

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KROMUN SULU ORTAMDAN FERRİTLEŞTİRMEYLE
GİDERİLMESİ VE STABİLİZASYONU**

Mehmet ERDEM

114347

114347

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Fikret TÜMEN

2001
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

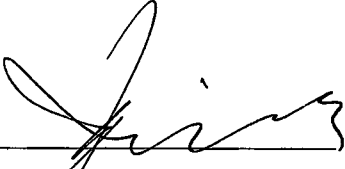
KROMUN SULU ORTAMDAN FERRİTLEŞTİRMEYLE
GİDERİLMESİ VE STABİLİZASYONU

Mehmet ERDEM

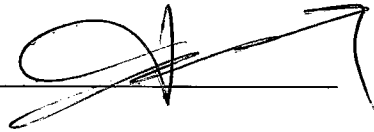
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON BÖLÜMÜ

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez, 19.10.2001 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği İle Başarılı Olarak Değerlendirilmiştir.


Danışman
Prof. Dr. Fikret TÜMEN

Prof. Dr. Zümriye AKSU



Doç. Dr. Ahmet ÖZER

ÖZET

Doktora Tezi

**KROMUN SULU ORTAMDAN FERRİTLEŞTİRMEYLE
GİDERİLMESİ VE STABİLİZASYONU****Mehmet ERDEM**

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

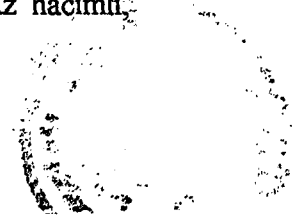
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2001, Sayfa:156

Krom sularda +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. +6 oksidasyon basamağındaki şeklinin toksik ve kanserojen olması nedeniyle öncelikli kirleticiler arasında sayılan kromun içme sularında bulunmasına müsaade edilen miktarı 0.05 mg/l ile sınırlandırılmıştır. Madencilik ve metalurji başta olmak üzere metal kaplama, deri, boya, seramik, cam, tekstil ve kağıt endüstrileri ve güç santrallerinin atıksuları krom içerebilirler.

Atıksulardaki Cr(III) çöktürme ile uzaklaştırılabilirken Cr(VI)'nın giderilebilmesi için önce kükürt dioksit, alkali metal sülfidler ve demir(II) sülfat gibi maddeler kullanılarak indirgenmesi gerekir. Daha sonra, bir alkali kullanılarak hidroksitler şeklinde çöktürülmek suretiyle uzaklaştırılır. Ağır metal arıtımında oluşan bu ikincil atıklar asidik yağışlarla ve/veya kompleks oluşturuıcı maddelerle temas ederek yeniden çözünebilirler. Bu nedenle bu atıkların çevreye atılmadan önce uygun bir şekilde stabilize edilmesi gerekir.

Ağır metal atıklarını stabilize etmek için uygulanan çeşitli yöntemlerden birisi de spinel yapıdaki ferrit bileşiklerine dönüştürmektir. Ferritleştirme yüksek sıcaklıklarda termik olarak gerçekleştirilebildiği gibi çözelti ortamında da yapılabilir. Bunun için ağır metal iyonları demir(II) iyonları ile birlikte hidroksitler halinde çöktürülür ve ferrit kristalleri teşekkül ettirilir. Ferrit çökeltileri sıkı istiflenmiş kristal yapıda, az hacimli



kolay süzölebilen ve manyetik ayırmayla da kolay ayrılabilen ve en önemlisi de daha kararlı maddelerdir.

Bu çalışmada önce, sodyum sülfat ve demir II sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmesiyle elde edilen çözeltilerdeki Cr(III) iyonlarının ferritleştirmeyle giderilme şartları incelenmiştir. Daha sonra, elde edilen ferritlerin değişik pH'lardaki mineral asit ortamında ve sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, EDTA, hümik asitin sodyum tuzu ve amonyak gibi kompleks oluşturuıcı maddelerin varlığındaki çözünme özellikleri araştırılmıştır. Yapılan testler klasik çöktürmeyle oluşturulan krom ve demir-krom karışık çökeltilerine de uygulanarak krom giderme ikincil atıklarının çevresel açıdan kararlılıkları kıyaslanmıştır. Ayrıca, demir-krom karışık hidroksit çökeltilisinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilen ürünler de test edilerek ısıtma ile bir stabilizasyonun sağlanıp sağlanmadığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, çalışmada elde edilen değişik kromlu atık modellerine, USEPA'nın katı atıkların kirliliğinin tespiti için önermiş olduğu ekstraksiyon testleri de uygulanarak bu ikincil atıkların kirlilik potansiyelleri belirlenmiştir.

Yapılan deneylerde, Cr(VI)'nın sodyum sülfat vasıtasıyla indirgendiği çözeltide 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(III)'ün ferritleşmesi için karışım pH'sının 9, sıcaklığın 50°C, karıştırma hızının 300 rpm ve sürenin 60 dakika olduğu şartlarda en uygun Fe^{2+}/Cr^{3+} oranının 16 olduğu belirlenmiştir. Demir II sülfatla indirgenmiş çözeltide, ortamdaki demir iyonları da dikkate alınarak yapılan deneylerde, yukarıda belirtilen şartlarda ferritleştirme için uygun Fe^{2+}/Cr^{3+} oranının 18 olduğu bulunmuştur. Mineralojik analizler kromit yapısındaki bir ters ferritin yanında demir(III) oksitlerin teşekkül ettiğini göstermektedir. Sulu ortamda ferritleştirmeyle kromun tamamı giderilirken demirin ise çözeltide oldukça düşük miktarlarda olduğu bulunmuştur.

USEPA ekstraksiyon testlerinde, ferrit içerikli atık modellerinden ve demir-krom hidroksit içerikli klasik çöktürme atığından çözünen kromun müsaade edilen limit olan 5 mg/l'nin altında kaldığı tespit edilmiştir. Ekstraksiyon testlerinin birinde (TCLP testinde), sodyum sülfitle indirgenmiş ortamda klasik yöntemle çöktürme ile elde edilen krom hidroksit çökeltilisinden çözeltiye geçen kromun belirtilen limitin üzerinde olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan, tüm katı atık modelleri ile değişik konsantrasyon ve pH'larda, kompleksleştiriciler varlığında yapılan çözündürme testlerinde, söz konusu atıklardan çözünerek sulu ortama geçen krom ve demirin önemli konsantrasyonlara

vardığı belirlenmiştir. Asiditenin, kompleksleştirici madde konsantrasyonunun ve temas süresinin artmasıyla çözünen metal miktarı da artmaktadır. Ferritleştirme yöntemleriyle elde edilen katı atık modellerinin asidik ortamlarda kompleksleştiriciler varlığındaki çözünmeleri klasik çöktürme yöntemiyle elde edilen modellere göre daha düşük olmaktadır.

Katı atık modellerinin çözünme özelliklerinin genel bir sonucu olarak, kromun demirle birlikte ve yaş ya da kuru yöntemle spinel oksitlerine veya hiç olmazsa oksitlerine dönüştürülmesinin daha sonra çevredeki etkilerinin minimuma düşürülmesi bakımından önemli olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, bu çalışmanın sonuçları, ağır metalleri içeren katı atıkların ekstraksiyon testlerinin, her metal için tabiattaki muhtemel etkileşimleri yansıtıcı bir şekilde ve kompleksleştiricileri de içeren ortamlarda yapılması gerektiğini akla getirmektedir.

Anahtar kelime: Ferrit, krom giderme, stabilizasyon, çözünürlük, katı atık.

SUMMARY

PhD Thesis

**CHROMIUM REMOVAL FROM AQUEOUS MEDIA
BY FERRITISATION AND ITS STABILIZATION****Mehmet ERDEM**

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2001, Page: 156

Chromium is found in aqueous system in the form of +3 and +6 oxidation states. Since the hexavalent chromium which is among particular pollutants is toxic and carcinogenic, the allowable concentration of it was restricted as 0.05 mg/l in drinking waters. The wastewater from mining and metallurgy, metal plating, chrome tanning, ceramic, glass, paper mill industry and cooling tower at the power plant may contain chromium species.

While Cr(III) can be removed from wastewaters, it is necessary that Cr(VI) is firstly reduced by using reducing agents such as sulphur dioxide, metal sulphides and ferrous sulphate to remove Cr(VI) from wastewater. The reduced chromium is then precipitated as chromium(III) hydroxide using an alkali agent. The secondary waste forming in the heavy metal removal processes may be solubilized when they contact with acidic waters and complexing agents. For that reason, before the secondary wastes are discharged to the environment, these wastes must be stabilized by an appropriate process.

There are several methods to stabilize the wastes of heavy metals removal processes and one of them is to convert such waters into the form of spinel ferrite

compounds. As ferritisation can be thermally carried out at higher temperatures, it may be also performed in aqueous solutions. To do this, heavy metal ions are precipitated together with iron(II) ions in the form of hydroxides and then crystalline ferrite is formed. Precipitates of ferrite with closest packed and less volume are stable wastes and these wastes can be easily separated by filtration and/or magnetic separation.

In this study, firstly, removing conditions of Cr(III) ions obtained from reduction of Cr(VI) by using iron(II) sulphate and sodium sulphite by means of ferritisation were investigated. Then, the solubilization properties of the ferrites obtained were investigated in the presence of mineral acid and some complexing agents such as citric acid, ascorbic acid, oxalic acid, tartaric acid, acetic acid, EDTA, humic acid sodium salt and ammonia. In order to compare the environmental stabilization characteristics of these secondary chromium removing wastes, these tests were also applied to the chromium hydroxide precipitate and iron-chromium mixed precipitate obtained by conventional precipitation methods. Also, the products obtained by heating of iron-chromium mixed precipitate at various temperatures were subjected to these tests in order to see the effects of heating on its stabilization. On the other hand, extraction tests suggested by USEPA for the determination of pollution potentials of solid wastes were applied to waste models containing chromium obtained in this study to see their pollution effect.

In the experiments, the most suitable $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ratio for ferritisation of 100 mg/l Cr(III) solution, prepared by reducing Cr(VI) by sodium sulphite, was determined as 16 at the conditions of mixture pH, 9; temperature, 50 °C; stirring speed, 300 rpm and the reaction time, 60 min. In the experiment carried out by considering the iron ions in the solutions obtained by reducing Cr(VI) with iron(II) sulphate, the most suitable $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ratio was found to be 18 at the conditions mentioned above. Mineralogical analyses showed the formation of an inverse ferrite having chromite structure together with iron(III) oxides. It was determined that the chromium is completely removed while the amount of iron remaining in the solution was found to be quite low.

By using USEPA extraction tests, it was determined that the amount of chromium solubilized from both model waste containing ferrite and hydroxide-based waste of conventional process were below the 5 mg/l which is the maximum allowable concentration. However, the amount of soluble chromium determined by one of

USEPA tests (TCLP test) for chromium hydroxide precipitated conventionally from the solution prepared by reduction with sodium sulphite was over the limit. On the other hand, as a result of solubilisation tests conducted at different pHs and concentrations in the presence of various complexing agents, it was found that the amounts of chromium and iron solubilised from all model solid wastes tested in this study reached significantly high concentrations. The amounts of metals solubilised increased by increasing acidity, concentration of complexing agents and contact time. The solubilities of model solid wastes obtained by ferritisation methods in the acidic media containing complexing agents were much lower than those of wastes obtained by conventional precipitation methods.

As a general result of solubilisation characteristics of model solid wastes generated from chromium removal processes, it can be stated that converting chromium and iron into spinel or individual oxides by either dry or wet methods is important in view of environmental stability. In addition, the results of this study suggested that the extraction procedures should be modified by making a procedure reflecting natural interactions, for instance, by adding appropriate complexing agent to the extraction media.

Key words: Ferrite, chromium removal, stabilization, solubilisation, solid waste.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde ve çalışmalarımı boyunca büyük yardımlarını gördüğüm, bana her türlü konuda yol gösteren ve destek sağlayan değerli hocam Prof.Dr. Fikret TÜMEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımın yürütülmesi için, FÜNAF-316 Nolu proje ile maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonuna, laboratuvar çalışmalarım sırasında analizlerde yardımcı olan Kimya Mühendisliği Bölümü Laborantı Atilla ASLAN'a ve mineralojik analizlerin yapıldığı Seydişehir ETİ Alüminyum Tesisleri Merkez Laboratuvarı elemanlarına teşekkür ederim.

Doktora tezimin her aşamasında bana elinden gelen maddi ve manevi desteği esirgemeyen eşim Kimya Yük. Müh. Serpil ERDEM'e de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	IV
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
TABLolar LİSTESİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. KROM HAKKINDA GENEL BİLGİLER	8
2.1. Sular İçin Krom Kaynakları	8
2.2. Kromun Sulu Ortamlardaki Özellikleri.....	9
2.3. Kromun Fizyolojik ve Toksikolojik Özellikleri	12
2.4. Kromun Atık Sulardan Uzaklaştırılması	14
2.4.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme	14
2.4.2. Diğer yöntemler	21
3. KATI ATIKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	23
3.1. Katı Atıklar ve Özellikleri	23
3.2. Katı Atık Yönetimi	25
3.3. Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S) Prosesi ve Katı Atıklara Uygulanması	28
3.4. Metal Hidroksit Çökeltileri	32
3.4.1. Metal hidroksit çökeltilerinin oluşumu	32
3.4.2. Metal hidroksit çökeltilerinin özellikleri	35
3.4.3. Metal hidroksit çökeltilerinin çevreyle etkileşimi	39
3.5. Katı Atık Kirlilik Potansiyeli Belirleme Yöntemleri	45
4. FERRİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	50
4.1. Ferrit Türleri	50
4.2. Ferritlerin Kristal Yapısı	51

4.3. Ferritlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	52
4.4. Ferritlerin Kullanım Alanları	54
4.5. Ferritlerin Elde Ediliş Yöntemleri	56
4.5.1. Kuru metotla ferrit eldesi	56
4.5.2. Yaş metotla ferrit eldesi.....	57
4.5.2.1. pH'nın etkisi.....	58
4.5.2.2. Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi.....	59
4.5.2.3. Sıcaklığın etkisi.....	60
4.5.2.4. Yaşlandırmanın etkisi.....	62
4.5.2.5. Oksidasyon şartlarının etkisi.....	64
4.5.2.6. Ortamdaki iyonların etkisi.....	65
4.6 Ferrit Prosesinin Su Arıtıma Uygulanması	66
5. AĞIR METAL İÇERİKLİ KATI ATIKLARIN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	77
6. MATERYAL VE METOT	81
6.1. Deneylerde Kullanılan Materyallerin Hazırlanması	81
6.1.1. Ferritin hazırlanması	81
6.1.2. Metal hidroksit çökeltilerinin hazırlanması	82
6.1.2. Gerçek metal kaplama atık suyunun temini.....	83
6.1.3. Çözündürme testlerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	84
6.1.3.1. Mineral asit çözeltilerinin hazırlanması.....	84
6.1.3.2. Askorbik asit çözeltisinin hazırlanması.....	84
6.1.3.3. Oksalik asit çözeltisinin hazırlanması.....	84
6.1.3.4. Sitrik asit çözeltisinin hazırlanması.....	85
6.1.3.5. Tartarik asit çözeltisinin hazırlanması.....	85
6.1.3.6. Asetik asit çözeltisinin hazırlanması.....	85
6.1.3.7. EDTA çözeltisinin hazırlanması.....	85
6.1.3.8. Hümkik asit sodyum tuzu çözeltisinin hazırlanması.....	85
6.1.3.9. Amonyak çözeltisinin hazırlanması.....	86
6.2. Deneysel Çalışma	86
6.2.1. Farklı ortamlarda ferrit elde edilmesi	86
6.2.2. Çözünürlük deneyleri	88

6.2.3. Kirlilik potansiyeli belirleme deneyleri.....	91
6.3. Analiz ve Ölçümler	93
6.3.1. Katı maddelerin analizi.....	93
6.3.2. Çözeltilerin analizi	95
7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	97
7.1. Farklı Ortamlarda Kromun Ferritleştirilmeyle Giderilmesi ve Ferrit Eldesi.....	97
7.2. Ferrit İçerikli Krom Giderme Atıklarının Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri.....	104
7.3. Hidroksit Yapısındaki Cr(VI) İndirgeme-Çöktürme Model Atıklarının Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri.....	109
7.4. Demir-Krom Karışık Hidroksit Çökeltisinin Değişik Sıcaklıklardaki Isıtılma Ürünlerinin Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri.....	119
7.5. Ferrit ve Hidroksitlerden Oluşan Model Katı Atıkların Kirlilik Potansiyellerinin İncelenmesi.....	128
8. SONUÇLAR.....	130
9. KAYNAKLAR.....	136
10. EKLER	148

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Sularda krom çevrimi.....	11
Şekil 3.1. Metallerin hidroksit çöktürme diyagramı.....	35
Şekil 3.2. Metal hidroksitlerin çözünürlüğünün pH'ya bağlı olarak değişimi.....	36
Şekil 3.3. Bazı ligantlarla metal iyonlarının oluşturmuş olduğu komplekslerdeki bağlanma şekli.....	38
Şekil 3.4. Toprak-su sistemindeki ağır metal iyonlarının çevrimi.....	39
Şekil 3.5. Metal içerikli katı atıkların çevredeki değişimi.....	40
Şekil 3.6. Topraktaki organik maddelerin dağılımı.....	41
Şekil 4.1. Ağır metal iyonlarının ferrit oluşumuyla atık sulardan giderilmesi.....	68
Şekil 6.1. Ferritin elde edildiği deney düzeneği.....	82
Şekil 7.1. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdaki Cr(III)'ün ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çökeltilerin X-ışını difraktogramı.....	99
Şekil 7.2. Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamdaki Cr(III)'ün ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çökeltilerin X-ışını difraktogramları.....	101
Şekil 7.3. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdaki toplam +3 değerlikli metal iyonlarının ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çökeltilerin X-ışını difraktogramları.....	103
Şekil 7.4. Sodyum sülfitle indirgenmiş gerçek krom kaplama atık suyundaki kromun ferritleştirilmesinden elde edilen kurutulmuş çökeltinin X-ışını difraktogramı.....	104
Şekil 7.5. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş çökeltinin kompleks oluşturu maddeler içeren ortamlardaki çözünme karakteristikleri.....	105
Şekil 7.6. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş katı maddenin çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	106
Şekil 7.7. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş katı maddenin değişik konsantrasyonlarda kompleks oluşturu maddeler içeren ortamlardaki çözünme özellikleri.....	108

Şekil 7.8. Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş çökeltinin çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	108
Şekil 7.9. Sodyum sülfid ve demir(II) sülfatla indirgenerek hazırlanan krom ve demir-krom karışık çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin kurutulmuş örneklerinin X-ışını difraktogramları.....	110
Şekil 7.10. Krom hidroksitten çözünen kromun ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi.....	111
Şekil 7.11. Kurutulmuş demir-krom karışık hidroksitten çözünen krom ve demirin ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi.....	112
Şekil 7.12. Kurutulmuş demir hidroksitten çözünen demirin ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi.....	112
Şekil 7.13. Krom hidroksit kurutulmuş çökeltisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	114
Şekil 7.14. Demir-krom hidroksit kurutulmuş çökeltisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	115
Şekil 7.15. Demir hidroksit kurutulmuş çökeltisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	115
Şekil 7.16. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit çökeltilerinin X-ışını difraktogramları.....	121
Şekil 7.17. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının sitrik asit ortamındaki çözünmesinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi.....	123
Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının askorbik asit ortamındaki çözünme özelliklerinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi.....	124
Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının oksalik asit ortamındaki çözünme özelliklerinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi.....	125

- Şekil 7.20.** Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının EDTA-di sodyum tuzu ortamındaki çözünme özelliğinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi..... 126
- Şekil 7.21** Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının tartarik asit ortamındaki çözünme özelliğinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi..... 127



TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Cr(III) Organik Komplekslerinin Kararlılık Sabitleri	11
Tablo 2.2. Sodyum Bikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlesini İndirmek İçin Kullanılan Reaktifler ve Teorik Miktarları	16
Tablo 3.1. Polonya’da Değişik Paketleme Malzemelerinin Miktarları ve Geri Dönüşüm Oranları	28
Tablo 3.2. Katı Atıktan Liç Olarak Ortama Geçen Metal Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Bazı Metal İyonlarının Toksik Konsantrasyon Değerleri	46
Tablo 3.3. Metal Hidroksit ve Oksitleri İçeren Çamurların Toksik Bileşenleri ve Konsantrasyon Seviyeleri	46
Tablo 3.4. Ağır Metal İyonlarının Kullanıldığı ve Bulunduğu Ortama Özgü Kritik Konsantrasyon Seviyeleri	46
Tablo 3.5. DIN 38414-S4 Standardına Göre Liç Sonrası Ortama Geçen Kimyasalların Limit Konsantrasyonları	47
Tablo 4.1. Ferrit Türleri, Genel Formülleri, Kristal Yapıları ve Bileşikleri	54
Tablo 4.2. Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonları İçin Metal Ferrit Oluşumunda Gerekli Olan Minimum Fe^{2+} Konsantrasyonları	60
Tablo 4.3. Kurşun Ferrit Oluşumu Üzerine Sıcaklığın Etkisi	61
Tablo 4.4. Japonya’daki 50 Üniversite Atık suyunun Tipik Bileşimi	68
Tablo 4.5. Laboratuvar Atık Sularının Ferrit Prosesiyle Arıtılması Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Bileşimi	68
Tablo 4.6. Farklı Metal İyon Konsantrasyonuna Sahip Farklı Hacimlerdeki Atık Sulardan Elde Edilen Ferrit Çamurunun Miktarı	69
Tablo 4.7. Elektrofiltre ve Siklon Yıkama Sularından Ağır Metal İyonlarının Ferrit Prosesiyle Giderilmesi	70
Tablo 6.1. Değişik Ortamlarda Elde Edilen Ferrit İçerikli Katı Maddelerin ve Hidroksit Yapısındaki Model Atıkların Kimyasal Bileşimleri	95

Tablo 6.2. Demir-Krom Karışık Hidroksit Çökeltilerinden Farklı Sıcaklıklarda Isıtılmasıyla Hazırlanmış Olan Katı Maddelerin Kimyasal Bileşimleri	95
Tablo 7.1. Sodyum Sülfitle İndirgenmiş Ortamdaki Cr(III) İyonlarının Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları	98
Tablo 7.2. Demir II Sülfatla İndirgenmiş Ortamdaki Cr(III)'ün Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları	101
Tablo 7.3. Demir II Sülfatla İndirgenmiş Ortamdaki Toplam +3 Değerlikli Metal İyonlarının Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları	103
Tablo 7.4. Demir-krom Karışık Hidroksit ve Krom Hidroksit Yapısındaki Katı Maddelerden Farklı Ortamlarda Çözünen Krom Yüzdeleri	118
Tablo 7.5. Farklı Sıcaklıklarda Isıtmayla Hazırlanmış Olan Kalsinelerden En Fazla Krom Çözünmesinin Gerçekleştiği Değerler	122
Tablo 7.6. Farklı Sıcaklıklarda Isıtmayla Hazırlanmış Olan Kalsinelerden En Fazla Demir Çözünmesinin Gerçekleştiği Değerler	122
Tablo 7.7. Farklı Ortamlarda Elde Edilen Ferrit İçerikli Katı Maddelerden Farklı Ortamlarda Çözünen Krom Yüzdeleri	128
Tablo 7.8. Ferritler ve Alternatif Çöktürme Atıklarının Kirlilik Potansiyeli Belirleme Testlerinin Sonuçları	129

1. GİRİŞ

İlkçağlardan başlayarak insanoğlu, yaşamını kolaylaştırmak ve refah seviyesini artırmak için bilim ve teknolojinin geliştirilmesine, artan nüfusun ihtiyacını karşılamak üzere de bildiği teknolojileri kullanarak endüstriyel üretime büyük önem vermiştir. Bunun sonucunda, hem tabii kaynaklar tükenmeye yüz tutmuş, hem de büyük miktarlarda çok çeşitli atıklar oluşarak canlı yaşamını tehdit etmeye başlamıştır. Günümüzde, bir taraftan zengin kaynakların tükenmesiyle ikincil ve üçüncül kaynakların ikamesi için alternatif teknolojiler üzerinde, diğer taraftan da atıkların azaltılması ve zararsız hale getirilmesi için yoğun bir araştırma faaliyeti sürdürülmektedir.

Başlangıçta bakir tabiatın, zararlarının hangi boyutta olabileceği hususunda yeterli bilgi bulunmayan bu atıkları doğal çevrimler içerisinde kaybedeceği zannedilmiş, ancak bugün, atıkların tür ve miktarları artıp zararlı etkileri ortaya çıktıkça varılan ürkütücü boyutlar ve insanoğlunun ödeyeceği faturalar hesaplanmaya başlanmıştır. Diğer taraftan atıklardan kaynaklanan kirliliğin yer değiştirme ve birikme özellikleri, faturanın sadece teknolojiyi kullanarak refah seviyesi artan ülkeler ve onun insanları tarafından değil, aynı zamanda teknolojiden yeteri ölçüde yararlanmayan diğer ülkelerin insanları ve daha kötüsü sonraki nesiller tarafından da ödeneceği gerçeğini ortaya koymuştur. Günümüz insanında çevrenin ve onu korumanın evrensel oluşu bilinci gelişmeye başlamış, bu da kurumsallaşmayı ve çevre koruma kurallarının ortaya çıkmasını kolaylaştırmıştır. Böylece, her ülkede çevrenin korunması için teşkilatlanmalar meydana gelmiş, çevre koruma kuruluşları oluşmuş ve sonuçta da kurallar geliştirilmiş, kanun ve yönetmelikler yürürlüğe konulmuştur. Konunun önemi, kurumsallaşmanın yakın zamanda daha da hızlanacağını ve yaptırımların uluslararası boyuta daha etkin bir şekilde taşınacağını göstermektedir.

Bu bağlamda, artık günümüzde, teknoloji geliştirmenin en önemli hedeflerinden birisi sadece “en az maliyetli teknoloji” değil aynı zamanda “en temiz teknoloji” olmalıdır. Başka deyişle, teknolojiyi uygulamaya koyduktan sonra bu defa da atıklarının artırılması ile uğraşmaktansa, en az atık çıkaran teknolojiyi geliştirmeli ve atıkları güvenli olan teknolojilerin üzerinde durulmalıdır. Zira, atıkların artırılma maliyetleri ve kirliliğin ortaya çıkardığı zararların bedelleri de yine insanoğlu tarafından ödenecektir.

Bu bağlamda, artık günümüzde, teknoloji geliştirmenin en önemli hedeflerinden birisi sadece “en az maliyetli teknoloji” değil aynı zamanda “en temiz teknoloji” olmalıdır. Başka deyişle, teknolojiyi uygulamaya koyduktan sonra bu defa da atıklarının artırılması ile uğraşmaktansa, en az atık çıkaran teknolojiyi geliştirmeli ve atıkları güvenliklı olan teknolojilerin üzerinde durulmalıdır. Zira, atıkların artırılma maliyetleri ve kirliliğin ortaya çıkardığı zararların bedelleri de yine insanoğlu tarafından ödenecektir.

Çevre kirlenmesi, hava, su ve toprakların kirlenmesini de içeren ve çoğu defa biri diğerinden bağımsız olmayan kompleks bir olaydır. Özellikle hava ve suyun, kısmen de toprağın yer değiştirme ve taşıma özelliği, suyun çözme yeteneği ile birleşince karmaşıklığın önemi daha iyi anlaşılır. Kirleticilerin bazıları bu ekosistemler içerisinde hızlı bir degradasyonla kararlı ve basit maddelere dönüşerek zararsız hale gelirken, diğer bir kısmı dirençli olduklarından çeşitli ortamlarda birikir ve canlıların doğal yaşam mekanizmalarında aksamalara yol açarlar. Bu kirleticilerden bir kısmının doğrudan zehirli ve toksik etki gösterdikleri bilinmektedir. Bazı kirleticilerin kısa vadeli etkileri bilinse de, uzun vadede canlıları nasıl etkileyecekleri ve birlikte etkilerinin ne olduğu konularında da pek fazla bilgi yoktur. Ayrıca, örneğin katı atıkların atıldığı yerlerde uzun vadede şartların değişmesiyle ve nasıl bir davranışla tekrar etkileşim sürecine katılacağı konuları da fazlaca bilinmemektedir.

Endüstrinin ve çağdaş teknolojinin günümüzdeki gelişmiş seviyesine gelmesinde kimyasal maddelerin üretiminin çok büyük katkısı olmuştur. Kimyasal maddelerin çok büyük bir kısmı toksik ve hastalık yapıcı özelliklerde olup ekosistemlerdeki doğal ortamlara bulaşmaları çevre kirlenmesinin bir şeklini oluşturmaktadır. Bu maddelerin sayı ve özellikler bakımından çok ve çeşitli olmaları, çevreye salındıkları noktaların ve katıldıkları ortamların farklı olmaları, kontrol ve arıtım yöntemlerinin standardize edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple çevre bilimlerinde bu maddeler, özelliklerinin benzerliğine göre gruplandırılarak incelenmekte, oluşturdukları kirliliğe ve canlılara etki seviyelerine göre atılabilme limitleri konmakta ve sonuçta da arıtım ve kontrol yöntemleri geliştirilmektedir. Bunlardan kaynaklanan kirliliğin azaltılmasındaki en önemli husus, atık olarak oluştukları proseslerin kontroluyla atığın azaltılması yanında, atık veya yan ürünlerin yeniden kullanıma döndürülmesidir.

Ekosistem içi ve ekosistemlerarası taşınımı, degradasyon özellikleri ve besin zincirine katılımı, canlı organizmaya etkileri ve organizmalardaki birikmesi göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede ağır metallerin çok önemli bir kirletici grubunu oluşturduğu anlaşılr. USEPA (United States Environmental Protection Agency) ağır metalleri öncelikli kirleticiler arasında sınıflandırmaktadır (Lee, 1981). Bu grupta bulunan kirleticiler atıldıkları ortamlarda, örneğin su ortamında, kolayca elimine olmazlar, çökerek katı faza geçseler bile sediman ve toprak ortamında birikerek ve taşındıkları yerdeki şartların özelliklerine göre yeniden mobilize olarak kirlilik yönünden süreklilik gösterirler.

Madencilik endüstrisinde yatağından çıkarılarak zenginleştirilen cevher artıkları, liç artıkları, metal üretimi sırasında oluşan curuflar ve fırın baca tozları, kömürün ve fuel-oilin yanma artıkları, metal bileşiklerinin kullanıldığı proseslerin atıkları suların ağır metal kirlenmesinde kirlilik kaynaklarını teşkil ederler.

Ağır metallerin kimyası incelendiğinde, taşınmalarının, etkilerinin ve arıtım yöntemlerinin karmaşıklığı ortaya çıkar. Elektronik konfigürasyonları birçok organik ve inorganik madde ile kompleks teşkil etmeye uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca gerek değişik ağır metallerin ve gerekse aynı ağır metalin değişik bileşiklerinin toksisiteleri de çok farklıdır. Çeşitli ağır metallerin değişik bileşiklerinin çözünürlükleri geniş limitlerde değişir. Ağır metallerin yalın iyonları, değişik maddelerle çok değişik şartlarda çöken ürünler verir, bazıları spesifik pH aralıklarında çökerken; kompleks iyonlarının gerek çökme-mobilize olma şartları ve gerekse canlılardaki etkileri oldukça değişkendir. Bu sebeplerle, sınırlı bir grup olan ağır metal kirleticilerinin standart davranışları bulunmayıp, toksisite limitleri ve kontrol-arıtım yöntemleri de standart değildir.

Organik kirleticilerin bir ekserisinin arıtmaları, bu maddeleri zararsız ve basit yapıdaki maddelere parçalamayla gerçekleştirilirken, ağır metallerin arıtımında parçalanma söz konusu olmayıp metal, yapısının temelde korunduğu stabil konumlarına veya bileşiklerine dönüştürülür. Bu şekilde immobilize olmuş olan metal iyonu, şartların değişmesiyle mobilize olabilir. Bu durum ağır metallerin doğadaki çevriminin önemli bir özelliği olup kontrol ve arıtımında dikkate alınması gereken nazık bir noktadır.

Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi prosesleri gerçekten bir “giderme” olayıdır. Yani suda ekseriyetle çözünmüş olarak bulunan ağır metalin su ortamından başka bir ortama alınması olayıdır. Ekseri, stabilize edildiği şartlarda çözünmeyen bir ağır metal bileşiği veya başka maddelerle karışık olan bu yeni maddeler yine çevreye atılan ancak hacim olarak azaltılmış yeni atıklardır. Bu artık maddenin, şartların değişmesiyle mobilize olma yönünde nasıl bir davranış göstereceğinin araştırılması gerekir.

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde uygulanan proseslerden çöktürme yönteminde ağır metalin çözünmeyen bir bileşiği oluşturulup sıvı fazdan ayrılırken, ekserisi araştırma evresindeki adsorpsiyonla giderme yönteminde, ağır metalleri tutmuş bir katı madde oluşmaktadır. Bu araştırmaların hemen hemen hiç birisinde “Bu katı madde ne olacak?” sorusuna cevap aranmamaktadır. Belki de, “bunun hacmi nasıl olsa küçük, etki alanı daralarak çevreye daha az zararlı olur” ve “kısa vadede tekrar çözünmez” düşünceleri hakim olmaktadır. Aslında, ağır metal suda iken atıksu yönetiminin, katı hale getirilip atıldığında katı atık yönetiminin kontrolündedir. Yani ağır metal içerikli katı atıkların, örneğin, termik santral külleri, curuflar, fırın baca tozları, cevher zenginleştirme artıkları, evsel katı atık yakma külleri v.b. gibi artıkların akıbeti neyse söz konusu atıkların akıbeti de aynı olur. Ancak nasıl ki yukarıda sayılan artıkların kirlilik potansiyellerinin araştırılmasına ilişkin pek çok araştırma yapılmışsa, ağır metal içerikli atıkların da tekrar mobilize olma özelliklerinin yani kirlilik potansiyellerinin araştırılması gerekmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarının bir kısmında yapılan dezorpsiyon testleri bir ölçüde bunu karşılamaktaysa da, işin doğrusu, bu testlerin doğada oluşacak şartlarda standardize edilmesi gerekir.

USEPA bu konuda yoğun çalışmalar yaparak çeşitli kirleticileri içeren katı atıkların atılmasında bazı test yöntemleri ve kriterler geliştirmiştir. Bunun geliştirilme süreci içerisinde yeni bilgiler ortaya çıkıp yeni düşünceler oluştukça yöntemler ve kriterler de zaman içerisinde modifiye edilmektedir (Conner ve Hoeffner, 1998).

Zararlı atık yönetim örgütleri bu tip atıkların S/S (stabilizasyon/solidifikasyon) teknikleriyle içerdikleri kirleticileri çevreye yaymayan-kararlı kütlelere dönüştürülerek atılması konularında çeşitli projeler geliştirmektedirler. Ancak bu teknikler çok değişik ekstra malzemeler kullanılmasını gerektirirler. Bu aşamaya gelmeden, atığın kararlı şekillerini elde etmek muhakkak ki daha akılcı ve ekonomik bir yoldur.

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde, ekonomik ve etkin olduğu için uygulama bulan, önemli yöntem çöktürme yöntemidir. Bu proseslerde suda iyon halinde bulunan metal, kullanılan maddelerin de ucuz ve zararsız olması ve çözünürlüklerinin de diğerlerine göre ekseri daha az olması nedenleriyle, hidroksit olarak çöktürülürler. Bu işlemde amorf yapıda, hacimli çamurlar oluşur. Bu ikincil atıklar zararsız olarak kabul edilip ekseri olduğu gibi atılırlar.

Hidroksitler çöktürme şeklindeki bir atığın, örneğin, asidik yağışlarla karşılaşması veya bitki artıklarının bozunması ile meydana gelebilecek çoğu organik asitler olan kompleksleştiricilerle temas etmesi ya da mikroorganizmal faaliyetlerinden etkilendiğinde yeniden çözümleri mümkündür. Topraklardan ve bazı katı artıklardan metal çözünürlüğünün araştırıldığı çalışmalarda da bu durumun olabileceği anlaşılmaktadır. Örneğin; kireçle stabilize edilmiş çamurlardan, su ekstraksiyonu ile mevcut bakırın % 40-50'sinin, nikelin % 15-25'inin ve kadmiyum, çinko, kurşun ve civa gibi diğer bazı metallerin değişik oranlarda çözüldüğü (McBride, 1998), organik maddeleri ve ağır metal iyonlarını birlikte içeren topraklardaki metal iyonlarının farklı pH'lardaki suyla temas etmesi halinde ve ağır metal ihtiva eden toprak üzerinden organik madde içerikli suların geçmesiyle de metal iyonlarının çözüldüğü belirtilmektedir (Atteia, 1994; Linn ve Elliott, 1988). Ayrıca, kanalizasyon sularının arıtımı ile meydana gelen çamurların ihtiva etmiş olduğu metal bileşiklerinin de aneorobik şartlar altında, ortamdaki organik maddelerin ve sülfürün etkisiyle çözüldükleri (Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1989), bu çamurların ayrıca *thiobacillus ferrooksidan*, *thiobacillus thioparus* ve *thiobacillus thioksidan* gibi bakteriler tarafından da etkilendiği ve çözünür hale geldiği belirtilmektedir (Sreekrishnan ve Tyagi, 1996).

Su kalite standartlarını belirleyen limitler, bazı metaller için en fazla birkaç mg/l düzeyindedir. Ancak, ağır metaller uzun süre maruz kalan insanları ve akuatik yaşamı korumak için bu değerlerin çok yüksek olduğu ve bu nedenle yüzlerce belki binlerce kat düşürülmesi gerekeceği ifade edilmektedir (Lee, 1981). Tüm bu parametreler dikkate alındığında bir arıtım prosesinin uygunluğu, uygulama kolaylığı ve kurma-işletme maliyetlerinin yanı sıra, uzaklaştırılması istenen kirleticiyi maksimum oranda uzaklaştırması ve arıtım sonrasında yeni bir kirlilik oluşturmamasıyla sağlanabilir. Bu nedenle arıtım işlemleri sonrasında meydana gelen ikincil atıkların, deşarj edildikleri

ortamlarda değişen şartlarda nasıl bir çözünme karakteri gösterdiğinin bilinmesi daha güvenli bir şekilde muhafazası için önemlidir. Örneğin; çevreye gelişigüzel atılan bir arıtım artığı hidroksit çökeltisi, sıcaklık ve iklim değişikliklerine bağlı olarak zamanla önce serbest suyunu kaybederek kurumaya başlayacak, daha yüksek sıcaklık ve daha uzun bir süreyle de bağlı suyunu kaybederek oksitlerine dönüşecektir. Sıkı istiflenmiş kristal yapılı katıların amorf yapılı olanlara göre daha düşük çözünürlük özelliği gösterdiğini bilinmektedir. Çökeltinin bekletilmesi yani yaşılandırılmasıyla belirli bir süre sonunda atıktaki meydana gelecek kristallenme, atığı daha kararlı bir hale dönüştürür. Ancak, bu süreç içerisinde meydana gelen yapısal değişimler, diğer faktörlerle de birleşerek muhtemelen atığın çözünürlük özelliklerini değiştirecektir. Bu nedenle uzun bir periyot içerisinde yine benzer zararlı etkiler söz konusu olacaktır.

Ağır metalleri iktiva eden ikincil atıkları stabilize etmenin bir yolu onları sıkı istiflenmiş kararlı kristal yapılarına dönüştürmektir. Fe(II) iyonlarıyla diğer metal iyonlarının birlikte çöktürülmesiyle de oluşan spinel yapılı bileşiklerin stabilize edildiği ve asidik ortamlara karşı daha dayanıklı olduğu belirtilmektedir. Fe(II) iyonlarıyla yapılan işlemle ortamdaki metal iyonu kristal yapılı ve magnetik özelliğe sahip ferrit bileşiğine dönüştürülmüş olur. Oluşan ferrit bileşikleri veya bu bileşikleri içeren çamurların ortam şartlarına karşı daha dayanıklı olduğu ve magnetik özelliği nedeniyle de ortamdaki magnetik bir ayırma işlemiyle kolayca ayrılabilirdiği belirtilmektedir (Yano ve Eguchi, 1979; Terashima ve diğ., 1986'dan; Velsen ve diğ., 1991; Barrado ve diğ., 1996). Ferrit bileşiklerinin elektronik endüstrisinde de yaygın bir kullanım alanına sahip olması, bu tür bileşiklerin atıksulardan metalleri geri kazanmak suretiyle üretimini bir avantaj haline getirmiştir (Tamaura ve diğ., 1991b). Metal geri kazanımının amaçlanmadığı atık su arıtım işlemlerinde de yine ferrit prosesinden faydalanılmıştır (Mandaokar ve diğ., 1994; Demirel ve diğ., 1999). Yapılan bir patent çalışmasında, atık sulardaki bazı ağır metal iyonlarının bu metotla giderildiği ve elde edilen ferrit içerikli katıların sulu ortamlardaki çözünmelerinin de çok düşük olduğu belirtilmektedir (Sakakibara ve diğ., 1979).

Ağır metallerden biri olan ve gerek metalik halde ve gerekse de bileşikleri halinde başta metalurji endüstrisi olmak üzere, metal kaplama, alüminyum pasifleştirme, kağıt, deri, boya, seramik ve cam endüstrisinde, korozyon inhibitörü olarak güç santrallerinde yaygın kullanım alanına sahip olan krom, sulardaki ağır metal

kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Cr(VI)'nın sulardan giderilmesinde ilk işlem Cr(III)'e indirgemedir. İndirgemedi kükürt dioksit, alkali sülfidler ve demir II sülfat yaygın olarak kullanılan kimyasallardır (Patterson, 1975; Lanouette, 1977; Eckenfelder, 1989). Bu indirgenlerden kükürt dioksit ve alkali sülfidler, çok daha ucuz ve bol bulunmasına rağmen çöktürme işlemi sırasında oluşan hacimli çamuru süzme zorlukları nedeniyle demir II sülfattan daha fazla kullanılmaktadırlar. Oysa, ferritleştirme işleminin, demir II sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmiş olduğu böyle bir çözeltiye uygulanması, başta demir II sülfat kullanımını mümkün kılmakla beraber, çamur hacminin azalması, süzme işleminin kolaylaşması ve muhtemelen demir ile krom oksitin birlikte kristallenmesi nedeniyle de çözünürlük bakımından daha kararlı bir atığın oluşması gibi büyük avantajlar sağlayacağını akla getirmektedir. Böyle bir durumun olup olmadığını belirlemek de söz konusu indirgeme-çöktürme artıkları ile elde edilmesi muhtemel olan krom ferritlerin gerçek şartları temsil eden değişik ortamlardaki çözünme özelliklerinin incelenmesiyle mümkündür.

Yapılan bu çalışmada, Cr(VI)'nın demir II sülfat ve sodyum sülfitle indirgenmesi sonunda elde edilen çözeltideki Cr(III)'ün ferritleştirme şartları belirlenmiş ve oluşan ferritlerin değişik pH'lardaki ortamlarda ve sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin sodyum tuzu (EDTA), hümkik asitin sodyum tuzu ve amonyak gibi kompleks oluşturuıcı maddelerin varlığındaki çözünme özellikleri araştırılmıştır. Tüm bu çalışmalar, Cr(VI)'nın demir II sülfatla ve sodyum sülfid çözeltisiyle indirgenmesi sonunda elde edilen çözeltideki metal iyonlarının klasik hidroksit çöktürmesiyle meydana gelen demir-krom hidroksit çöktürmesine de uygulanarak bu ikincil atıkların çeşitli şartlardaki çözünme özellikleri belirlenmiş ve çevresel açıdan kararlılıkları kıyaslanmıştır. Ayrıca elde edilen karışık hidroksitler şeklinde ve ferrit halindeki krom giderme atıklarına USEPA'nın katı atıkların kirliliğinin tespiti için önermiş olduğu testler de uygulanarak söz konusu ikincil atıkların kirlilik potansiyelleri belirlenmiştir.

2.KROM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Sular İçin Krom Kaynakları

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 daha düşük bir seviyede ve mevcut elementler arasında yirmi yedinci sırada bulunur (Şengül ve diğ., 1986).

Sularda rastlanan tabii değerlerin üzerindeki krom endüstriyel aktivitelerden kaynaklanır. Sulara krom geçişine sebep olan başlıca endüstriler ve uygulamalar, 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 ve diğ., 1972).

Boya endüstrilerinde mordan olarak, deri endüstrilerinde dibağlama vasıtası olarak, seramik ve cam endüstrilerinde renklendirici olarak krom bileşiklerinin kullanılması sonucunda meydana gelen atıklar sulara Cr(III) kirliliğine sebep olmaktadır. Cr(III) bileşiklerinden daha geniş bir kullanıma sahip olan Cr(VI) bileşikleri, elektrolitik kaplama, pikling ve yüzey temizleme gibi uygulamalarda, korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında ve temizlik maddelerinde, boya, seramik ve kağıt endüstrilerinde kullanılmaktadır (Jaworski, 1980; Kirk-Othmer, 1978; 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 miktarları belirlenmiştir. Örneğin; Almanya'da kaplama endüstrisi atık sularının 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). Toplam krom olarak ise atık

sularda bulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyonu 5 mg/l'dir (USEPA, 1990).

