyla 1.30; 0.75 ve 0.40 mg/l olurken, 1.00 g pirit için bu değerler 3.50; 2.55 ve 0.60 mg/l olarak bulunmuştur.

Asit konsantrasyonunun aşırısının kullanılması durumunda, Cr(VI) indirgenmesinin değişimini belirlemek amacıyla ilk deneylerdekinin dört katı miktarda sülfürik asit içeren 100 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerle deneyler yapıldı. Bunun için, alınan 100 ml Cr(VI) çözeltileri, 0.25-1.00 g arasında değişen miktarlarda piritle karıştırılarak 5-120 dk sürelerde çalkalandı. Süreye ve pirit miktarına bağlı olarak elde edilen deney sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.

Görüldüğü gibi daha asidik bir ortamda Cr(VI)'nın indirgenmesi artan pirit miktarıyla daha etkili ve daha kısa bir sürede olmuştur. Örneğin; 0.25 g piritle 120 dk'da Cr(VI)'nin sadece % 84.68'i indirgenirken, 0.50 g piritle 120 dk'da % 100'ü, 0.75 ve 1.00 g piritle yapılan deneylerde ise 45 dk sonunda % 100'ü indirgenmiştir. Çözeltilerin yüksek asit konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle çözeltilere geçen demir konsantrasyonu pirit miktarındaki artışa paralel olarak artmıştır.

İlerleyen reaksiyon süresi boyunca çözelti son pH'sının fazla yükselmemesi nedeniyle demir iyonları çözeltide kalmış ve miktarları ilerleyen reaksiyon süresince artmıştır. İlk 5 dakika içerisinde 0.75 ve 1.00 g piritle yapılan deneyler sonrasında çözeltilere geçen demir miktarları, 33.71 ve 34.84 mg/l olmuştur. Her iki miktar için % 100 indirgenmenin olduğu 45 dk sonundaki pH 2.11 ve 2.15 değerlerinde ise bu miktarlar sırasıyla 51.9 ve 66.59 mg/l'ye yükselmiştir.

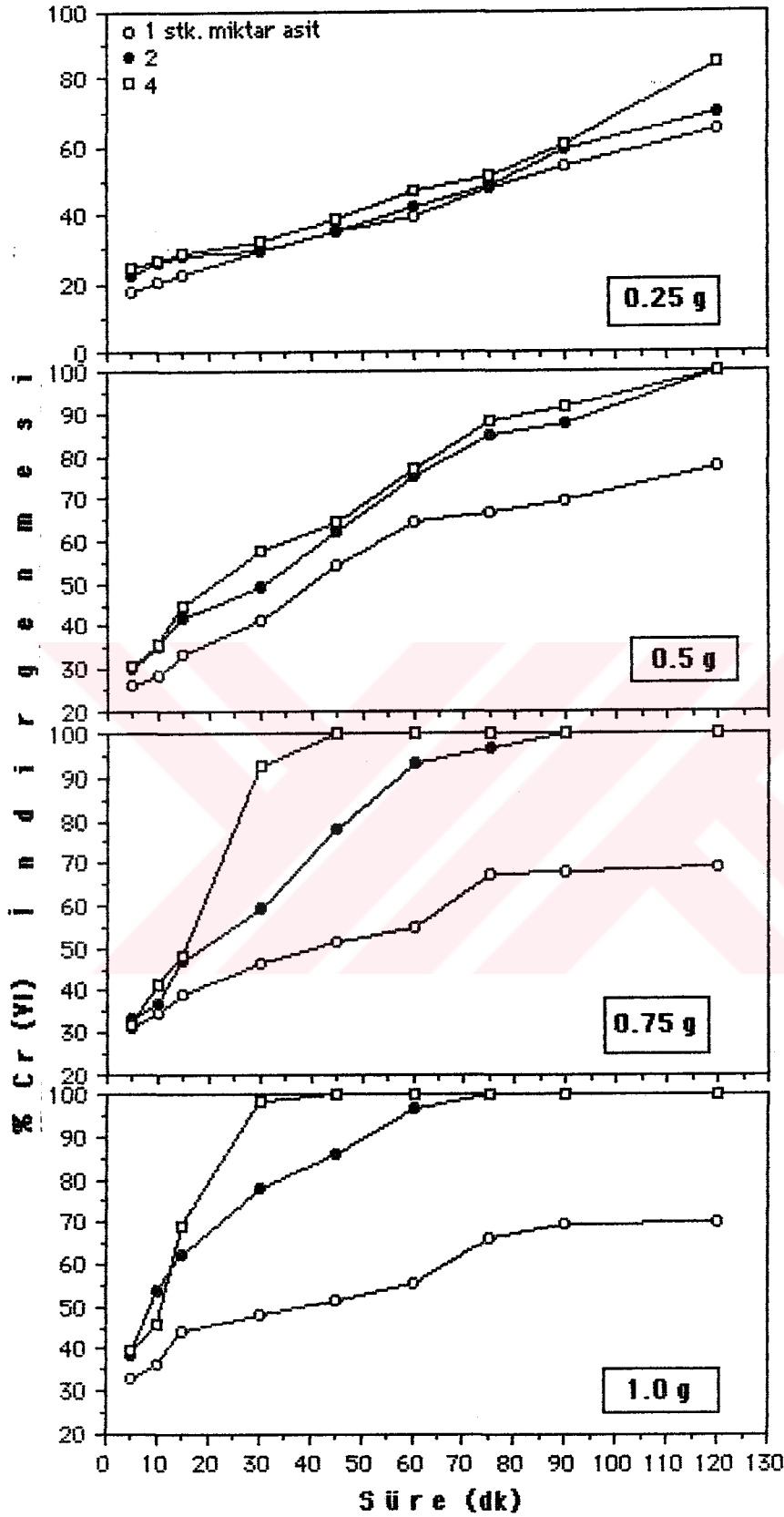


Şekil 4.4. Stokiyometrik miktarın dört katı asit içeren çözeltilerde Cr(VI) indirgenmesinin süre ve pirit miktarıyla değişimi (stokiyometrik miktarın dört katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık)

Toplam Cr tayinleri, yine bir miktar kromun adsorplanarak uzaklaştığını göstermiştir. Ancak bu deneylerde adsorpsiyonla uzaklaşan krom miktarının %10'u geçmediği tespit edilmiştir.

Diğer taraftan, piritin bünyesinde bulunan Cu, Mn ve Zn gibi ağır metallerin de iki saatlik sürenin sonunda 0.25 g pirit için sırasıyla 1.44; 0.78 ve 0.46 mg/l olarak; 1.00 g pirit için ise 3.64; 2.95 ve 0.62 mg/l olarak ortama geçtiği belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda asit içeren çözeltilerde elde edilen Cr(VI) indirgeme etkinlikleri, daha iyi anlaşılması bakımından, bu defa pirit miktarı ve süreye bağlı olarak Şekil 4.5'de yeniden özetlenmiştir. Bu grup deneylerden elde edilen sonuçlara göre; 1.00 g pirit ve stokiometrik miktarın iki katı asit içeren çözeltilerle yapılan deneylerde % 100 Cr(VI) indirgenmesi 75 dk sonunda gerçekleşirken çözeltiye geçen demir miktarı 15 mg/l civarında olmuştur. Stokiometrik miktarın dört katı asit içeren çözeltilerle yapılan deneyler sonunda ise % 100 indirgeme 45 dakika sonunda elde edilmiş ve çözeltiye yaklaşık 67 mg/l konsantrasyonunda demir geçmiştir. Bu değer, iki stokiometrik miktar asit içeren çözeltiyle yapılan deneylerde çözeltiye geçen demir miktarının yaklaşık 4.5 katıdır. Reaksiyon süresi bakımından indirgenmenin dört stokiometrik miktar asit içeren çözeltiyle yapılması daha uygun görünmektedir. Ancak çözeltiye geçen demir miktarı ve prosesin maliyetini belirleyecek olan sülfürik asit sarfiyatı göz önüne alındığı zaman, işlemin iki stokiometrik miktar asitle yapılmasının daha uygun olacağı söylenebilir. Böyle bir tercihle asit sarfiyatı azalacağı gibi aynı zamanda çözeltiye geçen demir miktarı da çok fazla olmayacaktır. Ayrıca indirgeme işlemi sonrasında yapılacak çöktürme işleminde daha az bir alkali kullanımı sağlanmış olacaktır. Bu nedenle, çalışmanın bundan sonraki kısmında, 100 mg/l konsantrasyondaki



Şekil 4.5. Farklı miktarlarda asit içeren Cr(VI) çözeltilerinde pirit miktarına bağlı olarak Cr(VI) indirgenmesinin süreyle değişimi (100 ml, 100 mg-Cr(VI)/l çözelti ve 25°C sıcaklık).