2.2. Kromun Sulu Ortamlardaki 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.

Krom, tabii sularda daha kararlı olan +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Oksijenle doymuş sularda Cr(VI) termodinamik olarak daha stabildir. Bununla beraber Cr(III), katılardaki gibi izole olabilen inert kompleksler meydana getirir ki bu komplekslerdeki koordinasyon sayısı 6'dır. Cr(III) ayrıca, hidroksö veya okso köprüleriyle polinükleer (çok merkezli) kompleksler oluşturur. Oluşturduğu kompleks bileşikler anyonik, katyonik ve nötral özelliklere sahip olup aşağıdaki genel yapılarla gösterilirler (Moore ve Ramamoorthy, 1984; Greenwood ve Earnshaw, 1984).

$(CrX_6)^{3-}$: anyonik (X : halojenler, CN^- , SCN^- , N_3)

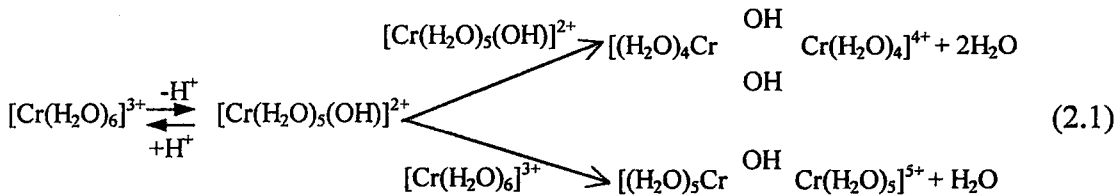
$(Cr(L-L)_3)^{3-}$: anyonik (L-L : oksalat)

$(CrX_6)^{3+}$: katyonik (X : H_2O , NH_3)

$(Cr(L-L)_3)^{3+}$: katyonik (L-L : etilendiamin)

$(Cr(L-L)_3)$: nötral (L-L : β -diketonatlar, amino asit anyonları)

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 grubudur. Cr(III) hidroksö kompleksleri ve oksijen köprülü polinükleer kompleksler de oluşturur. Bunlar koordine bağlı olan sudan protonların ayrılmasıyla meydana gelir.



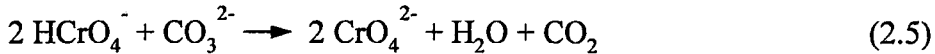
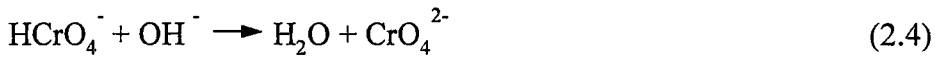
Krom sert asit (hard acid) olarak tanımlandığından en kararlı kompleks iyon veya bileşiklerini de sert bazlarla oluşturur. Özellikle oksijen verici ligandlarla ve florürle nispeten kuvvetli kompleksler teşkil eder. Etilen diamin gibi nötral ligandlarla kuvvetli bir şekilde bağlanır ($\beta_2=10^{30,5}$). Cr(III) diğer bazı ligantlarla da kompleks iyonlar oluşturur. Bu ligantlar ve oluşturmuş oldukları organik komplekslerinin kararlılık sabitleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Sillen ve Martel,1971; Apak, 1994).

Cr(VI), Fe(II), çözülmüş sülfürler ve kükürtlü gruplar içeren belirli iyonik bileşiklerle kolayca indirgenir. Cr(III), tersine, tabii sulara 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. Zayıf asidik ortamda bile kromat iyonu bikromata aşağıdaki reaksiyona göre dönüşür;



Bikromat ihtiva eden ortama alkali veya bir karbonat çözeltisi ilavesiyle reaksiyon tersine döner.

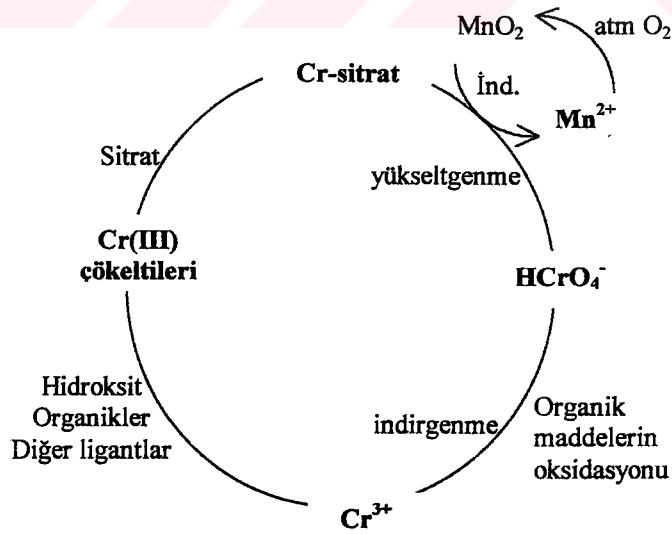


Tabii sulara bulunan Cr(VI), şartlar uygun olduğunda, Cr(III)'e indirgenerek çoğunlukla partiküler maddelere ve sedimanlara adsorbe olur. Bu suretle konsantrasyonunda bir azalma meydana gelir. Evsel atıklar nehirlerle ulaştığında organik maddelerin oksijeni tüketerek bozunması sonucunda çözülmüş oksijen miktarında keskin bir düşüş meydana gelirken, ortamdaki kükürtlü maddelerden H_2S oluşumu

Tablo 2.1. Cr(III) Organik Komplekslerinin Kararlılık Sabitleri (Sillen ve Martel, 1971).

Ligand	Formül	Donör Atom	Log		
			β_1	β_2	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		

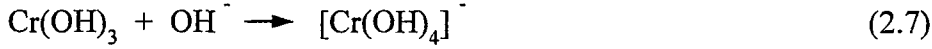
başlar. H_2S 'in indirgen ve atık suyun da hafif asidik olması nedeniyle Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Bir araştırmada bu olayın, başlangıçta toplam kroma göre % 87 oranındaki Cr(VI)'nın daha sonra % 34'e düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir (Pfeiffer ve diğ., 1980; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den). Benzer şekilde sulu ortamdaki bazı organik maddelerin ortamdaki Cr(VI) ve güneş ışığının etkisiyle yükseltgendiği ve bu arada da kısmen Cr(VI)'yı indirgediği, MnO_2 ile teması durumunda da kısmen oksitlendiği belirtilmektedir. Kromun sulu ortamda meydana gelen tüm değişimleri içeren çevriminin Şekil 2.1'deki gibi olduğu ifade edilmiştir (Bartlett ve James, 1988).

**Şekil 2.1.** Sularda krom çevrimi (Bartlett ve James, 1988)

Cr(III) iyonu bazik ortamlarda Cr(OH)_3 teşkil ederek çöker.



Kromun hidroksiti şeklinde çökmesi onun su ortamından uzaklaştırılmasındaki en önemli özelliğidir. Çünkü krom hidroksitin 25°C 'deki suda çözünürlük çarpımı, $6.3 \cdot 10^{-31}$ gibi çok küçük bir değerdir (Meites, 1963). Ancak Cr(III)'ün amfoter özelliği nedeniyle çöktürme işlemi belirli bir pH'da yapılır. Krom hidroksitin minimum çözünürlükte olduğu pH 7.5-8.3'tür. Krom hidroksit bu pH değerinin altında çözündüğü gibi alkali fazlasında aşağıda verilen reaksiyondan da görüldüğü gibi kromit teşkil ederek çözünür.



Kromat tuzları suda çok çözünürler. Çözünmeyen kromatlar başlıca Ba^{2+} , Pb^{2+} ve Ag^+ kromatlarıdır.

2.3. Kromun Fizyolojik ve Toksikolojik Özellikleri

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 protoporfirin 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 μg 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).

Besinlerle alınan kromun % 80'nin idrarla, bir kısmının ise süt, safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmiştir (Caserett ve Doull, 1975; Underwood, 1971; Vural, 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 Cr(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin Cr(VI) bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya koymuştur (Kirk-Othmer, 1978; Moore ve Ramamoorthy, 1984). Cr(VI)'nın yükseltgen oluşunun da toksisitede rolü vardır.

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 öldürücü olduğu belirtilmiştir (Rehwoldt ve diğ., 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 balıkların böbrek ve midelerinde histolojik bozukluklar meydana gelirken pH 6.5'in altında solungaçlarda hasarların meydana geldiği gözlenmiştir (Vander Putte ve diğ., 1981; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den).

İnsan vücuduna kromca kirlenmiş 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). Ferrokrom, kromat ve krom pigmentleri üreten fabrikaların işçileri arasında akciğer kanseri riski oldukça yüksek olarak bulunmuştur. Az çözünen Cr(VI) tuzları, özellikle kalsiyum kromat, kanserojen potansiyele sahiptir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Kromat tuzları ile insan için öldürücü doz 5 gramdır (Vural, 1984). Çinko kromit boyası, krom metalî, paslanmaz çelikler ve soğutma sularına korozyon inhibitörü olarak ilave edilen kromatların da dermatite sebep olduğu belirtilmiştir (Arnold ve diğ., 1990).

2.4. Kromun Atık Sulardan Uzaklaştırılması

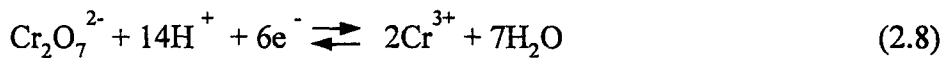
Atık sulardan kromun uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metod kimyasal çöktürmedir. Atık sulardaki Cr(III) alkali ilavesiyle hidroksit şeklinde direkt olarak çöktürülüp uzaklaştırılırken Cr(VI), bir indirgen vasıtasıyla önce Cr(III)'e indirgenir (Lanouette, 1977; Eckenfelder, 1989; Sittig, 1973).

Kimyasal çöktürme yönteminin haricinde iyon değiştirme, buharlaştırma, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve adsorpsiyon gibi yöntemler de kromun atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan ve üzerinde araştırmalar yapılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin esasları ve uygulamaları, yapılan bazı bilimsel araştırmaları da içerecek şekilde aşağıda özetlenmiştir.

2.4.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme

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

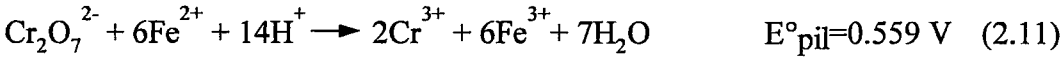
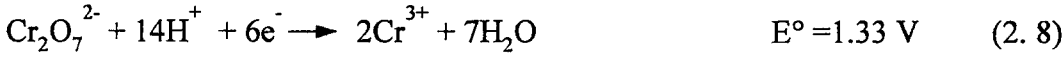
Cr(VI)'nın indirgenmesini temsil eden



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



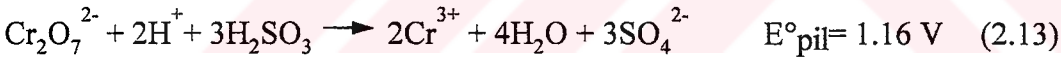
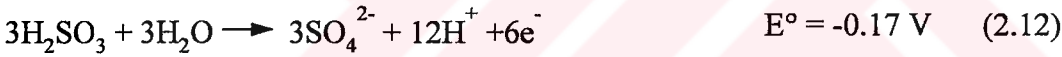
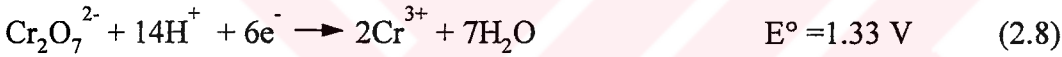
yarı reaksiyonun standart elektrod potansiyeli 0.771 V'dur. Buna göre



E°_{pil} değeri pozitif olduğu için, net reaksiyon yazıldığı şekilde kendiliğinden yürür.

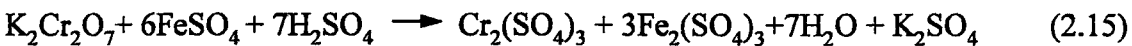
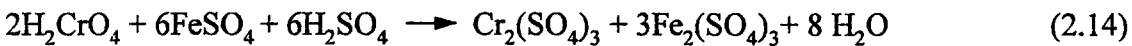
Yani Cr(VI), Fe^{2+} iyonu ile asidik sulu çözeltide Cr(III)'e indirgenir.

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 indirmek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları Tablo 2.2'de verilmiştir.

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.



Tablo 2.2. 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

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 koloidal ve hacimli bir çamur meydana getirmesidir. Bu çamur, çöktürme işlemini takiben uygulanan süzme işlemini güçleştirdiği gibi ayrı bir kirlilik olarak da ortaya çıkmaktadır (Eckenfelder, 1989; Lanouette, 1977).

Demir(II) sülfatla indirgeme işleminde atık suların siyanür içermemeleri gerekir. Çünkü siyanür, işlem esnasında ferrosiyanür kompleksleri oluşturarak demir(II) sülfatın indirgeyici özelliğini engellediği belirtilmektedir (Birdgwater ve Mumford, 1979).

Demir(II) sülfatın bu amaçla kullanılmasına ilave olarak birçok demir(II) bileşiğinin de bu amaçla kullanılması araştırılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda verilen paragraflarda özetlenmiştir.

Selm ve Hulse (1962) tarafından geliştirilen bir proseste kromatları ihtiva eden endüstriyel atık sulardan Cr(VI)'nın, indirgeme ve çöktürme işlemleriyle uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu çalışmada, 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)'nın Cr(III)'e indirgenmesini sağladıkları ve işlemten sonra 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)'nın, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan Fe(II) çözeltisi ile argon atmosferi altında ve havalandırılan çözeltilerdeki indirgenmesi ayrı ayrı araştırılmıştır. İndirgeme ve çöktürme işlemleri sonunda Cr(VI) konsantrasyonunun içme suyu limitlerinin altına düşürüldüğü belirtilmiştir (Eary ve Rai, 1988).

Anderson ve diğ. (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 çalışmada Cr(VI)'nın 30 dakikalık bir süre 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 uzaklaştırılabileceğı belirtilmiştir. Manyetitin maliyetinin yüksek olması sebebiyle, manyetik ayırma yöntemiyle ayrılıp tekrar kullanılabilceğinin bir avantaj olduğu ifade edilmektedir.

Erdem ve Tümen (1996), sulu çözeltilerde Cr(VI)'yı indirmek için piritin kullanılmasını araştırmışlardır. Yapılan çalışmada; 10 g/l dozunda ve -270 mesh tane boyutundaki piritle, ortamdaki krom miktarına göre hesaplanan stokiometrik miktarın iki katı H_2SO_4 içeren ortamda 75 dakikalık bir temas süresi sonunda, 80-150 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın etkin bir şekilde indirgendini belirtmişlerdir.

Özer ve diğ. (1997) tarafından yapılan bir araştırmada da sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesi amacıyla çelik yünü kullanılmıştır. Cr(VI)'nın sürekli bir prosesle indirgendini bu çalışmada, tarif edilen sistemin özellikle yüksek konsantrasyonda Cr(VI) iyonlarını içeren düşük pH'ya sahip metal kaplama atık sularının arıtılması için uygun bir yöntem olduğu ifade edilmiştir.

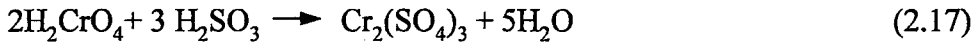
Fayalit (FeSiO_3) içeren bakır reverber curufunun Cr(VI) iyonlarının indirgenmesinde değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada; 10 g/l dozunda curufla 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) iyonlarının, gerekli olan stokiometrik asit miktarının iki katı H_2SO_4 içeren ortamda, 5 dakikadan daha kısa bir zamanda indirgendini belirtilmiştir (Kryak ve diğ.,1999).

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

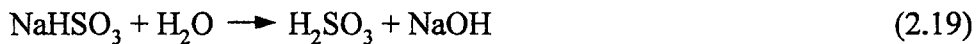
kapsamaktadır. Bunun için pH'sı 8'e ayarlanmış 725 g/l NaClO_3 , 52 g/l NaCl , 1.2 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan ibaret 800 ml çözelti 50 °C'ye ısıtılarak içerisine 150 g/l NaHS ilave edilmiştir. 10 dk'lık bir süre sonunda 20.4 ml, 150 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren demir(II) çözeltisi ilave ederek karıştırılmış ve işlem sonunda çözeltide Cr(VI) 'nın kalmadığı ve tamamen indirgendiği belirtilmiştir. Oluşan Cr(III) 'ü çöktürmek için de aynı bileşimdeki indirgenmiş çözelti 50 °C'ye ısıtılıp içerisine, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve % 50'lik NaOH çözeltisini karıştırıp elde edilen çamur süzölmüştür. 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 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.

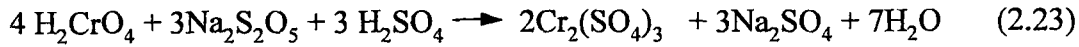
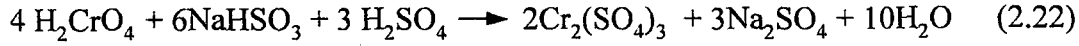
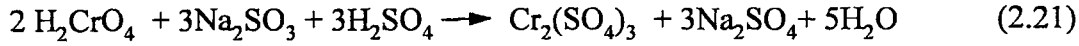
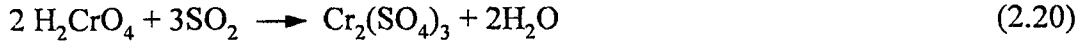
SO_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanıldığında, indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H_2SO_3 yardımıyla meydana gelir (Eckenfelder, 1989).



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



İndirgemenin cereyan ettiği toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.



SO_2 kromik asit kaplama banyosu ve kromik asit durulama banyosu atık sularını arıtmak için kullanılmıştır. 151.4 l/dk debiyle oluşan atık su, 20-30 dakika süreyle indirgeme işlemine tabi tutularak 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 sistemin başlangıç maliyetinin 12000-15000\$ olduğu belirtilmiştir (Patterson, 1975'den).

0.23-1.5 mg/l Cr(VI) ihtiva eden ağaç koruma atık sularının arıtılması için de SO_2 kullanılmış ve Cr(VI) konsantrasyonunun ortalama 0.1 mg/l'ye düştüğü bulunmuştur. Böyle bir arıtım tesisinin, 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 seviyesinde Cr(VI) ihtiva eden krom kaplama atık suyunu arıtmak için indirgen reaktif olarak sodyum bisülfid kullanmış ve işlem sonunda Cr(VI) konsantrasyonunun 0.7-1.0 mg/l civarına düştüğünü bulmuştur (Sittig, 1973'den).

Bazı krom arıtım tesislerinde indirgeme reaktifi olarak metabisülfidlerin kullanıldığı belirtilmektedir. Cr(VI) konsantrasyonu 31.4 mg/l olan bir soğutma kulesi atık suyunu arıtmak için sodyum metabisülfid kullanılmıştır. pH 2'nin altında metabisülfidin % 75 fazlası kullanılarak Cr(VI) konsantrasyonunun 0.5 mg/l'nin altına düşürüldüğü ifade edilmiştir (Landy, 1971; Patterson, 1975'den).

Kromun çöktürülmesi: Atık suların 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 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ve sodyum hidroksit kullanılır. Kireç ve kostik kullanılarak yapılan çöktürme işlemi sonucunda Cr(III) konsantrasyonunun 0.5 mg/l seviyesine düştüğü belirtilmektedir (Dean ve diğ., 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 doğrudan 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.

Günaydın ve diğ. (1999), sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının doğrudan giderilmesi amacıyla; çinko-kurşun cevherlerinden hidrometalurjik yöntemle çinko üretiminde açığa çıkan ve önemli oranlarda kurşun bileşikleri içeren ekstraksiyon artığını kullanmışlardır. Değişik pH'larda yapılan çalışmanın sonunda; 5 g/l dozundaki artıkle, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) iyonlarının, 5 ve 11 olmak üzere farklı iki pH'da 60 dakika içerisinde tamamının giderildiği ve sıcaklıkla giderme veriminin arttığı ve gerekli sürenin de azaldığı ifade edilmiştir.

Ancak, uygulanabilirlik açısından, söz konusu doğrudan çöktürme metotlarının, yüksek maliyeti yanında, çöktürme vasıtası olarak kullanılan baryum ve kurşunun toksik birer ağır metal olmaları nedeniyle bu metal iyonlarının da kontrolü gerekmektedir.

2.4.2. Diğer yöntemler

Atık sulardan 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 yer değiştirmesiyle gerçekleşir (Eckenfelder, 1989; Förstner ve Wittmann, 1983). Bu prosesle, Ross (1968), endüstriyel atık sular üzerine yaptığı bir çalışmada iyon değiştirme işleminin krom kazanılması için ekonomik olduğunu ve atıkların zararsız hale getirilmesi için kullanılabileceğini belirtmiştir. 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.

Yuronis (1968) de 100-500 mg/l kromat içeren atık sulardan kromun iyon değiştirme ile kazanılmasını incelemiş ve 200 mg/l'nin üzerinde kromat içeren atık sular için iyon değişiminin teknik ve ekonomik yönden uygulanabilir olduğunu belirtmiştir (Sittig, 1973'den).

Atık hacminin az ve krom konsantrasyonunun yüksek olduğu atık sulardan kromu geri kazanmak ve yüksek konsantrasyonlu krom çözeltileri elde etmek amacıyla buharlaştırma yöntemi de uygulanabilir. Buharlaştırma yöntemi, basit evaporasyon tekniklerine dayanmaktadır. 500 mg/l 'den daha fazla krom içeren atıklar için uygun bir yöntemdir. Atık su hacmi, ihtiva ettiği su miktarının buharlaştırma ile uzaklaştırılması sonucunda azalır ve konsantre bir çözelti elde edilir. Bu proses genellikle metal kaplama endüstrisi yıkama çözeltilerinin içerdiği kromik asit ve kromatları konsantre etmek için uygulanır (Sittig, 1973).

Atık çözeltilerin deriştirilerek tekrar kullanılması amacıyla uygulanan yöntemlerden birisi de dondurma yöntemidir. Yöntemde atık çözeltinin dondurulmasıyla konsantre bir çözeltiyle birlikte konsantrasyonu düşürülmüş bir akım elde etmenin mümkün olduğu ifade edilmiştir. (Cambell ve Emmerman, 1972; Patterson, 1975'den).

Krom arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem de solvent ekstraksiyonudur. İşlem, uygun bir reaktif ile metal içeren çözeltinin teması sonucu sıvı fazda bir iyon değişimi olup değerli metallerin sulu ortamdan geri kazanılması amacıyla da yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Dean ve diğ., 1972). Dougherty (1970), kromik asit içeren

yıkama çözeltilerinden kromik asidi, safsızlıklarından ayırmak ve konsantre etmek için bir proses geliştirmiştir. Bu proseste aseton ekstraksiyonu su ve kromik asidin aseton fazına alındığı ve ekstrakte edilen fazdan aseton uzaklaştırılarak yıkama çözeltisinin kromik asitçe konsantre edildiği belirtilmiştir (Sittig, 1973'den).

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

Ters osmoz prosesleriyle, Gainopolos ve diğ. (1971) gevşek bir membran kullanarak altı değerlikli kromu özellikle bikromat haline dönüştürdükten sonra atık suyu 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 atık sulardan 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 atık sulardaki metalleri kazanmak veya daha kolay elimine edilebilir atıklar elde etmek mümkün olmaktadır.

Adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak başta aktif karbon (Huang ve Wu, 1975; Yoshida ve diğ., 1977) olmak üzere, çeşitli anorganik adsorbentler (Bartlett ve Kimble, 1976; Arslan ve diğ., 1994; Panday ve diğ., 1984; Kaneko ve diğ., 1978; Tümen ve diğ., 1987), düşük maliyetli tarımsal atıklar (Pollard ve diğ., 1991) veya bunlardan elde edilen aktif karbonların (Özer ve diğ., 1997) krom adsorpsiyonunda kullanıldığı belirtilmektedir.

Günümüze kadar indirgeme-kimyasal çöktürme işleminin haricinde yukarıda kısaca anlatılan yöntemlerle ilgili olarak çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada, yapılan araştırmalardan sadece bir kaçı örnek olarak verilmiştir. Ancak daha detaylı örnekler ve çalışmalar, "Pollutant Removal Handbook" (Sittig, 1973), "Wastewater Treatment Technology" (Patterson, 1975) ve "Industrial Water Pollution Control" (Eckenfelder, 1989) gibi bazı eserlerde yer almaktadır.

3. KATI ATIKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Katı Atıklar ve Özellikleri (USEPA, 2001)

Katı atık terimi, çeşitli aktivitelerin bir sonucu olarak meydana gelen veya artı kalan değersiz katı maddeler olarak tanımlanabilir. Katı atıklar genel olarak endüstriyel, kentsel ve özel atıklar olmak üzere üç genel grup altında değerlendirilmektedir.

Endüstriyel katı atıklar başlıca fosil yakıt atıkları, ham petrol ve doğal gaz atıkları, fırın baca tozları ve küller, maden ocağı atıkları, curuflar, radyoaktif atıklar ve atık su arıtım atıklarından oluşur. Evsel atıklar; kanalizasyon çamurları, boyalar, temizleyiciler, yağlar, kullanılmış piller, pestisit ve insektisitler ve ampüller vb.'inden oluşur. Özel atıklar ise genellikle hastane atıklarını içerir. Bu atıklar ve özellikleri kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Fosil yakıtlar, termik santraller başta olmak üzere endüstriyel ve evsel amaçlı olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtlardan yılda yüz milyonlarca ton atığın oluştuğu belirtilmektedir. Bu atıklar yanma kalıntıları olan uçucu kül, taban külü, kazan çamuru ile baca gazı desülfürizasyon çamurlarından oluşmaktadır. Petrol orijinli yakıtların yakılması sonunda da yine benzer şekilde uçucu kül ve taban külünden oluşan, ancak miktarı diğer fosil yakıtlardan oluşana göre daha düşük olan atıklar oluşmaktadır. Bu atıklarda bulunan metaller, zararlı etkilerinden dolayı üzerinde en fazla durulan kirletici bileşenlerdir. Bu atıklarda özellikle yüksek seviyelerde vanadyum ve nikel, değişen konsantrasyonlarda da arsenik, kadmiyum, krom, kurşun ve selenyum gibi eser elementler bulunur. Bir çok fırın baca tozları ve küller de çeşitli seviyelerde metalik kirleticiler içerirler.

Maden ocağı atıkları da toksik metalik bileşenlerinden dolayı genellikle zararlı atıklar grubunda yer almaktadır.

USEPA bu tür atıkların doğrudan çevreye atılmasına sınırlandırmalar getirmiştir. Atığın çevreye atılması durumunda LDRs (Land Disposal Restrictions) olarak isimlendirilen sınırlamada yer alan kriterlere uyulması gerektiği belirtilmiştir.

Metal üretim proseslerinde üretim atığı olan curuflar da büyük hacimlerde meydana gelen bir atık grubunu teşkil eder. Bu atıklar da bileşen bakımından genellikle metal içeriği yönüyle çevre için potansiyel bir risk teşkil ederler.

Nükleer enerjinin kullanılabilmesi enerji açığının kapatılmasında önemli bir aşama teşkil etmiştir. Ancak, günümüzde nükleer enerji üretimiyle birlikte çevreye radyoaktif atık olarak bilinen yeni bir atık türü daha ilave edilmiştir. Radyoaktif atıklar, adından da anlaşılacağı üzere radyoaktif maddeler içeren ve radyasyon yayan atıklardır. Bu atıklar, nükleer enerji kaynağı olan radyoaktif elementlerin elde edilmesi ve nükleer enerjinin üretimi sırasında olduğu gibi içerisinde eser miktarlarda dahi radyonüklidler bulunduran başta kömür olmak üzere, fosfat kayası gibi mineral kaynakların değerlendirilmesi sırasında da meydana gelir. Jeotermal sular da radyoaktivite içerirler. 1985’li yıllara kadar bu atıklar, radyoaktif bileşenler önemsenmeksizin diğer atıklarla birlikte atılırdı. Ancak günümüzde en tehlikeli atıklar grubunda yer almaktadır. Çevre ve canlıların sağlık ve emniyetini korumak amacıyla bu atıklara Birleşmiş Devletler (Amerika) EPA (Çevre Koruma Ajansı), NRC (Nükleer Düzenleme Komisyonu) ve DOE (Enerji Dairesi) kuruluşlarının uzun yıllar birlikte çalışmalarıyla sınırlayıcı düzenlemeler getirilmiştir.

Endüstriyel ve evsel atık sulara bulunan kirleticilerin fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlerle uzaklaştırılması sonucunda da bazı atıklar oluşur. Su, yaygın kullanım alanına sahip olması nedeniyle, kullanımına özgü bir çok organik ve/veya inorganik toksik maddeyi içerebilmektedir. Bu atık suların arıtılmasıyla ağır metaller ve bazı organik maddeleri içeren toksik çamurlar oluşur. Önemli bir atık grubunu da evsel atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar insanların kullanıma ihtiyaç duyduğu yiyecek- içecek atıkları, boyalar, temizleyiciler, yağlar, kullanılmış piller ve ampülleri içeren atıklar ve kanalizasyon atıklarıdır. Bunlardan özellikle boya, pil ve ampüller metal içeriğine sahip atıklardır. Nikel, kadmiyum, kurşun gibi metal iyonlarını içeren piller ve civa içeren ampüller toksik olan ağır metallerden dolayı tehlikeli sayılan atıklardır. Kanalizasyon çamurları da çevre için önemli bir organik kirlilik kaynağını oluştururlar.

Hastane atıklarını içeren atıklar özel atıklar olarak adlandırılmaktadır. Bu atıklar genellikle, kirli ve kanlı bandajları, kültür tabakları veya diğer cam malzemeleri, kullanılmış cerrahi eldiven, bistüri ve enjektörleri, aşı kültürlerini, ilaçları ve vücuttan kesilen organ parçalarını içerir. Yeniden hastalığa neden olabilecek türden bulaşıcı mikrobik bileşenlerinden dolayı bu atıklar da zararlı atıklar grubunda yer almaktadır.

3.2. Katı Atık Yönetimi

Yapılan araştırma ve incelemeler, çevredeki bir çok faydalı faaliyetin çevrenin doğal dengesinin bozulması gibi büyük bir sorunun ortaya çıkmasına neden olduğunu göstermiştir. Bu sorunun kaynağını ise gaz, sıvı ve katı atıkların oluşturduğu ileri sürülmektedir.

1960'lara kadar birçok kimyasal madde üretilmiş ve insanlar tarafından yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Bu üretim ve kullanıma bağlı olarak çevreye, insan ve çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eden kimyasalların karıştığı tespit edilmiştir. Bu durumun ciddiyetini gündeme getirmek ve bilim adamları ile halkın bu kimyasalların toksik etkilerine karşı daha duyarlı olmasını sağlamak amacıyla, Amerika Birleşik Devletlerinde 1962 yılında R. Carson bir kitap yayınlamıştır. Carson'un kitabı o günlerde yoğun bir şekilde tartışılmış ve gerçekten kimyasal maddelerin çevresel etkilerini detaylı olarak inceleme zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. 1969'da halkın bu konudaki yoğun taleplerinin bir sonucu olarak, ülkede Ulusal Çevre İdaresi Kanunu oluşturulmuş ve Çevre Kalite Konseyi kurulmuştur. Çevrenin ve akuatik sistemin doğal dengesinin günden güne bozulması bir çevre bilincinin oluşmasını ve çevre örgütlerinin de kurulmasını zorunlu kılmıştır. İnsanları ve çevreyi zararlı kimyasallardan korumak amacıyla Amerika Birleşik Devletlerinde EPA (Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı) kurulmuştur. USEPA kurulduğu Aralık 1970'den beri ülkede insan ve çevre sağlığını koruyan mevcut kanunları yönetmekle sorumlu kılınmış ve Temiz Su Yasası, Temiz Hava Yasası, Güvenilir İçme Suyu Yasası, Katı Atık Deşarj Yasası gibi çevre ve insan sağlığını ilgilendiren yasaları düzenlemeye ve uygulamaya başlamıştır. USEPA, sorunun bir ülke sorunu olmadığını tamamiyle bir küresel sorun olduğunu da kabul ederek büyük bir organizasyonla çevreyi korumayı amaçlamıştır (Stephen, 1999).

USEPA, 1984 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde belirlediği 40 şehirde kirliliğe neden olan yaklaşık 200 kirleticiyi seçerek bu kirleticilerin etkilerini bazı kriterleri dikkate alarak incelemiştir. Bu kriterler aşağıdaki unsurları içermektedir;

1. İnsanların bu kirleticilere maruz kalma durumu,
2. Kirleticilerin bitkiler tarafından alınması,
3. Toksisitesi,
4. Evcil hayvanlara ve vahşi hayata etkisi,

5. Suda yaşayan organizmalara etkisi,
6. Biyolojik ortamlardaki kirlenme olayının oluşum sıklığı.

USEPA bu kriterlere göre atıkları incelemiş ve sonuçlarını önce toplantılarda tartışarak kirlilik oluşturan bileşenlerin etkilerini ortaya koymuştur. Tartışılan ve kabul gören konular daha sonra çevreyi koruma amacıyla yönetmelikler halinde yayınlanmıştır. Bu konuda USEPA, 1994 yılına kadar insan sağlığını ve çevreyi belli kirleticilerin zararlı etkilerinden korumak için 503 önemli kural ve yönetmelik geliştirmiştir (Eliot, 1997).

USEPA'nın katı atık yönetimiyle ilgili olarak yapmış olduğu çalışmalar, atığın herhangi bir amaç için kullanılması ve doğrudan deşarj durumları dikkate alınarak yapılmıştır. Her iki durum için atığın içermiş olduğu kirletici bileşen seviyeleri değişmektedir. Örneğin; atığın toprak ıslahında kullanılması durumundaki kirletici konsantrasyon seviyesi, doğrudan atılması durumundakinden daha yüksek olabilmektedir. Bu noktada esas alınan dayanaklar, bitkinin kirletici bileşeni alabilme yeteneği ve çözünürlük özellikleridir. USEPA'ya göre bir atığın çevreye zarar vermemesi için belirli bazı testlerle ortama verdiği kirletici miktarının toksik olarak belirlenen konsantrasyon seviyelerinin altında kalması gerekmektedir. Bunun belirlenmesi için, atığın içerdiği kirletici miktarının yanında, atık kirlilik belirleme testlerine de tabi tutularak alıcı ortamlara geçebilecek kirletici konsantrasyonları tespit edilmektedir. Bileşenin türüne göre farklı olacak şekilde bu sonuçlar değerlendirilerek atığın zararlı olup olmadığı ortaya konulmuş olmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri gibi diğer ülkelerde de atıklar, çevrenin zarar gördüğünün anlaşıldığı tarihe kadar ekosistem hiç kirlenmeyecekmiş gibi gelişigüzel çevreye atılmıştır. Ancak, sorun ortaya çıktıktan sonra çevre için zararlı atıklar tespit edilmiş, kısıtlamalar getirilmeye başlanmış ve atıklar sınıflandırılarak bunların azaltılması ve stabilize edilmesi konusunda bir çok atık yönetim politikaları geliştirilmiştir. Atıklar, içermiş oldukları zararlı bileşenlere göre ele alınmış ve zararlı olan uçucu maddeler, organik ve inorganik maddeler (özellikle ağır metaller ve radyoaktif maddeler) ayrıntılı olarak incelenerek çevre için zararlı olan konsantrasyon seviyeleri tespit edilmiştir. Bu tespit sırasında atıklara belirli şekilde uygulanan testler standart metotlar haline getirilmiş ve test sonuçları zararlı konsantrasyon seviyeleriyle kıyaslanarak atıklar zararlı ve zararsız atıklar olarak sınıflandırmıştır.

Katı atıkların zararlı etkilerinin asgariye indirilmesi veya tamamen giderilmesi amacıyla, atıklar değişik şekillerde işlemlere tabi tutulmaktadırlar. Bu işlemlere atık yönetimi adı verilmektedir. Katı atık yönetimi başlıca aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır;

1. Atık minimizasyonu,
2. Yakma,
3. Kompostlaştırma,
4. Stabilizasyon/solidifikasyon (kararlı hale getirme/katılaştırma),
5. Dolgu malzemesi olarak kullanma,
6. Geri döndürme.

Bu işlemler atık türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Örneğin; yakma ve kompostlaştırma işlemi genellikle yüksek oranda organik madde içeriğine sahip atıklara uygulanırken, dolgu malzemesi olarak kullanma işlemi tamamen inorganik katı atıklara uygulanmaktadır. Bir çok ülke, atık miktarını oluştuğu noktalarda asgariye indirmeyi atık yönetiminde en önemli husus olarak kabul etmiştir. Ancak atık oluşturan işletmeler için bir çok ülkede uzun yıllar boyunca bir atık azaltma zorunluluğu olmamıştır. Günümüzde bu konu bir çok ülkenin ve Avrupa Birliğinin yasa ve yönetmelikleri içerisine girmiştir. Bu kurallar, işletmelere atıklarını azaltma, nötralize ve ıslah etme zorunluluğunu getirmektedir (Grodzinska-Jurczak, 2001).

Atık yönetimindeki diğer bir husus da özellikle metal üretim proseslerinde çok büyük hacimlerde oluşan inorganik katı atıklara uygulanan dolgu maddesi olarak kullanma yöntemidir. Uçucu küller ve metalurji endüstrisi atıkları arazi ve yol dolgu maddesi ve bazı durumlarda da toprak ıslahı amacıyla kullanılmaktadır. Ancak, ağır metal içeriğine sahip bu atıkların bazılarında yağışlarla toksik olan bileşenlerin yüzey ve yeraltı sularına geçmesi nedeniyle son zamanlarda bu konuya da önemli kısıtlamalar getirilmiştir. Bu tür atıkların, ancak kirleticiler yönünden stabilize edildikten sonra dolgu maddesi olarak kullanılması makul olmaktadır. Bu konu daha sonra ayrı bir alt başlık altında incelenecektir.

Hemen hemen bir çok ülke kuruluşları geri dönüşümü mümkün olan atıkların kazanılmasını atık yönetimi konusunda gündemlerine almışlardır. Bu konu özellikle mevcut tabii kaynakları koruma ve ülke ekonomisine katkıda bulunma konusunda da ayrı bir öneme haizdir. İşlem camı, alüminyum, kağıt, karton, plastik, demir ve çelik gibi

kullanılmış atıl durumdaki malzemelerin toplanıp tasnif edilerek yeniden ürün haline dönüştürülmesi amacıyla yapılır. Bu yöntemle atık azaltma günümüzde bazı sektörler tarafından metropollerde yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak, bir çok ülke bu konunun daha düzenli olarak yürütülmesi için yasalar hazırlamıştır. Polonya’da sadece paketlemede kullanılan geri dönüşümü mümkün olan atıkların yönetimi amacıyla hükümet tarafından hazırlanan bir raporda, kullanılan malzemelerin önemli bir kısmının geri döndürülebileceği ve atık miktarının da ciddi boyutta azalacağı ifade edilmektedir. Bu raporun çarpıcı sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir (Grodzinska-Jurczak, 2001).

3.3. Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S) Prosesi ve Katı Atıklara Uygulanması

Stabilizasyon/Solidifikasyon prosesi ağır metal içeriğine sahip inorganik atıklara yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Stabilizasyon işlemi, bir atıktaki kirleticilerin potansiyel zararlarını, onu daha az çözünen yahut daha az mobil olan veya daha az toksik olan şekline dönüştürme işlemidir. İşlemde atığın fiziksel özelliklerini değiştirmek önemli değildir. Ancak atığı zararsız veya en az zararlı şekle getirirken kimyasal özelliklerinde değişim yapılabilir. Solidifikasyon ise iyi bir yapısal sağlamlık oluşturmak için atığı yekpare bir atık haline dönüştürme işlemidir. İşlemde amaç, uygun bağlayıcılar kullanılarak kirleticiyi tıpkı kapsül içerisinde izole ederek çözünmeye maruz kalacak yüzey alanını önemli oranda azaltıp çözünmesini sınırlandırmaktır (Conner ve Hoeffner, 1998).

Tablo 3.1. Polonya’da Değişik Paketleme Malzemelerinin Miktarları ve Geri Dönüşüm Oranları (Grodzinska-Jurczak, 2001).

Malzeme Türü	Üretilen Miktarı (*1000 ton)	Paketleme Atığının Günümüzdeki Kazanılan Miktarı (*1000 ton)	Günümüzdeki Geri Kazanma Hızı (%)	2005 Yılı İçin Planlanan Geri Kazanma Hızı
Aluminyum	25	2.1	8.4	35
Laminate	25	-	-	11
Doğal maddeler	150	-	-	15
Kağıt ve karton	1000	350.0	35.0	44
Çelik	145	6.5	5.0	25
Cam	900	60.0	6.6	35
Plastik	250	17.0	6.8	21
TOPLAM	2495	435.6	17.4	35.1

S/S prosesi bazı kimyasal, fiziksel ve termal proseslerden oluşur. Bu proseslerde atığa her proste farklı olabilecek şekilde, çökme kontrolünü sağlayıcı, fiziksel özellikleri iyileştirici ve metal çözünürlüğünü düşürücü çeşitli ilaveler katılır. Kimyasal proseslerde, atığa aşağıda verilen maddelerden uygun olanı belirli miktarlarda ilave edilir ve atığın stabilizasyonu sağlanır (Conner, 1990).

- Portland çimentosu,
- Çimento-uçucu kül karışımı,
- Çimento-çözünür silikatlar karışımı,
- Kireç-uçucu kül karışımı,
- Fırın baca tozu,
- Fosfatlar,
- Diğer ilaveler.

Portland çimentosu S/S proseslerinde en yoğun kullanılan maddedir. Bazı durumlarda kireçle karıştırılarak da kullanılmaktadır. Pb, Cr ve diğer ağır metalleri ihtiva eden atıklarla daha düşük liç olabilen ürünler ve katılar oluşturmak için Portland çimentosu-kireç-FeSO₄ karışımının kullanıldığı belirtilmiştir (Butler ve diğ., 1988).

Uçucu kül, normal olarak Portland çimentosunun % 25-35'inin yerini alacak şekilde atığa çimento ile birlikte katılarak S/S prosesinde ekonomi sağlanmaya çalışılmıştır. Prosesin en büyük dezavantajı hacim artışıdır.

Kontrol edilebilen davranışta bir katı atık üretmek için ise Portland çimentosu-çözünür silikatlar karışımı kullanılmaktadır. Silikatlar metaller için immobilizasyon reaktifi, çimento çökmesi için antiinhibisyon reaktifi ve geçirgenlik azaltıcı olarak etki ederler. Atıkta, alkali şartlar altında amorf silika yavaş yavaş çözünür ve sonra toksik metal iyonlarıyla düşük çözünürlükte metal silikatları oluşturur. Aynı zamanda pH kontrolünde de tampon etkisi yapar (Conner, 1990; Davis ve diğ., 1987).

Kireç-uçucu kül karışımı da S/S prosesinde, % 20 veya daha fazla seviyelerde suda çözünmeyen organik madde içeriğine sahip atıkları ve yağlı atıkları stabilize etmek için kullanılmıştır. Bu durum uçucu külün pozolanik etkisine dayanır. Kireç-uçucu kül karışımı suyla birlikte çimentomsu bir malzeme oluşturur. Karışım başlangıçta tamamen bir jel şeklindedir. Ancak zamanla kalsiyum silikat hidrat oluşur (ki bu bileşik hidrate

Portland çimentosunun bir bileşenidir) ve yapı sertleşerek katılaşır (Chestnut ve diğ., 1985).

Son 25 yıldan beri bir çok ülkede kireç fırını ve çimento fırını baca tozlarının, zararlı atıkların stabilize edilmesi amacıyla, bir çok solidifikasyon prosesinde kullanıldığı belirtilmektedir. Bu tozlar, içermiş oldukları kalsiyum oksit sayesinde asidik atıklar için nötralizasyon reaktifi ve adsorbent olarak rol oynarlar. CaO hidrasyonla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'e dönüşerek atıktaki serbest suyu uzaklaştırma ve yüksek alkalinite oluşturma özelliğine sahiptir. Bu maddeler atığa, % 50'den % 200'e kadar varan oranlarda ilave edilebilirler. Bunun da atık hacminin önemli oranda artmasına neden olduğu belirtilmektedir (Curry, 1985).

Atıktaki kirleticilerle düşük çözünme özelliği gösteren reaksiyon ürünleri verdiğinden dolayı stabilizasyon işlemlerinde fosfatlar da kullanılmaktadır. Çözünür fosfatlar yalnız başlarına katı hale dönüşmezler. Bu nedenle kirlenmiş topraklar ve yanma külleri gibi özel atıklar için kullanılırlar. Fosfatlar yalnız başına sadece kurşun stabilizasyonunda etkindirler. Bu yöntemle göre stabilize edilen ürün diğer S/S prosesi ürünlerine göre daha geniş bir pH aralığında çok düşük bir çözünme özelliği gösterir. Özellikle kadmiyum içerikli atıkların stabilizasyonunda kullanıldığı belirtilmektedir (Conner, 1990; Krueger, 1991).

S/S proseslerinde atıklara bazı durumlarda curuf, asfalt, asit ve bazlar, karbonatlar, sülfürler ve demir bileşikler de ilave edilmektedir. Curuf ilavesinde, yalnız yüksek fırın curufu veya curuf-çimento karışımı kullanılır. Kömür atık tozları ve baca gazı desülfürizasyon çamurlarını stabilize etmek için bu karışım yaygın olarak uygulanmaktadır. Genellikle sulu çamurlarla karıştırılırlar ve bekletilip sulu ortamdan çökelti olarak ayrılırlar. Asit ve bazlar sistem pH'sını kontrol etmek için kullanılırken karbonatlar, sülfürler ve demir bileşikler de metallerle kompleks oluşturarak veya birlikte çökerek onları daha az çözünür hale getirirler (Elnaggar ve diğ., 1977; Gilliam, 1986).

Günümüzde S/S proseslerinin en fazla uygulandığı atıkların aşağıdaki atıklar olduğu ifade edilmektedir (Conner ve Hoeffner, 1998).

- Metal temizleme çözeltisi arıtım çamurları,
- Metal üretiminden gelen çamurlar ve gaz emisyon tozları,
- Maden atıkları,

- Petrokimya endüstrisi atıkları,
- İnorganik kimya endüstrisi çamur ve tozları,
- Zararlı atık yakma külleri,
- Kentsel atıkların yakılmasıyla oluşan küller,
- Kirletilmiş topraklar,
- Organik madde içerikli kanalizasyon çamurları,
- Diğer bazı çözelti ve çamurlar.

S/S işlemleri arasında bazı fiziksel prosesler de yer almaktadır. Bu proseslerde kimyasal bir reaksiyon yer almaz ve atığın kimyasal özelliklerinde bir değişiklik yapılmaz. İşlem, uygun adsorbentlerle zararlı olan bileşenlerin adsorpsiyonunu veya sızdırmaz kapaklı kaplarda depolama gibi işlemleri içermektedir. Adsorpsiyon işlemi teknolojiye yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Ancak, ağzı kapaklı sızdırmaz plastik kaplarda atığın depolanması işlemi çok fazla bir uygulama alanı bulamamıştır (Lubowitz ve Wiles, 1980; Shaw, 1986).

Atıkların S/S prosesine göre stabilize edilmesinde faydalanılan diğer bir proses sınıfı da termal proseslerdir. Termal S/S işlemlerinde iki tip proses üzerinde durulmaktadır. Birinci proses, atığın termoplastik bir polimerle kaplanması, ikincisi ise vitrifikasyon olarak tabir edilen işlemle atığın yüksek sıcaklıkta zararsız şekle getirilmesi prosesidir.

Termoplastik bir polimerle (örneğin polietilen) kaplama işleminde, polimer eritilir ve atık yüzeylerine püskürtülür. Polietilen malzemelerin su geçirme özelliğinin çok düşük olması ve bir çok kimyasal maddeye karşı dirençli olması nedeniyle, yüzeyi polimerlerle kaplanan atıklardan kirletici bileşenlerin çözünmesi çok düşük seviyelere düşürülebilmektedir (Raff ve Allison, 1956; Kalb ve Colombo, 1984).

Vitrifikasyon prosesi ise atıkların 1200°C veya daha yüksek sıcaklıklarda camsı veya kristalin yapıya dönüştürüldüğü bir termal arıtım prosesidir. Uygulanan yüksek sıcaklıklarda tüm organik maddeler ve siyanür ve nitrat gibi inorganik maddeler tamamiyle parçalanır. Yüksek sıcaklığın etkisiyle kütle yarı erimiş bir hal alır ve camsı bir yapı kazanır. Atıkta bulunan metaller çözünmeyen katı bileşiklerine dönüşür. Vitrifikasyon işlemleri atık hacmi azalırken, liç olma özelliği çok düşük olan daha

stabil bir ürün meydana gelir. Prosesin en büyük dezavantajı yüksek miktarlarda enerji kullanılmasıdır (USEPA, 1992; Tooley, 1974).

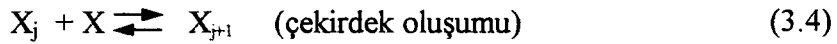
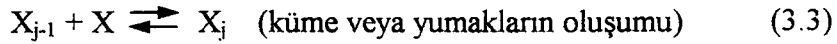
Bir atık için S/S proseslerinden hangisinin seçileceğine, atığa uygulanan S/S proseslerinin yapılan değerlendirilmeleri sonucunda karar verilir. Bu değerlendirmeler de fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kısımda mütalaa edilmektedir. Fiziksel değerlendirme, stabilize edilen atığın dayanıklılık, geçirgenlik özelliklerinin ve fiziksel şeklinin belirlenmesini; kimyasal değerlendirme ise artılan veya stabilize edilen atıktan değişik şartlar altında kirleticinin çözünme veya ekstrakte olabilme direncinin ölçülmesini kapsamaktadır. S/S proseslerini birbirinden ayıran bu özelliklerden en önemlisi kirletici bileşenin çözünme özelliğidir. Bu özellik, atıklar için yasal yönetmeliklerin hazırlanmasında gerekli olan verileri sağlamada da önemli olduğundan tüm ülkelerde ve kuruluşlarda önemli bir parametre olarak ele alınmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde bu amaç için en fazla kullanılan test metotlarının, daha çok inorganikler için TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Toksisite Özellikli Liç İşlemi), organik bileşenler için TCA (Total Constituent Analysis, Toplam Bileşen Analizi) ve radyoaktif atıklar için ANSI/ANS-16.1 olduğu belirtilmektedir (USEPA, 1991; Cullinane ve Jones, 1986).

3.4. Metal Hidroksit Çökeltileri

3.4.1. Metal hidroksit çökeltilerinin oluşumu

Metal hidroksitler, kendi tuzlarını içeren sulu çözeltilerinden hidroliz ile veya alkali ortamda çözünürlüklerinin minimum olduğu bir pH'da çökmesiyle meydana gelirler. Bir çözeltinin konsantrasyonu kademeli olarak artırıldığında aşırı doygunluk durumuna erişilinceye kadar ortamda herhangi bir yeni faz oluşmaz. Ancak aşırı doygunluk durumuna erişildikten sonra ortamda yeni bir faz oluşmaya başlar. Bir metal tuzu çözeltisine alkali bir bileşen ilave edilmeye başlanıldığında çözünürlük çarpımından ileri gelen, çözünürlük konsantrasyonuna kadar ortamda herhangi bir faz oluşumu gözlenmez. Ancak bu konsantrasyon aşıldığı andan itibaren ortamda hidroksit jelleri ve sonra da kristaller oluşmaya başlar. Bu durum yani çözelti ortamından çökmeye bir çökeltinin veya bir katı fazın oluşumu üç ana basamakta meydana gelmektedir (Stumm ve Morgan, 1981). Bu basamaklar;

1- İyonlar veya moleküller arası etkileşimle çökelti kümelerinin oluşması,



2- Oluşan çekirdekler üzerine çökelmeyle ince kristallerin ve kristal büyümesinin oluşması,

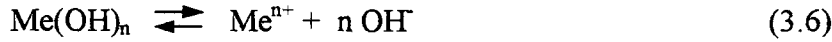


Kristal oluşumunda katı yumaklar, çözelti ile ortamda önceden oluşan katı kümelerinin ara yüzeyine taşınır ve yüzeye adsorplanır. Zamanla kristal bileşenleri kafes içerisine yerleşerek birim hücreleri meydana getirir. Bir katının amorf veya kristal yapılı olmasını bu birim hücrelerle bu hücreleri oluşturan çekirdeklerin boyutları belirlemektedir. Eğer çekirdek bir birim hücreden daha büyükse oluşan katılar amorfudur. Aksi durumda ise katı kristal yapılıdır. Ancak birim hücreden daha büyük boyuttaki katıların oluşumu başlangıçta amorf madde oluşumu ile başlar ve yukarıda belirtilen basamaklardaki seyirle katı kristal yapı kazanabilir. Örneğin; çözeltiden yüksek pH'da kalsiyum fosfatın çökmesi başlangıçta amorfudur, ancak zamanla kristallenerek apatite dönüşür.

3. İnce kristallerden ince partiküllerin ve ince partiküllerden de olgunlaştırma olarak isimlendirilen bir prosesle büyük partiküllerin oluşması.

Bir metal iyonunun hidroksit şeklinde çökebilmesi ortamda uygun miktarda hidroksil iyonlarının bulunmasını gerektirir. Bu miktar o hidroksitin çözünürlük çarpımından hesaplanan miktar kadardır. Her metal hidroksitin kendine özgü bir

çözünürlük çarpımının olması, ayırt edici bir özellik gibi, onların çökmesi için gerekli olan hidroksit konsantrasyonunu da farklı kılmaktadır. Bu da bir metal iyonunun farklı bir pH'da hidroksiti halinde çökebileceğini gösterir. En uygun pH, ilgili metal hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH değeridir. Metal hidroksitler sulu ortamda genel olarak aşağıdaki denge eşitliğine göre çöker veya çözünür. Bu da ortamdaki iyon konsantrasyonu ile çözünürlük çarpımına bağlıdır.



Bu çözünürlük dengesi için çözünürlük çarpımı şu şekilde yazılabilir.

$$K_{\text{ç}} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n = a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{OH}^-}^n \quad (3.7)$$

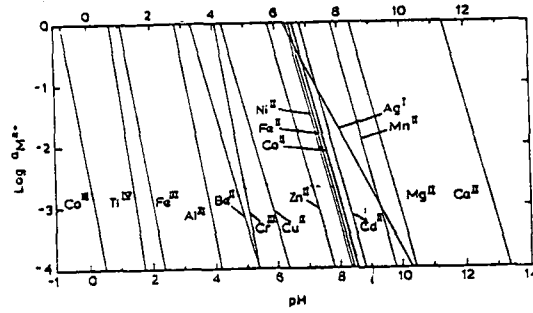
Buradan metalin aktivitesi ile pH arasındaki ilişki yazılacak olursa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\log a_{\text{Me}} = \log K_{\text{ç}} - n \log a_{\text{OH}^-} \quad (3.8)$$

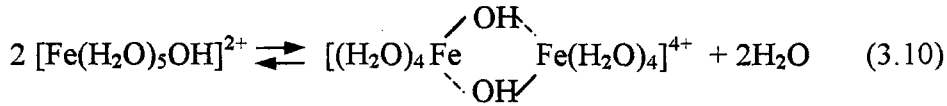
$$\log a_{\text{Me}} = \log K_{\text{ç}} + n \text{Ksu} - n\text{pH} \quad (3.9)$$

Her metal hidroksit için 3.9 nolu eşitlikten herhangi bir konsantrasyondaki metal iyonunun hidroksit halinde çökmesi için gerekli olan pH değerleri hesaplanarak Şekil 3.1'de verilen metal hidroksit çöktürme diyagramları elde edilmiştir (Jackson, 1986).

Metal iyonlarının hidroliziyle de metal hidroksitler oluşmaktadır. Bir çok metal iyonunun hidroliz ürünü iyi bilinmektedir. Ancak, hidroliz olayının meydana geldiği ara basamaklar ve ara ürünler karmaşıklıkları nedeniyle net olarak izah edilememektedir. Bazı durumlarda ara ürünler monomer iken çoğu metal iyonu için polimerdir. Bu nedenle çok çekirdekli yani birden fazla metal atomlu hidroliz ürünlerinin varlığı genel bir olaydır. Örneğin; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}]$ hidroliz ürünü bir kondenzasyon prosesi sonucunda dimerize olabilmektedir.



Şekil 3.1. Metallerin hidroksit çöktürme diyagramı (Jackson, 1986).

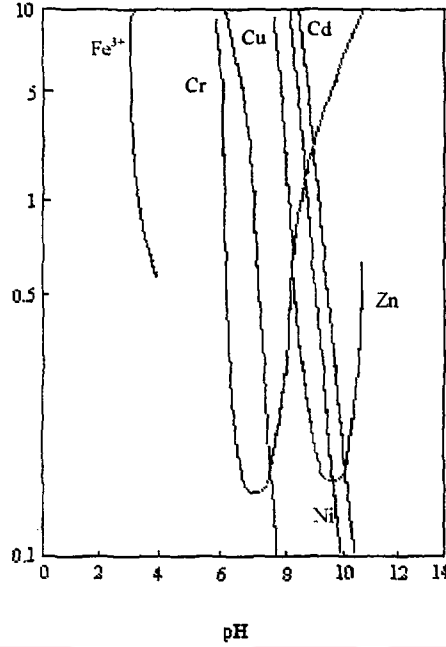


Dimer oluşumu bazı durumlarda hidrolitik reaksiyonlara da maruz kalabilir. Bu durumlarda mevcut olanın dışındaki bazı hidrokso gruplarıyla daha fazla bağlanmalar olur. İşte böyle hidrolitik ve kondenzasyon reaksiyonları aşırı doygunluk şartları altında önce kolloidal hidrokso polimerlerinin oluşmasına ve sonunda hidroksit çökeltisinin oluşmasına neden olur (Stumm ve Morgan, 1981).

3.4.2. Metal hidroksit çökeltilerinin özellikleri

Metal hidroksitler üzerine yapılan araştırmalar, bu çökeltilerin değişik yapılarda olduğunu ortaya koymuştur. Asıl yapının amorf yada düzensiz kafesli çok ince kristaller şeklinde olduğunu ve bu kristallerin çözelti ortamında metastabil kaldığını göstermiştir. Ancak zamanla içermiş oldukları suyu kaybederek bir başka deyişle yaşlanmayla kararlı sıkı istiflenmiş kristal yapıya oksitlerine dönüşürler. Bu nedenle bunların bir çoğu polimorfik özelliğe sahiptirler (Förstner ve Wittmann, 1983; Stumm ve Morgan, 1981).

Metal hidroksitlerin sulu ortamlardaki çözünürlükleri diğer metal tuzlarına göre çok düşüktür. 25°C'deki suda pH'ya bağlı olarak bu çözünürlükler Eşitlik 3.4'de verilen ifadeden hesaplanarak Şekil 3.2'de de ayrı bir şekilde verilmiştir (Lanouette, 1977). Metal hidroksitler asidik ortamlarda çözünürlerken çinko, krom, kurşun ve alüminyum gibi amfoter metallerin hidroksitleri hariç diğerleri sulu bazik ortamlarda çözünmezler.



Şekil 3.2. Metal hidroksitlerin çözünürlüğünün pH'ya bağlı olarak değişimi (Lanouette, 1977).

Amorf yapıları nedeniyle hidroksitler daha büyük bir yüzey alanına ve kararsız bir yapıya sahiptirler. Bu özellik metal hidroksitlerin metal oksitlere göre daha fazla çözünmelerine neden olmaktadır. Örneğin, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çözünürlüğünün, daha düşük bir yüzey alanına sahip ve bunun kalsinasyon ürünü olan CuO 'den 10 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir (Schindler, 1967; Stumm ve Morgan, 1981'den). Benzer şekilde sentetik olarak hazırlanmış amorf geotitin iyi kristallenmiş geotitten 2-100 kat arasında değişen oranlarda daha fazla çözündüğü ifade edilmektedir (Paige ve diğ., 1996; Berner, 1969; Francis ve Dodge, 1990'dan).

Metal hidroksitler sulu ortamdaki çoğu organik maddelerden etkilenirler. En fazla etkileyen maddeler, bir takım hidrofilik fonksiyonel gruplarında ($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{R}_2\text{NH}$, RS^- , $-\text{RO}^-$) oksijen, kükürt ve azot gibi kompleks oluşumunu sağlayacak donör atomları içeren maddelerdir. Bunlara polipeptitler, bazı lipidler, polisakkaritler, hümik ve fülvik asitler örnek verilebilir. Bu fonksiyonel grupların etkisiyle metaller hidroksit bünyesinden bir kompleks oluşumuyla çözünürler. Olay tamamiyle kompleks oluşum mekanizmalarıyla açıklanmaktadır (Stumm ve Morgan, 1981).

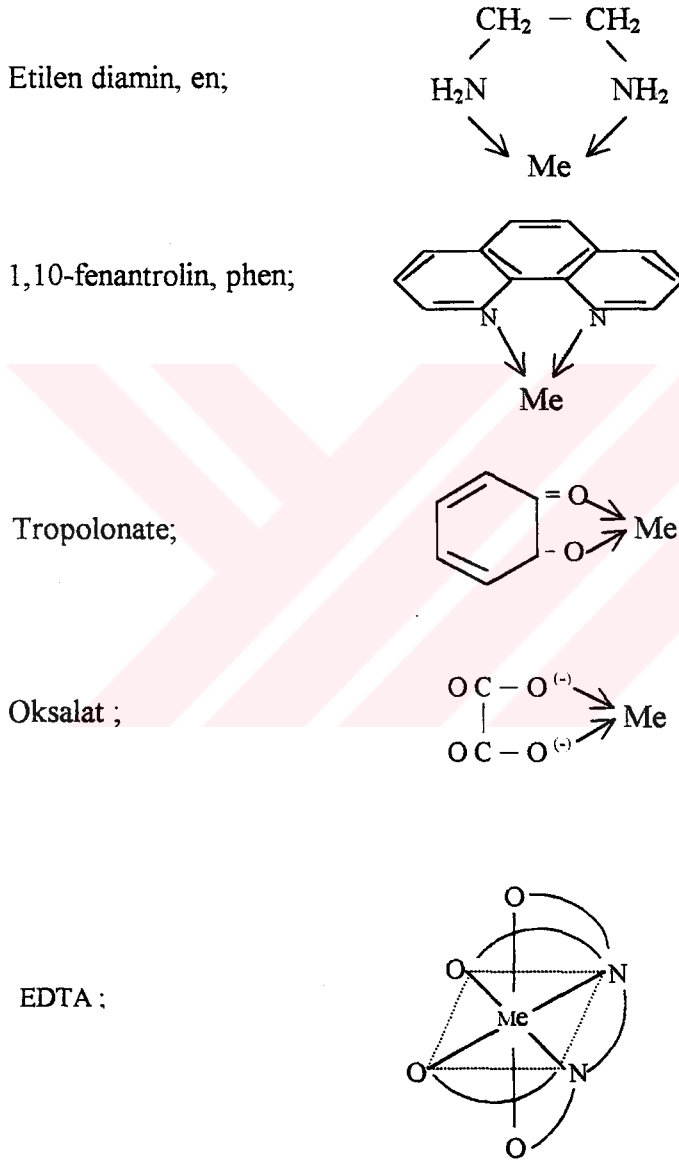
Sulu ortamdaki veya bir çözelti ortamındaki metal iyonu izole halde değildir. Bu iyonlar ortamdaki çözücü molekülleriyle veya basit iyonlarla solvatize halde bulunurlar.

Bu durum kompleks iyonların veya koordinasyon bileşiklerinin oluşmasına neden olur. Bu bileşiklerde metal iyonları merkez atomu oluştururken, çözücü molekülleri ve basit iyonlar ise ligant olarak adlandırılan grupları oluşturur. Kompleks oluşumunun gerçekleşmesi için ortamdaki grupların bağ yapmamış elektron çifti bulunduran atomları içermesi gerekir. Bu atomlar periyodik tablonun dört, beş, altı ve yedinci gruplarında yer alırlar. En önemlileri yukarıda da belirtildiği gibi oksijen, kükürt ve azottur (Stumm ve Morgan, 1981; Greenwood ve Earnshaw, 1984; Apak, 1994).

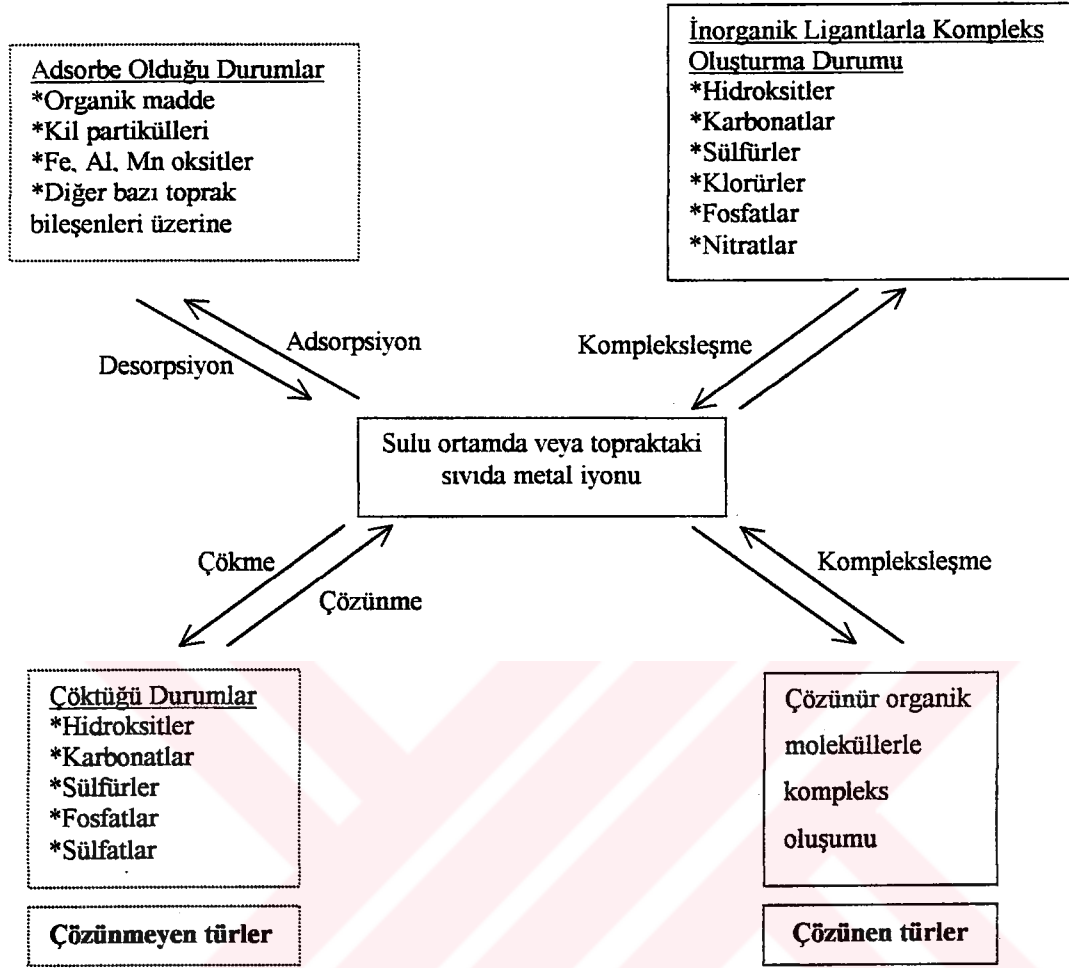
Metal iyonunun donör atomları içeren bazı ligantlarla oluşturmuş olduğu komplekse bağlanma şeklinin ligantın geometrisine bağlı olduğu belirtilmektedir. Metal iyonunun etilen diamin, 1,10 fenantrolin, tropolonate, oksalat ve EDTA ortamında oluşan komplekslere bağlanma şekilleri Şekil 3.3'de verilmiştir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Çökme olayı da metal-ligant etkileşimi sonucu polinükleer kompleks bileşiklerin oluşması şeklinde açıklanmaktadır. Metallerin hidroksit halinde çöktürülmesi sırasında hidroksil iyonları, ortamda su molekülleriyle hidroksö kompleksleri halinde bulunan metal iyonları için ayrı bir ligant olarak hareket eder ve bir ligant değişimiyle akua kompleksindeki su molekülleriyle yer değiştirir. Oluşan kompleksin kararlı olabilmesi için ligantın merkez atoma iyi bağlanması gerekir. Yani hangi ligant merkez atoma daha iyi bağlanabiliyorsa oluşturacağı kompleks iyon veya bileşik diğerine göre daha kararlı olmaktadır. İşte bu özellikten dolayı, sulu ortamda bulunan metal iyonları, hidroksil iyonlarıyla birleşerek su moleküllerine göre daha kararlı olan ve metal hidroksitleri içeren polinükleer kompleksler oluşturmaktadır. Farklı türden ligantların aynı ortamda bulunması durumunda ise kararlılığı yüksek olan ligant öncelikli olarak bağlanır ve o ligantın kompleksini oluşturur (Stumm ve Morgan, 1981). Bu özellikler, ağır metal iyonlarının metal oksit veya hidroksitlerden çözünmesini belirlemektedir. Bu tür katı atıklarla temas halinde olan ve içerisinde değişik türden ligantları bulunduran bir ortamda oluşan kompleksler, yapılarına göre sulu ortama geçebildiği gibi katı yüzeyinde de suda çözünmeyen farklı türden kompleks iyon veya bileşikler meydana getirebilmektedirler. Toprak-su sistemindeki metal iyonlarının bu çevrimi daha genel bir halde Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir (Hansen, 1997).

Sulu ortamlarda metal hidroksit yüzeyleri OH^- iyonlarını adsorbe etmiş veya kaplanmış durumdadır. Bir kompleks oluşturuca grupta reaksiyona girdiğinde ortama hidrojen iyonu vererek de kompleks iyon halinde çözünürler.



Şekil 3.3. Bazı ligantlarla metal iyonlarının oluşturmuş olduğu komplekslerdeki bağlanma şekli (Greenwoog ve Earnshaw, 1984)



Şekil 3.4. Toprak-su sistemindeki ağır metal iyonlarının çevrimi (Hansen, 1997).

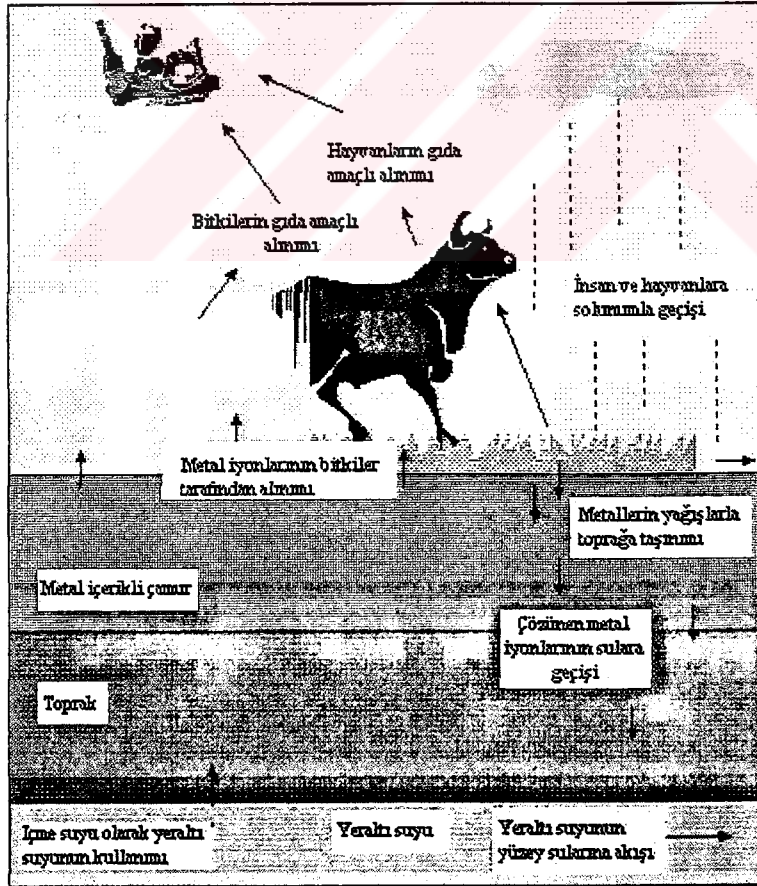
Metal hidroksitler, büyük molekül ağırlıklı kolloidal veya partiküler organik maddeleri kimyasal olarak bağlama veya adsorplama özelliğine sahiptirler. Bu özellikten faydalanılarak toksik inorganik maddeler stabilize edilebilirler. Örneğin; kolloidal demir oksit yüzeyi humatlarla kaplanmak suretiyle stabilize edilmektedir (Stumm ve Morgan, 1981).

3.4.3. Metal hidroksit çökeltilerinin çevreyle etkileşimi

Çevre; toprak, su ve havadan oluşan ve üzerinde canlıların faaliyet gösterdiği bir ortamdır. Böyle bir ortamda, hava, su ve toprak üçlüsü birbirini etkilediği gibi, üzerinde bulunan canlı ve cansız varlıklar da bu ortamları etkilemekte ve kendileri de

etkilenmektedir. Toprak, su ve havanın yapısı, çeşitli bileşenlerin çevrimiyle sabit kalmaya çalışırken bu ortamların öğelerinin düzensizliği nedeniyle, bu çevrimler etkilenmekte ve zamanla istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. İşte teknolojik atıklar da bu ortamlardan etkilenmekte ve mevcut çevrimlerin düzenli yapısını bozarak da onları etkilemektedir. Metal içerikli katı atıkların çevredeki değişimi ve çevrenin bireylerini etkilemesi Şekil 3.5’de verilmiştir.

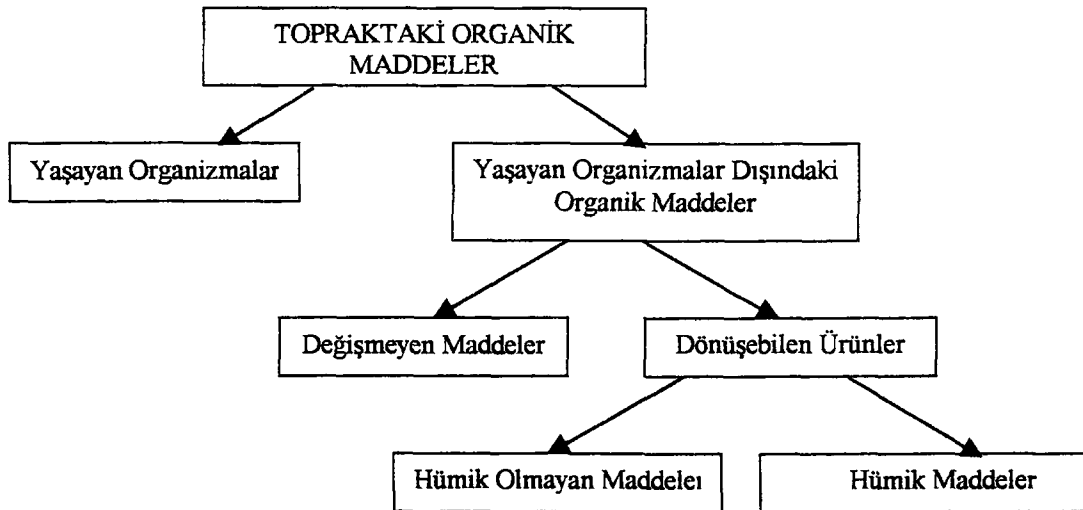
Çevreye atılmış olan metal içerikli katılar genellikle teknolojik atıklardır. Bu atıklar toprak, su ve havayla temas edince bunlardan etkilenmektedir. Bu etkileri ayrıntılı olarak anlamak çevredeki bu etkileri oluşturan parametreleri incelemekle mümkündür. Yani, toprak, su ve havanın nelerden oluştuğu ve bunların metal hidroksitleri nasıl etkilediğinin ayrıntılı olarak ortaya konulması gerekmektedir.



Şekil 3.5. Metal içerikli katı atıkların çevredeki değişimi (Hansen, 1997)

Toprak, organik ve inorganik esaslı birçok bileşeni içerir. Toprakta bulunup da metal hidroksitleri etkileyen asıl bileşenler toprağın organik maddeleridir. Bunlar polisakkarit ve proteinler gibi yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler, şekerler, amino asitler ve hümik maddeler olup topraktaki dağılımı Şekil 3.6'daki gibi şematize edilebilir. Bu çevrimde önemli bileşenlerden birisi de çözme ve sürüklenme özelliği olan sudur.

Toprakla bağlantılı olan ve çevrede yaşayan ancak zamanla yaşamı sona eren bitkilerin çürümesiyle bitki bünyesinde bulunan selüloz, hemiselüloz, protein, lignin, vakslar, yağ ve reçineler, suda çözünebilen şeker, amino asitler, organik asitler ve mineraller toprağa geçer. Benzer şekilde hayvan leşlerinden ve dışkılarından da yukarıda sayılan organik maddelere ilave olarak chitin ve kalsiyum fosfat da gene toprağa geçer. Bu bileşiklerin çoğu büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Toprakta yaşayan organizmalar ve mikropların salgılamış oldukları enzimlerle bu büyük moleküller parçalanarak daha küçük molekülü bir çok bileşiğin oluşmasına neden olmaktadır. Bu bileşiklerden metal iyonlarının en fazla etkilenmesine neden olanlar alifatik ve aromatik yapıdaki asitlerdir. Topraklarda bulunan, biyolojik aktivitelerden ve bitki köklerinden salgılanan en yaygın alifatik organik asitler formik, asetik, oksalik, tartarik ve sitrik asittir. Bu asitlerin karboksil grupları topraktaki normal pH aralığında dissosiyeye olarak protonlarını kolaylıkla verebilir. Bu protonlar toprağın sulanmasıyla temas ettiği minerallerin ayrışmasını hızlandırırken karboksilat anyonları da (COO^-)



Şekil 3.6. Topraktaki organik maddelerinin dağılımı

metal katyonlarıyla çözünür kompleksler oluşturabilir. Toprak çözeltisindeki bu asitlerin konsantrasyonu 0.01 ile 5 mol/m^3 arasında değişmektedir (Sposito, 1989).

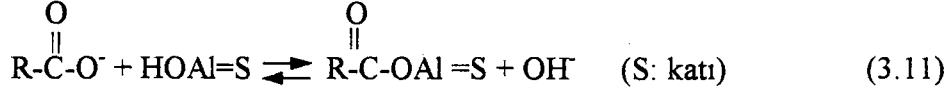
Alifatik organik asitlerin yanısıra toprakta 0.05 ile 0.3 mol/m^3 arasında değişen konsantrasyonlarda da aromatik organik asitler bulunur. Bunlar molekülünde ekseri benzen bulunan karboksilik asitler ile hidroksil içeren fenolik maddelerdir. Benzer şekilde toprakta proteinlerin parçalanması sonucu konsantrasyonları toprak çözeltisinde 0.05 ile 0.6 mol/m^3 arasında olan amino asitler de oluşur (Sposito, 1989).

Topraktaki organik maddelerin bir kısmını yaşayan organizmalar oluşturmaktadır. Bu organizmalar yukarıda ifade edildiği gibi büyük molekülü organik maddeleri parçalama etkilerinin yanı sıra, temas ettiği metal içerikli bileşiğin yapısına bağlı olarak onları da doğrudan etkileyebilmektedir. Örneğin; kanalizasyon sularının arıtılması ile meydana gelen çamurların ihtiva etmiş olduğu metal iyonlarının aneorobik şartlar altında, ortamdaki organik maddelerin ve sülfürün etkisiyle (Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1989) *thiobacillus ferroksidan*, *thiobacillus thioparus* ve *thiobacillus thioksidan* gibi bakteriler (Sreekrishnan ve Tyagi, 1996) tarafından etkilenecek çözünür hale geldiği belirtilmektedir. Mikroorganizma ve bakterilerin ağır metallerin biyoliçine neden olduğu ifade edilmektedir (Tyagi ve diğ., 1993).

Toprak, temasta bulunduğu su ve sedimanlar içerisindeki biyolojik maddelerin dönüşümüyle meydana gelen ve organik maddelerin önemli bir kısmını oluşturan hümik maddeleri de içerir. Hümik maddeler, fenolik OH ve daha az sayıda alifatik OH gruplarını içeren, karboksilik gruplara sahip ve molekül ağırlığı 300 ile 30000 arasında değişen polimerler olarak tarif edilirler. Çözeltideki davranışlarına göre hümik maddeler üç grupta değerlendirilir. Bunlar; hümik asit, fülvik asit ve hümindir. Bunlardan hümik asit alkali çözeltide çözünen ancak asitlendirmeyele çöken kısımdır. Fülvik asit, asitlendirilen sulu çözeltide hümik asit çöktürüldükten sonra arta kalan, yani tüm pH aralığında çözünen hümik maddedir. Hümin ise asit ve baz karşısında hiç çözünmeden kalan maddedir (Stumm ve Morgan, 1981; Sposito, 1989).

Fülvik ve hümik asitlerin sulu ortamlardaki çözünürlükleri çok düşüktür. Bu nedenle bulundukları ortamda, sistemin gerçek bir çözelti mi yoksa kolloidal durumda mı olduğunu belirlemek zordur. Zayıf asit olmalarından dolayı sulu ortamlara zayıf asit polielektrolitlerini verirler. Bu durumda metal iyonlarıyla kompleks iyon veya bileşikler oluştururlar (Stumm ve Morgan, 1981).

Toprakta bulunan tüm bu maddeler metal hidroksitleri etkilemektedir. Örneğin hümik asitler toksik maddeler için taşıyıcı reaktif olarak hareket ederler. Metal hidroksit yüzeylerine bir ligant değişimiyle aşağıdaki örnek reaksiyonda da görüldüğü gibi adsorplanırlar.



Metal hidroksitleri etkileyen çevrenin diğer bir ögesi de sulardır. Suyun konvansiyonel bir çözücü olması, temas ettiği çoğu maddeyi kısmen veya tamamen çözmesine neden olmaktadır. Sular çözünen bileşenleri bünyesinde bulundurması nedeniyle, daha değişik özellikler kazanmakta ve bunun bir sonucu olarak etki mekanizması güçlenmektedir. Sular bu özelliğini geçmiş olduğu ortamlardan ve kullanım alanlarından kazanırlar. Suyun gerek evsel ve gerekse endüstriyel amaçlı yaygın kullanımı, değişik türden kirleticileri içeren büyük miktarlarda atık suların oluşmasına neden olmaktadır. Bu sularda çözünmüş olarak bulunan organik ve inorganik maddeler temas ettiği toprak ve atıklardaki ağır metal iyonları için kompleks oluşturucu reaktifler olarak rol oynarken, karışan asitler ve tuzlar da ayrı bir çözücü etkisi oluşturmaktadır. Bu da metallerin normalden daha fazla çözünerek alıcı ortamlara geçmesine neden olmaktadır. İşte tüm bu değişimler, suların ve temas ettiği maddelerin özelliklerini değiştirdiği gibi bu değişimleri incelemek ve ortaya koymak için de çok sayıda araştırma konusunu doğurup araştırmacıların ilgi noktasını oluşturmuştur.

Linn ve Elliott (1988), bazı Avrupa ülkelerinde deterjanlara ağırlıklarının % 15'i kadar nitrilo triasetik asit ilave edildiğini ve bu deterjanların kullanımıyla da sulara önemli oranlarda bu bileşiğin geçtiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, nitrilo triasetik asit ihtiva eden bu suların temas ettikleri topraklardaki çinko ve bakır nasıl etkilediğini belirlemek için çeşitli deneyler yapmışlardır. Sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde 10^{-3} - 10^{-5} M nitrilotriasetik asit içeren ortamlarla (bu konsantrasyonların kentsel atık sulardaki tipik nitrilotriasetik asit konsantrasyonu olduğu ifade edilmektedir) (Linn ve Elliott , 1988) çinko ve bakır ihtiva eden toprakların teması ile bu metal iyonlarının önemli oranlarda çözüldüğünü belirtmişlerdir. Benzer şekilde Mn, Ni, Pb ve Zn içeren sedimanlardaki metallerin mobilizasyonunun incelendiği ayrı bir araştırmada da, gene

nitrilotriasetik asitin bu metal iyonlarının çözünürlüğünü artırdığı ifade edilmiştir (Garnet ve diğ., 1985; Linn ve Elliott , 1988'den).

Suların tuzluluğunun, yani içerisinde çözünmüş olan inorganik maddelerin ve pH'nın da metal çözünürlüğü üzerine etkisinin büyük olduğu belirtilmektedir (Gambrell ve diğ., 1991).

Ağır metal iyonları, çöktürme artığı olarak metal hidroksit ve oksitler şeklinde meydana gelebildiği gibi bir arıtım işlemi olan adsorpsiyonda da adsorpsiyon artığı şeklinde oluşabilmektedir. Adsorpsiyonda sulu ortamdaki metal iyonları bir katı yüzeyine tutunarak sulu ortamdan giderilmektedir. İşlem sonunda ise katı yüzeyine fiziksel ve kimyasal kuvvetlerin etkisiyle tutunmuş veya bağlanmış metal iyonlarını içeren bir katı artık meydana gelir. Bu artıklardaki metal iyonları da temas ettiği sulu ortamın özelliğine bağlı olarak desorbe olabilmektedir. Örneğin; kaolin üzerine kadmiyum iyonlarının adsorplanmasıyla elde edilen bir adsorpsiyon artığından kadmiyumun, 2.5-12 pH aralığında ve 0-100 μM arasındaki konsantrasyonlarda nitrilotriasetik asit (NTA), etilen glikol tetraasetik asit (EGTA), EDTA ve 1,2 diamino sikloheksan tetraasetik asit (DC_yTA) içeren sulu ortamlarda önemli oranlarda çözüldüğü ifade edilmektedir (Hong ve Pintauro, 1996).

Evsel ve endüstriyel atık suların birleştirilerek ortak arıtılması işlemi, işlem sonrasında oluşan çamurun çevresel açıdan karakterini önemli oranda değiştirmektedir. Çünkü evsel atık sular, endüstriyel atık sulardan gelen inorganiklerle beraber arıtım sonrasında çamura önemli oranlarda geçen organik maddeleri içermektedirler. Bu organik maddeler sularla temas ettiğinde çamurda bulunan ağır metaller için bir kompleks oluşturuvcu ortam oluşturabilmektedir. Bu durumun özellikle ortamda bulunan mikrobial faaliyetlerin etkisiyle daha arttığı da ifade edilmektedir. Yapılan araştırmalar yukarıdaki sonuçların küçümsemeyecek boyutlarda toksik metallerin su ortamına geçmesine neden olduğunu göstermiştir (Gambrell ve diğ., 1991; Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1990).

Çevrenin üçüncü ögesi olan hava da dolaylı olarak katı atıklardan ağır metal iyonlarının çözünmesine etki etmektedir. Hava; toprak ve suyun üzerindeki bütün faaliyetleri içerisine alan veya çevreleyen kısımdır. Bu nedenle toprak ve su üzerinde yürütülen her faaliyet havanın etkilenmesine neden olmaktadır. Bunlardan en önemlisi fosil yakıtların yaygın olarak kullanılmasıdır. Fosil yakıtlar, asıl bileşeni olan karbon

veya karbon esaslı bileşenlerinin yanı sıra bazı kükürtlü ve azotlu bileşenleri de içermektedir. Bu tür yakıtların yakılmasıyla gerekli enerji sağlanırken atmosfere yanma ürünü olarak önemli miktarlarda karbon, kükürt ve azot oksitler karışmaktadır. Bu oksitlerin asidik oksitler olması nedeniyle, atmosferde bulunan nemle birleşmek suretiyle nitroz, sülfüröz ve karbonik asit gibi zayıf asitler ve az miktarda da nitrik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu asitler yağışlarla birleşerek oluşan suya asidik özellikler kazandırır. Buna benzer yağışlar gübre, petrol, asit üretimi ve klor alkali gibi birçok endüstri yöresinde de oluşmaktadır. Yapılan incelemelerde, atmosferde asidik yağışlara en fazla kükürt ve azot oksitlerin neden olduğunu ve bununda yaklaşık % 60'ının kükürt oksitlerden ve geriye kalan % 40'lık kısmının ise azot oksitlerden ileri geldiği belirtilmektedir (USEPA, 1994).

İşte metal hidroksitlerin havayla etkileşimi, atmosferdeki bu asidik gazların etkisiyle asidik özellik kazanan yağışlar üzerinden yürümektedir. Etkinin tamamen bir seyreltik asit çözeltisinin etkisiyle aynı olduğu söylenebilir.

3.5. Katı Atık Kirlilik Potansiyeli Belirleme Yöntemleri

Çalışmaya ışık tutması amacıyla bu kısım ağır metal içeren katı atıkların kirlilik potansiyelini belirleme yöntemleri üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Ağır metal iyonlarını içeren hidroksit ve oksit çamurları şeklindeki atıklar, içermiş oldukları toksik bileşenlerden dolayı USEPA tarafından zararlı atıklar olarak kabul edilmiştir. Çözünen toksik bileşenlerin, türleri ve konsantrasyonlarına bağlı olarak bu atıkların çevreye doğrudan atılmaları da sınırlandırılmıştır. Ağır metaller bakımından katı atıklar için USEPA'nın belirlemiş olduğu bu toksik bileşenler ve konsantrasyonları Tablo 3.2'de verilmiştir (USEPA, 1990).

Tablo 3.2. Katı Atıktan Liç Olarak Ortama Geçen Metal Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Bazı Metal İyonlarının Toksik Konsantrasyon Değerleri (USEPA, 1990).

Bileşen	Limit Konsantrasyon, mg/l
Kadmiyum, Cd	1.0
Krom, Cr	5.0
Kurşun, Pb	5.0
Civa, Hg	0.2
Selenyum, Se	1.0
Gümüş, Ag	5.0

Yapılan araştırmalarda liç olma özelliği dışında bu tür atıklarda bulunan toksik bileşenlerin türleri ve tipik konsantrasyon seviyeleri de belirlenmiştir. Bu değerlerin Tablo 3.3'de verilen limit değerleri aşması durumunda da ağır metal içerikli atığın çevre için zararlı boyuta ulaştığı ve bu nedenle de doğrudan çevreye atılmasının sakıncalı olduğu belirtilmiştir. Metal hidroksit ve oksitleri içeren bu tür çamurların atıldığı veya değerlendirildiği yere özgü olarak da bileşenlerinin kritik konsantrasyonlara sahip olduğu ifade edilmektedir (Tablo 3.4) (Hansen, 1997).