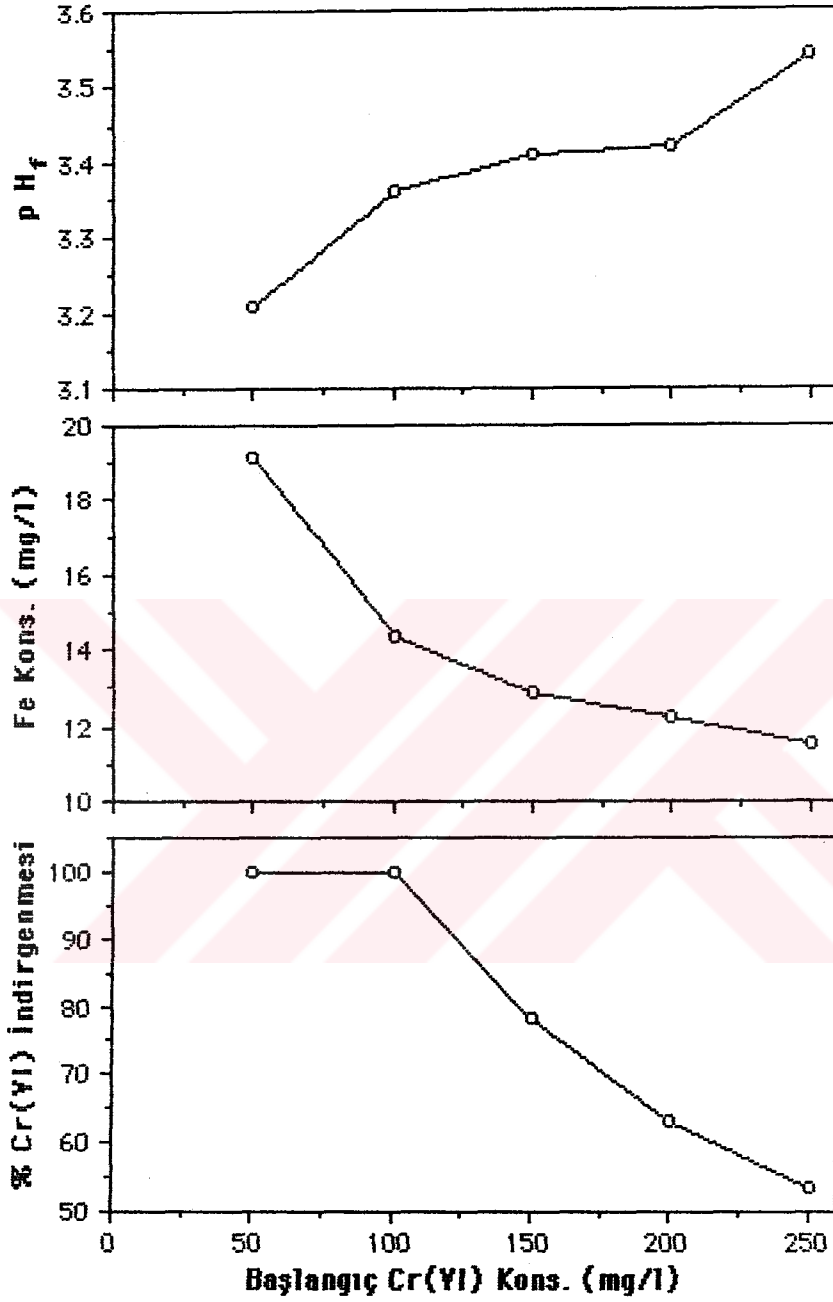
Cr(VI)'nin indirgenmesi için 1.1 eşitliğinden hesaplanan stokiometrik miktarın iki katı asit kullanılmıştır.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla bir seri deney yapıldı. Bu amaçla litresinde 0.4 ml sülfürik asit (%97'lik) içeren 50; 100; 150; 200 ve 250 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki 100'er ml çözelti örnekleri 1.00 g piritle karıştırılarak 75 dakika süreyle çalkalandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun 50 ve 100 mg-Cr(VI)/l olduğu çözeltilerde, 75 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Cr(VI)'nin tamamının indirgendiği belirlenmiştir(*). Artan konsantrasyonla indirgeme yüzdesinde bir düşme meydana gelmiştir. Ancak 1.00 gram piritin indirgendiği Cr(VI) miktarı artmıştır. Örneğin; 150; 200 ve 250 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerinde 75 dakikalık süre sonunda indirgeme yüzdesi sırasıyla % 78.42; % 63.19 ve % 53.57 olurken 1.00 g pirit tarafından indirgenen Cr(VI) miktarları 11.76, 12.64 ve 13.39 mg olmuştur.

Ortama geçen demir konsantrasyonu Cr(VI) konsantrasyonundaki artışa paralel olarak bir azalma göstermiştir. 1.00 g pirit tarafından indirgenen Cr(VI) miktarları göz önüne alındığı zaman, Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça ortama geçen demir miktarının artması beklenir. Ancak Şekil 4.5'den de görüldüğü gibi çözelti son pH'ları demir iyonlarının hidroliz olduğu pH değerinin üzerinde seyretmiştir. Bu da ortama geçen demir iyonlarının hidroliz olarak çöktüğü ve bu nedenle de azaldığı

(*) 50 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerinde yapılan deneylerde Cr(VI)'nin 30 dk'da %94.2'si ve 45 dk'da da %100'ünün indirgendiği tespit edilmiştir.



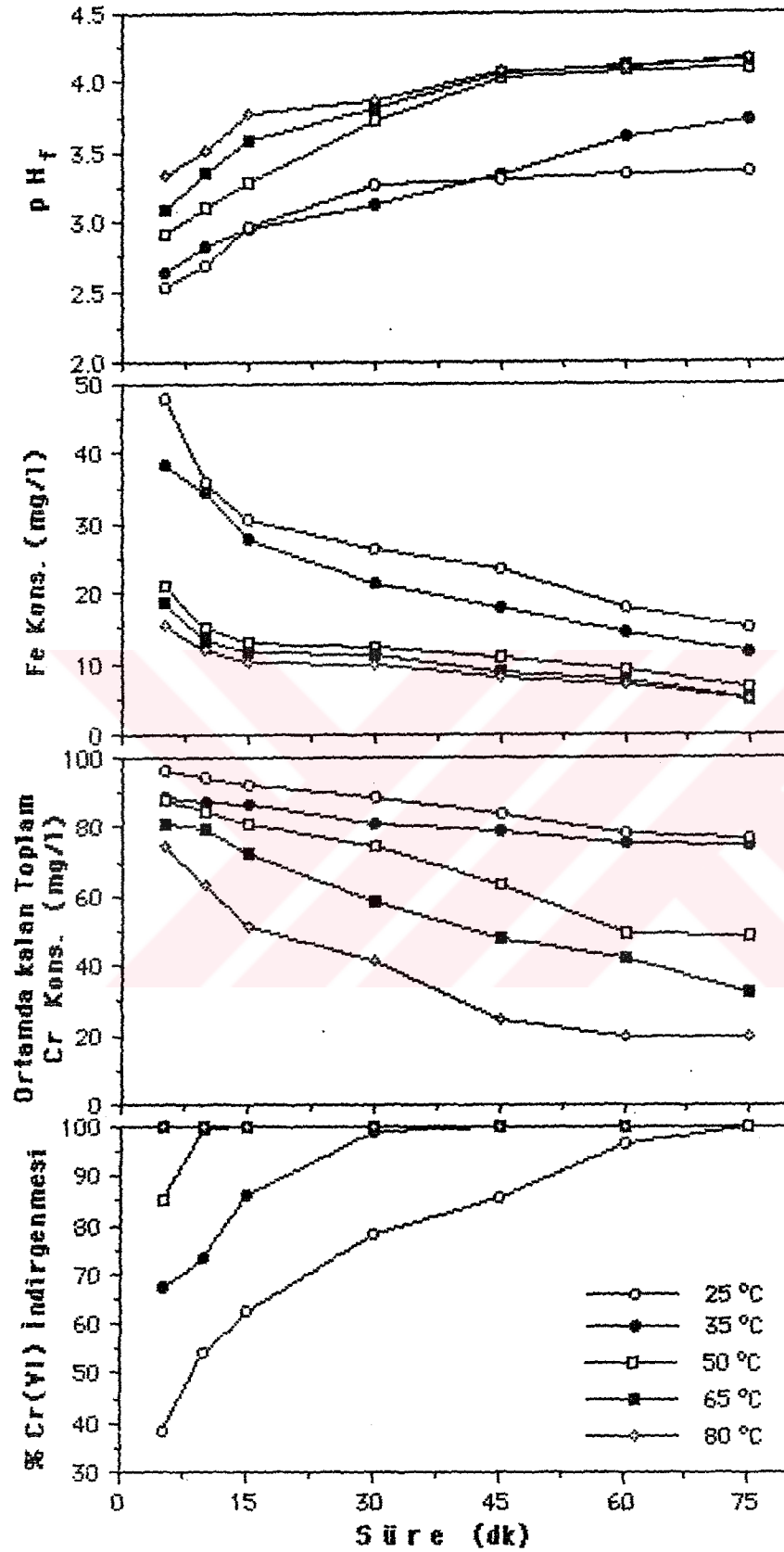
Şekil 4.6. Cr(VI) indirgenmesinin başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ile değişimi (1.00 g pirit; 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l; 100 ml Cr(VI) çözeltisi; 25 °C sıcaklık ve 75 dk temas süresi)

sonucunu desteklemektedir. Örneğin; 50; 100; 150; 200 ve 250 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerle yapılan deneylerde ortama geçen demir konsantrasyonu sırasıyla 19.14; 15.07; 12.92; 12.25 ve 11.57 mg/l olurken, tekabül eden çözeltilerin son pH'ları da sırasıyla 3.21; 3.36; 3.41; 3.42 ve 3.54 olmuştur.