Katı atıkların toksisiteleri DIN standartlarınca da belirlenmektedir (Tablo 3.5). DIN standartlarına göre bir katı atıktan liç çözeltisine geçen kimyasalların seviyelerine bakılarak bir katı atığın inert veya zararlı atık olduğu ifade edilebilmektedir.

Metal hidroksit katı atıklarının kirlilik potansiyelleri, atıkların toksik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla geliştirilmiş olan ekstraksiyon testleriyle tayin edilmektedir. Uygulanış amacı ve şekline göre bu ekstraksiyon testleri Van Der Sloot (1998) tarafından üç ayrı grupta değerlendirilmektedir. Bunlardan birincisi, atıkların maruz kalmış olduğu değişik şartlar altındaki liç davranışlarının belirlenmesinin

Tablo 3.3. Metal Hidroksit ve Oksitleri İçeren Çamurların Toksik Bileşenleri ve Konsantrasyon Seviyeleri (Hansen, 1997).

Bileşen	Bulunduğu Konsantrasyon Aralığı, mg/kg kuru atık
Arsenik, As	3-30
Kadmiyum, Cd	1-3410
Krom, Cr	8-40600
Bakır, Cu	50-8000
Civa, Hg	0.1-55
Nikel, Ni	6-5300
Kurşun, Pb	29-3600
Çinko, Zn	91-4900

Tablo 3.4. Ağır Metal İyonlarının Kullanıldığı ve Bulunduğu Ortama Özgü Kritik Konsantrasyon Seviyeleri (Hansen, 1997).

Element	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Bitki yetişmesi, hayvan ve insan sağlığı için kritik toplam kons., mg/kg	20	8.0	75	100	5	100	200	400
USEPA'nın zirai topraklar için müsaade ettiği kons., mg/kg	32	20	1540	775	9	230	20	1500
Bitkilerdeki tolerans seviye, mg/kg	-	3	-	150	-	500	-	300

Tablo 3.5. DIN 38414-S4 Standardına Göre Liç İşlemiyle Ortama Geçen Kimyasalların Limit Konsantrasyonları (Viguri ve diğ., 1999).

Parametre	Konsantrasyon Aralığı	
	Zararlı Atık İçin	İnert Atık İçin
pH değeri	4 – 13	4 – 13
TOC	40-200 mg/l	< 200 mg/l
Arsenik	0.2 – 1.0 mg/l	< 0.1 mg/l
Kurşun	0.4 – 2.0 mg/l	*
Kadmiyum	0.1 – 0.5 mg/l	*
Krom	0.1 – 0.5 mg/l	*
Bakır	2 – 10 mg/l	*
Nikel	0.4 – 2.0 mg/l	*
Civa	0.02 – 0.1 mg/l	*
Çinko	2 – 10 mg/l	*
Fenol	20 – 100 mg/l	< 10 mg/l
Florür	10 – 50 mg/l	< 5 mg/l
Amonyum	0.2 – 1.0 g-N/l	< 50 mg/l
Klorür	1.2 – 6.0 g/l	< 0.5g/l
Süyanür	0.2 – 1.0 mg/l	< 0.1 mg/l
Sülfat	0.2 – 1.0 g/l	< 1.0 g/l
Nitrit	6 – 30 mg/l	< 3 mg/l
Solventler	0.02 – 0.1 mg-Cl/l	< 10 µg-Cl/l
Pestisitler	1 – 5 µg-Cl/l	< 0.5 µg-Cl/l

* Toplam kurşun, kadmiyum, krom, bakır, nikel, civa ve çinko konsantrasyonunun 5 mg/l'den küçük olduğu durum.

amaçlandığı karakterizasyon testleridir. Bu testler genellikle bir kaç günden bir kaç haftaya kadar, hatta bir aya kadar sürebilmektedir. İncelenen parametreler atığın özelliğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Örneğin; granüle malzemeler için pH, indirgenme-yükseltgenme özelliği, süre, sıvı/katı oranı ve kompleksleşme gibi parametreler; stabilize edilmiş atıklar ve yapı malzemeleri veya atıkları için ise pH, indirgenme-yükseltgenme özelliği, kompleksleşme ve süre gibi parametreler kolon testleriyle incelenmektedir.

İkinci grup liç testleri, bir-iki gün gibi daha kısa süreli uygulamaları içeren ve atığın başlangıç ve son durumlarının kıyaslanması amacıyla yapılan testleridir. İşlemler genellikle kesikli olarak tanklarda yapılır. Üçüncü grup testler ise atıkların yerinde bir ön değerlendirilmesinin yapılması amacıyla uygulanan ve bir-iki saat süren testlerdir. İncelenen parametreler pH, iletkenlik ve partikül boyutu gibi kısa sürede tespit edilebilen özelliklerdir.

Ekstraksiyon testlerinden bazıları katı atığın doğada maruz kalmış olduğu değişik çevresel şartları içerecek şekilde geliştirilmiştir. Genellikle her ülke kendine

özgü bazı kriterler belirleyerek bir atık politikası oluşturmuş ve atıkların zararlı olup olmadıklarını da bu kriterlere bağlı olarak değerlendirmişlerdir. Ancak günümüzde bir çok ülke tarafından en fazla kabul gören ve bu nedenle de daha fazla kullanılan metotlar, USEPA'nın geliştirmiş olduğu metotlardır.

USEPA, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde, uzunca bir süre 1979 ve 1980 yıllarında geliştirmiş olduğu test metotlarını kullanmıştır. 1990 yılına kadar yapılan araştırmalar sonucunda atıkların; kendi özelliğine, doğada maruz kalmış olduğu asidik yağışlar ve donma-çözünme olayı gibi etkilere bağlı olarak değişik çözünme özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu özelliklerin, ortama geçen toksik bileşenlerin konsantrasyonunu artırması nedeniyle, etkinin test metotlarında yer alması gerektiği belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle USEPA, katı atığın sulu ortamdaki çözünürlüğünün tespiti amacıyla ELT (Equilibrium Leach Test; Denge Liç Testi) (USEPA,1982), LTLT (Long-term Leaching Test; Uzun Süreli Liç Testi)(USEPA,1982) gibi test metotları geliştirmiştir.

USEPA, katı atıkların atıldıkları ortamlarda, mevsimsel değişimlere bağlı olarak defalarca donma-çözünme gibi etkilerini ortaya koymak amacıyla 1986 yılında farklı bir test metodu daha geliştirmiştir. MEP (Multiple Extraction Procedure; Çoklu Ekstraksiyon İşlemi) olarak bilinen bu metot, uzun süreli asidik yağışlara, donma ve erime gibi durumlara maruz kalmış atıklara uygulanan ve ardışık ekstraksiyonları içeren bir yöntemdir.

Katı atık deşarj sahalarına birlikte atılmış endüstriyel ve evsel atıkların kirlilik potansiyellerini belirlemek amacıyla da 1990 yılında TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure; Toksisite Özelliğini Belirleyici Liç İşlemi) olarak adlandırılan bir test metodu geliştirilmiştir. Metot, evsel ve endüstriyel atıkların birlikte atılmasını modellediği gibi, içermiş olduğu işlem basamaklarına bağlı olarak atığın sahip olduğu pH'nın etkisini de modellemektedir.

USEPA'nın konu ile ilgili çalışmalarının seyri sırasında, asidik yağışlara maruz kalmış endüstriyel atıkların liçini temsil etmesi amacıyla, 1994 yılında SPLP metodu olarak adlandırılan (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Sentetik Asit Yağmurunu Modelleyen Liç İşlemi) bir diğer metot daha geliştirilmiştir. Metodun, özellikle asidik yağışlarla yüzey ve yeraltı sularına metal iyonlarının liç olma potansiyellerini belirlemek için daha gerçekçi bir yaklaşım sağladığı ifade edilmektedir.

USEPA'nın, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde uygulanmak üzere geliştirmiş olduğu bu metotlar üzerinde hala çalışmalar yaptığı gör÷lmektedir. Ancak, günümüzde, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde en fazla kullanılan metotların, USEPA'nın 1979 ve 1980 yıllarında uygulanmasını tavsiye ettiği testlerle TCLP ve SPLP olduğu belirlenmiştir. Bu metotların özellikleri ve uygulama esasları, tezin Materyal ve Metot bölümünde ayrıntılı olarak incelenmiştir.



4. FERRİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Ferritler asıl bileşen olarak demir oksit ihtiva eden spinel yapılı ve manyetik özelliğe sahip demir oksit-metal oksit şeklindeki çifte oksit bileşikleridir.

Ferrit bileşikleri genellikle monobazik metaferrous asidin (HFeO_2) ve tribazik ortoferrous asidin (H_3FeO_3) bir tuzu olarak kabul edilirler. Bu nedenle RFeO_2 yapısındaki ferritler metaferritler, $\text{R}'_3\text{FeO}_3$ yapısındakiler ise ortoferritler olarak isimlendirilmektedir (R' ; Tablo 4.1'de verilen metallerdir) (Kirk-Othmer, 1992).

4.1. Ferrit Türleri (Kirk-Othmer, 1978; Kirk-Othmer, 1992)

Ferritler kristal yapılarına göre kübik ve hekzagonal, manyetik davranışlarına göre yumuşak ve sert ferritler olarak sınıflandırılmaktadır. Kristal yapılarına ve özelliklerine bağlı olarak kübik ferritler spinel, garnet ve provskit, hekzagonal ferritler ise M, W, Y ve Z tipi ferritler şeklinde değişik gruplara ayrılırlar. Genel formülleri ve örnek ferritler Tablo 4.1'de görülmektedir.

Kübik ferritlerden spinel ferritler, mineral adı da spinel olan (MgAl_2O_4) ile aynı yapıda olan bileşiklerdir. Garnet ferritler, pyrope minerali ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ile aynı yapıda olan üç değerlikli nadir metallerin üç değerlikli demirle oluşturmuş oldukları bileşiklerdir. Provskit türü ferritler ise mineral provskitle (CaTiO_3) aynı kristal yapıda olan ortoferritlerdir.

Tablo 4.1. Ferrit Türleri, Genel Formülleri, Kristal Yapıları ve Bileşikleri (Kirk-Othmer, 1992)

Türü	Genel Formülü	Kristal Yapısı
Spinel Ferrit	MeFe_2O_4	Kübik
Garnet Ferrit	$\text{RFe}_3\text{O}_{12}$	Kübik
Provskit Ferrit	$\text{R}'\text{FeO}_3$ RFeO_3	Kübik
M-Tipi Ferrit	$\text{R}'\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ $\text{R}'\text{Fe}_{12-x}\text{Me}'\text{O}_{19}$	Hekzagonal
W-Tipi Ferrit	$\text{R}'\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ $\text{R}'\text{Co}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	Hekzagonal
Y-Tipi Ferrit	$\text{R}'_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Hekzagonal
Z-Tipi Ferrit	$\text{R}'_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ $\text{R}'_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	Hekzagonal

$\text{Me} = \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ gibi metal iyonları

$\text{Me}' = \text{Mn}^{3+}, (\text{Ti}^{4+}, \text{Co}^{2+})$

$\text{R} = \text{Y}, \text{Nb}$

$\text{R}' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ca}$

Hekzagonal ferritler birtakım güçlü yapısal özelliklere sahip, manyetik özelliği nisbeten daha yüksek olan ferritlerdir. Mineral magnetoplumbit ile aynı yapıda olan ve ismini de bu mineralden alan M tipi ferritler en fazla kullanım alanına sahip olan hekzagonal ferrittir.

4.2. Ferritlerin Kristal Yapısı (İnan ve Tanyolu, 1982; Kirk-Othmer, 1992)

Ferritlerin manyetik özellikleri, elektron konfigürasyonlarından ve kristal kafeslerindeki mevcut iyonların karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu nedenle ferritlerin özelliklerinin belirlenmesinde kristal yapının aydınlatılması oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spinel ferritler ve M tipi ferritler, farklı kristal yapılarına sahip olmalarına rağmen her iki tür de büyük anyonları ihtiva eden bir anyonik kafes ve anyonlara göre daha küçük katyonları ihtiva eden bir katyonik kafesten meydana gelmektedirler.

MeFe_2O_4 genel formülüyle temsil edilen spinel ferritler anyonların çevrelediği bir küpten ibarettir. Kafes yapısındaki ara boşluklara demir iyonları ve diğer metal katyonların dolmasıyla net kristal yapı teşekkül eder. Kübik yapıyı gerektiren en küçük kristalografik birim hücre MeFe_2O_4 birimlerinden sekiz taneyi ihtiva eder. Her birim hücre, Me ve Fe katyonlarıyla doldurulan iki tip ara boşluklara sahiptir. Bu nedenle de yapı 64 tetrahedral taraf ve 32 tane de oktahedral taraftan meydana gelir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi tranzisyon metal katyonları bu ara boşluklara yerleşebilir. Bu özellik çok değişik tür ve sayıda ferrit bileşiklerinin elde edilmesini mümkün kılar. Basit bir ferrit spineli için yapı $\text{Me}^{m+}\text{Fe}_2^{n+}\text{O}_4$ şeklinde olup $m+2n=8$ 'dir. Bu grup içerisinde lityum ferrit gibi materyaller ($\text{Li}^{1+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{2.5}\text{O}_4$) ve tüm $\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ spinelleri yer alır (Me^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu gibi yapıdaki ara boşlukları doldurmak için yeterince küçük çapa sahip ekserisi divalent tranzisyon metalleridir).

Spinel ferrit yapısı, katyonların yapı içerisindeki dağılımına bağlı olarak farklılıklar gösterir. Buna bağlı olarak da spineller normal, ters ve karışık olmak üzere üç alt gruba ayrılır. Çinko ferritte (ZnFe_2O_4) olduğu gibi eğer +2 yüklü metal katyonlarının tümü tetrahedral taraf üzerinde yerleşmiş ise bu tür spinellere normal spinel, nikel ferritteki $[\text{Fe}^{3+}(\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4]$ gibi oktahedral taraf üzerinde yerleşmiş ise ters spineller $[\text{Fe}^{3+}(\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4]$ ve mangan ferritte $[\text{Mn}^{2+}_{0.8}\text{Fe}^{3+}_{0.2}(\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{1.8})\text{O}_4]$

olduğu gibi +2 yüklü metal katyonları her iki taraf üzerinde de dağılmış ise bu tür spinellere de karışık spineller adı verilmektedir.

Hekzagonal ferritler ise asıl komponenti Fe_2O_3 olan ve tranzisyon metal oksitleriyle kombine halde bulunan ferritlerdir. Örneğin; baryum ferritte ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) oksijen iyonlarıyla baryum iyonları kapalı bir şekilde kafeslenmişlerdir. Demir iyonları ise bu kafesteki dokular arasına yerleşmiştir.

4.3. Ferritlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Kirk-Othmer, 1992)

Ferritlerin bileşimlerine bağlı olarak en önemli özellikleri manyetik yapıya sahip olmalarıdır. Bir ferritin magnetizması, ihtiva ettiği Fe^{3+} iyonlarından meydana gelir. Kristal yapılar içerisinde hem paralel hem de antiparalel ferromanyetik etkileşimler meydana gelebilir. Bazı kristalografik pozisyonlarda iyonlar paralel olarak dizilirler ve bir manyetik alt kafesi oluştururlar. Farklı alt kafeslerin komşu iyonları arasındaki etkileşim oksijen iyonları üzerinden meydana gelir ve bu durum da yapının manyetik özellik göstermesine neden olur.

Spinel ferritler yüksek elektriksel direnç ve yumuşak manyetik özellik gösteren bileşiklerdir. Yüksek elektriksel dirençleri sayesinde bu ferritler alternatif akım uygulamalarında daha düşük eddy akım kayıplarını sağlarlar. Spinel ferritlerin magnetizasyonu, tranzisyon metal katyonlarının oksijen anyonlarıyla etkileşimlerinden meydana gelir. Spinel ferritlerin kristal yapısında var olan iki alt kafes, zıt yönde dizilmiş manyetik momentlere sahiptir. Bu nedenle bileşiğin manyetik özelliği Me tarafındaki alt kafesle, Fe iyonu tarafındaki alt kafesin manyetik etkileşimlerinden oluşmaktadır.

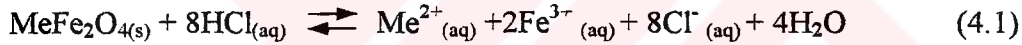
Garnet ferritler üç değerlikli metal iyonlarıyla gene üç değerlikli demir iyonlarının oluşturmuş olduğu ferritlerdir. Yapıda farklı değerlikte metallerin bulunmayışı ferrite aşırı derecede yüksek elektriksel özdirenç ve mikrodalga bölgesinde çok daha düşük akım kayıplarına uğrama gibi özellikler kazandırmaktadır. Tek kristallerden oluşan bu ferritler şeffaf olup ve ilginç magnetooptik özellikler gösterirler.

Hekzagonal ferritler de güçlü birtakım yapısal özelliklere sahiptir. Magnetizasyon hekzagonal eksenlerden ileri gelmektedir. Bu nedenle hekzagonal ferritler daha fazla manyetik özellikler göstermektedir. Yapılarının bir yönünde yüksek bir manyetik geçirgenliğe diğer yönlerinde ise düşük bir manyetik geçirgenliğe

sahiptirler. Karışık özelliklere neden olan bu tür gruplara ferroxplana adı verilmektedir. Ferroxplana özelliği bileşiğe kalıcı manyetik özellik ve yüksek frekanslarda kullanım özelliği kazandırmaktadır. Ancak yapının karmaşıklığı nedeniyle üretilmeleri son derece zordur. Hekzagonal ferritlerden en önemli olanı M tipi ferritlerdir. M tipi ferritler kalıcı mıknatıs özelliği gösteren malzemelerin üretilmesinde çok kullanılmaktadırlar. Bu nedenle Oxid ve Koerox gibi değişik ticari isimlerle yaygın bir şekilde üretilmektedirler.

Ticari olarak sinterlenmiş spineller ve M tipi ferritler hacimce % 12-15 poroziteye ve 1-10 µm arasında tane boyutuna sahiptirler. Bu malzemeler ağırlıkça %1'e kadar CaO ve SiO₂ gibi tane sınırlarına yerleşmiş safsızlık veya sinterleme yardımcı maddesi ihtiva ederler.

Ferritler genel olarak metal oksitlerdir. Bu nedenle su, baz, asit ve organik çözücülere karşı nispeten inerttirler. Ancak pH 2-3'ün altındaki asiditelere karşı bu dirençlerini kaybeder ve örneğin hidroklorik asitte aşağıdaki genel eşitliğe göre çözünürler.



Ferritler düşük spesifik yüzey alanına sahip olduklarından dolayı çözünmelerini temsil eden (4.1) nolu reaksiyonun hızı nispeten düşüktür. Ancak tane sınırlarında CaO gibi ikinci bir fazın bulunuşu ve %10'un üzerindeki yüzeyi açık gözenekler asitlerin ferritlere etkisini ve buna bağlı olarak da çözünme reaksiyonunun hızını artırır.

Kullanım yerine bağlı olarak ferritler farklı bileşime sahip olarak üretilirler. Bu nedenle de bileşimleri farklılıklar gösterir. Örneğin; seramik üretiminde kullanılan ferritler toksik bileşenlere sahip değildir. Ancak kalıcı mıknatıs üretiminde malzemeye stronsiyum ilave edilerek stronsiyum ferrit elde edilir. Stronsiyum ise toksik özelliğe sahip olan bir elementtir. Porozitenin % 10'un altında olduğu durumlarda bu element ferrit kafes yapısına sımsıkı bağlıdır. Ancak porozite % 10'u geçince poroz materyaldeki ikinci faz su ve asitlerde kısmen çözünerek ortama stronsiyumun geçmesine neden olur.

Ferritler seramik malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bu nedenle seramiğin üretimi esnasındaki sinterleme sıcaklığına da (1200-1400 °C) dirençli malzemelerdir.

Ferritler oksit yapısında bulunduğundan dolayı oksidasyon derecelerini zor değiştirirler. Yani oksijenli ortamlara karşı önemli ölçüde dayanıklıdırlar.

4.4. Ferritlerin Kullanım Alanları (Kirk-Othmer, 1978)

Ferritler önemli derecede manyetik özellik gösteren maddelerdir. Bu özellikleri nedeniyle elektronik endüstrisinin bazı alanlarında kullanılmaktadırlar. Ancak kullanımı da türlerine göre farklılık gösterdiğinden dolayı bunları ayrı ayrı incelemek daha uygundur.

Spinel ferritler yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bunları aşağıda belirtilen birkaç alt sınıfta toplamak mümkündür.

1. Manyetik hafızaların yapımındaki kullanım alanları,
2. Manyetik indüksiyon ve uyarma akımı arasındaki ilişkiye bağlı olan kullanımı,
3. Güç kaynaklarındaki kullanımları,
4. Kayıt cihazlarındaki kullanımları.

Ferritten yapılmış çekirdekteki manyetik indüksiyon ile uyarma akımı arasında lineer bir ilişki vardır. İşte ferritin bu özelliğine bağlı olarak kullanımına ferritin lineer uygulamaları adı verilmektedir. Özellikle telekomünikasyon vasıtalarının dizaynında yaygın bir uygulama alanı vardır. Mangan-çinko ferritten yapılmış malzemeler yüksek geçirgenlik, yüksek doygunluk magnetizasyonu, düşük elektriksel kayıplar ve düşük öz direnç gibi çeşitli özelliklere sahiptirler. Ferromanyetik rezonans frekansı doğrudan doğruya geçirgenlikle alakalı olduğundan bu tür ferritler 2 MHz'in altındaki frekanslarda kullanılırlar. Ayrıca spinel kafesteki Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının mevcudiyetinden meydana gelen düşük öz direnç sayesinde söz konusu malzemede diğerlerine göre daha düşük bir girdap akım kaybı meydana gelir.

Düşük sinyal seviyelerinde ferrit çekirdekleri hem düşük ve yüksek frekans transformatörleri ve hem de düşük enerji indüktörleri olarak kullanılırlar. Mangan-çinko ferritler indüktör olarak telekomünikasyonda kullanılırlar. Düşük doygunluk magnetizasyonu, düşük manyetik geçirgenlik ve düşük öz dirençli nikel-çinko ferritler, 2 ile 70 MHz frekansları arasında çalışan cihazların yapımında uygulama alanı bulurlar. Bu malzemeler, yüksek frekans indüktörlerinde, anten alıcılarında, yüksek frekans güç

transformatörlerinde ve puls transformatörlerinde kullanılırlar. Telekomünikasyon sistemlerinde ve modern dijital şebekelerde geniş bant transformatörleri olarak bilinen sinyal ve cevap transformatörlerinde kullanılırlar. Fonksiyonları sinyal genliklerini dönüştürmek ve iç direnç uygunluğu ile doğru akım izolasyonu sağlamaktır.

Ferritler, mikrodalga absorplayabilen maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı haberleşme araçlarının elektrik dalgalarının etkisinden korunmasında kullanılırlar (Charoenjiraphat ve Amanthigo, 1997).

Bu tür ferritlerle ayrıca istenmeyen sinyallerin emisyonu da sağlanabilmektedir. Yani sinyal alıcı cihazların hassasiyetini artırır. Elektromanyetik girişimleri giderdiğinden dolayı ferritler herhangi bir kondansatör kullanılmaksızın düşük geçirgenlikli LC filtrelerinde seçici empedans olarak kullanılırlar.

Ferritten yapılan malzemeler ayrıca televizyon resim tüplerindeki bobin birleştirme halkalarında ve flyback olarak adlandırılan transformatörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür cihazların herbirinde yaklaşık 1 kg'a varan miktarlarda ferritin kullanıldığı ifade edilmektedir.

Özellikle mangan-çinko ve nikel-çinko spinel ferritleri manyetik teyplerin kayıt kafalarında kullanılmaktadır. Bunlardan mangan-çinko ferrit daha yüksek geçirgenliğe ve daha yüksek doygunluk magnetizasyonuna sahip olduğundan dolayı en cazip olanıdır.

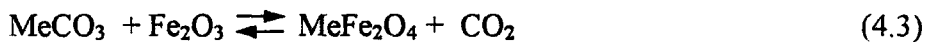
Hekzagonal ferritlerin en önemli kullanım alanı ise kalıcı mıknatısların elde edilmesidir. Konvensiyonel alnico (alüminyum-nikel-kobalt) tip metalik mıknatıslarla kıyaslandığında bunlarla elde edilen mıknatıslar daha düşük akım yoğunluklarında kullanılabilirler. En önemli özellikleri düşük fiyat, düşük yoğunluk, yüksek öz direnç, yüksek kimyasal direnç özelliklerine ve plastroferritte olduğu gibi esneklik ve bükülebilirlik özelliklerine sahip olmalarıdır. En önemli dezavantajları ise zayıf mekanik özellikleridir. Bu tür mıknatıslar özellikle otomotiv sanayiinde yaygın olarak kullanılır. Cam asansörlerinin, üfleme sistemlerinin ve cam sileceklerinin motorlarında bu tür ferritler kullanılmaktadır. Ayrıca fiyat ve ağırlıklarının az olması nedeniyle hoparlör yapımında ve 20 GHz'den daha yüksek frekansların uygulandığı mikro dalga sistemlerinde de kullanılmaktadırlar.

4.5. Ferritlerin Elde Ediliş Yöntemleri

4.5.1. Kuru metotla ferrit eldesi (Kirk-Othmer, 1965)

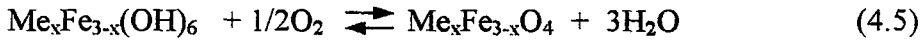
Ticari ferritlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Üretim toz hazırlama, granülasyon ve sinterleme gibi üç kademedен oluşmaktadır. Hammadde olarak asıl bileşeni demir olan oksitler veya karbonatlar kullanılmaktadır. Toz hazırlama işleminde hammaddeler belirli bir inceliğe kadar öğütülür ve basit bir karıştırma işlemiyle homojen bir hale getirilir. Daha sonra karışım granüle edilerek pişirme işlemi denilen yüksek sıcaklıkta ferritleştirme işlemine tabi tutulur. Üretimde kullanılan hammaddenin saflığı doğrudan doğruya elde edilecek ferritin bileşimini etkilediğinden dolayı yöntemin en önemli faktörüdür. Ferrit oluşum reaksiyonunun verimli bir şekilde cereyan etmesi amacıyla biçimlendirilmiş olan hammadde karışımına ön ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Son ürünü veya ara ürünü elde etmek için uygulanan bu ön ısıtma işlemle kullanılan hammaddenin bileşimine bağlı olarak karbon dioksit gibi uçucu bileşenler ayrılır ve bazı yoğunlaşmalar olur. Karışımdan karbon dioksitin uzaklaşması ferrit oluşumu için istenirken karışımda herhangi bir yoğunlaşmanın olması istenmez. İşte bu tür bir yoğunlaşmayı önlemek amacıyla ön ısıtma yapılmadan önce karışım, bağlayıcılar ve yağlar ilave edilerek granüle edilir.

Ön ısıtma işlemi uygun bir kalış süresini sağlayacak şekilde gereken eğime sahip ve içerisinden hava geçirilen bir döner fırında 900 - 1100 °C sıcaklıkları arasında yapılır. Granüle haldeki hammadde karışımı bu sıcaklık bölgesine vardığında, önce karbonatlar ve yüksek oksitler ayrışır ve daha sonra katı faz reaksiyonları meydana gelir. Bu işlemle ferrit oluşumu % 50-80 oranlarında tamamlanır. Geri kalan dönüşüm ise 1100-1250 °C'de yapılan pişirme işlemiyle son bulur. Meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde genelleştirilebilir.



4.5.2. Yaş metotla ferrit eldesi

Ferritin metal tuzlarını ihtiva eden çözelti ortamındaki üretimidir. Bunun için ferriti oluşturulacak metalin bir tuzu ile demir (II) tuzunun çözeltileri belirli oranlarda karıştırılır. Daha sonra Fe^{2+} ve metal iyonlarını ihtiva eden çözeltiye ekivalent miktarda alkali ilave edilir ve çözeltiden hava veya oksijen geçirilerek siyah-manyetik spinel bileşik oluşturulur. Meydana gelen reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu ifade edilmektedir (Okuda ve diğ., 1975).



Aynı şartlar için aşağıda verilen genel reaksiyonlara göre de ferritin oluştuğu ileri sürülmektedir (Kirk-Othmer, 1965). (4.6) nolu reaksiyona göre metal hidroksitler oluşmakta ve metal hidroksitler $50^\circ C$ sıcaklıkta spinel ferrit bileşiğine dönüştürülmektedir.



Ferrit oluşumunun üç basamaktan meydana geldiği belirtilmektedir. Çözünmüş metal iyonları ihtiva eden çözeltilerin karıştırılması sonucunda uygulanan işlem ve meydana gelen olaylara bağlı olarak bu basamaklar şunlardır (Katsura ve diğ., 1977);

- 1- Metal ve Fe^{2+} iyonlarının birlikte çöktürülmesi,
- 2- Ortamda kalan metal iyonlarının oluşan $Fe(OH)_2$ jeli üzerine adsorpsiyonu,
- 3- Fe^{2+} 'nin oksidasyonu ve metal iyonlarının kafes boşluklarına bağlanması.

Yapılan çalışmalar çözelti ortamında uygun pH ve $(Me^{n+})/(Fe^{2+})$ oranlarında yaşlandırmayla da ferritin elde edildiğini göstermiştir (Mandaokar ve diğ., 1994).

Yaş yönteme göre ferrit üretiminde kimyasal ve morfolojik özelliklerin daha iyi kontrol edilebildiği belirtilmektedir (Kirk-Othmer, 1992). Ancak ferrit oluşumu ortam pH'sı, Fe^{2+} konsantrasyonu, sıcaklık, süre, oksidasyon şartları ve çözeltideki iyonların varlığından ve türünden etkilenmektedir. Tüm bu parametreler, yapılan çeşitli

araştırmaların ışığında incelenerek özetlenmiş ve alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

4.5.2.1. pH'nın etkisi

Ferrit, sulu ortamda (4.4) nolu eşitlikten de görüldüğü gibi alkali ortamda yani yüksek pH'larda meydana gelir. Bu nedenle pH'nın ferrit oluşumunda önemli bir parametre olduğu söylenebilir.

Ferrit bileşiği oluşturulacak metal iyonu ile Fe^{2+} iyonlarının etkileşimi sonucunda meydana gelen spinel yapılı bir bileşiktir. Metal ferritin oluşumu esnasında önce metal ve demir iyonları hidroksitleri halinde çöktürüldüğüne göre iyi bir çöktürme işleminin gerçekleştirilmesi için hidroksit konsantrasyonunun ortamdaki metal iyonlarının çökmesini sağlayacak düzeyde olması gerekir. Metal iyonlarının çökme pH'ları göz önüne alındığında ferrit teşekkülü ancak ortam pH'sının Fe^{2+} iyonlarının çökme pH'sı olan yaklaşık 8.5'in (Jackson, 1986) üzerine çıkarılmasıyla sağlanır. Ayrıca ortamda kalan metal iyonlarının $Fe(OH)_2$ jeli üzerine adsorplanması için de pH'nın, $Fe(OH)_2$ 'nin pH_{pc} değerinin (8.5) üzerinde olması gerektiği söylenebilir.

Tamaura ve diğ. (1990), magnetit ve nikel ferritin farklı pH'lardaki oluşumunu incelemişlerdir. Araştırmacıların bulgularına göre, magnetitin 5.5 ve üzerindeki pH'larda, nikel ferritin ise 7'nin üzerindeki pH değerlerinde oluştuğu, ancak meydana gelen ürünlerin ortam pH'sına bağlı olarak farklı bileşimlerde olduğu belirtilmektedir.

Tamaura ve diğ.'nin (1991b) ferrit oluşum mekanizmasını ortaya koymak amacıyla yapmış oldukları çalışmalarında, ferritin pH'ya bağlı olarak 7-10 arası ve 10.5-11 arası olmak üzere iki aşamada meydana geldiği ifade edilmektedir. Ancak asıl ferrit teşekkülünün pH 10.5-11'de oluştuğu belirtilmektedir.

Mandaokar ve diğ. (1994), Cr^{3+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} ferritlerin oluşumu üzerine yapmış oldukları çalışmalarında bu metal iyonlarının ferritlerinin pH 9'un altında teşekkül etmediğini ancak 9 ve üzerindeki pH'larda oluştuğunu belirtmektedirler. Ayrıca yüksek pH'larda ortamda kalan metal iyonları miktarında da azalmaların olduğu gözlenmiştir.

Baltpurvins ve diğ. (1996) tarafından yapılan ve taze çöktürülmüş demir (III) hidroksit çamurlarının yaşlandırılması üzerine pH ve anyon tipinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, hematitin pH 7-8 aralığında ve 90°C'nin üzerinde, geotitin ise 4'ün altındaki ve 12'nin üzerindeki pH'larda ve 40°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluştuğu

bulunmuştur. Ortamdaki anyonların da kristal oluşum hızını azaltıcı yönde etkilediği ve bu etkinin ise nitrat > klorür > sülfat sırasında olduğu belirtilmektedir.

pH 8’de demir (III) hidroksitin kristalize ürünlere dönüşmesi üzerine kadmiyum iyonlarının etkisinin incelenmiş olduğu bir araştırmada, kadmiyumun 70°C ve pH 8’deki davranışı incelenmiştir. Yapılan çalışmada kadmiyumun bu pH değerinin altında çözelti ortamından giderilemediğini, ancak sıcaklık ve pH’nın etkisiyle kristalize ürünlerin yapısına girerek ortamdaki konsantrasyonunun azaldığı ifade edilmektedir (Sun ve diğ., 1996).

Alkali ortamdaki kobalt iyonlarının kristalin demir oksit oluşumu üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada da kobalt iyonlarının pH 12’de demir oksit kafes yapısına Co-geotit ve Co-magnetit şeklinde bağlandığı belirlenmiştir (Cornell ve Giovanoli, 1989).

4.5.2.2. Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi

Sulu çözeltide ferrit oluşumunun, metal ve demir iyonlarının hidroksit halinde çöktürülmesi, ortamda kalan metal iyonlarının $Fe(OH)_2$ jeli üzerine adsorpsiyonu ve ortamdaki Fe^{2+} ’nin oksidasyonu şeklinde olduğu belirtilmiştir. Ortamdaki metal iyonları ferrit örgüsündeki boşluklara yerleşerek metal ferrit bileşiklerini oluşturduğuna göre (Tamaura ve Abe, 1989; Katsura ve diğ., 1977) morfolojik yapıdan Fe^{2+} konsantrasyonunun ferrit oluşumunda etkin bir parametre olduğu söylenebilir.

Sulu ortamdaki Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının ferrit oluşumuyla giderilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada bu iyonlar ve bu iyonların farklı konsantrasyonları için farklı konsantrasyonlarda Fe^{2+} ’nin gerektiği ve bu konsantrasyona bağlı olarak da ortamdaki metal iyonlarının giderilmesinin değiştiği ifade edilmektedir. Yapılan bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.2’de görülmektedir (Mandaokar ve diğ., 1994). Bu metal iyonlarından oluşan ferritlerin stokiometrisi dikkate alındığında, deneysel çalışmada kullanılan ve ferrit oluşumu için gerekli olduğu ileri sürülen Fe^{2+} konsantrasyon değerlerinin çok fazla olduğu görülmektedir. Her ne kadar bu metal ferritlerin elde edildiği belirtilse de bu durumda magnetitin teşekkül ettiğini ve ortamdaki metal iyonlarının da magnetitin kristal örgüsü içerisine girdiği ifade edilebilir.

Tablo 4.2. Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonları İçin Metal Ferrit Oluşumunda Gerekli Olan Minimum Fe^{2+} Konsantrasyonları (Mandaokar ve diğ., 1994).

Metal İyon Kons., mg/l		Gerekli Olan Min. Fe^{2+} Kons., mg/l	$(\text{Me}^{n+}) / (\text{Fe}^{2+})$
Cr	50	900	1:18
	100	1600	1:16
	200	2000	1:10
	300	2400	1:8
	500	3500	1:7
Cu	50	100	1:2
	100	200	1:2
	200	400	1:2
	400	800	1:2
	600	1200	1:2
Pb	50	500	1:10
	100	1000	1:10
	200	2000	1:10
	300	3000	1:10
	400	4000	1:10

Benzer sonuçlar, kurşun iyonlarının sulu ortamdan ferritleştirmeyle giderilmesi amacıyla Barrado ve diğ. (1999) tarafından da bulunmuştur.

Tamaura ve diğ.'nin (1990) 100-200°C sıcaklıkları arasında nikel ferritin oluşumunu inceledikleri çalışmalarında da Fe^{2+} konsantrasyonu ile ferrit oluşumu ve ortamda kalan nikel konsantrasyonu arasında benzer ilişkilerin olduğu bulunmuştur.

Sulu ortamdan bakır, nikel ve çinkonun giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada da metal iyonlarının ferrit oluşumuyla yüksek verimle giderilmesi için Fe^{2+} konsantrasyonunun etkin bir parametre olduğu vurgulanmaktadır. Çalışmanın sonucuna göre ortamdaki 100 mg/l Cu^{2+} , 90 mg/l Ni^{2+} ve 77 mg/l Zn^{2+} iyonlarının ilgili konsantrasyonları için gidermenin maksimum olduğu ve ferritin teşekkül ettiği Fe^{2+} konsantrasyonunun sırasıyla 200, 450 ve 500 mg/l olduğu belirlenmiştir (Demirel ve diğ., 1999).

4.5.2.3. Sıcaklığın etkisi

Yapılan çalışmalarda, sulu çözeltide ferrit oluşumu üzerine sıcaklığın etkin bir parametre olduğu ve sıcaklık artışına paralel olarak ferritin daha kısa sürelerde meydana geldiği belirtilmektedir (Tamaura ve diğ., 1990; Mandaokar ve diğ., 1994; Charoenjiraphat ve Amanthigo, 1997).

Atık sularındaki Pb^{2+} iyonlarının ferrit prosesiyle giderilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, 50-90°C sıcaklıkları arasında ferrit oluşumu ve ortamda kalan metal iyonlarının konsantrasyonları incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre 50°C ve üzerindeki sıcaklıklarda magnetit ve metal ferritlerin oluştuğu belirtilmektedir (Tablo 4.3) (Mandaokar ve diğ., 1994).

Tamaura ve diğ. (1990), magnetit ve nikel ferritin basınç altında ve 100-200°C sıcaklıkları arasındaki oluşumunu inceledikleri çalışmalarında, uygun pH şartları sağlandıktan sonra magnetitin 120°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluştuğunu, ancak yüksek sıcaklıklarda magnetitle birlikte hematitin ($\alpha-Fe_2O_3$) de oluştuğu belirtilmektedir. Nikel ferritin ise 100-200°C arasındaki her sıcaklıkta oluştuğu ancak yüksek sıcaklıkta ortamda kalan nikel konsantrasyonunun azaldığı, yani ferrite bağlanan nikel miktarının arttığı ifade edilmektedir.

Ferrit oluşumu üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği başka bir çalışmada, MnO_2 ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan hareketle mangan ferritin 25-95°C sıcaklıkları arasında oluşumu incelenmiş ve her bir sıcaklıkta meydana gelen bileşiklerin yapısı ortaya konulmuştur (Bujoreanu ve diğ., 1996). Ferritin bu sıcaklık aralığında 55°C'den itibaren teşekkül ettiği ve 55-70°C sıcaklıklarında yapının $MnFe_2O_4 \cdot Mn_3O_4$ 'den oluştuğu, 80°C'de stokiometrik mangan ferritin ($MnFe_2O_4$) teşekkül ettiği ve 95°C'de ise katının mangan ferrit ve magnetitten ($MnFe_2O_4 \cdot Fe_3O_4$) meydana geldiği belirtilmektedir.

Tamaura ve diğ. (1991a) tarafından çöktürme prosesleri sonunda meydana gelen ve ağır metal iyonlarını ihtiva eden çamurları stabilize etmek için bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada, mevcut atıktan toksik metal ve florür iyonlarının çözünerek çevreyi yeniden kirletmemesi için atık yüzeyi magnetitle kaplanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucuna göre, 65°C'de bu tür zararlı atıkların yüzeylerinin magnetitle kaplandığı ve çevresel açıdan daha stabil bir hale getirildiği ifade edilmektedir.

Tablo 4.3. Kurşun Ferrit Oluşumu Üzerine Sıcaklığın Etkisi. (Toplam hacim:400 ml; pH₀: 10.5; havalandırma hızı:50 ml/dk; süre:45 dk) (Mandaokar ve diğ., 1994)

Sıcaklık, °C	Pb ²⁺ Kons., mg/l		Fe ²⁺ Kons., mg/l	
	Başlangıç	Son	Başlangıç	Son
50	100	0	1000	0.86
60	100	0.09	1000	0.14
70	100	0.09	1000	0.11
80	100	0.15	1000	0.31
90	100	0.15	1000	0.26

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamurlarının yaşlandırılması üzerine pH ve anyon türünün etkisinin incelendiği bir araştırmada, ortamdaki demir bileşiği türlerinin, bu iki parametrenin yanı sıra sıcaklığa da aşırı derecede bağlı olduğu belirlenmiştir (Balturpurs ve diğ., 1996). Araştırmanın sonuçlarına göre 90°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda hematitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 40°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ise geotitin ($\alpha\text{-FeO-OH}$) meydana geldiği belirtilmektedir.

Ferrit prosesi ek bir ısıtma işlemi gerektirdiğinden dolayı ekonomik yönden nispeten pahalı olan bir prosestir. Prosesi ekonomik kılmak amacıyla adi sıcaklıklarda da ferrit oluşumu incelenmiştir. Yapılan bir çalışmada magnetitin kontrollü pH ve oksitleyici şartlar altında oluşumu araştırılmıştır. pH 10-11 arasında ve 25°C 'de magnetitin teşekkül ettiği belirlenmiştir (Perez ve diğ., 1998).

Perez ve diğ., (2000) tarafından yapılan bir başka araştırmada da, sulu ortamda bulunan çinko iyonlarının ortam sıcaklığında ferritleştirilmesi incelenmiştir. Çalışmada, $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ oranı 2, 5, 7 ve 10 olacak şekilde metal iyonlarını içeren çözeltilerin pH'sı KOH çözeltisi kullanılarak 11'e ayarlanmış ve 25°C 'de sabit sıcaklıktaki su banyosunda otomatik bir titratörle pH 11'de sabitleşinceye kadar KOH ilave edilirken çözeltiden 0.10 l/dk hızla hava geçirilmiştir. pH 11'de sabit kaldıktan sonra, karışım 24 saat süreyle karıştırılmadan ve hava geçirilmeden, ağzı kapalı bir şekilde 25°C 'deki su banyosunda yaşlandırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen çökeltilerin analizinden ortamdaki tüm çinko iyonlarının ferrit kristal yapısında olduğu belirlenmiştir.

Çevre sıcaklığında ferrit oluşumu Wang ve diğ. (1996) tarafından da incelenmiştir. Maden drenaj sularından demir iyonlarının demir ferrit şeklinde geri kazanılmasının amaçlandığı çalışmada, 25°C sıcaklıkta demirin ferritleştirildiği ifade edilmektedir. Ancak ortamdaki metal iyonlarının maksimum % 96 oranında giderilebildiği belirtilmiştir.

4.5.2.4. Yaşlandırmanın etkisi

Yaşlandırma, genellikle metal hidroksitleri ihtiva eden karışımları uygun şartlarda ferrit oluşumu için bekletilmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Ancak minimum bir zaman periyodu içerisinde tam bir ferrit oluşumu sağlayabilmek için yaşlandırma ortamının pH, sıcaklık ve bileşim gibi özelliklerinin optimum olarak belirlenmesi

gerekir. Bu nedenle işlem, ferrit teşekkül edecek uygun pH, sıcaklık ve Fe^{2+} konsantrasyonu belirlendikten sonra kristallerin oluşumu için gerekli süre hava mevcudiyetinde ve havasız ortamda (azot veya argon atmosferinde) olmak üzere iki şekilde yapılır.

Hava ortamında yapılan yaşlandırma işlemi genellikle ağız atmosfere açık kaplar içerisinde sistemden hava geçirilerek yapılırken, azot veya argon atmosferinde yapılan işlemler, karışım hazırlandıktan sonra veya ferrit teşekkül edinceye kadar sistemden belirli bir süre azot veya argon geçirilmesiyle yapılır. Ferrit oluşum süresince periyodik olarak siyah-manyetik partiküllerin oluşumu izlenir. Ferrit oluşumu için bu ön tanılar gözlemlendikten sonra karışımlar süzülerek katı maddeler ayrılır ve yapıları X-ışını difraksiyon analiziyle belirlenir.

Atık su arıtım proseslerinde koagülasyon işlemi yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. İşlemin uygulanmasına bağlı olarak, demir (III) tuzlarını ihtiva eden koagülantların kullanımı da artmıştır. Bu tür koagülasyon işlemleri esnasında suda askıda bulunan taneciklerin uzaklaştırılması için metastabil $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'yu oluşturmak gerekir. Bunun için de suya uygun bir baz ilave edilir. Çökme prosesi aşırı hızlı bir şekilde meydana gelir ve büyük miktarlardaki su, demir hidroksitin yapısına girerek dehidratasyonu çok zor olan hacimli çamurların oluşmasına neden olur. İşte metastabil olan bu çamurların stabilitesini artırmak, hacimlerini düşürmek ve kolay süzölmelerini sağlamak için yaşlandırılmaları, yani uygun şartlarda başka kristal yapılarına veya bileşiklerine dönüştürülmesi gerekir. Bu tür $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamurunun yaşlandırılmasıyla, termodinamik olarak bu yapının kristal analogları olan geotit (α - FeO-OH) ve hematit (α - Fe_2O_3) oluşur. Bu dönüşüm ürünleri kristalin yapıda ve dehidrate olduklarından dolayı dönüşüm sonrasında çamur hacmi önemli oranda azalır. Bu nedenle yaşlandırılan çamurları depolamak için gerekli olan hacim de minimuma iner. Ayrıca bu çamurların termodinamik stabilitesi arttığından ikincil bir liç işlemiyle çevreyi kirletmeleri de azalmış olur (Baltpurvins ve diğ., 1996).

Taze çöktürülmüş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamurlarının stabilitesini artırmak amacıyla yapılan bir yaşlandırma işleminde, pH ve anyon tipinin yaşlandırma üzerine etkisi incelenmiştir. Bir yıl süreyle uygulanan yaşlandırma işlemleri sonrasında pH 7-8 arasında hematitin, $\text{pH} < 4$ ve $\text{pH} > 12$ 'de geotitin oluştuğu ancak ortamda silikat ve organik asitlerin

mevcudiyeti dönüşüm reaksiyonlarının daha geç vuku bulmasına neden olduğu belirtilmektedir (Baltpurvins ve diğ., 1996).

Sugimoto ve Matijevic (1980), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ jelinden kristalizasyonla magnetit partiküllerinin oluşumunu inceledikleri çalışmalarında, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'yi çöktürdükten sonra, çökeltiye üç değişik yaşlandırma işlemi uygulamışlardır. Birinci işlemde yaşlandırmanın ilk 5 dakikasında sistemden azot geçirip sonra ağzı kapatılarak 90°C 'de ısıtmaya devam edilirken, ikinci işlemde tüm deney süresince azot ve üçüncü işlemde tüm deney süresince hava geçirilerek çökelti 4 saat süreyle yaşlandırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen katı fazlardaki magnetitin en iyi bir şekilde havalandırılmalı ortamda meydana geldiği, ancak ürünün bileşimi ve morfolojisinin ortamdaki anyon türlerine bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Mandaokar ve diğ. (1994) çalışmalarının bir bölümünde, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarını ihtiva eden çözeltilerin pH'sını 10'a ayarlayarak oda sıcaklığında bu metallerin ferritlerinin oluşumunu incelemişlerdir. Yapmış oldukları yaşlandırma işlemleri sırasında aralıklı olarak çözeltiler elle çalkalanmış ve 10 gün sonunda siyah-manyetik metal ferritlerin oluştuğu görülmüştür. Böyle bir işlemle ısıtmaya ve sistemden hava geçirmeye gerek olmadığından dolayı da yöntemin avantajlı olduğu ileri sürülmüştür.

4.5.2.5. Oksidasyon şartlarının etkisi

Eşitlik (4.5)'den de görülebileceği gibi ferrit oluşumunda oksidasyon için hava veya oksijenin kullanılması gerekmektedir. Ancak söz konusu durumun +2 değerlikli metallerin ferritlerinin, bir başka deyişle düz ferritlerin, eldesinde gerekli olduğu söylenebilir. Düz ferritlerin veya spinel ferritlerin MeFe_2O_4 şeklindeki genel formülleri dikkate alındığında, +2 değerlikli metal iyonunun +3 değerlikli demir iyonuyla birlikte ve spinel bir oksit yapısında olduğu görülür. Bu nedenle sulu ortamda +2 değerlikli bir metal iyonunun metal ferrite dönüştürülmesi için önce Fe^{2+} iyonlarıyla birlikte çöktürülmesi ve daha sonra Fe^{2+} iyonlarının yükseltgenmesi gerekir. Bu da ancak ortamdan hava veya oksijen geçirmekle mümkün olur.

+3 değerlikli metal iyonlarının ferritlerinin eldesinde ise hava veya oksidasyonla ortamda ferritin teşekkül edip etmediği hakkında herhangi bir literatür bilgisine

rastlanmamıştır. Ancak sulu ortamdan krom iyonlarının ferrit halinde uzaklaştırılmasının amaçlandığı bir çalışmada, oksidasyon hızının krom ferrit oluşumuna etkisi incelenmiştir. Çalışmada krom ferritin teşekkülünün belirli bir oksidasyon hızına kadar gerçekleştiği ifade edilirken, oksidasyon hızının belirli değerleri aşması halinde krom ferritin teşekkül etmediği belirtilmiştir (Mandaokar ve diğ., 1994).

4.5.2.6. Ortamdaki iyonların etkisi

Çözelti ortamında bulunan anyon ve katyonlar ferrit oluşum mekanizmasını değişik şekillerde bozabilmekte veya yavaşlatabilmektedirler. Bunlardan anyonların etkisini türüne bağlı olarak iki grupta incelemek mümkündür. Bunlardan birisi ortamdaki metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak ferrit oluşumunu geciktiren anyonlar, ikincisi ise ortamdaki Fe^{2+} iyonlarının oksidasyonunu kolaylaştıran ve bu nedenle de ferrit oluşumunu hızlandıran anyonlardır.

Yapılan araştırmalarda, EDTA (etilen diamin tetra asetik asit), IDA (iminodiasetik asit), oksalik asit, sitrik asit ve silikat gibi bileşenlerin ortamda bulunmasının ferrit oluşumunu önemli oranda yavaşlattığı belirtilmektedir (Torres ve diğ., 1990; Baltpurvins ve diğ., 1996).

Ferrit oluşumu sırasında Fe^{2+} 'nin oksidasyonu meydana gelirken metallerin kafes boşluklarına yerleşmesi için oksidasyonun çok hızlı olmaması gerekir. Bu nedenle ortamda ferrit oluşumunu hızlandıracak türden anyonların sınırlı oranda bulunması gerekir. Ortamda klorür, nitrat ve sülfat gibi anyonların varlığı adsorpsiyonlarına bağlı olarak ferrit oluşumunu farklı şekillerde etkilediği ifade edilmektedir. Klorür ve nitrat iyonlarının adsorpsiyonu yüzey yükünün net pozitif olduğu durumda yani pH_{zpc} değerlerinin altındaki pH'larda meydana gelirken sülfat iyonlarının adsorpsiyonu ise pH_{zpc} 'den bağımsız olduğu belirtilmektedir. İşte anyonların bu şekildeki adsorpsiyonuyla ferrit oluşum hızının önemli derece azaldığı ifade edilmektedir (Harrison ve Berkheiser, 1982; Baltpurvins ve diğ., 1996'dan).

$Fe(OH)_2$ jelinden kristalizasyonla magnetit partiküllerinin oluşumunun amaçlandığı bir çalışmada ortamdaki nitrat iyonlarının varlığının magnetitle beraber geotitin ($\alpha-FeO-OH$) de meydana gelmesine sebep olduğu belirtilmiştir (Sugimoto ve Matijevic, 1980).

Anyonların ferrit oluşumundaki etkilerinin incelendiği benzer bir çalışma da Vidales ve diğ. (1999) tarafından yapılmıştır. Düşük sıcaklıkta çinko ferrit eldesi ve başlangıç çözeltisinin, elde edilen ferritlerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmada, başlangıç Fe^{3+} çözeltisi $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzlarından hazırlanmıştır. Her bir başlangıç çözeltisiyle ayrı olmak üzere, pH 10.5’de toplam 30 dakika süreyle uygulanan ferrit oluşturma işlemi sonunda nitrat çözeltisinden elde edilen çinko ferritin kübik-spinel tip bir ferrit olduğu, sülfat çözeltisinden elde edilenin ise daha büyük yüzey alanına sahip, daha küçük partiküllerden oluşan bir ferrit olduğu tespit edilmiştir.

Katyonlar da ferrit oluşumunda farklı etkilere sahiptir. Bu etkinin araştırıldığı çalışmalardan birinde; demir III hidroksitin, geotit ve jakopsite (mangan ferrit) dönüşümü üzerine Mn^{2+} iyonlarının etkisi pH’ya bağlı olarak incelenmiştir. Mn^{2+} iyonlarının varlığında demir III hidroksitin, Mn-geotit ve/veya jakopsite dönüştüğü belirtilmiştir. pH 8’de geotit yapısında Mn^{2+} iyonlarının molce % 15’e kadar Fe^{2+} iyonlarıyla yer değiştirdiği ifade edilmiştir (Cornell ve Giovanoli, 1987).

Benzer bir çalışmada da demir III hidroksitin kristal yapılı bileşiklerine dönüşümü üzerine ortamda bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının etkileri incelenmiştir. $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.5$ ve $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.5$ oranlarında pH’ya bağlı olarak yapılan çalışmada Ca^{2+} iyonlarının, demir III hidroksit dönüşüm hızını pH 7; 8 ve 9’da yavaşlattığı tespit edilmiştir. Mg^{2+} varlığında ise mineral pyroaurite $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3.4\text{H}_2\text{O}]$ yapısında kristalize bir ürünün oluştuğu belirtilmiştir (Baltpurvins ve diğ., 1997).

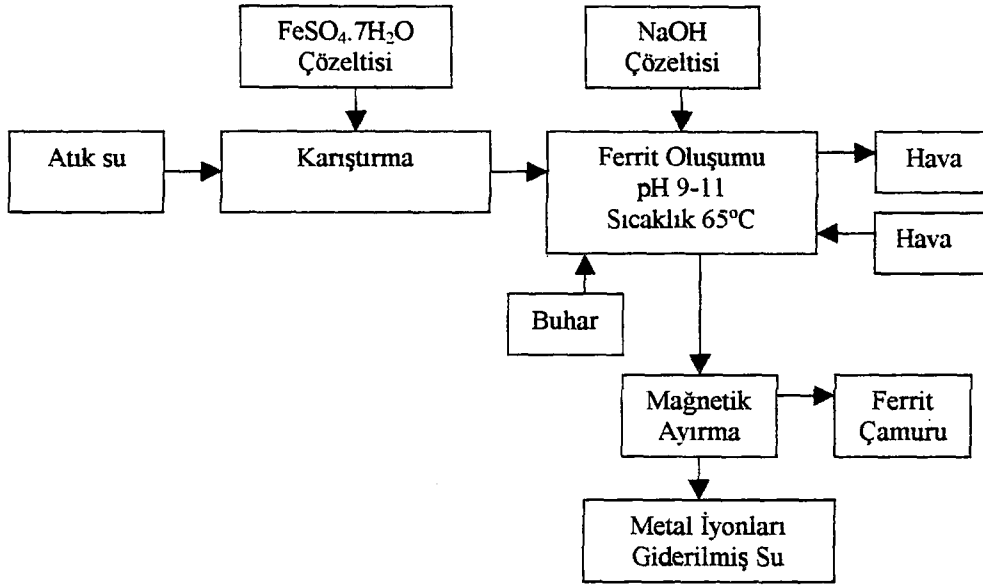
4.6. Ferrit Prosesinin Su Arıtımına Uygulanması

Endüstriyel atık suların arıtımı ve ihtiva ettiği ağır metal iyonlarının geri kazanılması ve yeniden kullanılması amacıyla, kimyasal çöktürme, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon-desorpsiyon gibi yöntemlerden faydalanılmaktadır. Ancak, özellikle arıtım işlemleri sonunda meydana gelen ikincil atıkların hacimlerini azaltmak, sulu ortamdan kolay ayırabilmek ve çevre için daha zararsız bir yapıya sahip olmalarını sağlamak için ferrit çöktürmesi olarak da isimlendirilen ferrit prosesi uygulanmaya başlanmıştır.

Ağır metal iyonlarının atık sulardan geri kazanılmasının düşünüldüğü durumlarda metal iyonları, genellikle klasik kimyasal çöktürmeyle hidroksitleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. Meydana gelen metal hidroksit çamurları, büyük hacimli ve genellikle de süzme zorluğu olan ikincil atıklar olup, pH değişimine bağlı olarak yeniden çözünme gibi bir özelliğe sahiptirler. Bu atıklar stabilize edilmedikleri sürece potansiyel bir kirlilik kaynağı oluştururlar. Bu çamurların ferritleştirilmesi halinde, atıkların çevresel şartlara daha dayanıklı bir hale gelmesi, çamur hacimlerinin azalması ve karışımların daha kolay süzülmesi gibi bazı avantajlar söz konusudur. Manyetik özelliğe sahip olan bu bileşiklerin, özellikle atık sulardan geri kazanılarak kullanılması da cazip görünmektedir. Elektronikte büyük bir teknolojiye sahip olan Japonların çalışmaları başta olmak üzere, konuyla ilgili pek çok araştırmalar yapılmaya başlanmış ve gerçek proseslere uygulanabilirliği incelenmiştir. Japonya'daki enstitü ve üniversite laboratuvar atık sularının, metal kaplama ve maden drenaj sularının ihtiva ettiği metal iyonlarının ferrit şeklinde geri kazanılarak kullanılması amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Tamaura ve diğ., 1991b; Wang ve diğ., 1996).

Ağır metal iyonlarını ihtiva eden atık suların ferrit prosesiyle arıtıldığı bir prosesin akım şeması Şekil 4.3'de görülmektedir. İşlemin ilk kademesinde, ferrit oluşumu için gerekli olan $(Me^{n+})/(Fe^{2+})$ oranı, 1/10 - 1/20 arasında olacak şekilde $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ilave edilerek ayarlanır. İkinci kademedeki karışımın pH'sı sisteme NaOH çözeltisi ilave edilerek 9-11'e ayarlanır ve karıştırılır. Daha sonra sistem içerisinde buhar ve hava geçirilerek reaksiyon karışımının sıcaklığı 65°C'ye yükseltilirken havanın etkisiyle de çökeltideki Fe^{2+} oksitlenir. Reaksiyonun ilerlemesi esnasında sistemin oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ölçülerek ferritin teşekkül edip etmediği belirlenmektedir. Siyah ferrit çökeltisi oluşuktan sonra çamur bir manyetik ayırıcı yardımıyla ayrılmaktadır (Tamaura ve diğ., 1991b).

Japonya'daki bazı üniversitelerin tipik bileşimi Tablo 4.4'te verilen analitik kimya laboratuvarı atık suları da ferrit prosesiyle değerlendirilmektedir. Tokyo Teknoloji Enstitüsünde yapılan bir arıtım işleminde üniversite laboratuvarlarından toplanan atık suların ferrit prosesiyle arıtılması gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4'teki tipik bileşime sahip olan bu atık suların arıtılmasıyla Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'de verilen özellikte bir su ve ferrit çamurunun oluştuğu ifade edilmektedir.



Şekil 4.1. Ağır metal iyonlarının ferrit oluşumuyla atık sulardan giderilmesi (Tamaura ve diğ., 1991b)

Tablo 4.4. Japonya'daki 50 Üniversite Laboratuvar Atık suyunun Tipik Bileşimi (Tamaura ve diğ., 1991b).

Bileşen	Konsantrasyon, mg/l	Bileşen	Konsantrasyon, mg/l
Cd	63-190	Zn	3-520
Mn	97-175	Cr	1-425
Fe	1200-2000	Co	90-830
Cu	240-335	Ni	2-515
Pb	4-95	Hg	Belirsiz

Tablo 4.5. Laboratuvar Atık Sularının Ferrit Prosesiyle Arıtılması Sonunda Elde Edilen Çözeltinin Bileşimi (Tamaura ve diğ., 1991b).

Bileşen	Konsantrasyon, mg/l	Bileşen	Konsantrasyon, mg/l
Cd	TSA	Zn	0.23
Mn	0.14	Cr	TSA
Fe	TSA	Co	TSA
Cu	0.07-1.3	Ni	TSA
Pb	TSA	Hg	TSA

TSA; tayin sınırlarının altında

Tablo 4.6. Farklı Metal İyon Konsantrasyonuna Sahip Farklı Hacimlerdeki Atık sulardan Elde Edilen Ferrit Çamurunun Miktarı (Tamaura ve diğ., 1991b).

Atık su Hacmi m ³	Ağır Metal İyon Kons. mg/l	Ferrit Çamuru Miktarı (10 ³ kg)
5.95	6838	0.86
6.66	3003	0.86
5.00	4120	0.92
5.54	6083	1.10
4.25	5866	0.75
7.84	4518	1.50
4.92	4281	0.86

Altın ve gümüş kaplama atık suları da ferrit prosesiyle pratik olarak arıtılmaktadır. Proseste altın ve/veya gümüş iyonlarını ihtiva eden atık suyun pH'sı NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanır. Bu esnada oluşan çökelti filtre edilerek uzaklaştırılır. Filtre edilen akıma bu kez Fe₃O₄ ve tekrar NaOH ilave edilmekte ve karışım ısıtılarak manyetik çökeltinin oluşumu sağlanmaktadır. Oluşan manyetik çökelti bir manyetik ayırıcı yardımıyla ayrılırken metal iyonlarından arındırılmış su H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak nötürleştirilir ve boşaltım sistemine verilir.

Ferrit prosesi maden drenaj sularının arıtımında da uygulanmıştır. Maden drenaj suları genellikle yüksek konsantrasyonlarda Fe²⁺ ve diğer metal iyonlarını ihtiva eder. Bu metal iyonlarının ferrit şeklinde kazanılması amacıyla ortam pH'sı ve Fe²⁺ konsantrasyonu uygun oranlarda ayarlandıktan sonra normal atmosferik şartlarda yaşlandırmayla ferritlerin teşekkül ettiği belirtilmektedir (Tamaura ve diğ., 1991b).

Ferrit prosesi, elektrofiltre ve siklonların tutmuş olduğu toz ve küllerin sıyrılıp yıkanması sonucunda elde edilen atık suya da uygulanmıştır. İşlemde; pH'sı 6.1 olan ve yaklaşık toplam 50 mg/l konsantrasyonunda ağır metal içeren atık suyun bir metre küpüne, önce 15 kg FeSO₄ ilave edilmiş, daha sonra karışım NaOH ile muamele edilerek 60°C'de 6 saat süreyle ısıtılmıştır. Yapılan işlem sonunda ağır metal iyonlarının tamamına yakınının giderildiği ifade edilmiştir (Sakakibara ve diğ., 1979). Çalışmanın sonuçları Tablo 4.7'de ayrıntılı olarak görülmektedir.

Kurşun, kadmiyum ve krom içeren hipotetik atık sulardan ağır metal iyonlarının ferrit prosesiyle giderilmesinin amaçlandığı bir çalışmada da kurşun

Tablo 4.7. Elektrofiltre ve Siklon Yıkama Sularından Ağır Metal İyonlarının Ferrit Prosesiyle Giderilmesi (Sakakıbara ve diğ., 1979)

Ağır Metal	Atık Sudaki Metal Kons., mg/l	
	Artımdan Önce	Artımdan Sonra
Cd	1.12	0.001
Pb	5.38	< 0.03
Zn	41.00	< 0.005
Ni	0.34	< 0.03
Cu	2.01	0.006
Mn	2.21	< 0.005

iyonlarının pH 9'da ve 70°C'de, kadmiyumun pH 9'da 65°C'de ve kromun ise pH 10'da ve 70°C'de ferrit halinde giderildiği belirtilmektedir (Charoenjiraphat ve Amanthigo, 1997).

Demirel ve arkadaşları (1999) sulu ortamdan bakır, çinko ve nikel iyonlarının giderilmesi amacıyla sulu ortamda ferrit prosesini uygulamışlardır. Bakır ve çinkonun 50°C ve pH 11'de tamamen giderildiğini, nikelin ise ancak % 99'unun giderilebildiğini belirterek, prosesin endüstriyel atıksular için de uygulanabilir bir yöntem olduğunu ifade etmişlerdir.

Kurşun içerikli atık suların ferrit prosesiyle arıtılması amacıyla Barrado ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir araştırmada da, 500 mg/l konsantrasyonundaki Pb^{2+} iyonlarının 60°C sıcaklıkta ve pH 10'da farklı Fe^{2+}/Pb^{2+} oranlarında ferritleştirilme ile giderilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, kurşun iyonlarını içeren çözeltiye Fe^{2+}/Pb^{2+} oranı 15, 7 ve 3 olacak şekilde uygun miktarda $FeSO_4$ ilave edilmiş ve metal iyonları NaOH çözeltisiyle pH 10'da çöktürülerek 60°C'de 1 saat süreyle çalkalanmıştır. İşlem sonunda çözeltideki metal iyonlarının giderildiği ve her üç Fe^{2+}/Pb^{2+} oranında farklı kurşun ve demir oranlarına sahip kurşun ferritlerin teşekkül ettiği belirtilmiştir.

Geri kazanmanın amaçlanmadığı durumlar için de ferrit prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Su arıtımı amacıyla ağır metal iyonlarının sulu ortamdan giderilmesinin araştırıldığı bu çalışmalarda ferrit oluşumu hipotetik olarak hazırlanmış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan birinde kurşun, kadmiyum ve kromun sulu ortamdan ferrit oluşumuyla giderilmesi incelenmiştir. Çalışmanın sonucuna göre kurşunun pH 9'da ve 70°C'de, kadmiyumun pH 9'da ve 65°C'de kromun ise pH 10 ve 70 °C'de daha yüksek verimle giderildiği bulunmuştur (Charoenjiraphat ve Amanthigo, 1997).

Çelik endüstrisinin bir atık ürünü olan ve toksik ve zararlı özelliği olan, paslanmaz çelik pikling çözeltisinden nikel, krom ve çinko iyonlarının geri kazanılması amacıyla bu metaller, n-bütilamin çözeltisi kullanılarak pH 10.5’de oda sıcaklığında birlikte çöktürülmüş ve saf suyla yıkanıp kurutulduktan sonra 50-800°C arasındaki sıcaklıklarda metal ferritler elde edilmiştir. n-bütilaminin de metal iyonlarıyla çözünür kompleksler oluşturmaması için, elde edilen ferritler 450°C’de kalsine edilerek n-bütilaminin bozunması sağlanmıştır. Ayrıca, elde edilen metal ferritin magnetik uygulamalar için uygun magnetizasyona sahip olduğu belirtilmiştir (Lopez ve Lopez, 1999).

Benzer bir çalışma da, sülfürik asitli pikling çözeltisindeki demir iyonlarının çinko ferrit şeklinde geri kazanılması amacıyla yapılmıştır. Lopez ve Lopez (1998) tarafından yapılan bu çalışmada, bir pikling banyosundan çıkan 145 g/l FeSO_4 ve 94 g/l H_2SO_4 içeren çözelti önce *thiobacillus ferrooxidans* tarafından biyooksidasyona tabi tutularak Fe(II) iyonları Fe(III)’e yükseltgenmiştir. Daha sonra istenilen çinko ferriti sağlamak üzere çözeltiye uygun oranlarda ZnO ilave edilmiştir. ZnO çözüldükten sonra metal iyonları pH 10.5’de 1 M n-bütiamin çözeltisiyle çöktürülmüş ve oda sıcaklığında 1 saat süreyle yaşılandırılmıştır. İşlem sonunda santrifüjlenerek ayrılan çökelti 80°C’de kurutulmuş ve elde edilen çökelti karakterize edilmiştir. Stokiyometrik oranlardaki çinko ferritin, çökeltinin yaklaşık 375°C’de kalsine edilmesiyle sağlandığı belirtilmiştir.

Maden ocağı drenaj sularından demir iyonlarının geri kazanılması amacıyla da ferrit prosesinden faydalanılmıştır. Yapılan çalışmada, maden drenaj suyuna belirli oranlarda demir II sülfat ilave edilerek oda sıcaklığında, pH 10-11 arasında 15 gün süreyle demir iyonlarının ferritleşmesi sağlanmıştır. Ancak çalışma geri kazanma amaçlı olduğundan, çözelti ortamında önemli oranlarda metal iyonlarının kaldığı ve maksimum metal geri kazanımının % 96 olduğu belirtilmiştir (Wang ve diğ., 1996).

5. AĞIR METAL İÇERİKLİ KATI ATIKLARIN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Katı atıklar, çeşitli aktiviteler sonucunda oluşan veya arta kalan artım çamurları, curuflar, küller, maden ocağı kalıntıları ve evsel atıklar gibi maddeleri içine alan bir atık grubudur. Bunlar oluştuğu yere özgü değişik özelliklere ve bileşime sahip olup, toksik etkileri nedeniyle çevreyi uzun vadede tehdit eden bir risk grubunu oluştururlar. Bunların en önemlilerinden biri ağır metal içerikli olanlardır. Ağır metaller, bulunduğu ortamların özelliklerine bağlı olarak bu katı atıklardan çözünerek su ortamına ve oradan da alıcı ortamlara geçebilmektedir. Çevre için tehlikeli olan bu durum, ağır metal içeren katı atıklardan toksik metallerin çözünme özelliklerini konu alan bir çok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur.

Katı atıklar özelliklerindeki farklılıkları da içerecek şekilde endüstriyel ve kentsel olmak üzere farklı iki grup altında toplanmaktadır. Uzun bir süre endüstriler ile yerleşim alanları bir arada konuşlandırılmıştır. Bu süre içerisinde oluşan endüstriyel ve evsel atıklar birleştirilerek atılmış veya birlikte atılmışlardır. Bu nedenle de yapılan araştırmaların bir çoğu kentsel katı atıkların çözünme özelliklerinin belirlenmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmalarda, kentsel atık suların arıtılması sonucu, çevredeki topraklara, artım çamuruna veya deşarj edildikleri nehirlerin sedimanlarına geçen metallerin yeniden çözünme özellikleri araştırılmıştır. Kentsel katı atıkların organik madde içeriğinin yüksek olması ve bu ortamlarda mikroorganizmaların aşırı derecede üremesi, mikroorganizmaların bulunduğu ortamlarda metallerin çözünme özelliklerinin incelenmesine ihtiyaç göstermiştir. Bu etkileri ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Sreekrishnan ve Tyagi (1996), % 20 katı madde içeren kanalizasyon çamurlarının bozunarak parçalanması sırasında, çamurda biriken metal bileşiklerinin asidik ortamda ve demiri oksitleyen *thiobacillus ferrooksidan* ve kükürdü oksitleyen *thiobacillus thioparus* ile *thiobacillus thioksidan* mikroorganizmalarının anaerobik şartlar altında faaliyetlerini sürdürmesi sırasında çözünür hale geldiğini belirtmişlerdir.

Tyagi ve diğ. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada da kanalizasyon çamurlarının içermiş olduğu ağır metallerin biyoliçi incelenmiştir. Çamurların bir reaktörde *thiobacilli* mikroorganizmalarıyla temas ettirilmesiyle, 10 günün sonunda

çamurdaki metallere Cd'un % 100, Cu'nun % 80, Mn'nun % 80, Ni'in % 46 ve Zn'nin % 100 oranında çözündüğü tespit edilmiştir.

Yapılan bir araştırmada da New York'ta bulunan su kirliliği kontrol tesisinden anaerobik arıtmadan sonra alınan, % 3-5 katı madde içeren çamurlardaki Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn'nin çözünme özellikleri incelenmiştir. Çamurda bulunan organik maddelerin ve sülfürün metallerin çözünmesinde en önemli bileşenler olduğu ve ortamdaki Cu, Pb ve Zn'nin % 85'den fazlasının; Cd ve Cr'un ise % 60'ın üzerinde çözündüğü ifade edilmiştir (Angelidis ve Gibbs, 1989).

Obrador ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan bir çalışmada da, havada kurutulmuş ve 180, 300 ve 400°C'de 3 saat süreyle ısıtılmış kanalizasyon çamurlarından Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn'nun sulu ortamdaki çözünme özellikleri incelenmiştir. 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda işlem görmüş çamurlardan, metallerin ortama geçen miktarlarının önemli oranda azaldığı belirtilmiştir. 300 ve 400 °C'de ısıtılmayla kanalizasyon çamurlarının hacminin azaldığı ve içermiş olduğu metallerin de oksitlerine dönüşerek daha kararlı bir hal aldığı ifade edilmiştir.

Gambrell ve diğ. (1991), kentsel ve endüstriyel atıkların deşarj edilmesiyle oluşan bir bataklıkta sedimanındaki metallerin çözünme özelliklerini, pH ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak incelemişlerdir. 660 mg/kg konsantrasyonunda Cr ve farklı konsantrasyonlarda Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn metallerini içeren sedimandan, bu metallerin deniz tuzluluğu mertebesinde tuz içeren ortamlarda önemli miktarlarda çözündüğü tespit edilmiştir. Bu metallere kromun, pH'sı 5; 6.5 ve 8 olan 200 mg/l tuz içeren ortamda sırasıyla 16, 3 ve 20 mg/l seviyesinde çözeltiye geçtiği ve bu değerin tuz konsantrasyonundaki artışla arttığı belirtilmiştir.

Nehir sedimanlarının içermiş olduğu metallerin çözünürlüğünü konu alan benzer bir çalışma da Lietz ve Gallig (1989) tarafından yapılmıştır. Çalışmada, Zn, Cd ve Pb içeren Almanya'daki Oker Nehri sedimanından, bu metallerin su ortamında ve kompleks oluşturuıcı maddelerin (1 µM NTA ve 1 µM EDTA) varlığında çözünürlüğü incelenmiştir. Kompleks oluşturuıcı maddelerin olmadığı durumda, sedimanda bulunan Pb, Cd ve Zn'nin sırasıyla % 1.96, % 0.31 ve % 0.02'sinin çözündüğü, kompleksleştirici maddelerin varlığında bu oranın arttığı, iki kompleksleştirici maddeyi bir arada içeren ortamda ise çözünmenin Zn için 28 kat, Cd ve Pb için ise 5 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Sedimanlardan metal çözünürlüğünün incelendiği bir başka çalışma da Bejarano ve Madrid (1996) tarafından yapılmıştır. Çalışmada İspanya'daki Agrio Nehri'nden alınan sedimanlar kullanılmıştır. Bir zeytinyağı üretim tesisi atık sularının bu nehre atılması nedeniyle böyle bir çalışmanın yapılmasına gerek duyulduğu belirtilmiştir. Zeytin yağı üretim tesisinden çıkan atık su kullanılarak, pH 3; 4 ve 5'de nehir sedimanının içermiş olduğu Ni, Cd, Zn, Cu, Mn, Pb ve Fe metallerinin çözünürlüğü incelenmiştir. Verilen pH aralığı içerisinde atık suyun metallerin tümünü çözdüğü tespit edilmiştir. Ancak, nikel ve manganın pH 3'de kayda değer miktarda çözünebildiği ifade edilmiştir.

Yerleşim alanları ve endüstriler her ne kadar bazı ülkelerde hala iç içe olsa da günümüzde endüstriler, çevreyi korumak amacıyla yapılan yaptırımların bir sonucu olarak yerleşim yerlerinden mümkün olduğunca uzak tutulmaktadır. Sanayi bölgeleri olarak adlandırılan bu alanlarda endüstriyel orijinli katı atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar da yukarıda belirtilen atıklar gibi, atıldıkları ortamın pH'sından, organik madde içeriğinden ve mikroorganizmal faaliyetlerden etkilenmektedir. Bu konuyla ilgili olarak yapılan araştırmaların birçoğu metal endüstrisi curufları ve külleri, ağır metal içerikli topraklar ve maden ocağı artıkları üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle metallurji endüstrisinde, cevher bünyesinde bulunan istenilen metal kazanılırken, safsızlık olarak bulunan diğer metaller de cevhere uygulanan bazı işlemler sonunda tabiattaki durumuna göre daha fazla çözünebilecek duruma gelebilmektedirler. Bu nedenle söz konusu atıklar, toprak ve su kirliliği açısından büyük bir öneme sahiptir.

Altundoğan ve diğ. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, bir çinko üretim tesisinde açığa çıkan atıkların ağır metal kirlilik potansiyeli incelenmiştir. Çalışmada, çinko ekstraksiyonu sonunda açığa çıkan filtre keklerinden metal iyonlarının farklı pH'lardaki su ortamına geçişi, süre ve sıvı/katı oranına bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca, atıklara USEPA'nın katı atıkların kirlilik potansiyelini belirlemek amacıyla önermiş olduğu testler de uygulanmış ve elde edilen sonuçlar toksik konsantrasyon değerleriyle kıyaslanmıştır. Farklı sıvı/katı oranlarında ve pH 2, 3, 4, 5 ve 7'de yapılan deneylerden edilen sonuçlara göre, atık filtre keklerinden metallerin önemli oranlarda çözündüğü ve çözünen metallerin toksik seviyelerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Yapılan ekstraksiyon testleriyle de atıktan limit değerlerin üzerinde Cd ve Pb'un çözündüğü ve bu nedenle de atığın çevre için zararlı olduğu ifade edilmiştir.

Francis ve Dodge (1989) tarafından, kömür temizleme tesisinde meydana gelen farklı iki özellikteki atığın, anaerobik şartlarda doğal ototrofik bakteriler tarafından nasıl etkilendiğini ve bu curuflardan metal iyonlarının hangi oranlarda çözündüğünü belirlemek için bir çalışma yapılmıştır. Çalışmanın sonucuna göre; aneorobik şartlar altında doğal ototrofik bakterilerin curuflarda bulunan As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn'yu çözünür hale getirdiği, azot ve fosfor gibi nütrientler ve sülfür iyonunun da bakteriler tarafından parçalanması nedeniyle çözünürlükleri artırıcı şekilde etki ettiği belirlenmiştir. Ayrıca, başlangıçta kuru atıkta 50-59 mg/kg oranında bulunan kromun, belirtilen şartlar altında 44.1 mg/kg'ının çözünür hale geldiği ifade edilmektedir.

Tümen ve arkadaşları (1991) tarafından yapılan bir araştırmada, Elazığ Ferrochrom Fabrikası ve Keban Simli-Kurşun İşletmesinin katı atıklarının çevreye olan etkileri, kolon testleri ve USEPA'nın ekstraksiyon testi yapılarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonucuna göre, atıklardan kaynaklanabilecek metal kirliliğinin Simli Kurşun flotasyon atığında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu atıktan Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn'nun sırasıyla 23.2; 5.70; 36.1; 3375; 500; 10.65 ve 6343 mg/l seviyelerinde suya geçtiği ifade edilmiştir.

Tümen ve diğ. (1992) tarafından Ergani Bakır İşletmesi katı atıklarının kirlilik potansiyelinin belirlenmesi amacıyla da benzer bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada, konverter ve reverber curufları ile flotasyon artığının suya vermiş olduğu metaller bir yıl süreyle takip edilmiştir. Bu atıklardan, konverter curufu ve flotasyon artığının suya vermiş olduğu metallerin dikkate değer miktarda olduğu ve bu nedenle de atıkların önemli bir kirleticisi olduğu ifade edilmiştir.

Stegemann ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, elektrik ark fırınları kullanılarak çelik üretiminin gerçekleştirildiği bir proseste meydana gelen, fırın tozlarından metallerin liç olma özellikleri belirlenmiştir. Uygulanan testler sonunda, söz konusu tozlardan krom ve nikelin büyük bir kısmının ferrit şeklinde bulunması nedeniyle çözünmediği, ancak kurşun ve kadmiyumun ise klorürleri ve oksitleri şeklinde bulunması nedeniyle önemli oranlarda çözünebildiği belirlenmiştir.

Elseewi ve Page (1982) uçucu küllerin içermiş olduğu ağır metallerin çevresel özelliklerini belirlemek amacıyla yapmış oldukları çalışmada, iki farklı ekstraksiyon metodu kullanarak uçucu küldeki Sb, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, V ve Zn'nun çözünen miktarları takip edilmiş ve yönetmenliklerde verilen limit

konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Çalışmada uçucu küle Kaliforniya Atık Ekstraksiyon Testi ve USEPA Katı Atık Ekstraksiyon Testleri uygulanmıştır. Kaliforniya ekstraksiyon testi, birbirini izleyen dört ekstraksiyon işlemi içermektedir. Birinci ekstraksiyonda 50 gram uçucu kül, pH'sı HCl ve NaOH çözeltileriyle 4'e ayarlanmış 0.2 M sitrat ve 0.15 M NaCl içeren 500 ml ekstraksiyon çözeltisine ilave edilir. Karışım 2 gün süreyle mekanik bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. 2 günün sonunda karışım filtre edilir ve filtre üzerindeki katı materyal yeni bir 500 ml ekstraksiyon çözeltisi içerisine alınır. Bu kez aynı şartlarda ancak 4, 8 ve 16 gün olacak şekilde ikinci, üçüncü ve dördüncü ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilir. USEPA testinde ise katı:sıvı oranı 1:20 olacak şekilde katının, pH'sı 5'e asetik asitle ayarlanmış ekstraksiyon sıvısıyla ekstraksiyonundan oluşmaktadır. Yöntemler bir çok özelliği ile birbirinden farklı olduğu için incelenen metallerin uçucu külden çözünen miktarları büyük farklılıklar göstermiştir. Uygulanan USEPA testine göre uçucu kül çevre için zararsız bir atık olarak kabul edilirken, Kaliforniya Ekstraksiyon Testine göre tamamen zararlı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuç itibarıyla de uçucu küllerin çevresel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla daha doğru bir yaklaşımla, çevresel özellikler dikkate alınarak toprak-kül etkileşimlerinin daha net bir şekilde ortaya konulması önerilmiştir.

Reedy ve Hasfurther (1989), "oil shale" olarak adlandırılan mineralden yağ eldesi sonunda oluşan katı atıktan, florür ve molibdenin çözünmesini incelemişlerdir. Söz konusu mineralin, gaz yağı benzeri organik maddeleri içeren karbonat minerallerinden oluştuğu ve yüksek sıcaklıkta yağ eldesi sonunda karbonatların bozunarak yüksek alkaliniteye sahip, yeraltı ve yüzey sularına toksik seviyede florür ve molibden geçmesine neden olabilecek türden bir artık bıraktığı belirtilmektedir. Bu konuda yapılmış bir çalışmanın sonucuna göre çözünen florür konsantrasyonu pH 10.75'de 48.8 mg/l olurken pH 12.35'de 3.5'e düştüğü belirtilmiştir. Diğer taraftan çözünen molibdenin artan pH ile arttığı ve yukarıda belirtilen pH'larda sırasıyla 1.9 mg/l'den 3.9 mg/l'ye yükseldiği belirlenmiştir.

Deterjan katkı maddesi olup da atık sulara geçen nitrilotriasetik asitin (NTA), Cu ve Zn iyonlarınca kirlenmiş topraklarla temas etmesi sonucu, toprağın içermiş olduğu bu metallerin çözünme özelliklerini nasıl değiştirdiği Linn ve Elliott (1988) tarafından incelenmiştir. Metallerin çözünme karakteristikleri farklı konsantrasyonlardaki NTA

çözeltilerinde (10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M) pH'ya bağlı olarak incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda NTA'nın topraktaki metallerin çözünürlüğünü artırdığı belirlenmiştir. Ancak asiditenin artmasıyla topraktan NTA ortamında demirin diğer metallerden daha fazla çözünmesine neden olduğu ifade edilmiştir. Yukarıda verilen konsantrasyonlarındaki NTA çözeltilerinin pH'sının, topraktaki doğal pH'ya yakın olduğu söylenebilir. Ancak ortama geçen bileşenlerin konsantrasyonları dikkate alındığında, aynı pH'ya sahip NTA ortamındaki değerlerin, NTA'sız ortamdakinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun NTA'nın kompleks oluşturma etkisinden kaynaklandığı ifade edilmektedir.

Topraktaki faaliyetler sonunda meydana gelen düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin toprakların içermiş olduğu metalleri nasıl etkilediği Krishnamurti ve diğ. (1997) tarafından incelenmiştir. Çalışmada, Cd içeren bir topraktaki Cd'un çözünme özelliği; 10^{-2} M asetik, sitrik, oksalik, fumarik ve süksinik asit çözeltilerinde 25°C 'de süreye bağlı olarak incelenmiştir. Tek bir çözeltide yapılan deneyde ilk iki saate kadar Cd çözünmesinin arttığı, ancak, sürenin uzamasıyla çözünen Cd'un toprak partikülleri üzerine tekrar adsoplanarak azaldığı belirtilmiştir. Ancak, aynı toprak örneği için çözelti her iki saatte bir yenilendiğinde, çözünmenin tekrar artarak devam ettiği ve ortamdaki asitlerde çözünme sırasının fumarik asit > sitrik asit > oksalik asit > asetik asit $\equiv$ süksinik asit şeklinde olduğu ifade edilmiştir.

Brown ve Elliott (1992), kullanılmış akümülatörlerin biriktirildiği bir yerden alınan ve yaklaşık % 21 kurşun içerikli bir topraktan EDTA ile kurşunun ekstraksiyonu üzerine elektrolitlerin etkisi incelenmiştir. Bunun için katı:sıvı oranı 1:25 olacak şekilde kurşunun 0.04 M EDTA ile ekstraksiyonu, elektrolit mevcut değilken ve 0.5 M NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂ ve NH₄ClO₄ gibi elektrolitlerin varlığında, pH 5-9 arasında, 5 saat süreyle takip edilmiştir. 0.04 M EDTA ile pH 5-9 arasında hiç elektrolit içermeyen ortamda kurşunun % 65'inin, 0.5 M elektrolit içeren ortamlarda ise yaklaşık % 80'inin çözüldüğü belirtilmiştir.

Yukarıdaki çalışmada her ne kadar kurşunun ekstrakte edilerek kazanılması amaçlanmış olsa bile, sonuçları bu tür atıkların çevreye atılması durumu için de önemli bilgiler vermektedir. İncelenen şartlar dikkate alındığında, ekstraksiyon reaktifi olarak kullanılan EDTA'nın çevrede bulunmasının zor bir ihtimal olduğu ifade edilebilir. Ancak, pH 5 ile 9 arasındaki alkali ortamın oluşumu ve elektrolit olarak kullanılan NaCl başta olmak üzere elektrolitlerin bir çoğunun çevrede bulunması mümkündür. Söz

konusu bu alkali ortam ve elektrolitler, çevredeki diğer kompleks oluşturuıcı maddelerle birleştiginde metallerin toksik seviyelerde çözünebileceğinin mümkün olacağı söylenebilir.

Yukarıda belirtilen ve çok bileşenlilik nedeniyle genellikle ağır metal içeriğii düşük olan katı atıkların yanı sıra, doğrudan metal içerikli atık suların arıtılmasıyla da yüksek metal konsantrasyonlu katı atıklar meydana gelebilmektedir. Bu atıklar; metal çöktürme atıkları, adsorpsiyon artıkları veya stabilizasyon atıkları gibi atıklardır. Ağır metal içeriğinin yüksek olması nedeniyle bu atıkların da çözünürlük özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. Ancak şimdiye kadar yapılmış olan araştırmaların sayısındaki azlık dikkate alındığında, günümüzde üzerinde önemle durulması gereken bir konu olduğu söylenebilir. Bu alanda yapılan çalışmaların büyük bir kısmını hidrometalurjik liç çözeltilerinin saflaştırılması amacıyla yapılan çalışmalar ve metal geri kazanımının incelendiğı çalışmalar oluşturmaktadır. Çalışmalar yine çevresel amaçlı olmamasına rağmen, içermiş oldukları işlemler ve meydana gelen ürünler bakımından kimyasal çöktürme atıklarıyla benzer özellikler göstermektedir. Çünkü, bu çalışmalarda daha çok safsızlık olarak bulunan metal iyonları uygun bir şekilde çöktürülmekte ve daha sonra elde edilen çökeltinin çözünme özellikleri incelenmektedir. Bu özellikler de benzeri atıkların çevresel açıdan değerlendirilmesine ışık tutmaktadır. Literatürde gerek bu amaçla ve gerekse de metal içeren atıklardan metallerin ekstraksiyonla geri kazanılması amacıyla bir çok araştırmanın yapıldığı görülmektedir. Çalışmaların daha az bir kısmını ise yakın tarihli çalışmalar oluşturup arıtım artıklarının çözünürlüğünü içermektedir. Bu konulardaki araştırmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Krause ve Ettel (1989), Fe(III) ve As(V) çözeltilerinin pH 5'te ve 80°C'de çöktürülmesiyle elde ettikleri demir(III) arsenat bileşiklerinin çözünürlüğünü, Fe/As oranı ve pH'ya bağılı olarak incelemişlerdir. Çalışmanın amacı, bakır ve altın cevheri gibi sülfürlü cevherlerde safsızlık olarak bulunan arseniğın liç çözeltisinden demir(III) arsenat şeklinde çöktürerek uzaklaştırmak ve demir(III) arsenatın nasıl bir çözünürlük gösterdiğini tespit etmektir. Farklı Fe/As oranlarında elde ettikleri demir(III) arsenat çökeltilerinin, 10 g/l dozunda ve pH 3-8 arasında çözünürlük deneylerine tabii tutulması sonunda, en az çözünmenin Fe/As oranının 8'in üzerinde olduğu durumlarda ve 1 mg/l'nin altındaki seviyelerde meydana geldiğı belirtilmiştir. Böyle bir artığın çevrede

asit yağmuruyla karşılaşması, çalışmanın sonuçlarının çevresel açıdan yorumlanmasını anlamlı kılmaktadır.

Lu ve Muir (1988) de yüksek sıcaklık pirometalurjik işlemler sırasında meydana gelen bakır, çinko ve nikel ferritlerin 1 M HCl çözeltisindeki çözünürlüğünü incelemiştir. Çalışmada ilgili metallerin oksitlerini de dikkate alarak metal ferritlerin çözünürlükleri kıyaslanmıştır. 25°C’de yapılan bu çalışmada, demir III oksit ve ferritlerin çözünürlüklerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4 \gg \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$ sırasında azaldığı ifade edilmiştir.