Cr(VI) indirgenmesi üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak için 100 ml, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerine, 1.1 eşitliğine göre gerekli asidin iki katı ve 1.00 g pirit ilave edildi. Karışımlar 25; 35; 50; 65 ve 80 °C'de, 5-75 dakika arasında değişen sürelerde çalkalandı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça Cr(VI) indirgeme verimi de artmıştır. Sıcaklığın 25 °C olduğu deneylerde % 100 Cr(VI) indirgenmesi 75 dk sonunda elde edilirken, 35 °C için 45 dk'da, 50 °C için 15 dk'da, 65 °C ve 80 °C için ise ilk 5 dk'da gerçekleşmiştir.

Şekil 4.7'de değişik sıcaklıklarda çözeltiliye geçen demir miktarının, toplam krom miktarının ve çözelti son pH'sının süreyle değişimi de verilmiştir. İlgili eğrilerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla hem demir konsantrasyonu ve hem de çözeltideki toplam krom konsantrasyonu zamanla azalmıştır. Örneğin; 25; 35; 50; 65 ve 80°C sıcaklıklar için ilk 5 dk sonunda toplam krom konsantrasyonları, 94.25; 88.95; 87.05; 80.75 ve 74.37 mg/l iken, 75 dk sonunda bu değerler sırasıyla, 78.02; 74.37; 48.85; 32.44 ve 19.87 mg/l olmuştur. Çözeltideki demir konsantrasyonları da aynı şekilde, tekabül eden sıcaklıklar için ilk 5 dk sonunda 47.83; 38.32; 21.26; 18.50 ve 15.64 mg/l iken 75 dk sonunda 15.07, 11.69, 6.53, 5.04 ve 7.60 mg/l'ye düşmüştür. Toplam krom ve demir konsantrasyonlarındaki



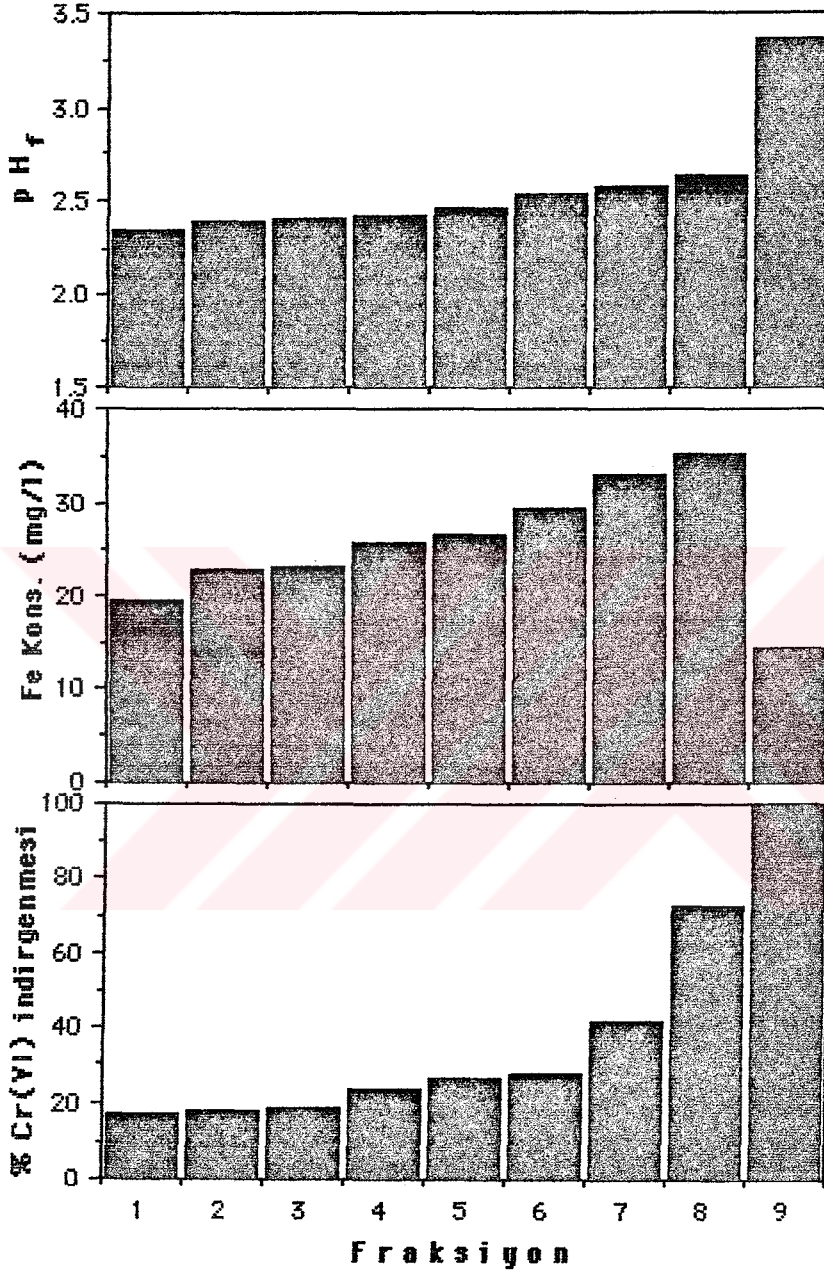
Şekil 4.7. Cr(VI) indirgenmesinin sıcaklık ve süreyle değişimi (1.00 g pirit; stokiometrik miktarın iki katı asit; 100 mg/l konsantrasyonunda 100 ml Cr(VI) çözeltisi)

bu azalışa, Fe^{3+} iyonlarının hidroliz olarak çökmesi esnasında beraberinde bir miktar kromu da çöktürmesi veya adsorplaması sebep olarak gösterilebilir.

Partikül boyutunun Cr(VI) indirgenmesi üzerine etkisini belirlemek için, -30+50; -50+80; -80+100; -100+120; -120+140; -140+170; -170+200; -200+270 ve -270 fraksiyonlarındaki 1.00 g pirit alınarak 2 stokiometrik miktar asit içeren, 100 ml ve 100 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerle karıştırıldı. 75 dk çalkalama süresi sonunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.8'den partikül boyutunun küçülmesiyle Cr(VI)'nın indirgeme veriminin arttığı görülmektedir. -30+50 mesh fraksiyonundaki pirit örnekleriyle yapılan deneylerde süre sonunda Cr(VI)'nın % 16.64'ü indirgenirken, -140+170 mesh fraksiyonuyla % 27.14'ü, -200+270 mesh fraksiyonuyla % 72.50'si ve -270 mesh fraksiyonuyla % 100'ü indirgenmiştir. Partikül boyutundaki azalma ile ortam pH'sı ve çözeltiliye geçen demir konsantrasyonu da artmıştır. Örneğin; -30+50 mesh fraksiyonundaki piritle yapılan deneyde çözeltiliye geçen demir miktarı 19.31 mg/l iken, partikül boyutunun -200+270 mesh'e düşmesiyle 35.13 mg/l'ye yükselmiştir. Bu deneylerin sonunda elde edilen çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2.34 ve 2.63 olarak ölçülmüştür. Ancak -270 mesh fraksiyonundaki piritle yapılan deneyde ortamdaki demir miktarı 15.07 mg/l değerine düşmüş ve diğer fraksiyonlarla yapılan deneylerdekine göre bir azalış göstermiştir. Bu deneyde çözelti son pH'sı 3.36 olarak ölçülmüştür. Demir konsantrasyonundaki azalma pH'daki yükselişe bağlanabilir.

Piritin indirgeme kapasitesini belirlemek amacıyla, piriti bir defa kullandıktan ve süzüp ortamdaki ayırdıktan sonra asitliği ve konsantrasyonu



Şekil 4.8. Cr(VI) indirgenmesinin pirit partikül boyutuyla değişimi (1.00 g pirit; stokiometrik miktarın iki katı asit; 100 mg/l konsantrasyonunda 100 ml Cr(VI) çözeltisi; 25 °C ve 75 dk temas süresi) (1: -30+50, 2: -50+80, 3: -80+100, 4: -100+120, 5: -120+140, 6: -140+170, 7: -170+200, 8: -200+270, 9: -270mesh)

aynı olan yeni bir 100 ml Cr(VI) çözeltisi ile temasa getirilince kromu ne kadar indirgeyeceği araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan ardışık deneylerde, 1.00 g pirit örneği, 2 stokiometrik miktar asit içeren, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileriyle her defasında 75 dakika olmak üzere artık indirgeme etkisi kalmayınca kadar işleme sokuldu. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Aynı pirit örneğinin arka arkaya üç kez kullanılması halinde 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın her defasında tamamını indirgemektedir. Kademe sayısı arttıkça piritin indirgeme kapasitesi düşmekte ve beşinci kademedan sonra pratik olarak kullanılmaya değmeyecek hale gelmektedir.

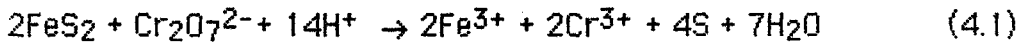
Tablo 4.2'deki değerlerden 1.00 g piritin yedi kademe sonunda 42.56 mg Cr(VI)'yı indirgediği hesaplanabilir. Bunun yanında çözeltiliye geçen toplam demir miktarı da yaklaşık 10.91 mg Fe/(g pirit) olmuştur. Piritin bileşimi dikkate alınarak hesaplandığında bu miktar piritteki demirin % 2.63'üne tekabül etmektedir.

Çalışmanın bu kısmına kadar deney şartlarını optimize etmek üzere ortamın içerdiği krom miktarı dikkate alınmış ve sonuçta da kromun indirgenme etkinliği üzerine tartışmalar yapılmıştır. Bu deneylerde her

Tablo 4.2. Pirit ile Yapılan Ardışık İndirgeme Deney Sonuçları (1.00 g pirit; stokiometrik miktarın iki katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi; 25°C sıcaklık ve 45 dakika temas süresi).

| Kademe | pH | Fe Kons. (mg/l) | % Cr(VI) İnd. |
|--------|------|-----------------|---------------|
| 1 | 3.36 | 15.04 | 100 |
| 2 | 2.73 | 19.16 | 100 |
| 3 | 2.47 | 18.07 | 100 |
| 4 | 2.22 | 24.60 | 67.0 |
| 5 | 2.14 | 10.06 | 35.11 |
| 6 | 2.10 | 12.47 | 19.61 |
| 7 | 2.03 | 9.76 | 3.92 |

durumda ortamdaki pirit, çok daha fazla miktarda kromu indirgeyecek orandadır. Örneğin kullanılan pirit örneklerinin %68 FeS₂ içerdiği dikkate alınarak 1.1 eşitliğine göre bir hesap yapılacak olursa, ortamda yeteri kadar asit bulunmak kaydıyla, 1.00 g pirit 1473 mg kromu indirgeyecek durumdadır. Oysa yukarıda şartları verilen deneylerde, arka arkaya 7 indirgeme sonucunda 1.00 g pirit ancak 42.5 mg kromu indirgemektedir. Bu da pirit açısından sözkonusu eşitliğe göre çok düşük bir verim (yaklaşık %3) demektir. Bu durum indirgemedir,



reaksiyonunun da gözönüne alınması gerektiğini akla getirmektedir. Bu reaksiyona göre kullanılan piritin indirgeme yeteneği 294 mg Cr(VI)/1.00 g-pirit (%68'lik) olarak hesaplanabilir. Buna göre hesap yapıldığında da kullanılan piritin etkinliği % 14 civarında olmaktadır.

Diğer yandan yeterli asit bulunmasına rağmen piritin 7 kademe sonunda ortamdaki kromun ancak yaklaşık %4'ünü indirgeyebilecek şekilde indirgeme kudretini kaybetmesi, kükürt açığa çıkarak piritin yüzeyini kapladığı ve reaksiyon vermesini engellediği şeklinde de açıklanabilir. 1.1 veya 4.1 reaksiyonlarından hangisinin ne ölçüde cereyan ettiğini kestirmek çok zordur. Bu durum ancak ortamda sülfat iyonu ve kükürt tayin ederek açıklığa kavuşturulabilir. Ancak çalışmanın boyutunu artıracığından buna teşebbüs edilmedi.

Piritin orta sıcaklıklarda kavrularak aktive edilmesi düşünülebilir. Bunu ortaya koymak için pirit örneği 400°C'de 4 saat süreyle kavruldu. Ağırlık kaybı dikkate alınarak 1.00 g piritte tekabül eden kalsine ile önceki şartlarda bazı deneyler yapıldı. Tam olarak sistematik deneyler yapılmamasına rağmen, elde edilen sonuçlar orjinal piritle yapılan deney

sonuçlarıyla karşılaştırıldığında piritte bariz bir aktifleşme tespit edilmemiştir.

Piritin sürekli çalışmada indirgeme davranışlarını ortaya koymak üzere pirit doldurulmuş sabit yataklı kolonda bazı deneyler yapıldı. İnce pirit örnekleriyle (-270 mesh) yapılan denemelerde, kolondan sabit bir akış sağlanamadı. Düzenli bir akışın sağlanabildiği -50+80 mesh pirit örneğinin 250 g'ı ile dolgulanmış kolonda ise, 100 mg/l Cr(VI) ve kroma göre hesaplanan stokiometrik miktarın iki katı kadar asit içeren çözeltilerle yapılan deneylerde %90'ın üzerindeki bir indirgeme etkinliği elde etmek üzere 0.5 ml/dk'dan daha düşük bir akış hızına ihtiyaç duyulduğu belirlenmiştir. Örneğin böyle bir sistemden tam sürekli bir şekilde ortalama 0.5 ml/dk hızla çözelti geçirilerek gerçekleştirilen bir deneyde, başlangıçta % 92.5 olan indirgeme etkinliğinin, 144 saatin sonunda (6 gün) %38 olarak devam ettiği belirlenmiştir. Bu da yaklaşık 262 mg Cr(VI) indirgenmesine tekabül eder ki, bu değer 1.1 ve 4.1 eşitliğindeki stokiometrik değerlerle karşılaştırılırsa çok düşük bir verime tekabül eder. Akış hızı artırıldığında indirgeme verimi oldukça bariz bir şekilde düşmektedir. Örneğin akış hızı 1 ve 2.5 ml/dk olarak uygulandığında başlangıçtaki indirgenme etkinliği sırasıyla yaklaşık olarak %62 ve %35 olmaktadır.

Krom konsantrasyonu düşürülerek ve ortamdaki asit miktarı artırılarak yukarıda belirtilen şekilde dolgulanmış kolonda bazı deneyler daha yapıldı. Örneğin stokiometrik miktarın dört katı asit içeren 50 mg/l Cr(VI) çözeltisi kullanıldığında 0.5 ml/dk akış hızıyla %98'den daha fazla Cr(VI) indirgenebildiği tespit edildi.

Bu sonuçlar pirit esas alınarak kesikli çalışmanın sonuçlarıyla karşılaştırıldığında piritle dolgulanmış kolondan çözelti geçirerek Cr(VI)

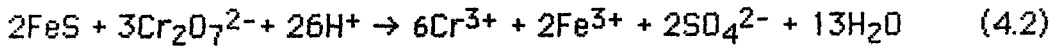
indirgenmesinin oldukça verimsiz olduğu söylenebilir. İşin ekonomisini aksi yönde etkilemekle beraber, asit miktarı ve sıcaklık artırılarak işlemin etkinliği artırılabilir.

Daha önce de belirtildiği gibi, alışılmış Cr(VI) arıtımında indirgemeyi takiben bir çöktürme uygulanır. Çöktürme uygulanmasıyla ortamda krom, demir ve diğer ağır metallerin ne kadar kaldığını belirlemek üzere, Cr(III)'ün çözünürlüğünün minimum olduğu pH 7.5'da çöktürme deneyleri yapıldı. Bu amaçla, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi 1.00 g (-270 mesh) piritle 25°C'de 75 dk süreyle çalkalandı. Elde edilen indirgenmiş çözeltinin pH'sı NaOH çözeltisiyle 7.5'e ayarlandı. 15 dk çalkalandıktan ve süzildükten sonra elde edilen süzüntülerde tayin edilebilir miktarda Cr, Fe, Cu ve Mn'nin kalmadığı ancak 0.06 mg/l konsantrasyonunda çinkonun kaldığı belirlendi.

Ergani Bakır İşletmeleri'nde flotasyon işlemiyle pirit konsantresinin yan ürün olarak elde edildiği dönemde sağlanmış bulunan ve bir çalışmada [Özer,1991] kullanılmış olan piritin Cr(VI) indirgenmesindeki davranışlarının incelenmesi için bazı deneyler yapıldı. Flotasyon atığı olan bu madde, organik flotasyon maddelerinden temizlemek için pH'sı 2 olan H₂SO₄ çözeltisiyle birkaç defa çalkalandı, sıvı kısmı atıldı ve son olarak da saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Bu piritin -270 mesh fraksiyonununun 1.00 g'ı, 0.4 ml/l H₂SO₄ (%97'lik) içeren 100 ml hacminde ve 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisiyle çalkalanarak yapılan deneyde tam indirgemenin elde edildiği süre 90 dk olarak tespit edildi. Çalışmanın önceki bölümünde kullanılan piritin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, elde edilen son çözeltideki pH düşük (2.45) demir miktarı ise oldukça yüksek olarak (121 mg/l) tespit edilmiştir. Bunda muhtemelen önceden yapılan asitle yıkamanın rolü olmuştur. Netice olarak,

kalkopirit konsantresi elde edilirken yan ürün olarak kazanılan piritin de bu amaçla kullanılabilceği görölmektedir.