Hong ve Pintauro (1996), Cd adsorplamış kaolin tipi kilden kompleks oluşturu maddelerin varlığında Cd’un desorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, konsantrasyonları 0-100 μM değişen nitrilo triasetik asit (NTA), EDTA, etilen glikol tetra asetik asit (EGTA) ve 1,2 diamino siklo hekzan tetraasetik asit (DC_yTA) gibi kompleks oluşturu maddelerin varlığında, Cd adsorplamış kilin dozu 5-20 g/l arasında değiştirilmek suretiyle, pH 2.5 ile 12 arasında Cd’un çözeltiye geçen miktarları belirlenmiştir. Özellikle EDTA ve NTA sistemi için ortama geçen Cd’un pH’ya önemli oranda bağlı olduğu bulunmuştur. pH ≥ 10 ’da ise Cd’un çökmesi nedeniyle desorpsiyonunun azaldığı, zayıf asidik şartlarda çözünmenin yaklaşık % 85 olduğu, pH ≤ 3.2 ’de ise % 100 olduğu ifade edilmiştir. Söz konusu dört kompleks oluşturu bileşiğin varlığında çözünme etkinliğinin $\text{DC}_y\text{TA} > \text{EGTA} > \text{EDTA} > \text{NTA}$ sırasında azaldığı bulunmuştur.

Cd, Cr, Ni, Pb ve Zn içeren karışık bir metal hidroksit çökeltisinden metallerin anaerobik mikrobial etkilerle çözünmesi de araştırılmıştır. Bu çalışmada, pH 12’de çöktürülüp ve 60°C’de 24 saat süreyle yaşlandırılan çökeltiler, 60°C’de kurutulduktan sonra, 5:4 katı:sıvı oranında ve değişik ortamlarda çözünmeye tabii tutulmuştur. 125 mmol Fe ve her biri 1.25 mmol olan Cd, Cr, Ni, Pb ve Zn’dan oluşan çökeltiden pH 6.7’deki kültür ortamında demirin %1.1, kadmiyumun % 1 ve çinkonun % 0.3 oranında çözüldüğü tespit edilmiştir. Çözeltiye geçen krom, nikel ve kurşunun ise tayin sınırlarının altında kaldığı tespit belirlenmiştir. Ancak, pH’sı 3.1 olan ve 3.44 mM asetik, 7.9 mM bütirik, 2.62 mM laktik asit, 0.5 g/l NH_4Cl , 0.2 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren ortamda ise yaklaşık olarak kurşunun % 44’ü, nikelin % 19’u, kadmiyum ve çinkonun % 5’i ve demirin % 0.04’ünün çözüldüğü tespit edilmiştir.

Çözünen kromun ise yine tayin sınırlarının altında kaldığı ifade edilmiştir (Francis ve Dodge, 1990).

Sakakibara ve arkadaşları (1979), atıksulardan ağır metal iyonlarının ferrit prosesiyle giderilmesinde oluşan metal ferrit içerikli katı fazın çözünme özelliklerini incelemişlerdir. Bir patent çalışması olan bu araştırmada; Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ve Mn içeren ferrit prosesi atığının sudaki çözünmesinin oldukça düşük ve kirletme seviyelerinin altında olduğu belirtilmiştir.

Metallerin çözünürlüğünün araştırıldığı bir diğer grup çalışma da metal yüzeylerinde oksit veya spinel yapıli bileşikler halinde oluşan korozyon ürünlerinin çözünme özelliklerini konu etmiştir. Başlıca demir oksit ve/veya Co, Ni ve Cr ferritlerden ibaret olan bu korozyon ürünleri, genellikle kompleks oluşturucular kullanılarak temizlenirler (Shailaja ve Narasimhan, 1991). Bu tür çalışmalar ağır metal içeren katı atıkların çevresel açıdan kararlılıklarını ortaya koymak açısından da büyük önem taşımaktadır. Çünkü, metal içeren bir atık suyun arıtımı sonunda oluşan nihai ürün bir hidroksit çökeltisi ve bunun da zamanla dehidratasyonu sonucunda oluşabilen oksitleridir. Bu maddelerin çözünürlük özelliklerinin belirlenmesi ve çevre için zararlı ise uygun bir işlemle zararsız hale dönüştürülmesi gerekir.

Katı atıklardan metallerin çözünme özelliklerinin incelendiği çalışmalar değerlendirildiğinde, metallerin bu atıklardan farklı ortamlarda değişik seviyelerde çözüldüğü görülmektedir. Özellikle krom için, çözelti ortamlarına geçen miktarların USEPA'nın belirlemiş olduğu toksik sınırın (5 mg/l) üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu ağır metal içeren bir çok atığın çevre için toksik olabileceği söylenebilir. Ancak yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi konu ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Oysa, çevrenin korunması için meydana gelen atıkların zararlarının tespit edilmesi ve uygun yöntemlerle zararsız hale getirilmesi önemli bir husustur. Bu nedenle, atıkların stabilize edilerek zararsız hale geldiğini belirlemek için, her bir atığın çevredeki değişimlerle nasıl bir çözünme özelliği gösterdiğinin tespit edilmesi gerekir.

6. MATERİYAL VE METOT

Bu çalışmanın amacı, daha önce de belirtildiği gibi, esas itibarıyla sulu ortamlardaki kromun ferritleştirmeyle giderilmesidir. Ancak, oluşan ferritin çevre için stabil bir artık olup olmadığının belirlenmesi amacıyla, bu artığın çeşitli ortamlardaki çözünme özellikleri de incelenmiştir. Bu amaçla potasyum dikromattan hazırlanan Cr(VI) çözeltisinin iki farklı indirgenle Cr(III)'e indirgenmesinden sonra meydana gelen çözeltide kromun ferritleştirme şartları belirlenmiştir. Ferritin çeşitli ortamlardaki çözünme davranışları belirlenerek krom hidroksit, demir(III) hidroksit ve bunların ikisini birlikte içeren çöktürlerden hazırlanan katıların çözünme özellikleriyle karşılaştırılmış ve çevresel kararlılıkları ortaya konmuştur.

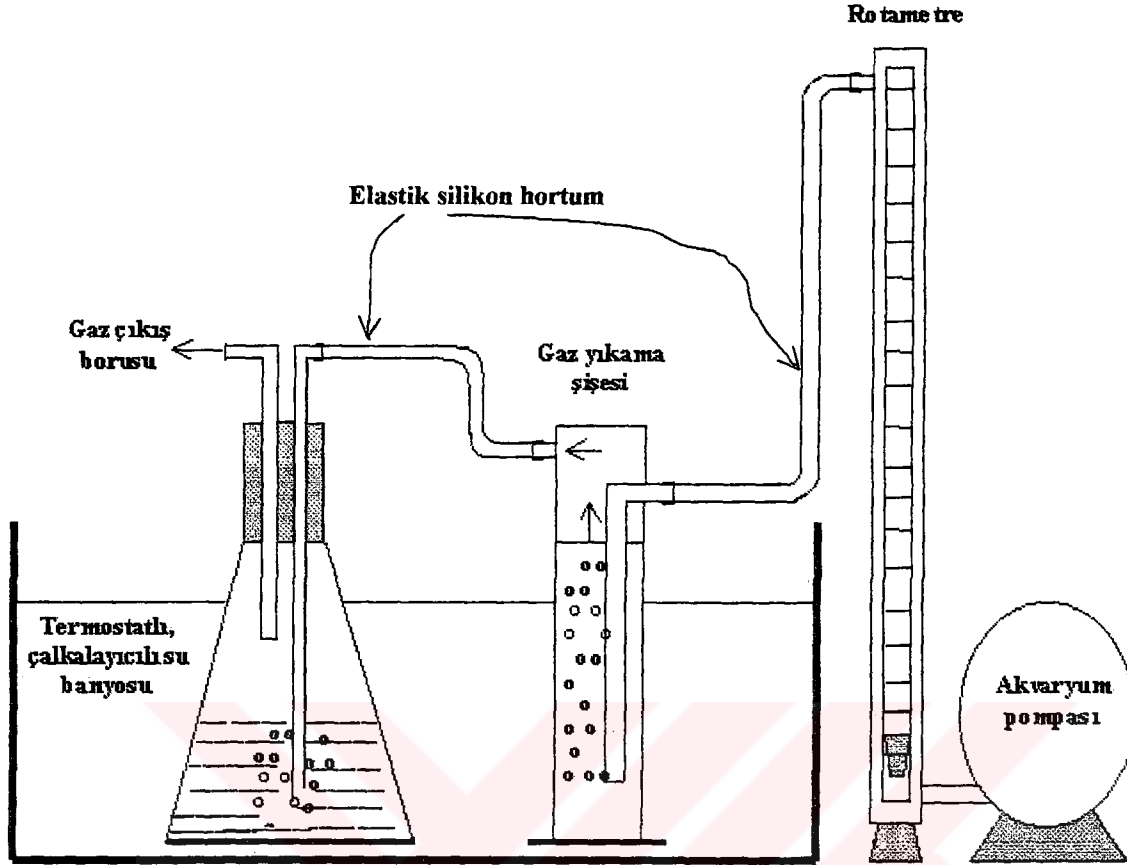
6.1. Deneylerde Kullanılan Materyallerin Hazırlanması

6.1.1. Ferritin hazırlanması

Sodyum sülfid ve demir(II) sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmesiyle hazırlanmış olan farklı bileşimlerdeki iki farklı Cr(III) çözeltisindeki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilmesi, pH 9'da, 50°C sıcaklıkta, farklı $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranlarında, havalandırılmalı ve havalandırılmaz olmak üzere farklı iki ortamda yapıldı.

Deneyler, termostatlı su banyosuna (Clifton marka) daldırılmış 250 ml'lik erlenler içerisinde, 300 devir/dk çalkalama hızında yapıldı. Deney düzeneği çalkalayıcı su banyosu ve erlenlere ilaveten, sistemden hava geçirmeye yarayan bir akvaryum pompası, hava geçiş hızını ölçmeye yarayan bir rotametre ve havanın suyla doymun olmasını sağlamak ve aynı zamanda sisteme giren havayı çalışma sıcaklığına ısıtmak için kullanılan bir gaz yıkama şişesinden oluşmaktadır (Şekil 6.1). Hava geçirilmeden yapılan deneyler ise ağızları kapatılmış erlenlerde gerçekleştirildi.

Farklı ortamlardaki krom iyonlarının ferritleştirmeyle giderilmesinde etkin olan parametrelerin optimizasyonu ve çözünme özelliklerinin araştırıldığı deneylerde kullanılan ferritlerin eldesinin ayrıntıları bu bölümün deneysel çalışma kısmında ve sonuç tartışma bölümünde verilmiştir.



Şekil 6.1. Ferritin elde edildiği deney düzeneği

6.1.2. Metal hidroksit çökeltilerinin hazırlanması

Krom hidroksit çökeltisi; Cr(VI)'nın alkali sülfid çözeltisiyle indirgenme ürününü temsil etmesi amacıyla, Cr(VI)'nın sodyum sülfid ile asidik ortamda indirgenmesiyle oluşan Cr(III) çözeltisinden hazırlandı. Bunun için önce % 99 saflıktaki $K_2Cr_2O_7$ tuzundan (Riedel-de Haén-12255) 5.714 g tartıldı ve 2000 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltisi hazırlandı. Mevcut Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirmek için bu çözeltiye Eşitlik 2.21'e göre hesaplanan stokiometrik miktarının 1.1 katı olacak şekilde Na_2SO_3 (Merck-6652) ilave edildi ve çözeltinin pH'sı H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 2 ± 0.1 'e ayarlandı. Karışım daha sonra 15 dk süreyle çalkalanarak tüm Cr(VI) indirgendi. Bu şekilde hazırlanan Cr(III) çözeltisine NaOH çözeltisi ilave edilerek, $Cr(OH)_3$ çözünürlüğünün minimum olduğu pH 7.5-8.3 arasında tüm Cr(III) iyonları çöktürüldü. Çökelti, süzgeç kağıdı yardımıyla karışımdan süzülerek ayrıldı ve

bir etüvde 25°C sıcaklıkta 3 gün süreyle kurutuldu. Kurumuş topraklar bir havanda dağıtılmak suretiyle öğütüldü.

Demir(III) hidroksit; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ tuzundan (Merck-1.03926) hazırlanan Fe(III) çözeltisinden çöktürülerek elde edildi. Bu amaçla uygun miktarda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ tuzu alınarak saf suda çözündürüldü, NaOH çözeltisi kullanılarak çözelti pH'sı 7 ± 0.1 'e ayarlandı ve demir(III) hidroksit çöktürüldü. Çökelti, süzgeç kağıdı yardımıyla karışımdan süzülerek ayrıldı ve bir etüvde 25°C sıcaklıkta 3 gün süreyle kurutuldu. Kurutulan topraklar bir havanda dağıtılmak suretiyle öğütüldü.

Demir ve krom hidroksit karışık çökeltisi ise Cr(VI)'nın FeSO_4 kullanılarak indirgenmesi sonunda oluşacak çöktürme atığını temsil etmesi amacıyla benzer şartlar sağlanarak hazırlandı. Bunun için önce, 100 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltisi hazırlandı. Eşitlik 2.17'ye göre Cr(VI)'nın FeSO_4 ile indirgenme şartlarının belirlenmiş olduğu literatür bilgileri (Eckenfelder, 1989) de dikkate alınarak, pH 2-2.5'te ve stokiometrik miktarın 2.5 katı olacak şekilde % 99.5 saflıktaki 4,026 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck-1.03965) tuzu varlığında, tüm Cr(VI) iyonları indirgenerek Cr(III) çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltide 100 mg/l konsantrasyonunda Cr(III) iyonları yanında yaklaşık 807 mg/l konsantrasyonunda da demir iyonları bulunmaktadır. Her iki metalin çöktürülmesi için NaOH çözeltisi kullanılarak, çözelti pH'sı 7.5-8.3 arasına ayarlandı. Çökelti, diğer hidroksitlerin hazırlanmasında uygulanan benzer işlemlere tabi tutularak deneylerde kullanıldı.

Hazırlanan hidroksitlerin beklemeyle yapılarında herhangi bir değişiklik olmaması için elde edilen indirgeme artığını temsil eden model katı maddeler, hazırlandıktan hemen sonra çözündürme testlerine tabi tutuldu.

6.1.2. Gerçek metal kaplama atık suyunun temini

Deneylerde kullanılan metal kaplama atık suyu Eskişehir'de kurulu bulunan TUSAŞ- Türkiye Uçak Sanayi A.Ş.'den temin edildi. Krom kaplama banyosunun atığı olarak meydana gelen atık su, demir iyonları içermeyen, 774 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) içeren ve pH'sı 1.98 olan bir çözeltidir.

6.1.3. Çözündürme testlerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Çözündürme testlerinde farklı konsantrasyon ve pH'lara sahip çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasal maddelerden kullanılacağı esnada hazırlandı. Farklı pH'lardaki çözeltiler pH ayarlaması sırasında asit ve baz ilavesiyle konsantrasyonunun değişmemesi için önce son hacme yakın seviyeye kadar destile suyla tamamlandı ve pH'sı NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Daha sonra son hacme tamamlandı ve deneylerde kullanıldı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltme işlemlerinde distile su kullanıldı.

6.1.3.1. Mineral asit çözeltilerinin hazırlanması

Elde edilen model katıların mineral asitli ortamlardaki çözünme özellikleri, asidik yağışları temsil etmesi amacıyla, konsantrasyonları 10⁻³; 10⁻⁴ ve 10⁻⁵ M olan farklı mineral asit çözeltilerinde incelendi. Bu amaçla iki tür asit çözeltisi hazırlandı. Birinci çözelti yalnızca H₂SO₄ (Merck-1.00713) kullanılarak ve ikinci çözelti ise ağırlıkça % 60 H₂SO₄ ile % 40 HNO₃ (Merck-1.00443) içeren asit karışımından hazırlandı.

6.1.3.2. Askorbik asit çözeltisinin hazırlanması

10⁻² M konsantrasyonundaki askorbik asit çözeltisi; 0.445 g, % 99 saflıktaki askorbik asidin (C₆H₈O₆) (Aldrich-25,556-4), 250 ml destile suda çözündürülmesiyle yapıldı. Diğer konsantrasyonlardaki çözeltiler ise bu çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.1.3.3. Oksalik asit çözeltisinin hazırlanması

10⁻² M konsantrasyonundaki oksalik asit çözeltisi; 0.317 g, % 99.5 saflıktaki oksalik asidin (C₂H₂O₄.2H₂O) (Riedel-de Haén-33506), 250 ml destile suda çözündürülmesiyle hazırlandı. Diğer konsantrasyonlardaki çözeltiler ise bu çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.1.3.4. Sitrik asit çözeltisinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonundaki sitrik asit çözeltisi; 0.531 g, % 99 saflıktaki sitrik asidin ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) (Merck-242), 250 ml destile suda çözündürülmesiyle hazırlandı. Diğer konsantrasyonlardaki çözeltiler ise bu çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.1.3.5. Tartarik asit çözeltisinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonundaki tartarik asit çözeltisi, 0.377 g, % 99.5 saflıktaki tartarik asidin ($C_4H_6O_6$) (Merck-802), 250 ml destile suda çözündürülmesiyle hazırlandı. Diğer konsantrasyonlardaki çözeltiler ise bu çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.1.3.6. Asetik asit çözeltisinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonundaki asetik asit çözeltisi, % 99.5 saflıktaki asetik asitten (CH_3COOH) (Merck-56) hazırlanan 1 M'lık standart stok çözeltiden uygun seyreltmeyle hazırlandı. Bu amaçla, önce 1 M'lık asetik asit çözeltisi için 14.37 ml asetik asit alınarak distile suyla 250 ml'ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanmış olan bu çözeltiden 2.5 ml alındı ve 250 ml'ye tamamlanarak 10^{-2} M konsantrasyonundaki asetik asit çözeltisi hazırlandı.

6.1.3.7. EDTA çözeltisinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonundaki EDTA-di sodyum tuzu çözeltisi, 0.94 g, % 98 saflıktaki EDTA'nın di sodyum tuzunun (Pan Reac) 250 ml destile suda çözündürülmesiyle hazırlandı. Diğer konsantrasyonlardaki çözeltiler ise bu çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.1.3.8. Hümkik asit sodyum tuzu çözeltisinin hazırlanması

Bu çözelti, hümkik asit sodyum tuzundan (Aldrich-H 1,675-2) 0,5 g alınıp bir litre distile suda çözündürülerek hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan 0,5 g/l konsantrasyonundaki bu çözeltiden uygun seyreltmelerle diğer konsantrasyondaki çözeltileri hazırlandı.

6.1.3.9. NH₃ çözeltisinin hazırlanması

NH₃ çözeltileri, % 25 saflıktaki NH₃ çözeltisinden (Carlo Erba-419993) hazırlanan 1 M'lık çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı. Bunun için önce % 25'lik NH₃ çözeltisinden 18.8 ml alınarak 250 ml'ye tamamlanıp 1 M'lık ara stok çözeltisi hazırlandı. 10⁻² ve 10⁻³ M konsantrasyonundaki çözeltiler ise stok çözeltiden uygun seyreltmelerle hazırlandı.

6.2. Deneysel Çalışma

6.2.1. Farklı ortamlarda ferrit elde edilmesi

Çalışmanın ilk aşamasında, Cr(VI)'nın sodyum sülfid ve demir(II) sülfatla indirgenmesiyle oluşan ortamlardaki Cr(III) iyonlarının yaş yöntemle ferritleştirilmesi incelendi. Bu amaçla önce, Cr(VI)'nın sodyum sülfid ve FeSO₄ çözeltisiyle indirgenmesi sağlanarak Cr(III) çözeltileri hazırlandı. Her bir çözelti ortamında ferrit çökeltisi oluşum şartları ayrı ayrı incelendi.

Yapılan literatür araştırmasında metal iyonlarının ferritleştirilmesinde pH, sıcaklık, (demir(II))/(ferritleştirilecek metal) ağırlık oranı ve çözelti havalandırılmasının etkin parametreler olduğu belirtilmektedir. Özellikle, pH 9'un üzerindeki ortamların ve yüksek sıcaklıkların ferrit oluşumu için daha uygun olduğu ifade edilmektedir (Tamaura ve diğ., 1991a; Mandaokar ve diğ., 1994; Delgado ve Lopez, 1999). Eşitlik 4.3'te verilen ferrit oluşum mekanizması ve Fe²⁺ iyonlarının çökmesi için pH'nın 8.5'in üzerinde olması gerektiği (Jackson, 1986) bilgileri dikkate alındığında, Cr(III) iyonlarının ferritleştirilmesi için pH'nın 8.5'in üzerinde olması gerektiği söylenebilir. Ancak, Cr³⁺ iyonlarının amfoter özelliğe sahip olması, pH'nın belirli değerlerin üzerine çıkarılmamasını gerektirir. Çünkü, krom hidroksit belli bir pH'dan sonra kromit oluşturarak kısmen çözünür ve ferrit oluşum mekanizmasını bozar. Bu nedenle, sulu ortamdan metal iyonlarını maksimum oranda giderecek ve bu arada da krom ferrit teşekkülünü sağlayacak optimum pH'nın belirlenmesi gerekir. Yapılan ön çalışmalarla, sulu ortamdan demir ve krom iyonlarının maksimum oranda giderildiği ve ferritin teşekkül ettiği en uygun pH'nın 9 olduğu belirlendi.

Sulu ortamdan metallerin ferrit şeklinde uzaklaştırılmasının amaçlandığı çalışmalarda, ferrit oluşumunun 50°C'den itibaren gerçekleştiği ve sıcaklık artışının ferrit oluşumunu iyi yönde etkilediği ifade edilmektedir (Mandaokar ve diğ., 1994). Ancak, endüstriyel bir prosesten çıkan hacimli bir atık suya böyle bir işlemin uygulanması, maliyetin yükselmesine neden olur. Bu ekonomik sorunlardan belki de en önemlisi ferrit oluşumu için gerekli olan çözelti sıcaklığının sağlanması olacaktır. İşlem maliyetini düşürerek, prosesin uygulanabilir hale getirilmesi için, bu çalışmada ferrit eldesi literatürde de belirtilen ve nispeten düşük temas süresi (60 dakika) ve sıcaklıkta (50°C'de) yapıldı.

Ferrit oluşumunda etkin olan pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametreler yukarıda açıklanan nedenler doğrultusunda sabit alınarak, ferrit oluşumu deneyleri; her ortamda ayrı olacak şekilde yapıldı.

İlk deneyler, sodyum sülfid çözeltisiyle indirgenmiş ortamdaki kromun ferritleştirilmesi amacıyla yapıldı. Deneylerde ferrit oluşumu için gerekli olan $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranı ve hava geçirme şartlarının etkisi incelendi. Bunun için; 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(III) çözeltisine, $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranı 10-16 arasında olacak şekilde $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzundan hesaplı miktarda ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Oluşan karışımın pH'sı NaOH çözeltisi kullanılarak 9'a ayarlandı. Daha sonra karışımlar, 60 dk süreyle, 50°C sıcaklıkta, 0-200 ml/dk arasındaki havalandırma hızlarında çalkalandı. İşlem sonunda, ortamdaki çökeltilerin manyetik özellikleri bir mıknatıs yardımıyla kontrol edildi ve karışımlar mavi bant fitre kağıdından süzülerek ayrıldı. Süzüntülerde demir ve krom analizleri yapıldı. Çökeltilerin renkleri belirlendi ve manyetik özelliği bir mıknatıs yardımıyla kontrol edildikten sonra 25°C'de üç gün süreyle kurutuldu. Bu örneklerde kimyasal ve mineralojik analizler gerçekleştirildi.

İkinci grup deneyler, Cr(VI)'nın $FeSO_4$ ile indirgenmiş olduğu ortamdaki krom iyonlarının ferritleştirilmesi amacıyla yapıldı. İndirgeme işleminde Eşitlik 2.15'den de görüleceği gibi ortamda Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonları oluşur. 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın indirgenmesi için stokiometrik olarak 323 mg/l Fe^{2+} iyonlarına ihtiyaç vardır. Ancak uygulamada; Cr(VI) iyonunu indirgemek için stokiometrik miktarın 2.5 katına kadar miktarlarda $FeSO_4$ kullanılır. Bu nedenle, 100 mg/l Cr(VI) için yaklaşık 807 mg/l Fe^{2+} gerekir. Fe^{2+} iyonlarının işlem sonunda stokiometrik miktarının haricinde ne kadarının yükseltgendiği bilinmemektedir. Cr(III) iyonlarının ferrit şeklinde

çöktürülmesinde, ortamda bulunan Fe^{3+} iyonlarının nasıl bir etkiye sahip olduğu ve her iki iyonun ferrit oluşum şartlarında birlikte çöktürülmesiyle nasıl bir bileşiğin oluşacağı konusunda herhangi bir literatür bilgisine de rastlanmamıştır. Bu nedenle, ortamdaki Fe^{3+} iyonlarının ferrit oluşumundaki etkisinin net olarak ortaya konulması gerekmektedir. Bu durum, 100 mg/l Cr(VI)'nın indirgenmesi sonunda oluşan stokiometrik Fe^{3+} miktarı (323 mg/l) ve toplamdan geriye kalan demir iyonları miktarı ($807-323=484$ mg/l'den) dikkate alınarak iki aşamada incelendi. Birinci aşama deneylerde, ortamda indirgeme işlemi sonunda oluşan stokiometrik Fe^{3+} den geriye kalan demir miktarı Fe^{2+} olarak kabul edildi ve $(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranları 10-26 arasında değiştirildi. İkinci aşama deneylerde ise, indirgeme sonunda kromla birlikte ortamda bulunan demir iyonlarının tamamının Fe^{3+} olduğu kabul edildi ve mevcut kromun ferritleştirilmesi için gerekli olan Fe^{2+} iyonu miktarı belirlendi. Bunun için; $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Me}^{3+})$ ağırlık oranı 2 ile 7 arasında değiştirilerek deneyler yapıldı. Elde edilen çökelti ve süzüntüler, diğer işlemlerde olduğu gibi benzer testlere tabi tutuldu. Sonuçlar dikkate alınarak, ortamdaki kromun ferritleşme şartları ve Fe^{3+} iyonlarının ferrit oluşumundaki etkisi belirlendi.

Üçüncü grup deneyler ise, 774 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) ihtiva eden ve sodyum sülfid çözeltisiyle indirgenen gerçek metal kaplama atık suyu kullanılarak yapıldı. Bunun için; indirgenmiş çözelti $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranı 3-5 arasında olacak şekilde hesaplı miktardaki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile karıştırıldı. Karışımların pH'sı NaOH çözeltisi kullanılarak 9'a ayarlandı. Daha sonra karışımlar, 60 dk süreyle, 50°C sıcaklıkta, hava geçirilmeksizin çalkalandı. İşlem sonunda elde edilen çökelti, diğer ferrit içerikli çökeltiye olduğu gibi benzer hazırlık ve karakterizasyon işlemlerine tabi tutuldu.

6.2.2. Çözündürme testleri

Katı maddelerin çözünme karakteristikleri iki kısımda incelendi. Birinci kısımda; farklı ortamlarda elde edilen ferritlerin çözünme özelliği, ikinci kısımda ise krom hidroksit, demir hidroksit ve demir-krom karışık hidroksit çökeltilerinin çözünme özellikleri incelendi. Deneylerde bahsedilen çökeltilerin; mineral asit ve sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin di sodyum tuzu (EDTA), hümkik asitin sodyum tuzu ve amonyak gibi kompleks oluşturu

maddeleri içeren sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri üzerine etkileri; çözelti konsantrasyonu, ortam pH'sı ve temas süresine bağlı olarak incelendi. Yalnızca demir-krom karışık hidroksit yapısındaki model atığa uygulanmak üzere, kurutma ve kalsinasyon sıcaklıklarının çözünürlük üzerine etkisi de incelendi. Deneylerde incelenen parametrelerden temas süresi keyfi olarak 1-8 saat arasında değişecek şekilde seçilirken, diğer parametreler literatür bilgileri ışığında gerçek ortamları temsil etmesi amacıyla aşağıda verilen şartlar için uygun değerlerde seçildi.

Toprak-bitki köklerinin temas yüzeylerinde ve organik maddelerin (bitki kalıntıları, hayvan artıkları, mantar ve ölü mikroorganizmalar gibi) toprakta çürümesi sırasında düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin oluştuğu ve bunların konsantrasyonunun 10^{-2} ile 10^{-4} M arasında değiştiği ifade edilmektedir (Stevenson ve Ardakani, 1972; Stevenson, 1994; Krishnamurti ve diğ., 1997'den). Bu nedenle çözünme özelliklerinin incelendiği ortamları oluşturan kompleks oluşturu maddelerin konsantrasyonu 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M olacak şekilde seçildi.

Ortam pH'sının belirlenmesinde ise asidik yağışlar ve topraktaki organik bozunmalar sonucu meydana gelen asitler dikkate alındı. Özellikle fosil yakıtların yaygın kullanımı ve sanayinin yoğun olduğu yerlerde atmosfere önemli oranlarda asidik gazların geçtiği ve bunların da yağışların doğal pH'sını etkileyerek onlara asidik özellikler kazandırdığı bilinmektedir. Bu gibi yağışların pH'sının genellikle 5 ve bazı yerlerde ise 5'in altına düştüğü belirtilmektedir (Ross ve diğ., 1989). Ayrıca toprakta bulunan organik maddelerin bozunması sonucunda pH'sı 2 ile 5.8 arasında değişen çözeltiler oluşturmaktadır (Krishnamurti ve diğ., 1997). İncelenen çökeltilerin birer atık olması nedeniyle bunların da sanayi bölgelerinde oluşacağı ve yörenin asidik çevresine maruz kalacağı, yine benzer şekilde doğrudan çevreye atılması durumunda da topraktaki kompleks oluşturu maddelerden etkileneceği söylenebilir. Bu nedenlerden dolayı doğadaki muhtemel pH değişimlerini temsil etmesi amacıyla çözelti pH'ları 3, 4 ve 5 olacak şekilde seçildi. Ancak, organik maddelerin tam oluştuğu temas yüzeylerinde çökeltiler doğrudan orjinal pH'sındaki organik maddelerle de temas edebilir. Bu durumdaki değişimleri de belirlemek için ilgili konsantrasyonlardaki organik maddelerin saf suda oluşturdıkları çözeltilerinin doğal pH'larında da çökeltilerin çözünme özellikleri incelendi.

Yalnızca demir-krom hidroksitleri içeren çökeltilere uygulanmak üzere, kurutma ve kalsinasyon sıcaklıklarının seçiminde, katı maddenin tabiatta maruz kalacağı sıcaklık şartları dikkate alınarak 25-200 °C arasında değişen kurutma sıcaklıkları, oksitlere dönüşüm sıcaklığı ve katı faz ferritleştirme olayı da gözönüne alınarak 400 ile 1000°C arasındaki kalsinasyon sıcaklıkları belirlendi. Belirtilen sıcaklıklarda ısıtılarak elde edilen model katı atıklar benzer çözündürme testlerine tabi tutuldu.

Sıvı/katı oranı, USEPA'nın katı atıkların kirlilik potansiyelini belirlemek amacıyla geliştirmiş olduğu ekstraksiyon testindeki (USEPA, 1979) sıvı/katı oranını temsil etmesi için 100 olacak şekilde seçildi.

Deneyler; uygun sıvı/katı oranlarında katı madde ve çözelti içeren karışımların bulunduğu 150 ml'lik ağzı kapaklı erlenlerde yapıldı. Erlenler, 25 °C sıcaklıkta sabit tutulan su banyolu Clifton marka çalkalayıcıda 300 devir/dk hızında, 1-8 saat arasında değişen sürelerde çalkalandı. İşlem sonunda elde edilen karışımlar 7000 rpm hızında, 15 dk süre ile santrifüjlenerek ayrıldı. Süzüntülerde son pH ölçümü ve demir ve krom analizleri yapıldı.

İlk grup çözündürme testleri farklı ortamlarda elde edilen ferritlerin çözünürlüğünü belirlemek için yapıldı. Bunun için; farklı ortamlarda elde edilen ferritler için ayrı ayrı uygulanmak koşuluyla, sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde uygun miktardaki ferrit, pH'ları 3; 4 ve 5 olan sülfürik asit çözeltisi ve 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin di sodyum tuzu (EDTA), hümkik asitin sodyum tuzu ve amonyak içeren sulu çözeltilerle karıştırıldı. Karışımlar, 1-8 saat arasında değişen sürelerde çalkalanarak bir seri deney yapıldı.

Sistematik olarak krom, demir ve demir-krom karışık hidroksit model katı atıklara uygulanmak üzere birinci aşama çözündürme testleri, kompleks oluşturu maddelerin ilgili konsantrasyonlarındaki çözeltilerin pH'sının ve konsantrasyonunun çözünürlük üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla ilgili katı maddeler, 100 sıvı/katı oranında, kendi doğal pH'larındaki 10^{-2} ; 10^{-3} ve 10^{-4} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin di sodyum tuzu (EDTA), hümkik asitin sodyum tuzu ve amonyak çözeltileriyle 1-8 saat arasında değişen sürelerde çözündürme testlerine tabi tutuldu.

İkinci grup deneyler, asidik yağışların çökeltilerin çözünme özelliklerini nasıl değiştirdiğini belirlemek amacıyla yapıldı. Bunun için, 0.5 g katı madde, pH'ları sadece H_2SO_4 çözeltisi ile 3; 4, ve 5'e ayarlanmış 50 ml mineral asit çözeltileriyle ve yine pH'ları 3; 4 ve 5'e ağırlıkça % 60 H_2SO_4 ve % 40 HNO_3 asitleri karışımıyla ayarlanmış çözeltilerle karıştırıldı ve çalkalanmak suretiyle farklı pH'lara sahip sulu ortamlardaki çözünürlükleri incelendi.

Sulu ortamlarda ve topraklarda bulunması muhtemel olan, düşük molekül ağırlıklı kompleks oluşturuıcı organik asitler gibi kompleks oluşturuıcı maddelerin ve pH'sının katı maddelerin çözünmesi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 100 sıvı/katı oranında, pH'ları 3; 4 ve 5 olan 10^{-2} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin di sodyum tuzu (EDTA), hümik asitin sodyum tuzu ve amonyak içeren sulu çözeltilerle 1-8 saat arasında değişen sürelerde deneyler yapıldı.

Demir-krom çökeltisinin çözünürlüğünün kurutma ve kalsinasyon sıcaklıklarıyla değişimini belirlemek amacıyla, taze çöktürülmüş çökeltiler 25 ve 50 °C'de 3 gün 100 ve 150, 200 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 400; 600 ve 1000 °C ise üçer saat süreyle kalsine edildi. Daha sonra bu çökeltilerin çözünme özellikleri, pH'sı 3-5 arasında değişen 10^{-2} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit ve EDTA-di sodyum tuzu çözeltileriyle, 1-4 saat arasında değişen sürelerde çalkalanarak elde edilen süzüntülerde incelendi.

6.2.3. Kirlilik potansiyeli belirleme deneyleri

Hipotetik olarak hazırlanmış ve 25°C'de kurutulmuş olan katı maddelerin kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla USEPA tarafından önerilmiş olan TCLP, SPLP, ELT ekstraksiyon testleri ve yine USEPA'nın bu metotları geliştirme süresince 1979 ve 1980'de teklif ettiği ekstraksiyon testleri tüm katı maddelere uygulandı.

TCLP testine göre kirlilik potansiyeli belirleme işleminde sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde, farklı iki pH'ya NaOH ve CH_3COOH kullanılarak ayarlanmış ve katı atığın pH'sına bağlı olarak seçilen ekstraksiyon sıvısıyla karıştırılır. Bu sıvılar pH'ları sırasıyla 4.93 ± 0.05 ve 2.88 ± 0.05 olan ve ekstraksiyon çözeltisi 1 ve ekstraksiyon çözeltisi 2 olarak isimlendirilen iki farklı çözeltidir.

Ekstraksiyon çözeltisi 1: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1 litre saf su üzerine, 11.4 ml glasial asetik asit ve 128.6 ml 1 N NaOH çözeltisi ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 4.93 ± 0.05 değilse glasial asetik asit ve 1 N NaOH kullanılarak 4.93 ± 0.05 'e ayarlanır.

Ekstraksiyon çözeltisi 2: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1500 ml saf su üzerine 11.4 ml glasial asetik asit ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 2.88 ± 0.05 değilse, yalnızca glasial asetik asit ve saf su kullanılarak 2.88 ± 0.05 'e ayarlanır. pH ayarlamada kesinlikle NaOH çözeltisi kullanılmaması gerektiği belirtilmektedir..

Bozulma nedeniyle 48 saat içerisinde kullanılması gereken bu sıvılardan hangisinin hangi tür atığa uygulanacağı atık pH'sına bakılarak belirlenir. Bunun için;

1. 250 ml'lik bir behere 5 g atık konulur.
2. Üzerine 96.5 ml saf su ilave edilerek ağzı saat camıyla kapatılır.
3. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 dk süreyle karıştırılır.
4. pH okunur.
5. pH, 5'ten küçükse ekstraksiyon çözeltisi 1 kullanılır.
6. pH, 5'ten büyükse karışımın üzerine 3.5 ml 1 N HCl çözeltisi ilave edilir. Karışımın ağzı bir saat camıyla kapatılır ve 50°C'ye ısıtılır. Isıtmaya 10 dk devam edilir ve sonra oda sıcaklığında soğutulur.
7. Yeniden pH okunur.
8. pH, 5'den küçük ise ekstraksiyon çözeltisi 1, büyükse ekstraksiyon çözeltisi 2 kullanılır.

Atık pH'sına bağlı olarak ekstraksiyon çözeltisi belirlendikten sonra sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde ekstraksiyon çözeltisiyle karıştırıldı. Karışım, 22 ± 3 °C sıcaklıkta, 18 ± 2 saat süreyle, 30 ± 2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metallerin analizleri yapıldı (USEPA, 1990).

SPLP testinde, sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki çökelti, pH'sı ağırlıkça % 60 H₂SO₄ ve % 40 HNO₃ asitleri içeren bir çözelti kullanılarak 4.20'ye ayarlanmış liç çözeltisiyle karıştırıldı. Karışım, 22 ± 3 °C sıcaklıkta ve 18 ± 2 saat süreyle,

30±2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metallerin analizleri yapıldı (USEPA, 1994).

ELT testinde işlem, polietilen bir şişeye sıvı/katı oranı 4 olacak şekilde uygun miktarda distile su ve çökelti alınarak, 22±3°C'de, 7 gün (168 saat) süreyle 180 rpm hızında bir çalkalayıcıda çalkalanarak yapıldı. Çalkalama süresi sonunda karışım santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltideki toksik bileşenler analiz edildi (USEPA,1982).

USEPA, 1979 ekstraksiyon testine göre ise, 2 gram kurutulmuş örnek 200 ml saf su ile karıştırıldı. Karışımın pH'sı NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak 5'e ayarlandı ve 24 saat süreyle sürekli olarak 20°C sıcaklıkta çalkalandı. Her 24 saatin sonunda pH kontrol edilerek yeniden 5'e ayarlandı. Bu işlem birbirini takip eden iki pH ölçümü 5'te sabit kalıncaya kadar devam ettirildi. İşlem sonunda karışımlar bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metal iyonlarının analizleri yapıldı (Ham ve diğ., 1979).

Çökeltilere uygulanan son test ise USEPA'nın 1980 yılında katı atıkların kirlilik potansiyelini belirlemek için ilgili metotların geliştirilme süreci içerisinde teklif ettiği testtir. Testte, havada kurutulmuş ve elenmiş 100 g örnek, 1600 ml deiyonize suyla karıştırıldı ve pH'sı asetik asit çözeltisi kullanılarak sürekli 5±0.2'ye ayarlandı. Karışım bir mekanik karıştırıcı yardımıyla 24 saat süreyle karıştırılırken sık sık pH ölçüldü ve her defasında 5'e ayarlandı. İşlem sonunda son hacim yaklaşık 2000 ml'ye deiyonize suyla tamamlandı ve karışım süzülerek ayrıldı. Süzüntülerde toksik bileşenlerin analizleri yapıldı (USEPA, 1980). İşlem katı maddelere, tarife uyacak uygun oranlarda çökelti ve çözelti alınarak uygulandı.

6.3. Analiz ve Ölçümler

6.3.1. Katı maddelerin analizi

Katı maddelerin nem içeriğinin belirlenmesi amacıyla, üç gün süreyle 25°C'de kurutulmuş örneklerden belirli miktarda alındı ve sabit tartıma getirilmiş bir porselen kapsüle konuldu. Kapsül muhtevası 105°C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Başlangıç ve son tartımlar arasındaki farktan numunelerin kurutma kayıpları belirlendi. Daha sonra, 105°C'de kurutulmuş her örnekten belirli miktarda da alınarak

1000°C’de sabit tartıma getirildi ve başlangıç ve son ağırlıklar dikkate alınarak kızdırma kayıpları hesaplandı.

Katı maddelerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için, örnekler LiBO_2 eritilişi- HNO_3 çözünürleştirilmesine (Bailey ve Woods, 1974) tabi tutularak çözeltiye alındı ve metal bileşenlerin tayini atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle yapıldı. Analiz için, 25°C’de üç gün kurutulmuş ve kalsine edilmiş her örnekten yaklaşık 0.1 g alındı ve bir platin kroze 0.5 g LiBO_2 ile karıştırıldı. Bu karışımın üzerine yüzeyini kaplayacak şekilde ayrı bir 0.5 g LiBO_2 daha konuldu. Kroze 1000°C’deki fırında 15 dakika bekletilerek eritiliş yapıldı. Fırından alınan kroze muhteviyatı erimiş haldeyken 60 ml % 20’lik HNO_3 çözeltisi bulunan behere hızlı bir şekilde döküldü ve kroze behere daldırıldı. Magnetik karıştırma uygulanarak karışım kaynama noktasının altındaki bir sıcaklıkta tamamen çözündürüldü. Çözelti soğuduktan sonra bir balon jojeye aktarıldı ve % 20’lik HNO_3 çözeltisi ile 100 ml’ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 2 adet paralel örnek, uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standartlar kullanılarak Perkin Elmer 370 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile analiz edildi. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.

Katı maddelerin mineralojik yapıları X-Işını toz difraksiyon yönteminden faydalanılarak belirlendi. Bu amaçla, Konya Seydişehir ETİ Alüminyum İşletmeleri Merkez Laboratuvarında bulunan Siemens, D-5000 model X-Işını Difraktometresi kullanıldı. Analizler için örneklerin tamamı 325 mesh’lik elekten geçecek şekilde havanda öğütüldü ve numune kaplarına preslenerek yerleştirildi. Tüm örnekler, radyasyon kaynağı olarak Cu tüpü kullanılmasıyla elde edilen CuK_α radyasyonu ile, 40 kV tüp voltajı ve 30 mA akım şiddeti uygulanarak analiz edildi. Cihaza ait bilgisayar programı kullanılarak, mineralojik yapı değerlendirildi ve kalitatif sonuçları elde edildi.

6.3.2. Çözeltilerin analizi

Cr(III) çözeltisinin hazırlanması amacıyla yapılan Cr(VI) indirgeme işleminde, ortamda Cr(VI) iyonlarının kalıp kalmadığını belirlemek üzere çözeltilerde Difenil Karbazit Metoduna göre Cr(VI) analizleri yapıldı (APHA-AWWA-WPCF, 1975). Metot, Cr(VI)’nın asidik ortamda 1,5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin

Tablo 6.1. Değişik Ortamlarda Elde Edilen Ferrit İçerikli Katı Maddelerin ve Hidroksit Yapısındaki Model Atıkların Kimyasal Bileşimleri

Örnek	25-105°C arası kurutma kaybı Yüzdesi	105-1000°C arası kızdırma kaybı Yüzdesi	Yüzde Bileşimi			
			% Cr	% Cr ₂ O ₃	% Fe	% Fe ₂ O ₃
Na ₂ SO ₃ ile indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit	2.16	8.89	5.93	8.67	53.07	75.81
FeSO ₄ ile indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit	3.97	8.47	5.11	7.46	54.57	77.95
Krom hidroksitin kurutulmuş çökeltisi	21.45	18.42	39.64	57.93	-	-
Karışık demir-krom hidroksitin kurutulmuş çökeltisi	14.58	11.84	6.32	9.24	42.50	60.71
Demir hidroksitin kurutulmuş çökeltisi	10.28	12.45	-	-	52.0	74.27

Tablo 6.2. Demir-Krom Karışık Hidroksit Çökeltilerinden Farklı Sıcaklıklarda Isıtılmasıyla Hazırlanmış Olan Katı Maddelerin Kimyasal Bileşimleri

Örnek (t °C'de hazırlanmıştır)	t - 105°C arası kurutma kaybı Yüzdesi	105-1000°C arası kızdırma kaybı Yüzdesi	Yüzde Bileşimi			
			% Cr	% Cr ₂ O ₃	% Fe	% Fe ₂ O ₃
25	14.58	11.84	6.32	9.24	42.50	60.71
50	10.73	11.20	6.87	10.04	46.21	66.01
105	-	11.26	7.56	11.05	50.83	72.61
150	-	10.86	7.64	11.17	51.40	73.43
200	-	8.54	7.90	11.55	53.13	75.91
400	-	5.12	8.07	11.80	54.29	77.56
600	-	2.47	8.33	12.18	56.02	80.03
1000	-	-	8.73	12.76	59.15	84.51

spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için 0.5 g 1,5-difenil karbazitin 100 ml asetonunda çözünmesiyle 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'lik bir balon jojeye konuldu. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak saf suyla 50 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi Bausch and Lomb marka Spectronic 20 spektrofotometresiyle 540 nm dalga boyunda absorbansının belirlenmesiyle gerçekleştirildi. Cr(VI) 1,5 difenil karbazid ile asidik ortamda menekşe rengine kompleks bir iyon oluşturmaktadır. Rengin oluşumu ortamda Cr(VI) iyonunun varlığını gösterdiğinden, indirgeme işlemi renk oluşmadığı ana kadar devam ettirildi.