Demir sülfür kullanılarak da sulu çözeltilerde Cr(VI)'nın indirgenmesi üzerine bazı deneyler yapıldı. Bunun için demir sülfür ile Cr(VI) arasındaki reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu kabul edildi ve 100 mg/l Cr(VI) esas alınarak demir sülfürün aşırısının bulunduğu ortamda gerekli olan asit miktarı 0.23 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l olarak hesaplandı.



-270 mesh fraksiyonundan alınan değişik miktardaki teknik demir sülfür (Merck Kat. No: 3956) örnekleriyle yapılan deneyler sonucunda, 0.25 g demir sülfür ile 0.46 ml/l H₂SO₄ (%97'lik) içeren 100 ml hacminde ve 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilisinde tam indirgemenin elde edildiği süre 45 dk olarak tespit edildi. Bu sonuca göre, Cr(VI) indirgenmesinde demir sülfürün de kullanılabilceği söylenebilir. Demir sülfür kullanılarak sulu ortamda Cr(VI) indirgenmesinin sistematik incelenmesi ayrı bir çalışma olarak planlanmıştır.

5. SONUÇLAR

Pirit kullanılarak potasyum dikromattan hazırlanan hipotetik atıksu örneklerinde Cr(VI) indirgenmesinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Cr(VI) indirgenmesinin asit miktarına önemli ölçüde bağlı olduğu belirlenmiştir. Asit miktarı artırıldıkça Cr(VI) indirgeme etkinliği artmaktadır. Başka bir deyişle, indirgeme için gerekli süre kısalmaktadır. 1.00 g pirit, 0.2 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml hacminde ve 100 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerde, 25°C'de, 800 salınım/dk çalkalama hızında Cr(VI)'nın 120 dk sonunda ancak % 66.34'ünün indirgendiği, asit miktarının iki katına çıkarılmasıyla 75 dk'da, dört katına çıkarılmasıyla da 45 dk'da % 100'ünün indirgendiği tespit edilmiştir.

Pirit miktarının artırılmasıyla Cr(VI) indirgeme etkinliğinin de arttığı bulunmuştur. 0.25 g pirit ile 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerinde 75 dk sonunda Cr(VI)'nın % 48.68'i, 0.50; 0.75 ve 1.00 g piritle sırasıyla %84.68, %98.14 ve %100'ünün indirgendiği belirlenmiştir.

Çeşitli miktarlarda asit içeren Cr(VI) çözeltileriyle değişik miktarlardaki pirit ile yapılan çalışmada indirgemenin süreye bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri ve 0.25; 0.50; 0.75 ve 1.00 g pirit ile 5 dk sonunda sırasıyla Cr(VI)'nın % 22.46, %28.98, %33.41 ve %38.43 oranında indirgendiği bulunmuştur. İlerleyen süreyle bu değerlerin arttığı ve 0.25 g pirit için 120 dk sonunda % 69.92 olduğu, 0.50; 0.75 ve 1.00 g pirit için ise % 100 Cr(VI) indirgenmesine sırasıyla 120, 90 ve 75 dk'da ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artırılmasıyla Cr(VI) indirgenmesinin azaldığı bulunmuştur. 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml hacminde, 100; 150; 200 ve 250 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerde, 1.00 g piritin sırasıyla %100, %78.42, %63.19 ve %53.57 oranında indirgeme gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Cr(VI) indirgenmesinin artan ortam sıcaklığına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. 1.00 g pirit ve 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml, 100 mg-Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltilerle 25; 35 ve 50°C sıcaklıkları için %100 Cr(VI) indirgenmesinin elde edildiği süreler sırasıyla 75; 45 ve 15 dk, 65 ve 80°C için ise 5 dk olduğu bulunmuştur.

Pirit partikül boyutu Cr(VI) indirgenmesinde etkin parametrelerden birisidir. Partikül boyutunun artırılmasıyla Cr(VI) indirgenme etkinliğinin azaldığı belirlenmiştir. 1.00 g piritin 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml hacminde, 100 mg Cr(VI)/l konsantrasyonundaki çözeltiyle 75 dk teması sonunda -270 mesh fraksiyonu için %100; -200+270 mesh fraksiyonu için % 72.50 indirgeme elde edilmiştir. Daha büyük partikül boyutundaki pirit örnekleriyle etkin bir indirgeme sağlanamamıştır.

Piritin indirgeme kapasitesini belirlemek amacıyla 0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren 100 ml, 100 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerle 1.00 g piritin ard arda her defasında yeni bir çözeltiyle 75 dk temas ettirilmesiyle yedi işlem sonunda toplam olarak 42.56 mg Cr(VI) indirgediği belirlenmiştir.

0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/l asit içeren, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisinin -50+80 mesh fraksiyonundaki 250 g pirit örneği ile dolgulanmış kolondan 0.5 ml/dk akış hızında geçirilmesiyle 144 saatlik sürenin sonunda yaklaşık 300 mg Cr(VI)'nın indirgendiği tespit edilmiştir.

Bu indirgeme kapasitesi kesikli çalışmanın sonucuyla karşılaştırıldığında çok daha küçük olmaktadır.

Cr(VI)'nın asitli ortamda piritle indirgenmesinde piritte bulunan Fe, Cu, Mn ve Zn'nun kirletici mertebelerde çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir. Yapılan indirgeme çalışmasında, ortamdaki asit ve pirit miktarına bağlı olarak çözeltiye geçen Fe, Cu, Mn ve Zn miktarlarının arttığı bulunmuştur. Ancak düşük asit ve/veya yüksek pirit miktarlarında önce çözeltiye geçen demirin ilerleyen süreyle çökerek uzaklaştığı ve bu nedenle de çözeltideki miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir.

İndirgeme sonrası çözeltide pH 7.5'de yapılan çöktürme testinde, ortamdaki Cr(III)'e ilave olarak piritten geçen Fe, Cu, Mn ve Zn gibi metallerin, ortamdan çökerek uzaklaştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak piritin Cr(VI) indirgemedeki etkinliğinin fazla olmadığı ifade edilebilir. Ancak piritin tabiatta bol bulunması ve bakır üretimi gibi bir endüstrinin yan ürünü olarak açığa çıkması nedenleriyle alternatif bir indirgeyici olarak düşünülebilir. İndirgeme maliyetini belirleyen en önemli unsurlar, piritin inceltmesi ve kullanılan asit miktarıdır. Ancak piritin, bakır üretimi esnasında yaklaşık -100 mesh fraksiyonunda flotasyon artığı olarak açığa çıkması ve bu yan ürünün bu amaçla değerlendirilmesi sistemi uygulanabilir hale getirebilir.

6. KAYNAKLAR

- ANDERSON, J.N., BOLTO, B.A. and PAWLOWSKI, L., 1984, A Method for Chromate Removal From Cooling Tower Blowdown Water, **Nuclear and Chemical Waste Management**, 5, 125-129.
- ANTONIJEVIC, M.M., DIMITRIJEVIC, M. and JANKOVIC, Z., 1993, Investigation of Pyrite Oxidation by Potassium Dichromate, **Hydrometallurgy**, 32, 61-72.
- ANTONIJEVIC, M.M., DIMITRIJEVIC, M. and JANKOVIC, Z., 1994, Investigation of the Kinetics of Chalcopyrite Oxidation by Potassium Dichromate, **Hydrometallurgy**, 35, 187-201.
- AOKI, T. and MUNEMORI, M., 1982, Recovery of Chromium (VI) from Wastewaters with Iron (III) Hydroxide, I-Adsorption Mechanism of Chromium (VI) on Iron (III) Hydroxide, **Water Research**, 16, 793-796.
- APHA-AWWA-WPCF, 1975, **Standart Methods for Examination of Water and Wastewater**, 14th Ed., 192-194.
- ARNOLD, H.L., ODOM, R.B., and JAMES, W.D., 1990, Andrewes Disease of the Skin, **Clinical Dermatology**, 104, Saunders PA, USA.
- ARSLAN, N., ÖZER, A., ve ALTUNDOĞAN S., 1994, Taşkömürü Yakan Kalorifer Kazanı Külü ile Sulu Çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması, **Fırat Üniversitesi Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi**, 6, 2, 40-52.
- AYRUTSKII, P.I., 1969, Control of Chromium (VI) Concentration in Wastewaters, **Chem. Abst.** 70. 206-207. (Sittig, 1973'den)
- BAILEY, N.T. and WOODS, S.I., 1974, A Comparison of Two Rapid Methods for the Analysis of Copper Smelting Slags by Atomic Absorption Spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, 69, 19-25.
- BARTLETT, R.J. and KIMBLE, J.M., 1976, Behaviour of Chromium in Soils-II, Hexavalent Forms, **J. Envir. Qual.**, 5.
- BIRDEGATER, A.V., and MUMFORD, C.J., 1979, **Waste Recycling and Pollution Control Handbook**, George Godwin Limited, London.
- CAMBELL, R.J., and EMMERMAN, D.K., 1972, Freezing and Recycling of Plating Rinsewater, **Ind. Water Eng.**, 9, 4, 38-39. (Patterson, 1975'den)
- CASARETT, L.J. and DOULL, J., 1975, **Toxicology**, The Basic Science of Poisons, Mc Millan Publishing Co., New York.
- CHEBROLU P. and SHARADA P. K., 1993, Reduction of Potassium Chromate by D-Fructose, D-Galaktose, D-Mannose, D-Glukose and L-Sorbose, **Carbohydrate Research**, 244, 15-25.
- COHEN, J.M., 1977, Trace Metal Removal by Wastewater Treatment, **EPA Tech. Transfer.** (Lanouette, 1977'den)
- COUPAL, B. and LALANCETTE, J.M., 1976. The Treatment of Wastewaters with Peat Moos, **Water Research**, 10, 1071-1076.
- CULOTTA, J.M. and SWANTON, W.F., 1969, Case Histories of Plating Waste Recovery Systems, **Presented at 56 th Annual Conf. Amer. Elektroplaters Soc.**, Detroit. (Sittig, 1973'den)

- CULP, G.L., and CULP, R.L., 1974, **New Concepts in Water Purification**, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- CURRY, N.A., 1972, Philosophy and Methodology of Metallic Waste Treatment, **Presented at 27th Ind. Waste Conf.**, Purdue University. (Patterson, 1975'den)
- DEAN, J. G. , BOSQUI, F. L. and LANQUETTE, K. H. , 1972, Removing Heavy Metals from Wastewater, **Environmental Science and Technology**, American Chemical Society , 6, 518-522.
- DOUGHERTY, R.R., 1970, U.S. **Patent 3,531,262**; Sept. 29, Assigned to Control Data Corp. (Sittig, 1973'den)
- EARY, L.E. and DHANPAT, R., 1988, Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion, **Environ. Sci. Technol.**, 22: 972-977.
- ECKENFELDER, W. W., 1989, **Industrial Water Pollution Control**, 2nd Edition, 98-103, McGraw-Hill, New York.
- EPA, 1976, U.S. Environmental Protection Agency Quality Criteria for Water, **EPA-440/9-76-023**, DC, Washington.
- EPA, 1977, An Investigation of Techniques for Removal of Chromium for Electroplating Wastes, **EPA Publication**, 12010 EIE 13/71.
- ERDEM, B. ve BAYKUT, F., 1968, **Analitik Kimya**, 378-387, Kurtulmuş Matbaası, İstanbul.
- FOURNIER, L.B. and MEYER, 1978, R.A.U.S. **Patent 4 086 150**.
- FÖRSTNER, U. and WITTMANN, G. T. W., 1983, **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, 340-343, Springer Verlag Co., Berlin.
- GAINOPOLOS, A., GUPTA, M.K. and KATA, W.J., 1971; U.S. **Patent 3.625.885**; December 7; Assigned to Rex Chainbelt, Inc. (Sittig, 1973'den)
- GRIFFIN, R.A., AU, K.A. and FROST, A.A., 1977, Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfill Leachate by Clay Minerals, **J. Environ. Sci. Health**, A12.
- HUANG, C. and WU, M., 1975, Chromium Removal by Carbon Adsorption, **Journal WPCF**, 47:10, 2437-2446.
- JAWORSKI, J.F., 1980, Effects of Chromium, Alkali Halides, Arsenic, Asbestos, Mercury, Cadmium in the Canadian Environment **National Research Council of Canada Publication**, No. NRCC. 17585 of the Environmental Secretariat, 80 pp, Ottawa, Canada.
- KANEKO, S., TSUKAMOTO, K. and IMOTO, F., 1978, **Adsorption Characteristics of Chromium (VI) on Coprecipitated Silica Titania Gel**, Nippon Kogaku Kaishi, 9.
- KINDL, B., ATKINSON, J., 1978, G.U.S. **Patent 4 086 150**.
- KIRK-OTHMER, 1971, **Encyclopedia Of Chemical Technology**, 2nd Edition, Vol. 5, 451-472. Interscience Publishers, John Wiley, New York.

- KOMORI, K., RIYAS, A., TODA, K. and OHTAKE, H., 1989, *Biological Removal of Toxic Chromium Using an Enterobacter Cloacae Strain that Reduces Chromate under Anaerobic Conditions*, **Biotechnology and Bioengineering**, 35: 951-954.
- LANCY, L.E., 1966, U.S. **Patent 3 294 680**.
- LANDY, J.A., 1971, *Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizer Complex*, **J. Water Poll. Cont. Fed.** 43, 2292-2253. (Patterson, 1975'den)
- LANQUETTE, K.H., 1977, *Heavy Metal Removal*, **Chemical Engineering Deskbook Issue**, Oct.17, 73-80, Industrial Pollution Control Inc.
- LANQUETTE, H.K. and PAULSON, G.E., 1976, *Treatment of Heavy Metals In Wastewater*, **Pollution Engineering**, 8:10, 55-57, Tech. Publishing Co.
- MARGARIDA A.M., GONZALES B.C.G., GUEDES DE CARYALHO, R., CASTANHEIRA, J.M., SOL P.M.C., and YASCONSELOS, L.A.T., 1993, *Chromium Removal in Tannery Wastewaters Polishing by Pinus Sylvestris Bark*, **Water Research**, 27(8), 1333-1338.
- MARUYAMA, T., HANNAH, S.A., and COHEN, J.M., 1975, *Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes*, **J. Water Pollution Control Fed.**, 47(5), 962-975.
- MELLOR, J.W., 1959, **A Comprehensive Treatise On Inorganic and Theoretical Chemistry**, Vol XIV, 130-241, Longmans, Green and Co., London.
- MOORE, J.M. and RAMAMOORTHY, S., 1984, **Heavy Metals In Natural Waters**, 58-76, Springer-Verlag Co., New York.
- NIJWENHUIS, G.J.1970; U.S. **Patent 3.493.328**; February 3.
- O'DWYER, T.F. and HODNETT, B.K., 1995, *Recovery of Chromium from Tannery Effluents using a Redox-Adsorption Approach*, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 62, 30-37.
- ÖZER, A., 1991, *Bakır İşletmesi Flotasyon Atığı Piritten Kobalt Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü., Elazığ.
- ÖZER, A., 1995, *Depektinize Edilmiş Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Çözeltilerden Krom Adsorpsiyon Özellikleri*, Doktora Tezi, Fırat Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü., Elazığ.
- PANDAY, K.K., PRASAD, G. and SINGH, Y.N., 1984, *Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite*, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 34A, 367-374.
- PATTERSON, J.W., 1975, **Wastewater Treatment Technology**, 2nd Ed., Butterworths Publ., Stoneham.
- PERKIN ELMER, 1976, **Atomic Absorption Instruction Manual**, Perkin Elmer Corporation, Norwalk, Conn. 06856, USA.
- PFEIFFER, W.C., FISAMAN, M., CARBORELL, N., 1980, *Fate of Chromium in tributary of the Irajá River*, **Environmental Pollution** (Series B) 1: 117-126. Rio de Janeiro. (Moore ve Ramamorthy, 1984'den)
- REHWOLDT, R., L. LASKO, C., SHAW and E. WIRHOSKI, 1973, *The Acute Toxicity of Some Heavy Metal Ions Toard Benthic Organisms*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 10:299-302. (Moore ve Ramamorthy, 1984'den)

- RICHARDS, R.; U.S. **Patent** 3.371.034; February 27, 1968.
- ROSS, R.D., 1968, **Industrial Waste Disposal**, Reinhold, New York. (Sittig, 1973'den)
- SARIKAYA, Y., 1993, **Fizikokimya**, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- SELM, R.P., HULSE, B.T.; U.S. **Patent** 3.027.321; March 27, 1962; Assigned to Wilson and Co.
- SHINK, C.A., 1968, Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment, **Plating**, 55, 1302-1305. (Patterson, 1975'den)
- SILLEN, L.G. and MARTELL, A.E., 1971, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement No.1. Special Publication No.25, **The Chemical Society**, London. (Moore ve Ramamorthy, 1984'den)
- SITTIG, M., 1973, **Pollutant Removal Handbook**, 116-135, Noyes Data Corporation, England.
- SRIYASTAVA, H.C.P., MATHUR, R.P., and MEHROTRA, I., 1986, Removal of Chromium from Industrial Effluents by Adsorption on Sawdust, **Science and Technology Letters**, 7:55-63.
- SRIYASTAVA, S.K., TYAGI, R., and PANT, N., 1989, Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants, **Water Research**, 23, 9, 1161-1165.
- ŞENGÖL, F., TÜRKMAN, A. ve FİLİBELİ, A., 1986, A Case Study on Chromium Wastes Treatment, **Environmental Management for Developing Countries**, Preprints of the Third Symp., Envitex, İstanbul.
- TEER, E.H., and RUSSELL, L.V., 1972, Heavy Metal Removal from Wood Preserving Wastewater, **27th Ind. Waste Conf.**, Purdue University. (Patterson, 1975'den)
- TS 266, 1986, İçme Suları, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara.
- TÜMEN, F., ARSLAN, N. ve BİLDİK, M., 1987, Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması, **Çevre-87 Sempozyumu**, EBSO-İzmir.
- UNDERWOOD, E.J., 1971, **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, 3th. Ed., 253-264, Academic Press, New York.
- USLU, O. ve TÜRKMAN, A., 1987. **Su Kirliliği ve Kontrolü**.T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları-Eğitim Dizisi, Ankara.
- VAN DER PUTTE, I., M.A. BRINKHORST, J.H. KOEMAN, 1981, Effect of pH on the Acute Toxicity of Hexavalent Chromium to Rainbow Trout. **Aquatik Toxicology**, 1: 129-142. (Moore ve Ramammorthy, 1984'ten)
- VURAL, N. , 1984, **Toksikoloji**, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No.56, 345.
- WENTZ, C.A., 1989, **Hazardous Waste Management**, 152-153, McGraw-Hill Co., New York.
- WHOL, M.G. and GOODHART, R. S., 1968., **Modern Nutrition in Health and Disease, Dietotherapy**, Fourth Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.