Çalışmada elde edilen çözeltilerde krom (III), toplam krom ve demir analizleri, Perkin Elmer 370 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak direkt aspirasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Kullanılan tüm standartlar, deney şartlarındaki ortamlarla aynı özelliklere sahip olması amacıyla, benzer şartlarda ve bileşimlerde analitik saflıktaki metal tuzları ve destile suyla hazırlandı. Örnekler için belirlenen absorbans değerleri, standartların absorbans-konsantrasyon lineer ilişkisi kullanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü.



7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

7.1. Farklı Ortamlarda Kromun Ferritleştirilmeyle Giderilmesi ve Ferrit Eldesi

Cr(VI)'nın sodyum sülfid ve demir(II) sülfat kullanılarak indirgenmesi sonucu elde edilen farklı ortamlardaki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilerek giderilmesinin amaçlandığı çalışmanın bu kısmında, önce her bir ortamdaki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilme şartları tespit edildi. Bu işlem iki aşamada yapıldı. Cr(VI)'nın birinci aşamada sodyum sülfid ile, ikinci aşamada ise demir(II) sülfatla indirgenmesi sonucu elde edilen ortamlardaki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilme şartları belirlendi.

Ağır metal iyonlarının atıksulardan ferritleştirmeyeyle giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, metal ferrit oluşumunun önemli oranda $(Fe^{2+})/(Me^{n+})$ oranına bağlı olduğu ifade edilmektedir (Tamaura ve diğ., 1991b; Mandaokar ve diğ., 1994; Demirel ve diğ., 1999). Bu nedenle ilk aşamada her iki ortam için farklı olmak üzere, krom ferrit oluşumu üzerine $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranının etkisi incelendi.

Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamlardaki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilmesi $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranı 10-16 arasında değiştirilerek incelendi. Bunun için 100 mg/l konsantrasyonundaki Cr(III) çözeltisine, istenilen $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranını sağlayacak miktarda $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzu ilave edildi. Elde edilen çözelti, pH 9'da, 50°C sıcaklıkta, 60 dk süreyle, havalandırılmaksızın ve 25; 50; 100; 150; 200 ml/dk arasında değişen farklı havalandırma hızlarında çalkalandı. Çökelti süzülerek ayrıldı. Süzüntülerde demir ve krom analizleri yapıldı. Çökelti ise, ferrit oluştuğunun belirlendiği (Kirk-Othmer, 1978) renk ve magnetik özellik muayenesine tabi tutuldu. Sonuçlar Tablo 7.1'de özetlenmiştir.

$(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranının 16 olduğu, havalandırılmaksızın ve 25 ve 50 ml/dk havalandırma hızlarında meydana gelen çökelti, literatürde (Kirk-Othmer, 1978) verilen ferrit özellikleri olan "siyah renkli, iğne kristalli ve magnetik" yapıyla uyum halinde bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, Mandaokar ve arkadaşlarının (1994) yapmış olduğu çalışmanın sonuçlarıyla da uyumludur. Düşük $(Fe^{2+})/(Cr^{3+})$ ağırlık oranlarında ve yüksek havalandırma hızlarında elde edilen çökelti ise ferritlerin genel özelliklerinden farklı olduğu görülmüştür. Bu durum her ne kadar literatürde izah edilmemişse de ferritlerin genel özellikleri incelenerek açıklanabilir. Spinel ferritler, +2 değerlikli metal iyonlarının, +3 değerlikli demir iyonlarıyla birlikte oluşturmuş

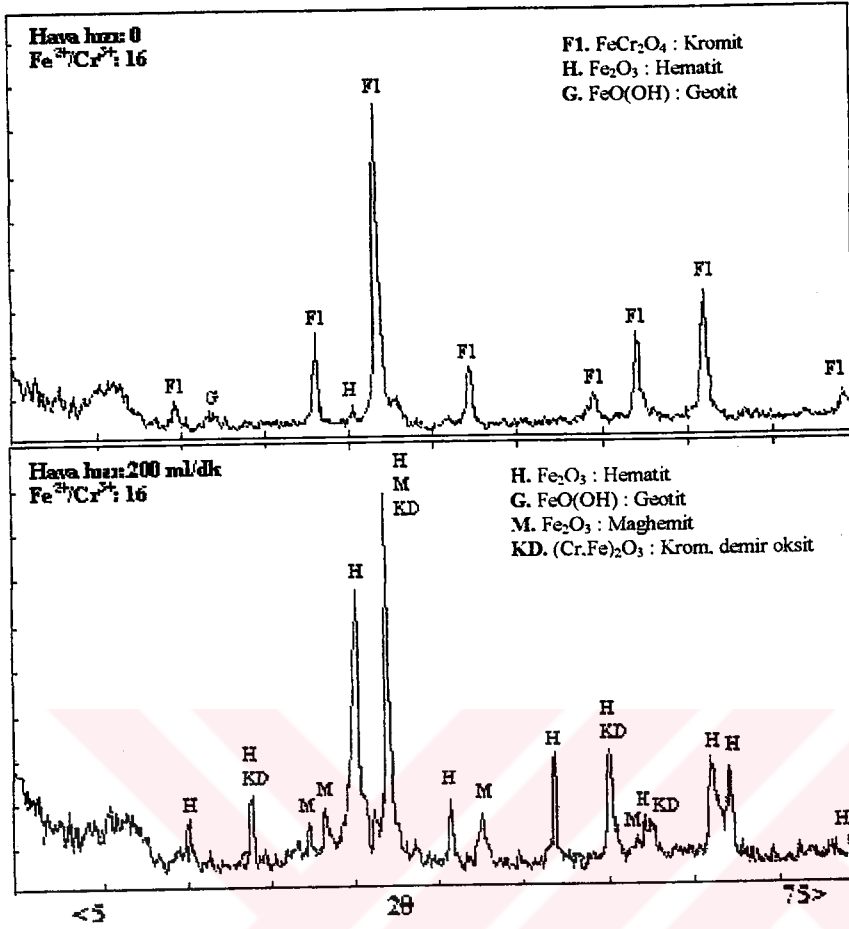
Tablo 7.1. Sodyum Sülfitle İndirgenmiş Ortamdaki Cr(III) İyonlarının Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları

(Fe ²⁺)/(Cr ³⁺) Oranı	Havalandırma Hızı, ml/dk	Oluşan Çökeltinin Durumu	Çözeltide Kalan Metal Kons., mg/l	
			Cr	Fe
10	0	Koyu kahve renkli, magnetik değil	0.96	2.30
12	0	Koyu kahve renkli, az magnetik	TSA	2.11
14	0	Koyu kahve renkli, magnetik	TSA	TSA
16	0	Siyah renkli, iğne kristalli, magnetik	TSA	TSA
16	25	Siyah renkli, iğne kristalli, magnetik	TSA	TSA
16	50	Siyah renkli, iğne kristalli, magnetik	TSA	TSA
16	100	Koyu kahve renkli, magnetik	TSA	TSA
16	150	Kahve renkli, magnetik	TSA	TSA
16	200	Kahve renkli, az magnetik	TSA	TSA

TSA: Tayin sınırlarının altında

olduğu spinel oksitlerdir. Bu bileşikler sulu ortamda, +2 yükseltgenme basamağındaki metal iyonlarıyla, yine +2 yükseltgenme basamağındaki demir iyonlarının birlikte çöktürülüp oksitleyici ortamda ısıtılarak kristallenmesiyle hazırlanmaktadırlar (Eşitlik 4.4. ve 4.5). Bunlar, MeFe_2O_4 genel yapısıyla gösterilir ve düz spineller olarak isimlendirilirler (Huheey, 1978; Kirk-Othmer, 1992). Ancak, Cr(III)'ün ferritleştirilmesinde genel yapı dikkate alındığında bir ters spinelin oluşması beklenir. Başka deyişle, +3 değerlikli bir metal oksit ile +2 değerlikli demirin oksitinden ibaret bir spinelin, yani Me_2FeO_4 yapısındaki bir bileşiğin oluşması gerekir. Buna göre de ortamdaki demirin yükseltgenmeden bileşiğin yapısına girmesi gerektiği sonucu çıkarılabilir. $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranının 16 olduğu siyah, magnetik özelliklere sahip kristalin çökeltinin yapılan X-ışını difraksiyon analizleri de oluşan ferritin bir ters ferrit yani kromit olduğunu göstermiştir (Şekil 7.1). Şekil 7.1'de, aynı şartlarda çöktürülen, ancak, 200 ml/dk hızla havalandırılan ortamda elde edilen maddenin difraktogramı da



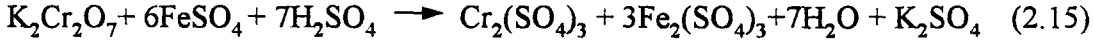


Şekil 7.1. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdaki Cr(III)'ün ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çökeltilerin X-ışını difraktogramı.

verilmiştir. Görüldüğü gibi, muhtemelen havalandırmanın bir sonucu olarak demir, ferrit yapısına geçmeden değişik yapılarıdaki demir(III) oksit bileşiklerine dönüşmektedir. Genel bir sonuç olarak, +3 oksidasyon basamağındaki bir metalin sulu ortamda ferritleştirilmesinde, havalandırmaya ihtiyaç bulunmadığı söylenebilir. Havalandırma takdirinde ferrit yerine bağımsız oksitler teşekkül ettiği net olarak görülmektedir (Şekil 7.1).

İkinci aşamada, Cr(VI)'nın FeSO_4 ile indirgenmiş olduğu ortamlardaki Cr(III)'ün ferritleştirilmesi deneyleri yapıldı. Eşitlik 2.15'den de görüleceği gibi, Cr(VI)'nın ile FeSO_4 indirgenmesi durumunda, ortamda yükseltgenme sonucunda oluşmuş olan Fe^{3+} de bulunacaktır. Eckenfelder (1989), FeSO_4 ile indirgenme durumunda, tam bir Cr(VI) indirgenmesi için, Eşitlik 2.15'e göre gerekli stokiometrik miktarın 2.5 katı FeSO_4 kullanılması gerektiğini ifade etmektedir. Bu durum gözönüne

alınarak, bikromat halinde 100 mg/l Cr(VI) içeren çözelti, tekabül eden stokiometrik miktarın 2.5 katı FeSO_4 kullanılarak indirgendir.

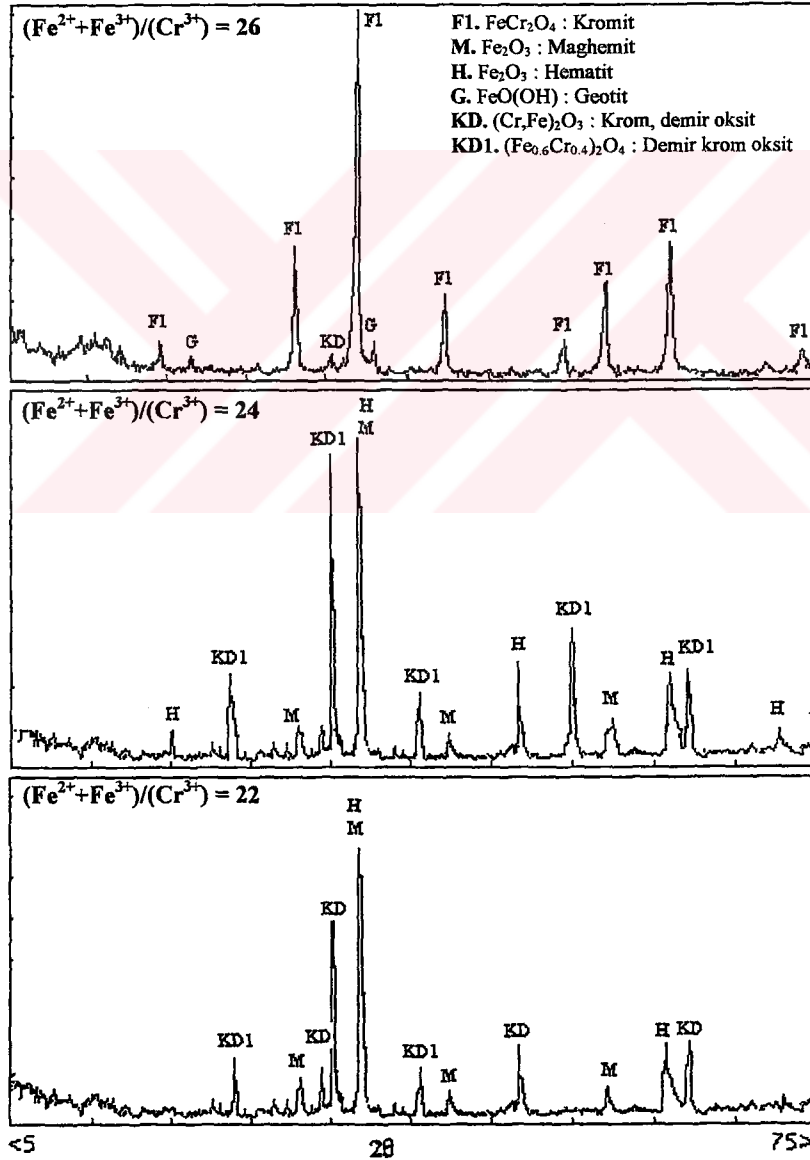


Buna göre, indirgemenin yapılmış olduğu ortamda, 100 mg/l Cr(III) yanında yaklaşık 807 mg/l demir ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ halinde) bulunacaktır. Bu durumda, 100 mg/l Cr(III)'e Eşitlik 2.15'e göre stokiometrik olarak karşılık gelen 323 mg demir, Fe^{3+} olarak kabul edilebilir. Böylece geriye kalan demir, yükseltgenmemiş olarak yani Fe^{2+} olarak düşünülebilir. Veyahutta demirin tamamı, gerek kromun indirgenmesi gerekse diğer yükseltgen faktörler sonucunda, Fe^{3+} 'e yükseltgenmiş olarak gözönüne alınabilir. Bu iki varsayıma göre, birinci grupta, $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranı 10-26 arasında değiştirilecek şekilde, dışarıdan hesaplı miktarda FeSO_4 ilave edilerek Cr^{3+} 'ün ferritleştirme şartlarında çöktürülmesi sağlandı. Bunun için pH 9; sıcaklık 50°C ve süre 60 dk olarak uygulandı. Gözlenen özellikler ve süzüntülerin metal iyonu olarak bileşimi Tablo 7.2'de görülmektedir. Bu tabloda, sadece Fe^{3+} kullanılarak, $(\text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+})=16$ olarak uygulanmak suretiyle yapılan deney sonuçları da mukayese amacıyla verilmiştir. $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+})$ oranı 22; 24 ve 26 olan uygulamalarda elde edilen çökeltinin kurutulmasıyla oluşan katı maddelerin X-ışını difraktogramları Şekil 7.2'de görülmektedir.

Difraktogramlardan ferritin, $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranının 26 olduğu uygulamada bariz bir şekilde olduğu görülmektedir. Yapılan bir hesaplamayla, ilave edilen $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Cr}^{3+})$ ağırlık oranının 17.9 değerine karşılık geldiği görülür. Bu da sülfid prosesiyle indirgeme deneylerindeki kromun ferritleştirilmeye tabi tutulduğu, önceki deneylerde gözlenen 16 oranına yakın bir değerdir. Oluşan ferrit bileşiği ise yine kromit (FeCr_2O_4) yapısındadır. Bu şartlarda ortamdaki Fe^{3+} 'ün ferritleşmeyerek hematit, maghemit ve geotit gibi demir(III) oksit ve oksit hidrata dönüşmüş olduğu görülmektedir. Uygulanan şartlarda, Fe^{3+} 'ün tekabül eden ferriti olan $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (başka ifadeyle magnetit, Fe_3O_4) teşekkül etmediği tespit edilmiştir. Bu durumun, ortam pH'sından ileri geldiği düşünülmektedir. Krom amfoter olduğundan dolayı, nötral pH'larda çöktürülmektedir. Çalışmada, ortamdaki kromun maksimum oranda giderilmesi amaç olduğundan dolayı, kromun yeniden çözünmemesi için pH 9'da

Tablo 7.2. Demir(II) Sülfatla İndirgenmiş Ortamdaki Cr(III)'ün Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları

$(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+})$ Oranı	Oluşan Çökeltinin Durumu	Çözeltide Kalan Metal Kons., mg/l	
		Cr	Fe
10	Kahve renkli, süzme zor, magnetik değil	0.80	5.32
12	Kahve renkli, süzme zor, magnetik değil	TSA	2.84
14	Kahve renkli, süzme zor, az magnetik	TSA	TSA
16	Koyu kahve renkli, az magnetik	TSA	TSA
18	Koyu kahve renkli, az magnetik	TSA	TSA
20	Koyu kahve renkli, az magnetik	TSA	TSA
22	Koyu kahve renkli, magnetik	TSA	2.58
24	Siyah renkli, magnetik	TSA	2.14
26	Siyah renkli, aşırı magnetik, iğne kristalli	TSA	4.40
$(\text{Fe}^{3+})/(\text{Cr}^{3+}) = 16$	Kahve renkli, süzme zor, magnetik değil	TSA	TSA



Şekil 7.2. Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamdaki Cr(III)'ün ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çöktillerin X-ışını difraktogramları.

çalışılmıştır. Sulu ortamlarda magnetitin pH 11 civarında oluştuğu ifade edilmektedir (Wang ve diğ., 1996).

Uygulanan işlemler sonucunda süzüntülerde 2-4 mg/l seviyesinde demir belirlenmiştir. Kromun tamamının uzaklaştığı proseste, ortamdaki demirin de çok büyük bir kısmının katı fazda kalmış olduğu tespit edilmiştir.

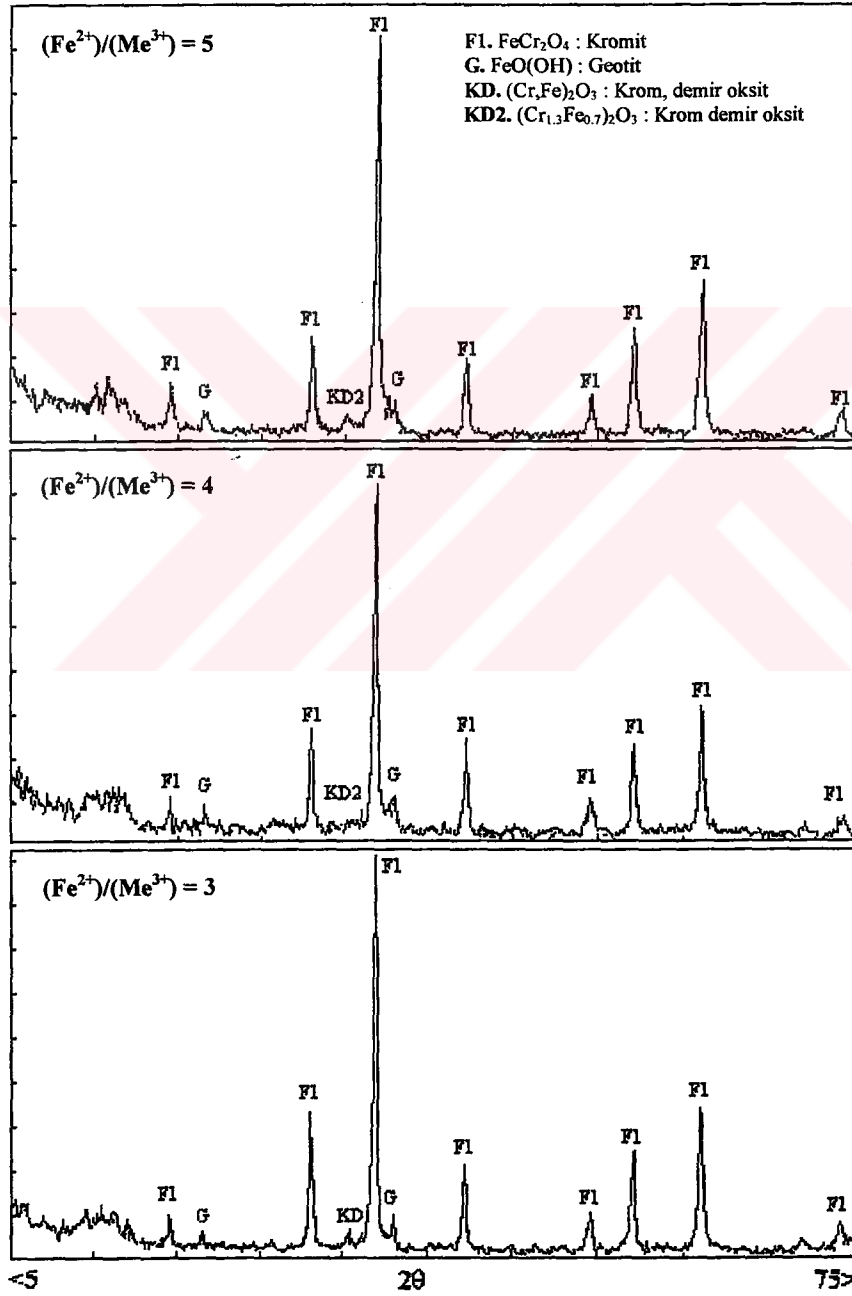
FeSO₄ ile yapılan indirgeme sonunda, ortamdaki tüm demirin, tamamen Fe³⁺ olduğu kabul edilerek gerçekleştirilen ikinci grup ferritleştirme deneylerinde, tüm Me³⁺ iyonlarının ferrit şeklinde çöktürülmesi için (ilave edilen Fe²⁺)/(Me³⁺) ağırlık oranı 2-7 arasında değiştirilerek çalışıldı. pH 9'da, 50°C sıcaklıkta ve 60 dk süreyle havalandırma yapılmadan gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 7.3 ve Şekil 7.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi (Fe²⁺)/(Me³⁺) oranının 3 ve daha fazla olduğu durumda kromit şeklinde bir ferrit oluşmaktadır. Bu şartlarda çözeltide tespit edilebilir seviyede krom ve demir kalmamış olup, oranın 7 olduğu durumda, süzüntüde demir konsantrasyonu 3.40 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Bu deneylerin sonuçlarına göre, indirgenmiş çözeltiye ilave edilen FeSO₄ miktarı dikkate alınarak bir hesap yapıldığında, ferritin oluştuğu (ilave edilen Fe²⁺)/(Cr³⁺) oranı için 18 değeri bulunur. Diğer taraftan, temin edilmiş olan bir metal kaplama atıksuyunun sülfid yöntemiyle indirgenmesi sonucunda elde edilen 775 mg/l krom içerikli çözelti ferritleştirme işlemine tabi tutuldu. (Fe²⁺)/(Cr³⁺) oranı 5, sıcaklık 50°C, süre 60 dk şartlarında ve havalandırma yapılmaksızın yapılan çöktürmeden elde edilen çökeltinin kurutulmasıyla yapılan X-ışını analizi Şekil 7.4'de verilmiştir. Bu analizlerde de katı fazda kromit şeklinde bir ferritin yanında demir(III) oksit hidrat (geotit) ve izomorf demir-krom oksit bileşikler gözlenmektedir. 100 mg/l Cr(III) içerikli çözeltide ferritin teşekkül etmesi için gerekli (Fe²⁺)/(Cr³⁺) oranı 16-18 iken, daha yüksek konsantrasyonlu bu çözeltide ferritin (Fe²⁺)/(Cr³⁺)=5 oranında oluşması, başka deyişle bu oranın düşmesi, Mandaokar ve diğ. (1994)'nin yaptığı çalışmanın sonuçlarıyla da uyumludur.

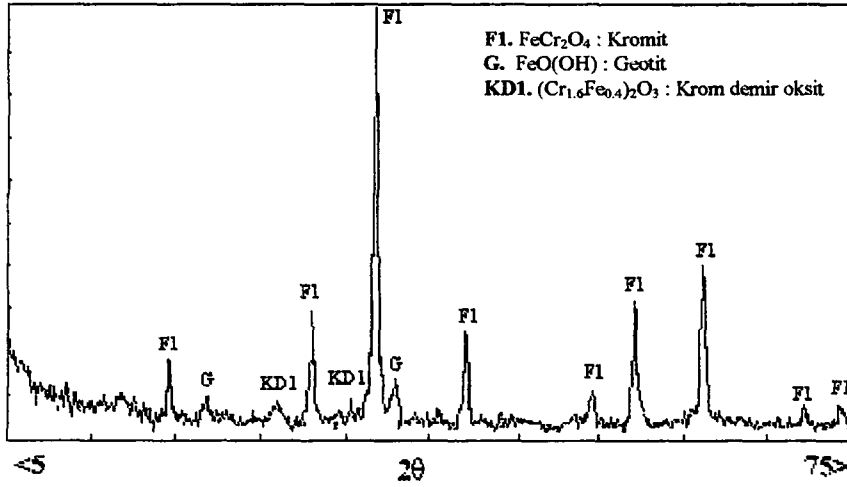
Çalışmanın bu kısmının bir sonucu olarak, sodyum sülfid ve demir(II) sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmiş olduğu ortamlardaki metal iyonlarının ferritleştirmeyle etkin bir şekilde giderilebildiği söylenebilir. Bu prosesle, ayrıca, kolay süzülebilir ve hacimli olmayan ferrit içerikli oksitler ve oksit hidratlar teşekkül etmesi, demir(II) sülfatla indirgeme-klasik çöktürme prosesine göre de avantaj teşkil ettiği

Tablo 7.3. Demir(II) Sülfatla İndirgenmiş Ortamdaki Toplam +3 Değerlikli Metal İyonlarının Ferritleştirilme Şartlarının İncelendiği Deneylerin Sonuçları

$(Fe^{2+})/(Me^{3+})$ Oranı	Oluşan Çökeltinin Durumu	Çözeltide Kalan Metal Kons., mg/l	
		Cr	Fe
2	Kahve renkli, az magnetik	TSA	TSA
3	Tüm oranlarda elde edilen çökeltiler siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülme özelliğine sahip ve iğne kristalli	TSA	TSA
4		TSA	TSA
5		TSA	1.76
7		TSA	3.40



Şekil 7.3. Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamdaki toplam +3 değerlikli metal iyonlarının ferritleştirilmesinde elde edilen kurutulmuş çökeltilerin X-ışını difraktogramları.



Şekil 7.4. Sodyum sülfitle indirgenmiş gerçek krom kaplama atık suyundaki kromun ferritleştirilmesinden elde edilen kurutulmuş çökeltinin X-ışını difraktogramı.

ifade edilebilir. Oluşan ferrit tipinin ekseri FeCr_2O_4 şeklinde ters ferrit, başka deyişle kromit yapısında olması dikkat çekici başka bir sonuçtur.

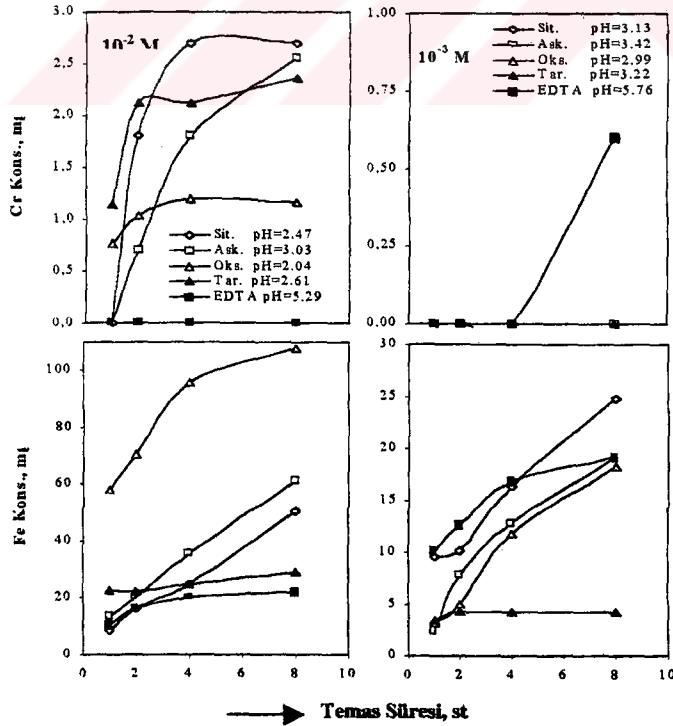
7.2. Ferrit İçerikli Krom Giderme Atıklarının Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri

Farklı ortamlarda elde edilmiş olan krom ferrit içerikli çökeltilerin çözünürlük özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, çeşitli şartlarda elde edilmiş olan çökeltiler kurutuldu. Alınan örnekler, verilen bilgiler dikkate alınarak, gerçek çevresel şartları yansıtacak ortamlarda çözündürme testlerine tabi tutuldular.

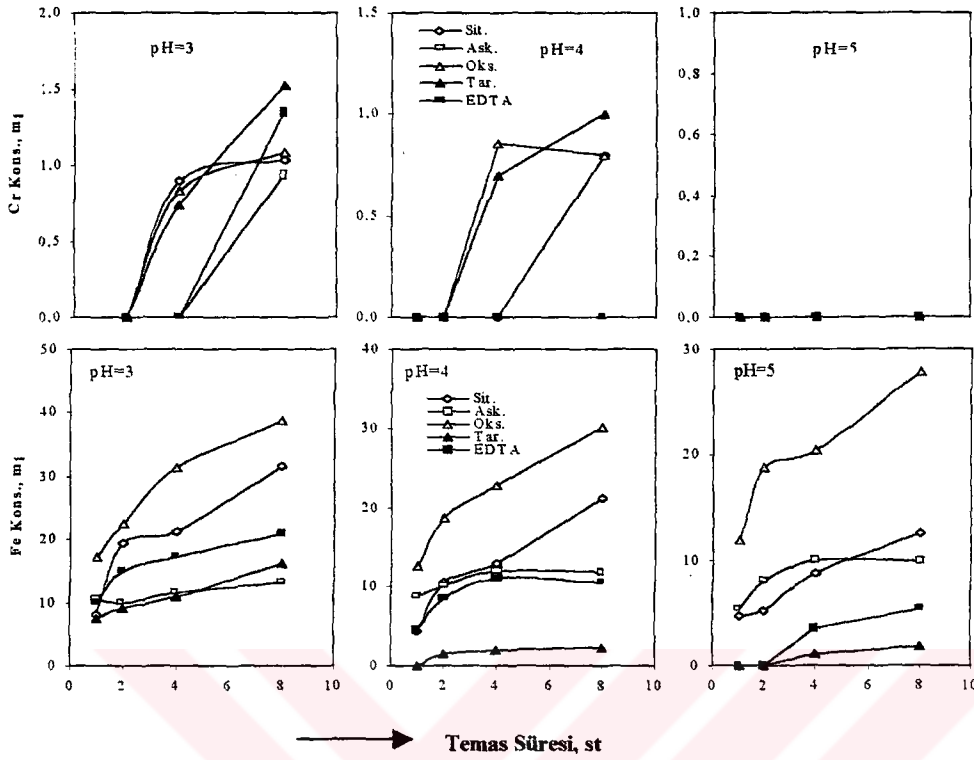
İlk deneyler, sodyum sülfitle indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli katı atık modelinin çözünme özelliğinin, farklı konsantrasyonlardaki kompleks oluşturucu maddeyle değişimini ortaya koymak amacıyla yapıldı. Bunun için, model katı atığın çözünmesi, kompleks oluşturucu maddelerin doğrudan suda çözünmesi ile elde edilen 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M konsantrasyonundaki çözeltilerinde (hazırlandıktan sonra pH ayarlaması yapılmaksızın) süreye bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.5’de verilmiştir. Amonyak, asetik asit ve hümitik madde içeren tüm çözeltiler ile kompleks oluşturucu maddeleri 10^{-4} M konsantrasyonunda içeren tüm çözeltilerle ortama tayin sınırlarının üzerinde metal geçmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu durumlar grafiklerde gösterilmemiştir.

Kromun dikkate değer miktardaki çözünmesinin, 10^{-2} M kompleks oluşturuucu madde içeriğine sahip ortamlarda gerçekleştiği söylenebilir. Bu organik asitlerin saf suda çözünmesiyle hazırlanan çözeltilerin yüksek asiditeleri ve aynı zamanda kompleks etkisi nedenleriyle, demir ve kromu çözündürme etkileri nispeten yüksek olmuştur. Krom en fazla 10^{-2} M sitrik asit, demir ise 10^{-2} M oksalik asit ortamlarında, sırasıyla 2.7 mg/l ve 107.8 mg/l konsantrasyon oluşturacak şekilde çözünmüştür. Bu rakamlar çökeltilerdeki ilgili metallerin yüzdelere dönüştürüldüğünde, krom ve demir için sırasıyla % 0.91 ve % 4.06 değerlerine tekabül etmektedir.

İkinci aşamada, mineral asitlerle kompleks oluşturuucu maddelerin değişik pH'lardaki çözeltilerinin, bu katı maddelerin çözünmesi üzerine etkisini ortaya koymak üzere, sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde, pH'ları 3; 4 ve 5 olan H_2SO_4 - HNO_3 , 10^{-2} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin sodyum tuzu (EDTA) ve hümkik asitin sodyum tuzunu içeren çözeltilerle 1-8 saat arasında değişen sürelerde bir seri çözündürme deneyi yapıldı. Deneyler, sonuçları şahit olarak değerlendirilmek üzere, pH ayarlamasının yapıldığı H_2SO_4 'in aynı pH'lardaki çözeltileriyle tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6'da görülmektedir.



Şekil 7.5. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş çökeltinin kompleks oluşturuucu maddeler içeren ortamlardaki çözünme karakteristikleri [Sıvı/katı oranı: 100, komp. oluş. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık: $25^{\circ}C$] (pH'lar ilgili maddelerin saf suda çözünmesiyle ölçülen değerlerdir)



Şekil 7.6. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş katı maddenin çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık: 25°C]

Asit yağmurunu modellemek amacıyla hazırlanmış olan çözelti (% 60 H_2SO_4 -% 40 HNO_3), H_2SO_4 çözeltisi, humik asit sodyum tuzu ve asetik asit ortamlarında yapılan çözündürme testlerinde ortama tayin sınırları üzerinde demir ve krom geçmediği tespit edildi. Bu nedenle grafiklerde, söz konusu ortamlardaki değerler gösterilmemiştir.

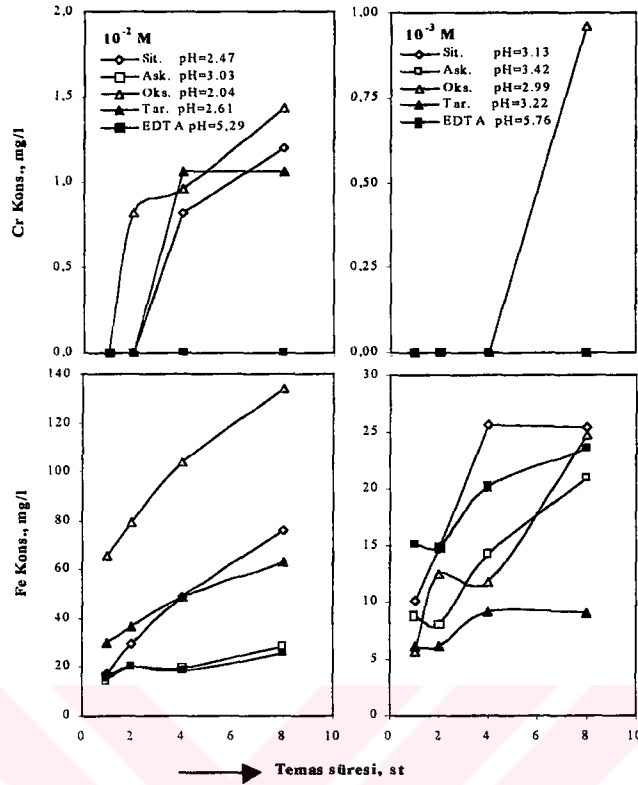
Kromun en fazla, 10^{-2} M tartarik asit ortamında, pH 3'te, 8 saatlik temas süresi sonunda ve 1.5 mg/l seviyesinde ortama geçtiği belirlenmiştir. Demir ise, aynı şartlardaki oksalik asit ortamında çözünerek yaklaşık 40 mg/l konsantrasyon oluşturmuştur. Bu değerler katı maddenin bileşimiyle karşılaştırıldığında, kromun % 0.6, demirin ise % 1.46 oranında çözünmüş olduğu hesaplanabilir. Bu ortamlarda pH yükseldikçe çözünme değerlerinin azaldığı izlenmektedir.

Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş çökeltinin de çözünme özellikleri aynı sistematikte incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki kompleks oluşturucu madde içeriğine sahip ortamlardaki çözünme

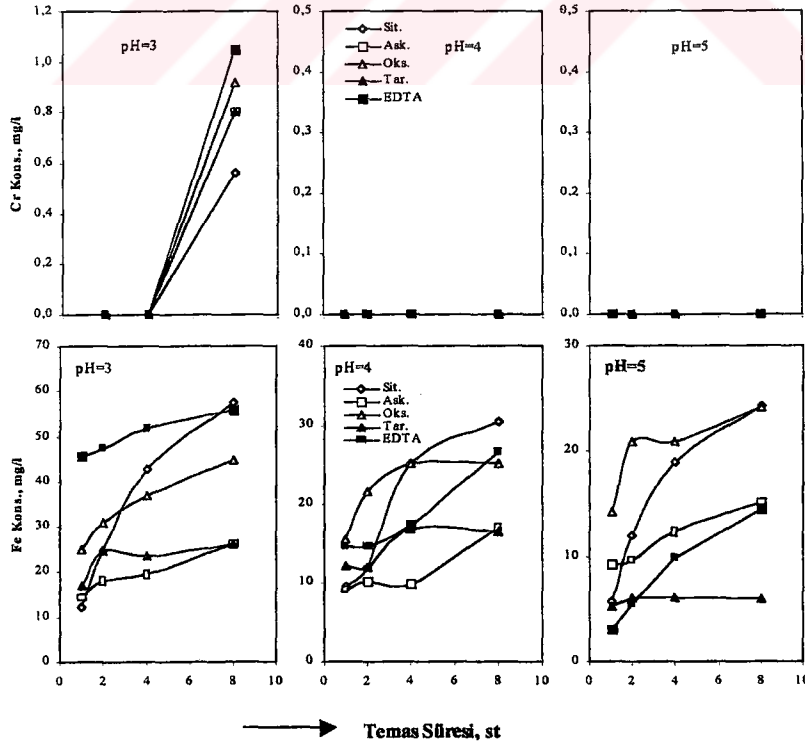
özellikleri Şekil 7.7’de, 10^{-2} M konsantrasyonda, ancak, farklı pH’lardaki kompleks oluşturuucu madde içeren ortamlardaki çözünürlükler de Şekil 7.8’de verilmiştir.

10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M konsantrasyonunda kompleks oluşturuucu maddeleri içeren ortamlarda yapılan çözündürme testleri sonucunda, çözünürlüğün genel olarak ortamdaki kompleks oluşturuucu madde konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.7). Tayin sınırları üzerindeki demir ve krom çözünürlüğü sadece 10^{-2} ve 10^{-3} M konsantrasyonundaki ortamlarda gerçekleşmektedir. İncelenen şartlarda, en yüksek metal çözünmesi, sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı maddede olduğu gibi yine 10^{-2} M konsantrasyonunda ancak her iki metal için de oksalik asit ortamında meydana gelmiştir. Bu durumda, katı maddeden yaklaşık 1.44 mg/l krom ve 134 mg/l de demirin çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde bir hesap yapıldığında, FeSO_4 ile indirgenmiş ortamdan elde edilen bu katı maddeden kromun % 0.56, demirin ise % 4.91 oranında çözündüğü düşünülebilir. Demir(II) sülfatın indirgen olarak kullanıldığı ortamda elde edilen ferrit içeren katı maddeden kromun daha uzun bir temas süresi sonunda daha düşük seviyelerde çözeltiye geçtiği ve oluşan konsantrasyonun sadece pH 3’de tayin sınırları mertebesinde olduğu tespit edildi (EDTA-disodyum tuzu ortamında 1 mg/l seviyesinde). Demir ise, pH 3-5 arasında değişen ortamlarda yüksek miktarlarda çözünmektedir (Şekil 7.8). Elde edilen sonuçlar sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen krom ferrit içerikli katı ürünlerin çözünme özellikleriyle karşılaştırıldığında, kromun daha az, demirin ise daha fazla çözeltiye geçtiği söylenebilir. Bu sonuç, Şekil 7.5 ve Şekil 7.7 karşılaştırılarak daha net olarak görülebilir. Demir konsantrasyonunun daha yüksek olması, demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı maddenin birim ağırlığındaki miktarının yüksek olmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu değerlere göre, FeSO_4 ile indirgenmiş ortamdan elde edilen katı maddedeki demir en fazla, pH’sı 3 olan, 10^{-2} M sitrik asit ortamında ve 8 saatlik temas süresi sonunda, yaklaşık 57 mg/l konsantrasyonunda (% 2.10 oranında çözünerek) çözeltiye geçmiştir. Krom ise çok düşük seviyelerde (yaklaşık 1 mg/l) çözünmüştür.

Elde edilen çökeltiden kromun kompleks oluşturuucu maddeleri ihtiva eden ortamlarda çok düşük bir seviyede çözünmesine muhtemelen kromun, ferrit yapısında olmasının neden olduğu düşünülebilir. Literatürde, ferritlerin diğer oksitlere göre asidik ortamlara karşı daha kararlı olduğu belirtilmektedir (Kirk-Othmer, 1992). Bu bilginin



Şekil 7.7. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş katı maddenin değişik konsantrasyonlarda kompleks oluşturuucu madde içeren ortamlardaki çözünme özellikleri [Sıvı/katı oranı: 100, kompleks oluşturuucu madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C] (pH'lar ilgili maddelerin saf suda çözünmesiyle ölçülen değerlerdir)



Şekil 7.8. Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli kurutulmuş çökeltilerin çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, kompleks oluşturuucu madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

ışığında, çöktürde bulunan demirin, kısmen ferrit şeklinde kısmen de demir oksit yapısında olması nedeniyle de çözünmesinin kroma göre çok daha fazla olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak; farklı iki indirgen madde kullanılarak elde edilen ortamlardan oluşturulan krom ferrit içerikli katı maddenin çözündürme deneyleri sonunda, demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamlardan elde edilen katı maddelerden kromun daha düşük seviyelerde çözeltiye geçtiği söylenebilir. Ancak, mmol/g katı madde cinsinden çözünen toplam metal iyonları karşılaştırılırsa, sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen katı maddenin birim ağırlığı başına çözünen metal miktarının daha düşük olduğu ifade edilebilir. Bu durum muhtemelen katı atığın ferrit yüzdesi ile ilgilidir.

Krom ferrit içerikli arıtım atıklarının belirlenen çözünme karakteristiklerini çevresel açıdan değerlendirebilmek, diğer arıtım atıkları olan hidroksit çöktürlerinin benzer özellikleriyle kıyaslanmasıyla mümkün olur. Yapılan literatür araştırmasında, farklı indirgen maddeler kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenip sulu ortamlardan giderildiği proseslerin indirgeme-klasik çöktürme atığı hidroksit çamurlarının veya bunların kurutulmuş ürünlerinin farklı ortamlardaki çözünme özellikleri üzerine yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bir mukayese yapılmak üzere, Cr(VI)'nın arıtımında en fazla uygulanan indirgeme-kimyasal çöktürme yöntemi artıkları olan hidroksit yapılı katıların da çeşitli ortamlardaki çözünme özellikleri aynı şartlarda incelenmiştir.