- WING, R.E., SWANSON, C.L., DOANE, W.M., and RUSSEL, C.R., 1975, Heavy Metal Removal with Starch Xanthate-Cationic Polymer Complex, **J. Water Poll. Cont. Fed.**, 46:8, 2043-2047.
- YOSHIDA, H., KAMEGAWA, K. and ARITA, S., 1977, **Adsorption and Reduction of Chromium (VI) on Activated Carbon**, *Nippon Kagaku Kaishi*, 3, 387-390.
- YURONIS, D., 1968, Metal Finishing Waste Treatment, , 55, 1071-1074 *Comparative Economics*, **Plating**. (Sittig, 1973'den)



7. EKLER

Tablo E1. Stokiyometrik Miktardaki Asit Konsantrasyonunda Pirit Miktarına Karşı Zamanla İndirgeme Veriminin Değişimi (Stokiyometrik miktar asit; 100 ml, 100 mg-Cr(VI)/l ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 17.95 | 25.99 | 31.12 | 32.68 |
| 10 | 20.42 | 28.55 | 34.55 | 36.37 |
| 15 | 22.46 | 33.45 | 39.11 | 44.25 |
| 30 | 29.59 | 41.39 | 46.23 | 48.24 |
| 45 | 35.42 | 54.22 | 51.51 | 51.67 |
| 60 | 39.68 | 64.65 | 55.09 | 55.37 |
| 75 | 47.81 | 66.70 | 57.37 | 56.23 |
| 90 | 53.95 | 69.84 | 62.51 | 59.66 |
| 120 | 64.79 | 77.4 | 68.80 | 66.34 |

Tablo E2. Stokiyometrik Miktardaki Asit Konsantrasyonunda Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltiye Geçen Demir Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktar asit;100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 8.17 | 13.15 | 19.78 | 22.30 |
| 10 | 9.28 | 14.58 | 18.58 | 22.10 |
| 15 | 11.49 | 16.19 | 17.82 | 19.96 |
| 30 | 13.42 | 20.05 | 15.06 | 6.30 |
| 45 | 13.70 | 16.00 | 6.74 | 3.40 |
| 60 | 15.36 | 14.25 | 4.39 | 3.25 |
| 75 | 17.29 | 4.79 | 2.12 | 2.00 |
| 90 | 18.12 | 3.35 | 1.57 | 1.55 |
| 120 | 18.67 | 2.91 | 1.00 | 1.15 |

Tablo E3. Stokiyometrik Miktardaki Asit Konsantrasyonunda Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltideki Toplam Krom Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktar asit;100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 93.50 | 95.41 | 92.55 | 96.25 |
| 10 | 92.60 | 92.65 | 93.45 | 90.78 |
| 15 | 94.50 | 90.48 | 90.16 | 91.69 |
| 30 | 92.60 | 90.48 | 91.14 | 90.77 |
| 45 | 90.78 | 90.30 | 91.14 | 88.95 |
| 60 | 90.95 | 90.15 | 90.16 | 88.49 |
| 75 | 90.31 | 88.95 | 90.31 | 88.02 |
| 90 | 91.25 | 90.16 | 87.13 | 83.48 |
| 120 | 90.86 | 90.16 | 82.64 | 78.37 |

Tablo E4. Stokiyometrik Miktardaki Asit Konsantrasyonunda Pirit Miktarına Karşı Çözelti pH'sının Zamanla Değişimi (Stokiyometrik miktar asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 2.32 | 2.54 | 2.94 | 3.12 |
| 10 | 2.34 | 2.69 | 3.13 | 3.25 |
| 15 | 2.37 | 2.77 | 3.23 | 3.37 |
| 30 | 2.48 | 3.01 | 3.37 | 3.69 |
| 45 | 2.52 | 3.18 | 3.54 | 3.95 |
| 60 | 2.64 | 3.30 | 3.62 | 4.13 |
| 75 | 2.76 | 3.36 | 3.78 | 4.16 |
| 90 | 2.85 | 3.39 | 3.87 | 4.21 |
| 120 | 3.12 | 3.59 | 4.01 | 4.32 |

Tablo E5. Stokiyometrik Miktarın İki Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla İndirgeme Yeriminin Değişimi (stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 22.46 | 29.98 | 33.41 | 38.43 |
| 10 | 26.03 | 34.97 | 36.83 | 54.04 |
| 15 | 28.17 | 42.06 | 47.10 | 62.43 |
| 30 | 29.89 | 49.24 | 59.63 | 78.22 |
| 45 | 34.98 | 62.43 | 78.19 | 85.71 |
| 60 | 42.53 | 75.42 | 96.90 | 96.43 |
| 75 | 48.68 | 84.68 | 98.14 | 100.0 |
| 90 | 58.94 | 89.70 | 100.0 | 100.0 |
| 120 | 69.92 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Tablo E6. Stokiyometrik Miktarın İki Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltiye Geçen Demir Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 12.29 | 17.29 | 23.34 | 31.84 |
| 10 | 14.53 | 18.39 | 25.58 | 35.85 |
| 15 | 15.36 | 20.06 | 27.49 | 30.49 |
| 30 | 16.46 | 24.47 | 37.16 | 26.36 |
| 45 | 17.57 | 27.79 | 38.54 | 23.50 |
| 60 | 19.68 | 30.80 | 32.32 | 18.00 |
| 75 | 21.43 | 33.04 | 27.49 | 15.07 |
| 90 | 26.32 | 32.77 | 23.83 | 11.60 |
| 120 | 28.07 | 32.32 | 21.71 | 9.70 |

Tablo E7. Stokiyometrik Miktarın İki Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltideki Toplam Krom Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 99.89 | 92.60 | 94.42 | 94.25 |
| 10 | 96.25 | 88.95 | 92.14 | 94.42 |
| 15 | 98.95 | 86.22 | 90.45 | 90.77 |
| 30 | 95.51 | 90.78 | 87.13 | 92.60 |
| 45 | 96.78 | 88.95 | 87.13 | 86.66 |
| 60 | 90.89 | 90.83 | 81.66 | 79.84 |
| 75 | 90.78 | 92.60 | 81.66 | 78.02 |
| 90 | 90.78 | 85.31 | 83.48 | 71.37 |
| 120 | 90.78 | 87.13 | 79.84 | 70.55 |

Tablo E8. Stokiyometrik Miktarın İki Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözelti pH'sının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 2.07 | 2.17 | 2.20 | 2.52 |
| 10 | 2.11 | 2.18 | 2.28 | 2.69 |
| 15 | 2.13 | 2.21 | 2.33 | 2.96 |
| 30 | 2.15 | 2.34 | 2.66 | 3.27 |
| 45 | 2.20 | 2.54 | 2.83 | 3.30 |
| 60 | 2.27 | 2.73 | 3.07 | 3.34 |
| 75 | 2.29 | 2.91 | 3.18 | 3.36 |
| 90 | 2.37 | 2.98 | 3.21 | 3.45 |
| 120 | 2.52 | 3.06 | 3.24 | 3.58 |

Tablo E9. Stokiyometrik Miktarın Dört Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla İndirgeme Veriminin Değişimi (Stokiyometrik miktarın 4 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 24.60 | 30.86 | 31.86 | 37.44 |
| 10 | 27.03 | 32.95 | 41.39 | 45.64 |
| 15 | 28.59 | 44.83 | 48.24 | 68.80 |
| 30 | 32.45 | 57.67 | 92.95 | 98.58 |
| 45 | 38.87 | 64.51 | 100.0 | 100.0 |
| 60 | 47.28 | 76.70 | 100.0 | 100.0 |
| 75 | 51.71 | 87.97 | 100.0 | 100.0 |
| 90 | 60.79 | 91.45 | 100.0 | 100.0 |
| 120 | 84.68 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Tablo E10. Stokiyometrik Miktarın Dört Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltiye Geçen Demir Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 4 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 13.42 | 20.05 | 33.71 | 34.84 |
| 10 | 15.17 | 24.20 | 36.40 | 40.50 |
| 15 | 16.29 | 25.42 | 39.92 | 46.73 |
| 30 | 19.40 | 35.21 | 46.14 | 53.05 |
| 45 | 23.70 | 39.63 | 51.90 | 66.59 |
| 60 | 25.42 | 45.31 | 55.42 | 69.73 |
| 75 | 26.10 | 46.91 | 61.82 | 72.70 |
| 90 | 26.52 | 48.87 | 63.82 | 76.00 |
| 120 | 33.71 | 53.60 | 65.28 | 76.00 |

Tablo E11. Stokiyometrik Miktarın Dört Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözeltideki Toplam Krom Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 4 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 97.13 | 94.02 | 96.95 | 94.02 |
| 10 | 90.70 | 90.78 | 88.06 | 92.15 |
| 15 | 92.60 | 87.13 | 90.78 | 91.48 |
| 30 | 92.60 | 89.45 | 88.95 | 90.78 |
| 45 | 90.78 | 87.13 | 90.78 | 90.78 |
| 60 | 88.95 | 87.13 | 88.95 | 92.12 |
| 75 | 88.04 | 86.22 | 88.95 | 90.60 |
| 90 | 88.95 | 89.13 | 88.95 | 90.78 |
| 120 | 87.13 | 85.26 | 88.64 | 88.90 |

Tablo E12. Stokiyometrik Miktarın Dört Katı Asit İçeren Çözeltilerde Pirit Miktarına Karşı Zamanla Çözelti pH'sının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 4 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 25 °C sıcaklık).

| Süre (dk) | 0.25 g | 0.50 g | 0.75 g | 1.00 g |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 1.67 | 1.71 | 1.88 | 1.90 |
| 10 | 1.70 | 1.72 | 1.90 | 1.92 |
| 15 | 1.72 | 1.73 | 1.92 | 1.94 |
| 30 | 1.78 | 1.81 | 2.05 | 2.11 |
| 45 | 1.80 | 1.84 | 2.11 | 2.15 |
| 60 | 1.86 | 1.90 | 2.14 | 2.16 |
| 75 | 1.93 | 1.98 | 2.15 | 2.18 |
| 90 | 1.98 | 2.06 | 2.16 | 2.18 |
| 120 | 2.06 | 2.12 | 2.18 | 2.20 |

Tablo E13. Pirit ile Cr(VI) İndirgenmesi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin İncelendiği Deneylede Başlangıç Konsantrasyonuna Karşı İndirgeme Verimi, Çözeltiye Geçen Demir Miktarı ve Çözelti Son pH'sının Değişimi (0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/1; 100 ml çözelti; 1.00 g pirit; 75dk temas süresi ve 25°C sıcaklık).

| Konsantrasyon (mg Cr(VI)/l) | pH _f | Fe Kons. (mg/l) | % Cr(VI) indirgenmesi | Toplam Cr Kons. (mg/l) |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| 50 | 3.21 | 19.14 | 100.0 | 44.98 |
| 100 | 3.36 | 14.36 | 100.0 | 78.02 |
| 150 | 3.41 | 12.92 | 78.42 | 138.53 |
| 200 | 3.42 | 12.25 | 63.19 | 186.25 |
| 250 | 3.54 | 11.57 | 53.57 | 242.32 |

Tablo E14. Pirit ile Cr(VI) İndirgenmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelendiği Deneylede Sıcaklığa Karşı Zamanla İndirgeme Veriminin Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 1.00 g pirit).

| Süre | % Cr(VI) indirgenmesi | | | | |
|------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 25 °C | 35 °C | 50 °C | 65 °C | 80 °C |
| 5 | 38.43 | 67.36 | 85.25 | 100.0 | 100.0 |
| 10 | 54.04 | 73.35 | 99.39 | 100.0 | 100.0 |
| 15 | 62.43 | 86.39 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 30 | 78.22 | 98.77 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 45 | 85.71 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 60 | 96.43 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 75 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Tablo E15. Pirit ile Cr(VI) İndirgenmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelendiği Deneylede Sıcaklığa Karşı Zamanla Çözeltiye Geçen Demir Miktarının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 1.00g pirit).

| Süre | Fe Konsantrasyonu (mg/l) | | | | |
|------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 25 °C | 35 °C | 50 °C | 65 °C | 80 °C |
| 5 | 47.83 | 38.32 | 21.26 | 18.50 | 15.64 |
| 10 | 35.85 | 34.65 | 15.11 | 13.23 | 11.80 |
| 15 | 30.49 | 27.67 | 11.02 | 10.50 | 10.24 |
| 30 | 26.36 | 21.53 | 12.43 | 11.89 | 9.75 |
| 45 | 23.50 | 18.05 | 9.21 | 8.67 | 8.14 |
| 60 | 18.00 | 14.30 | 10.82 | 7.60 | 7.14 |
| 75 | 15.07 | 11.69 | 6.53 | 5.04 | 4.60 |

Tablo E16. Pirit ile Cr(VI) İndirgenmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelendiği Deneylede Sıcaklığa Karşı Zamanla Çözelti Son pH'sının Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 1.00 g pirit).

| Süre | Çözelti Son pH'sı | | | | |
|------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 25 °C | 35 °C | 50 °C | 65 °C | 80 °C |
| 5 | 2.52 | 2.64 | 2.92 | 3.09 | 3.33 |
| 10 | 2.69 | 2.82 | 3.11 | 3.35 | 3.52 |
| 15 | 2.96 | 2.95 | 3.29 | 3.58 | 3.78 |
| 30 | 3.27 | 3.12 | 3.73 | 3.81 | 3.86 |
| 45 | 3.30 | 3.33 | 4.03 | 4.06 | 4.08 |
| 60 | 3.34 | 3.61 | 4.08 | 4.11 | 4.10 |
| 75 | 3.36 | 3.72 | 4.09 | 4.14 | 4.16 |

Tablo E17. Pirit ile Cr(VI) İndirgenmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelendiği Deneşlerde Sıcaklığa Karşı Zamanla Toplam Krom Konsantrasyonun Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit; 100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 1.00 g pirit).

| Süre | Toplam Krom Konsantrasyonu (mg/l) | | | | |
|------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 25 °C | 35 °C | 50 °C | 65 °C | 80 °C |
| 5 | 94.25 | 88.95 | 87.05 | 80.75 | 74.37 |
| 10 | 94.42 | 87.51 | 84.39 | 79.84 | 63.43 |
| 15 | 92.60 | 86.95 | 80.75 | 72.55 | 51.45 |
| 30 | 88.95 | 80.75 | 74.93 | 58.67 | 38.46 |
| 45 | 83.60 | 78.92 | 63.07 | 47.94 | 24.42 |
| 60 | 78.14 | 75.28 | 57.58 | 40.49 | 19.87 |
| 75 | 78.02 | 74.37 | 48.85 | 32.44 | 19.80 |

Tablo E18. Pirit Tanecik Büyüklüğünün Cr(VI) İndirgenmesine Etkisinin İncelendiği Deneşlerde Çözelti Son pH'sı, Çözeltiye Geçen Demir Miktarı Ve İndirgeme Veriminin Değişimi (Stokiyometrik miktarın 2 katı asit;100 ml, 100 mg/l Cr(VI) çözeltisi ; 1.00 g pirit; 75 dk temas süresi ve 25°C sıcaklık).

| Pirit Partikül Boyutu (mesh) | pHf | Fe Kons. (mg/l) | % Cr(VI) indirgenmesi | Toplam Cr Kons. (mg/l) |
|------------------------------|------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| -30+50 | 2.34 | 19.31 | 16.64 | 95.77 |
| -50+80 | 2.39 | 22.68 | 17.61 | 96.54 |
| -80+100 | 2.40 | 23.01 | 18.18 | 96.25 |
| -100+120 | 2.42 | 25.71 | 23.18 | 92.60 |
| -120+140 | 2.46 | 26.38 | 26.04 | 90.78 |
| -140+170 | 2.53 | 29.34 | 27.14 | 88.95 |
| -170+200 | 2.57 | 33.00 | 41.80 | 83.48 |
| -200+270 | 2.62 | 35.13 | 72.50 | 85.31 |
| -270 | 3.36 | 15.07 | 100 | 78.02 |

Tablo E19. Piritle Cr(VI)'nın Sürekli Olarak İndirgenmesinin İncelendiği Kolon Çalışması Sonuçları (0.4 ml H₂SO₄ (%97'lik)/1 asit içeren, 100 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltisi; Dolgu:- 50+ 80 mesh fraksiyonunda 250 g pirit; Periyot: 12 st).

| Periyot Sayısı | Periyot Sonunda Alınan Çözelti hacmi (ml) | Periyottaki % Cr(VI) indirgenmesi |
|----------------|---|-----------------------------------|
| 1 | 392 | 92.50 |
| 2 | 311 | 84.45 |
| 3 | 314 | 81.24 |
| 4 | 378 | 78.05 |
| 5 | 385 | 68.50 |
| 6 | 336 | 64.17 |
| 7 | 401 | 53.55 |
| 8 | 415 | 45.22 |
| 9 | 372 | 43.71 |
| 10 | 363 | 40.14 |
| 11 | 352 | 39.43 |
| 12 | 301 | 38.05 |