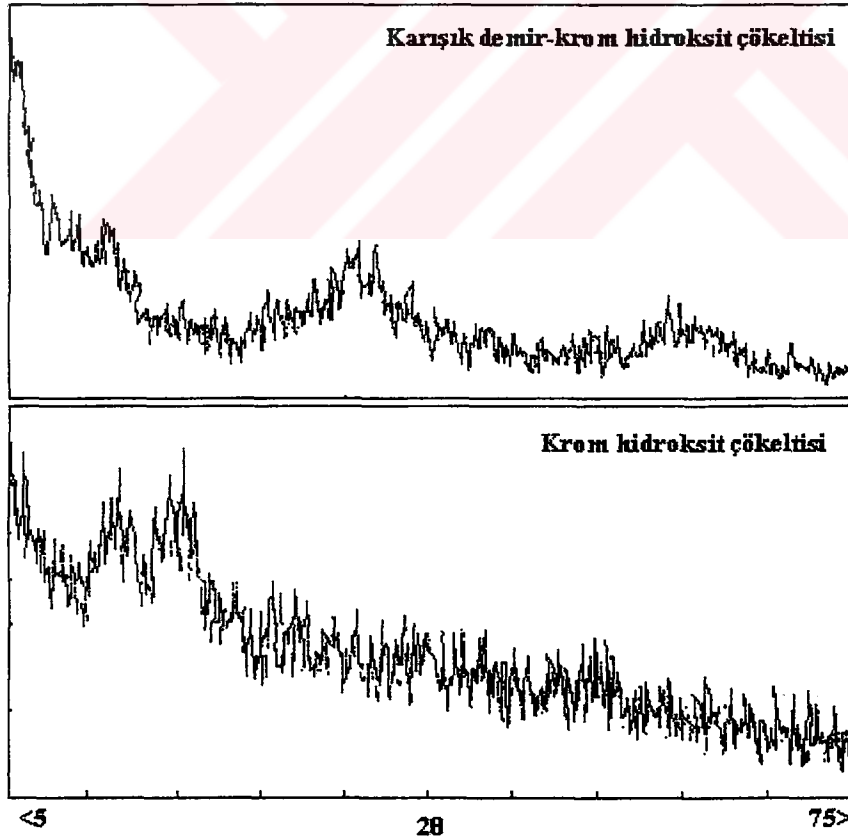
7.3. Hidroksit Yapısındaki Cr(VI) İndirgeme-Çöktürme Model Atıklarının Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri

İndirgeme-kimyasal çöktürme sulu ortamlardan Cr(VI)'nın giderilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, Cr(VI) iyonları önce alkali sülfidler, kükürtdioksit ve demir(II) sülfat gibi indirgen maddeler kullanılarak Cr(III)'e indirgenir. İndirgeme işlemi sonunda ortama; sodyum hidroksit, kireç ve soda gibi bir alkali ilave edilerek metal iyonları hidroksitleri halinde çöktürülür (Eckenfelder, 1989; Lanouette, 1977). Arıtım işlemi sonunda çevrede nasıl bir çözünme özelliği gösterdiği bilinmeyen, amorf yapılı, süzme zorluğu gösteren, hacimli ikincil atıklar oluşur. Bu atıkların çeşitli ortamlardaki çözünme özelliklerinin nasıl değiştiğini belirlemek

amacıyla, önce Cr(VI) sodyum sülfid ve demir(II) sülfatla indirgenerek Cr(III) çözeltileri ve bunların da çöktürülmesiyle sentetik krom ve demir-krom karışık hidroksit çökeltileri hazırlandı. Elde edilen çökeltiler kurutuldu ve ferritlerle çözünürlük özellikleri bakımından kıyaslanmak amacıyla benzer ortamlarda çözünme testlerine tabi tutuldular. Ayrıca, demir-krom karışık hidroksit çökeltilerinden çözünen demir miktarına ışık tutması amacıyla da Fe(III) çözeltilerinden çöktürülerek hazırlanan demir(III) hidroksit çökeltilerinin de benzer şekilde çözünme özellikleri incelendi.

Yapılan X-ışını difraksiyon analizlerinden bu katı maddelerin amorf yapıda oldukları tespit edildi (Şekil 7.9).

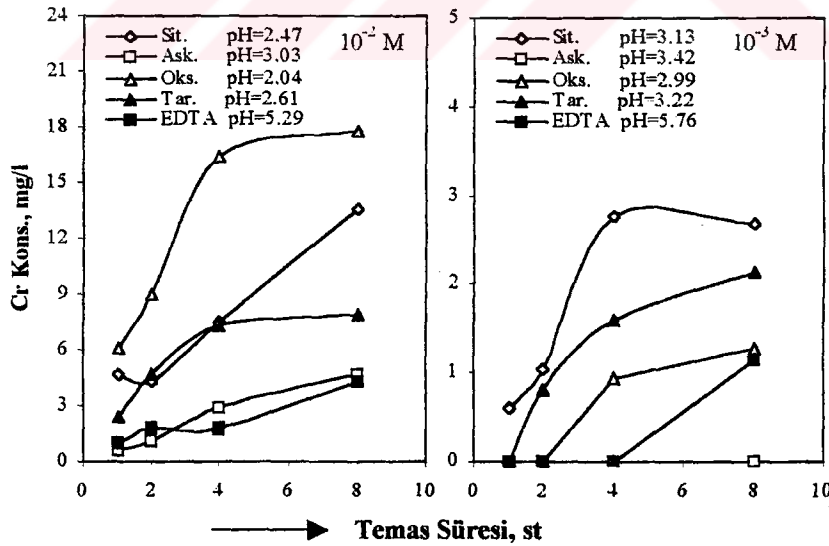
Arıtım artığı katı maddelerin doğrudan doğruya çevreye atılması halinde, farklı konsantrasyon ve pH'ya sahip kompleks oluşturuıcı maddelerle de teması mümkündür. İşte bu değişimleri de ortaya koymak amacıyla hidroksit modeli katı atıkların çözünme özelliği, saf suda çözülerek hazırlanan 10^{-2} ; 10^{-3} ve 10^{-4} M konsantrasyonundaki kompleks oluşturuıcı madde içeren çözeltilerle, sıvı/katı=100 oranında süreye bağlı



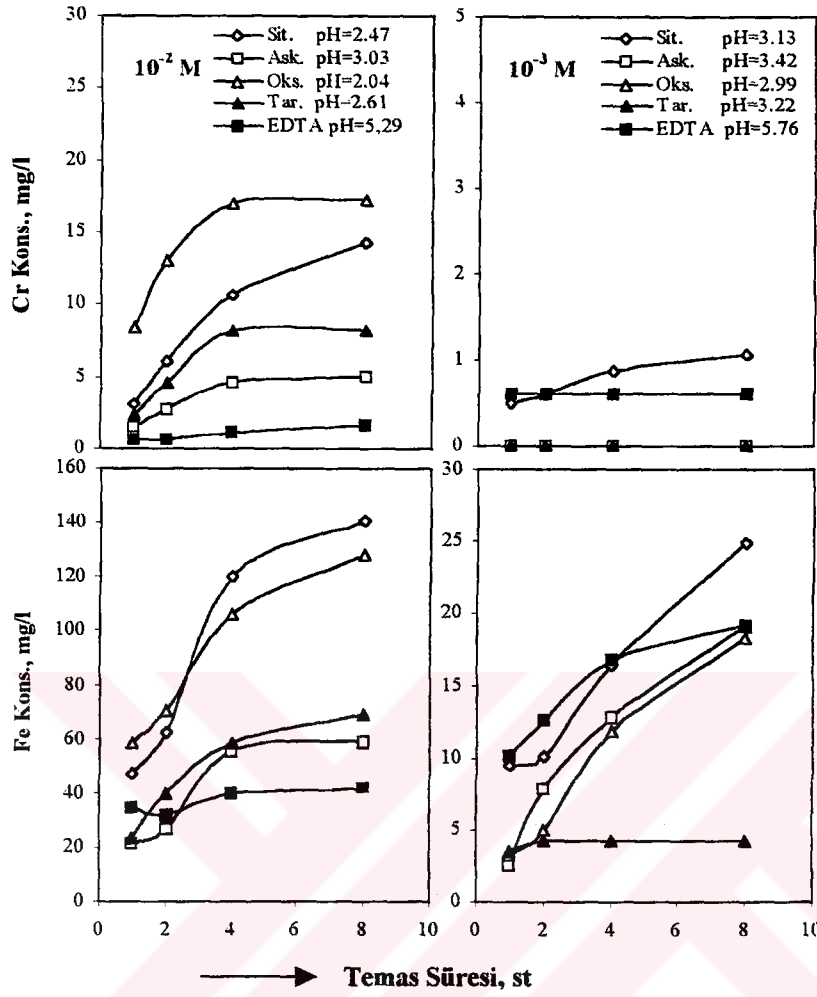
Şekil 7.9. Sodyum sülfid ve demir(II) sülfatla indirgenerek hazırlanan krom ve demir-krom karışık çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin kurutulmuş örneklerinin X-ışını difraktogramları.

olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar, her bir katı madde için ayrı ayrı Şekil 7.10, 7.11 ve 7.12'de verilmiştir. 10^{-4} M konsantrasyonundaki kompleks oluşturu varlığında yapılan çözündürme testleri ile uygulanan temas süresi sonunda, çözeltiye tayin sınırları içerisinde metal iyonu geçmediğinden, şekillerde yalnızca 10^{-2} ve 10^{-3} M kompleks oluşturu madde konsantrasyonları için elde edilen değerler verilmiştir.

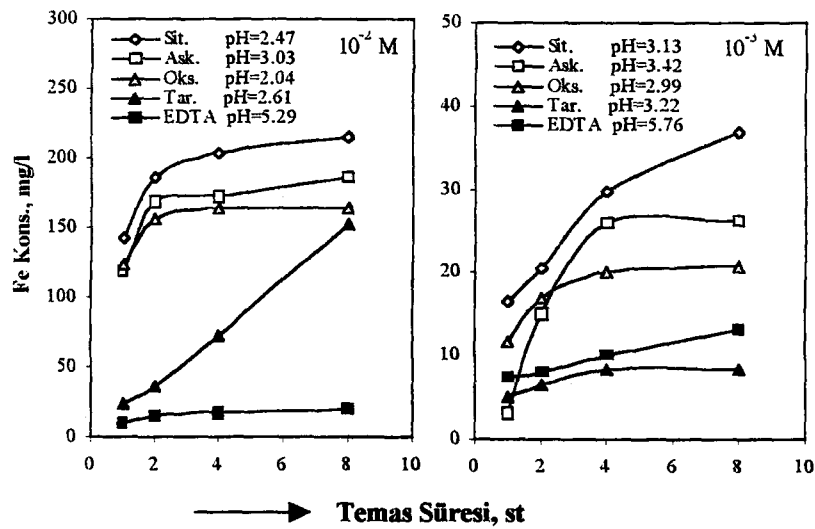
Şekillerden de görüldüğü gibi ilgili konsantrasyonlardaki kompleks oluşturu maddeleri içeren çözeltilerin pH'ları 2.04 ile 5.76 arasında değişmektedir. Ancak, EDTA-disodyumun dışında diğer organik maddeleri içeren çözeltilerin pH'larının 10^{-2} M için 3 ve altında, 10^{-3} M için ise yaklaşık 3.5'in altında olduğu görülmektedir. İlk grup deney sonuçları da dikkate alındığında, bu şartlar altında krom ve demirin çözeltiye daha yüksek konsantrasyonlarda geçtiği ve artan asiditenin kompleks oluşumunu artıracak yönde etkilediği söylenebilir. Çözünme, temas süresindeki artışa bağlı olarak artmakta, kompleks oluşturu madde konsantrasyonundaki azalmayla da azalmaktadır. Diğer grup deneylerde olduğu gibi bu grup deneylerde de demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden çözeltiye geçen krom konsantrasyonu daha düşük olmuştur. Ancak, birim katı madde başına çözünen miktarlar dikkate alındığında, hem 10^{-2} M ve hem de 10^{-3} M konsantrasyonuna sahip ortamlarda demir-krom hidroksit



Şekil 7.10. Krom hidroksitten çözünen kromun ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi (Çözeltiler ilgili konsantrasyondaki kompleksleştirici maddenin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır)



Şekil 7.11. Kurutulmuş demir-krom karışık hidroksitten çözünmüş krom ve demirin ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi (Çözeltiler ilgili konsantrasyondaki kompleksleştirici maddenin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır)



Şekil 7.12. Kurutulmuş demir hidroksitten çözünmüş demirin ortamdaki kompleksleştirici madde konsantrasyonu ve temas süresi ile değişimi (Çözeltiler ilgili konsantrasyondaki kompleksleştirici maddenin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır)

çökeltisinden kromun daha yüksek bir oranda çözündüğü hesaplanabilir. Krom hidroksit ve demir-krom karışık hidroksit çökeltilerinden en fazla krom çözünmesi, 10^{-2} M oksalik asit ortamında ve sırasıyla, 17.83 mg/l ve 17.19 mg/l olarak geçmektedir. Bu değerler, çökeltiden çözünen yüzdelere olarak sırasıyla % 0.9 ve % 5.43 değerlerine karşılık gelmektedir.

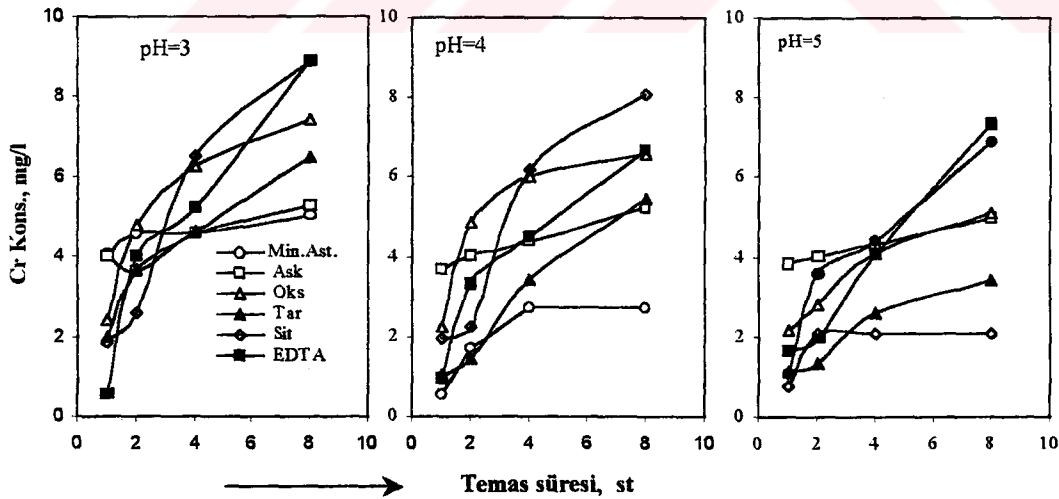
Farklı konsantrasyonlarda organik asitleri içeren ortamlarda, demir(III) hidroksit çökeltisinden de önemli miktarlarda demirin çözündüğü görülmektedir (Şekil 7.12). Demir, 10^{-2} M ve 10^{-3} M konsantrasyonundaki ortamlarda, çözeltiliye en fazla sitrik asit ortamında ve sırasıyla, 215.6 mg/l ve 36.89 mg/l seviyesinde geçmektedir. Katı maddenin % 52 oranında demir içerdiği dikkate alınarak bir hesap yapıldığında, katı maddedeki demirin, 10^{-2} M sitrik asit ortamında % 8.29'unun, 10^{-3} M sitrik asit ortamında da % 1.41'inin çözündüğü görülebilir. Aynı şartlarda, demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden çözeltiliye geçen demir, yine sitrik asit ortamında olmak üzere, her iki ortam için çözeltilide sırasıyla, 140.7 mg/l ve 24.86 mg/l konsantrasyon oluşturmaktadırlar. Bu değerler de katı maddedeki demirin, % 6.62 ve % 1.17'sine karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuç ve hesaplamalardan görüldüğü gibi, demir(III) hidroksitten çözünen demir miktarı, demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden çözüneneye göre bir miktar yüksek olmuştur.

Diğer taraftan, asidik yağışların metal çözünmesi üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla bir grup deney yapıldı. Bunun için; katı ürünler sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde pH'ları H_2SO_4 çözeltisi ile 3; 4, ve 5'e ve ayrıca pH'ları ağırlıkça % 60 H_2SO_4 ve % 40 HNO_3 asitleri karışımıyla 3; 4 ve 5'e ayarlanmış çözeltilerle karıştırıldı ve 1-8 saat arasında değişen sürelerde çalkalandı. İşlem sonunda çözeltilerde yapılan analizlerden, pH'sı 4 ve 5 olan H_2SO_4 çözeltilerine krom iyonu tayin sınırları içerisinde tespit edilemezken, pH'sı 3 olan çözeltiliye demirin 2.23 mg/l konsantrasyonunda geçtiği tespit edilmiştir. Ancak, % 60 H_2SO_4 ve % 40 HNO_3 asitleri karışımıyla pH'sı ayarlanmış olan ortamlarda krom hidroksit çökeltisinden elde edilen katı maddeden, 8 saatlik temas süresi sonunda krom pH 3'de 5 mg/l, karışık demir-krom hidroksit çökeltisinden ise yaklaşık 1 mg/l konsantrasyonunda çözeltiliye geçmiştir. Demirin ise en fazla pH 3'de olmak üzere, demir-krom karışık hidroksitten 2.23 mg/l, demir(III) hidroksitten ise 4.88 mg/l seviyesinde çözündüğü belirlenmiştir.

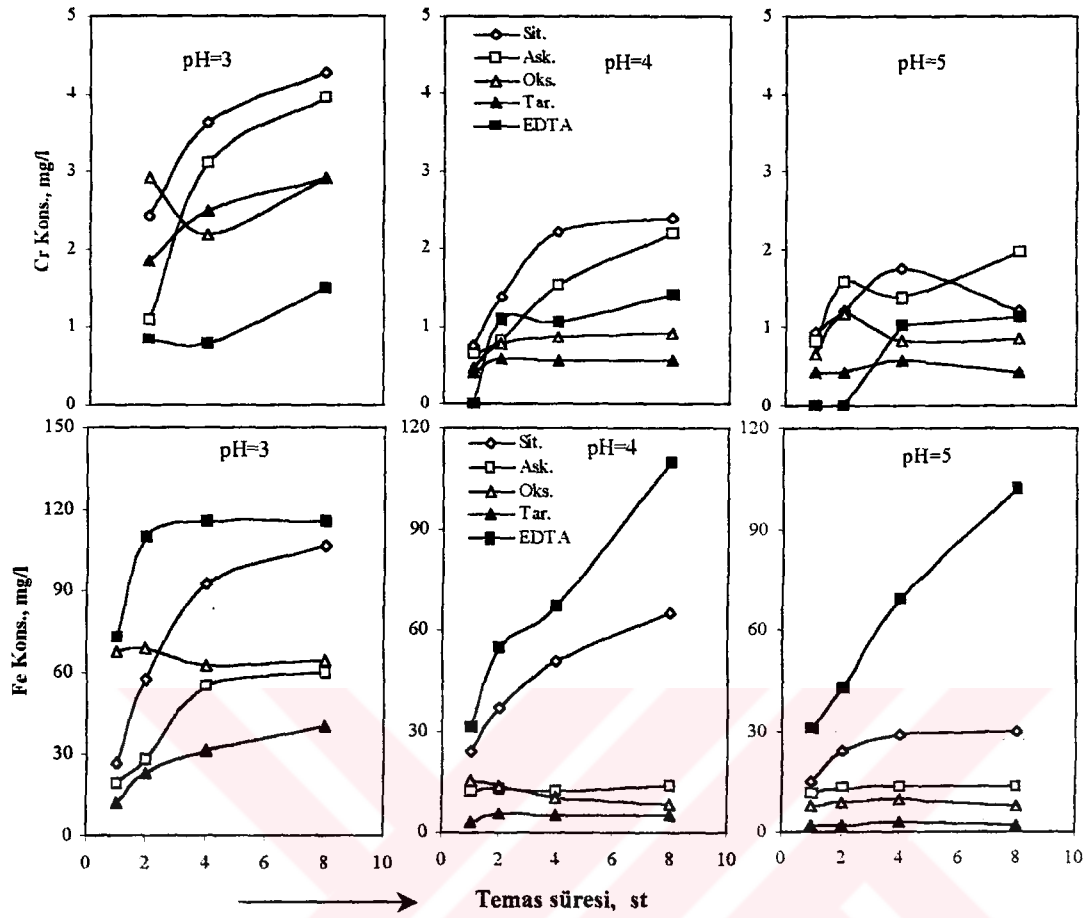
Sulu ortamlarda ve topraklarda bulunması muhtemel olan, düşük moleköl ağırlıklı kompleks oluşturuıcı maddelerin hidroksit yapısındaki katıların çözünürlüğü üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla da her bir örneğe ayrı ayrı olmak üzere, sıvı/katı oranı 100 olan ortamlarda, pH'ları 3; 4 ve 5 olan 10^{-2} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit, etilen diamin tetra asetik asitin EDTA-di sodyum tuzu ve hümkik asitin sodyum tuzunu içeren çözeltilerle, 1-8 saat arasında değişen sürelerde bir seri çözündürme testi yapıldı.

Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan hazırlanan krom hidroksitin, yukarıda belirtilen ortamlardaki çözündürme testlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 7.13'de, demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamda hazırlanan demir-krom karışık hidroksitin testlere tabi tutulmasından elde edilen sonuçlar Şekil 7.14'de görülmektedir. Fe(III) çözeltilisinden hazırlanan demir hidroksitin çözündürme testlerinden elde edilen sonuçlar ise Şekil 7.15'de verilmiştir.

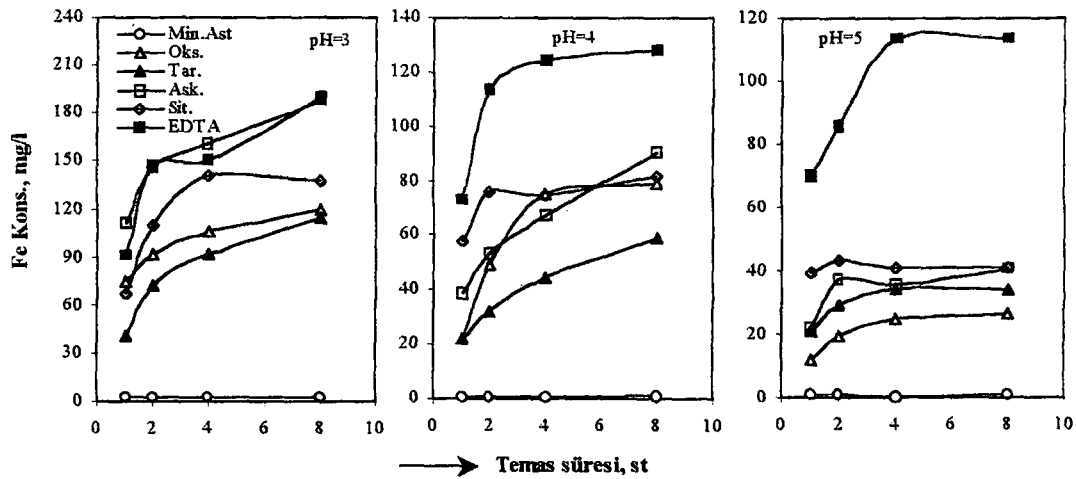
Elde edilen sonuçlardan, asetik asit ve hümkik asitin sodyum tuzu haricindeki diğer maddelerin varlığında, kurutulmuş çökeltilerden metallerin çözünen miktarlarının önemli oranlarda arttığı belirlenmiştir. Özellikle, organik asitleri içeren çözeltilerle, aynı



Şekil 7.13. Krom hidroksit kurutulmuş çökeltilisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık: 25°C] (pH ayarlamaları H_2SO_4 ile yapılmıştır)



Şekil 7.14. Demir-krom hidroksit kurutulmuş çöktiricisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C] (pH ayarlamaları H_2SO_4 ile yapılmıştır)



Şekil 7.15. Demir hidroksit kurutulmuş çöktiricisinin farklı ortamlardaki çözünmesinin pH ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C] (pH ayarlamaları H_2SO_4 ile yapılmıştır)

pH'lardaki mineral asit çözeltisi ortamları kıyaslandığında, bu çözeltilerde çözünen miktarların oldukça yüksek olduğu görülür. Bu durumun, ortamdaki metallerle organik maddelerin çözünür türden kompleks bileşikler veya iyonlar meydana getirmesinden ileri geldiği söylenebilir. Krishnamurti ve arkadaşlarının (1997), 10^{-2} M konsantrasyonunda düşük molekül ağırlıklı organik asitleri içeren ortamlarda, topraktan Cd'un çözünürlüğünü incelemiş oldukları çalışmada da benzer yorumlar bulunmaktadır.

pH artışına bağlı olarak çözünürlüklerin azalması, düşük pH'larda kompleks oluşumunun daha etkin olduğunu düşündürmektedir. Bu sonuç, literatürde kompleks oluşturu maddelerin, pH'ya bağlı olarak etkilerinin ortaya konulduğu bilgilerle de uyum içerisindedir. Bir katının bir ligantla etkileşiminde çözünmenin pH'ya bağlı olarak iki farklı mekanizma üzerinden yürüdüğü belirtilmektedir. İlk mekanizma, yüksek pH'da kompleks oluşturu ligantların katı yüzeyine adsorplanamaması nedeniyle metal iyonlarının çıplak yüzeylerden çözünmesini içerir. İkinci mekanizma ise, çözünmeyi takibeden yüzey kompleksleşmesini içerir. Bu durum, genellikle katı yüzeyine ligant adsorpsiyonunun etkin olduğu düşük pH'lı çözeltilerde oluşur. Metal iyon ile kompleks oluşturu ligantın etkileşimiyle bir yüzey kompleksleşmesi sonucu, metal ile oksijen atomları arasındaki kafes bağları zayıflar ve tüm kompleks, çözelti içerisine salınır (Chang ve Matijevic, 1983; Shailaja ve Narasimhan, 1991'den).

Çözünme, temas süresinin artışı ile de artmaktadır. 8 saatlik süre sonunda her üç çökeltiden çözünerek çözeltiye geçen metal iyonu konsantrasyonları dikkate alındığında, en yüksek çözünmenin, krom için sitrik asit ortamında, demir için ise EDTA- di sodyum tuzu ortamında olduğu görülür. Bu şartlarda kromun, krom hidroksit model atığından, pH'sı 3 olan 10^{-2} M sitrik asit ortamında 8.87 mg/l konsantrasyonunda çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Bu değer, katı maddedeki kromun % 0.45'ine karşılık gelmektedir. Demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden ise, aynı şartlarda kromun 4.27 mg/l konsantrasyonda çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden aynı ortam ve şartlarda, katı maddedeki kromun % 1.35'inin çözüldüğü hesaplanabilir.

Çözeltiye geçen demir miktarı ise en fazla, demir(III) hidroksitin kurutulmasından elde edilen katıdan ve yaklaşık 190 mg/l konsantrasyonunda EDTA- di sodyum tuzu ortamında olmuştur. Katı maddedeki demirin, pH'sı 3 olan 10^{-2} M EDTA- di sodyum tuzu ortamında ve 8 saatlik temas süresi sonunda % 7.3'ünün çözüldüğü

belirlenmiştir. Aynı şartlarda, demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden ise % 5.45 oranında bir demir çözünmesinin olduğu tespit edilmiştir.

Asetik asit ve hümik asitin sodyum tuzunu içeren ortamlarda çözeltiye geçen metal konsantrasyonları tayin sınırlarının altında kalmaktadır. Hümik asitin sodyum tuzunu içeren ortamlarda çözünmenin düşük olmasına, 3 ile 5 arasında değişen ve nispeten düşük olan ortam pH'sının neden olduğu söylenebilir. Hümik maddeler, fenolik ve alifatik OH ve karboksilik gruplar içeren, molekül ağırlığı 300 ile 30000 arasında değişen polimerik maddelerin karışımıdır. Bu maddeler, çözelti pH'sına bağlı olarak farklı özellikler ve bu özelliklerine bağlı olarak da hümik asit, fülvik asit ve hümin gibi farklı isimler alırlar. Bunlardan hümik asit; alkali çözeltide çözünen ancak asitlendirmeyle çöken kısım, fülvik asit; asitlendirilen sulu çözeltide arta kalan yani tüm pH aralığında çözünen hümik maddedir. Hümin ise asit ve baz karşısında hiç çözünmeden kalan maddedir (Stumm ve Morgan, 1981). Çözünme özelliklerinin incelendiği liç ortamı olarak hazırlanan hümik madde, hümik asitin sodyum tuzudur. Bu madde suda çözünebilmektedir. Ancak asitlendirmeyle içerisinde disperse halde çökeltilerin oluştuğu görüldü ki bu, hümik asitin kısmen çöktüğünü ve geriye daha fazla fülvik asitin kaldığını akla getirmektedir. Fülvik asitte sudaki dissosiasyonu oldukça düşük bir asittir. Bu özelliği nedeniyle de muhtemelen ortama yeterli miktarda kompleks oluşturuşu iyonlar veremediğinden çözünürlükler de oldukça düşük olmuştur. Topraktaki organik maddelerin büyük bir kısmını oluşturmaşu nedeniyle, hümik maddelerin tabiatda oluşumu mümkün tüm pH aralığında ve farklı konsantrasyonlarda çözünürlük üzerine etkisinin net olarak ortaya konulması gerekir. Bu çalışmada sistematik olmamakla beraber, 0.5 g/l hümik asitin sodyum tuzunu içeren sulu çözeltide (pH'sı yaklaşık 9) krom hidroksit ve karışık demir-krom hidroksitlerin çözünme özellikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre, 8 saatlik temas süresi sonunda kromun krom hidroksitten yaklaşık 7.5 mg/l seviyesinde ve katı maddedeki kromun % 0.38'ine karşılık gelecek şekilde çözüldüğü tespit edildi. Demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden ise kromun çözeltiye 1.61 mg/l konsantrasyonunda geçtiği belirlendi. Bu da katı maddedeki kromun % 0.51'inin çözüldüğünü göstermektedir. Demirin ise demir hidroksit çökeltisinden % 0.22, demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden ise % 0.12 oranında çözünerek çözeltiye geçtiği belirlendi. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi,

hümik maddelerin katı atıklara etkisi, beklenin tersine, düşük molekül ağırlıklı kompleks oluşturuşu maddelere göre oldukça düşük olmuştur.

Krom iyonlarının azot atomu içeren kompleks oluşturuşu maddelerle oldukça yüksek stabilite sabitine sahip kompleksler oluşturuşu ifade edilmektedir (Stumm ve Morgan, 1981). Bu durumu ortaya koymak için liç çözeltisi olarak azot atomu içeren EDTA-di sodyum tuzu gibi bir polidentat kompleks oluşturuşunun yanında, bir de monodentat kompleks oluşturuşu olarak amonyak çözeltisi kullanıldı. Ancak, düşük pH'larda daha yüksek olmak üzere EDTA-di sodyum tuzu varlığında önemli bir çözünme meydana gelirken, amonyak varlığında çözünen metal konsantrasyonlarının tayin sınırlarının altında kaldığı görülmüştür.

Atıksulardaki Cr(VI)'nın klasik indirgeme-çöktürme yöntemiyle giderilmesi işleminde oluşan ikincil atığın çevresel stabilitesini ortaya koyan bu kısmın sonuçlarının genel bir değeriendirilmesinin yapılması gerekir. Bu itibarla, hidroksit tipi model atıkların sadece mineral asit ve çeşitli kompleksleştiricileri 10^{-2} M konsantrasyonunda içeren ve pH'sı 3 olan ortamlardaki çözünme test sonuçları Tablo 7.4'de özetlenmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi krom hidroksit modeli katıdan geçen krom konsantrasyonu TCLP test limiti olan 5 mg/l değeriinin üzerindedir. Demir-krom hidroksitte ise değeri limitin altında seyretmektedir. Bu durum katı maddenin krom miktarıyla ilgilidir. Aynı tabloda verilen yüzde değeri dikkate alındığında, karışık hidroksit çökeltilerinden daha fazla bir oranda kromun çözündüğü farkedilmektedir. Bu durum, çöktürme esnasında, daha düşük bir pH'dan itibaren çökmeye başlıayan ve metaller için iyi bir adsorbent olduğı belirtilen (Aoki ve Munemori, 1982) demir(III)

Tablo 7.4. Demir-krom Karışık Hidroksit ve Krom Hidroksit Yapısındaki Katı Maddelerden Farklı Ortamlarda Çözünen Krom Yüzdelei (Kompleks madde kons.: 10^{-2} M ; pH: 3; Süre: 8 saat)

Ortam	Katı Maddeden Çözeltiye Geçen Krom Kons., mg/l		Katı Maddeden Çözünen Krom Yüzdesi	
	Demir-Krom Kar. Hidroksitten	Krom Hidroksitten	Demir-Krom Kar. Hidroksitten	Krom Hidroksitten
Oksalik asit	2.92	7.40	0.92	0.37
Tartarik asit	2.92	6.65	0.92	0.33
Askorbik asit	3.94	5.24	1.25	0.26
Sitrik asit	4.27	8.87	1.35	0.45
EDTA-di sodyum tuzu	1.51	8.67	0.48	0.43
Kar. Asit Çöz*	1.08	5.00	0.34	0.25
H ₂ SO ₄ çöz.	TSA	TSA	-	-

*Kar. Asit: %60 H₂SO₄-%40 HNO₃ çöz.

hidroksitin henüz çökmemiş olan kromu kısmen adsorbe etmesinden kaynaklanabilir. Çözündürme esnasında, bu şekilde daha gevşek bağlanan kromun çözeltiye geçişi de daha kolay olabilir.

7.4. Demir-Krom Karışık Hidroksit Çökeltisinin Değişik Sıcaklıklardaki Isıtılma Ürünlerinin Çeşitli Ortamlardaki Çözünme Özellikleri

Metal hidroksitler ısıtıldıklarında su kaybederek oksitlerine dönüşürler. Oksitlerin çözünürlükleri, hidroksitlere göre daha düşüktür. Ayrıca, metal hidroksit, oksit ve karbonatlar demir bileşikleriyle birlikte ısıtıldıklarında, spinel yapıda çift oksitler teşkil ederler. Ferritler de bu şekilde oluşturulabilmektedir (Kırk-Othmer, 1992). Ekonomik olmamakla beraber, bu tür atıkların ısıtılmakla stabilize edilebildiği yapılan bazı çalışmalarda ifade edilmektedir (Obrador ve diğ., 2001).

Bu düşünceden hareketle, Cr(VI) içeren çözeltiden kromun FeSO_4 ile indirgenmesi sonunda ortamdaki demir ve krom birlikte çöktürüldü. Elde edilen karışık hidroksit çökeltisi, 25 ve 50°C'de 3 gün süreyle kurutularak atmosferdeki sıcaklık değişimi; 100-400°C arasında ısıtılarak oksite dönüştürme ve 600-1000°C arasında da ısıtılarak kuru yöntemle ferrit oluşumunu modelleyecek şekilde değişik sıcaklıklarda ısıtıldı. Isıtma işlemleri sonunda elde edilen ürünler çözünme testlerine tabi tutuldu.

Değişik sıcaklıklarda hazırlanan ısıtılma ürünlerinin X-ışını difraksiyon analizleri, karışık hidroksit çökeltisinin 150°C'ye kadar amorf halini koruduğunu, 200°C'den itibaren demir oksitlerin (maghemit, hematit) oluştuğunu, 400°C'den itibaren kromun da oksit yapısı içerisinde kristallendiğini ve nihayet 1000°C'de kromit yapısında bir spinel yapının oluştuğunu göstermektedir (Şekil 7.16).

Sıcaklıkla meydana gelen bu yapı değişiminin, yapıdaki metallerin çözünme özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla, ısıtılma ile elde edilen örnekler; sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde, pH'sı 3-5 arasında değişen sülfürik asit ve 10^{-2} M sitrik asit, askorbik asit, oksalik asit, tartarik asit, asetik asit ve EDTA-di sodyum tuzu çözeltileriyle, 1-4 saat arasında değişen sürelerde çözündürme işlemine tabi tutuldu.

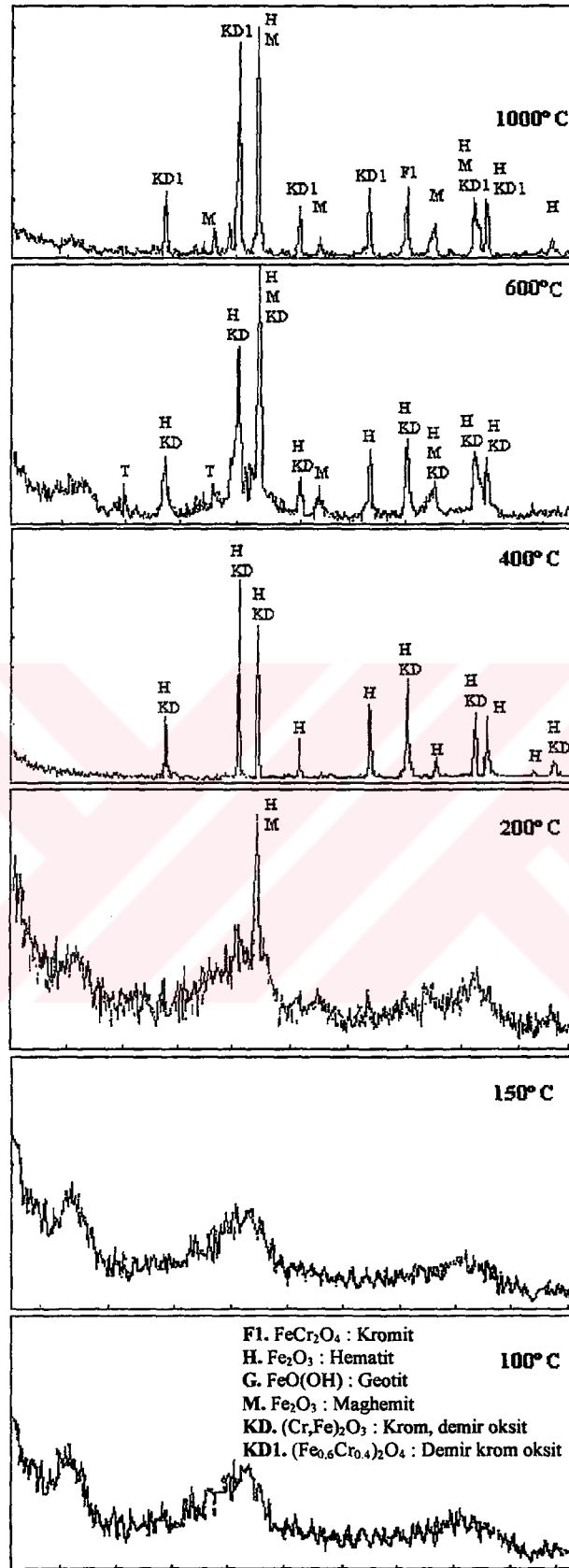
Isıtılma ürünlerinin bu ortamlardaki çözünme özellikleri Şekil 7.17-7.21'de verilmiştir. Sadece sülfürik asit kullanılarak pH 3-5 ortamında yapılan testlerde tayin sınırları üzerinde değerler tespit edilemediğinden grafiklerde gösterilmemiştir.

Şekillerin birlikte değerlendirilmesinden genel olarak, asidite ve temas süresinin artışıyla, çözelti ortamına geçen metallerin konsantrasyonunun arttığı gözlenmektedir. Diğer taraftan, çökeltilerin ısıtılma sıcaklığının 150°C'ye kadar artırılmasıyla, çözünme artmakta ve daha sonra azalmaktadır. Bu durum, 150-200°C sıcaklıklarda meydana gelen kalsinasyon sonucu suyun uzaklaşarak oksit oluşmaya başladığı sırada, gözenekli bir yapının oluşmasına bağlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda oluşan kristalin yapının da çözünmeye direnç oluşturduğu ifade edilebilir.

Tüm örneklerden çözeltiye geçen demir ve krom sırasıyla, pH'sı 3 olan sitrik asit ve askorbik asit ortamında en fazla olmaktadır. Tablo 6.1'deki katı maddelere ait kimyasal bileşimler ve iki metal için çözeltiye geçen miktarlar dikkate alınarak bir hesap yapıldığında, yine krom ve demirin 150°C'de hazırlanmış olan katı maddelerden en yüksek oranda çözündüğü bulunabilir. Yapılan bu hesaplamaların sonuçları Tablo 7.5 ve 7.6'da özetlenmiştir.

Çalışmanın bu kısmının bir sonucu olarak birlikte çöktürülen demir-krom hidroksitin, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmasıyla bir stabilizasyona uğradığı söylenebilir. 100-200°C'de elde edilen örneklerden kromun TCLP limitlerinin üzerinde çözeltiye geçtiği, 400°C'den itibaren de çözeltideki konsantrasyonların tayin sınırlarının altına düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, Obrador ve arkadaşlarının, kanalizasyon çamurlarındaki ağır metallerin çözünme özelliklerini inceledikleri çalışmayla da uyum içerisindedir. Çamurların, 180; 300 ve 400°C'deki termal artımıyla ağır metallerin çözünme özelliğinin değişiminin incelendiği çalışmada, çözeltiye geçen metallerin miktarlarının 180°C'den sonra önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir (Obrador ve diğ., 2001). Bu durum, metal hidroksitlerin metal oksitlere dönüştüğünde kısmen stabilize olduğu bulgularımızla da uyum içerisindedir.

Tablo 7.4'deki klasik hidroksit çökeltilerine ait çözünme değerleri, yaş ve kuru metoda göre elde edilen ferrit içerikli katı maddelerin benzer özellikleriyle (Tablo 7.7) karşılaştırıldığında, krom çözünmesi bakımından ferrit içerikli katıların daha stabil olduğu sonucu çıkarılabilir. Ancak, kuru yöntemle göre ısıtılarak ferritin oluştuğu 1000°C'de elde edilen katı maddenin, metal çözünürlüğü bakımından daha düşük



Şekil 7.16. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit çökeltilerinin X-ışını difraktogramları

Tablo 7.5. Farklı Sıcaklıklarda Isıtmayla Hazırlanmış Olan Kalsinelerden En Fazla Krom Çözünmesinin Gerçekleştiği Değerler (Ortam: 10^{-2} M Sitrik Asit; pH: 3; Süre:4 saat)

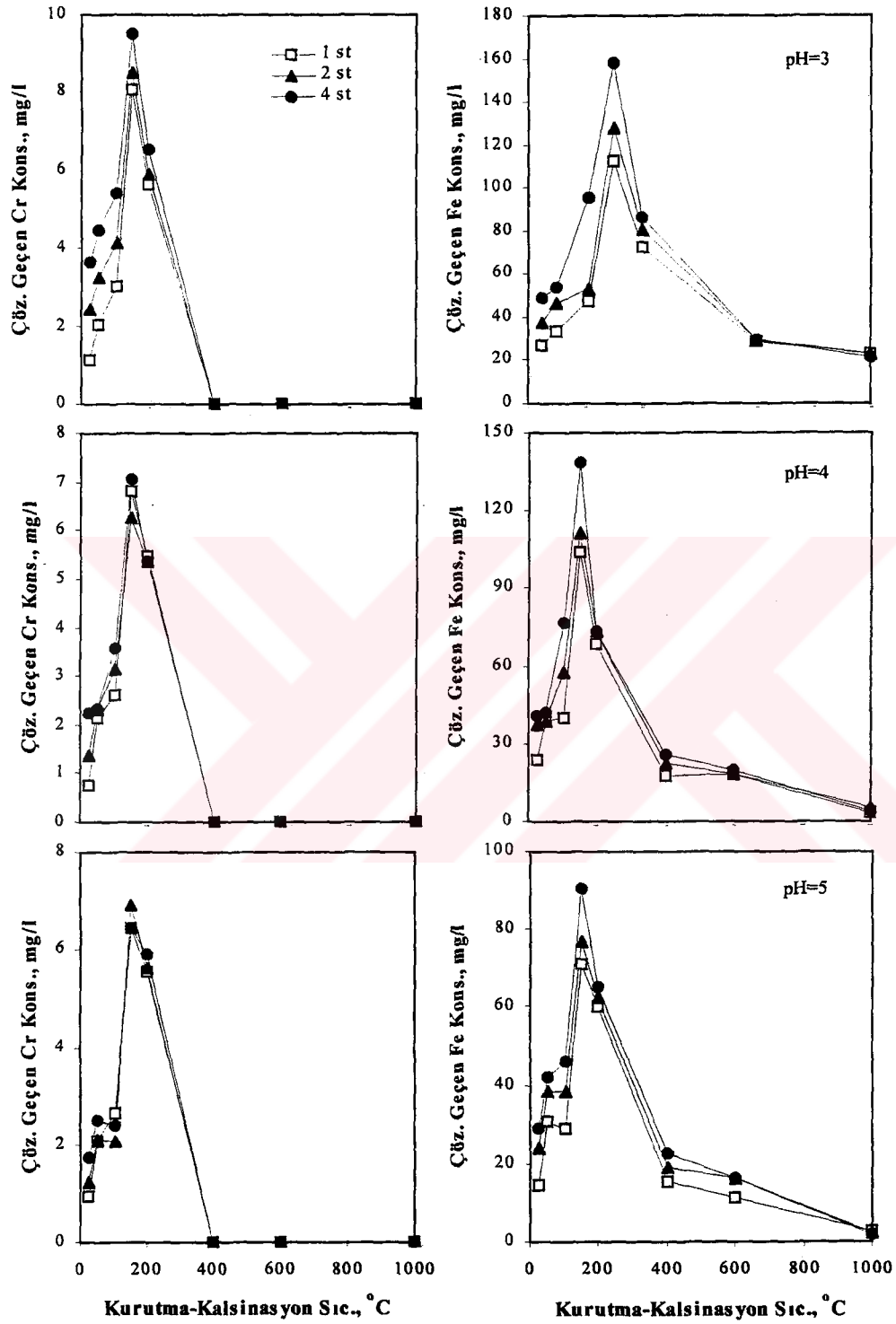
Örnek	25	50	105	150	200	400	600	1000
Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l	3.63	4.46	5.40	9.50	6.52	TSA	TSA	TSA
Katı Maddeden Çözünen Krom Yüzdesi	0.57	0.65	0.71	1.24	0.82	-	-	-

TSA: Tayin sınırlarının altında

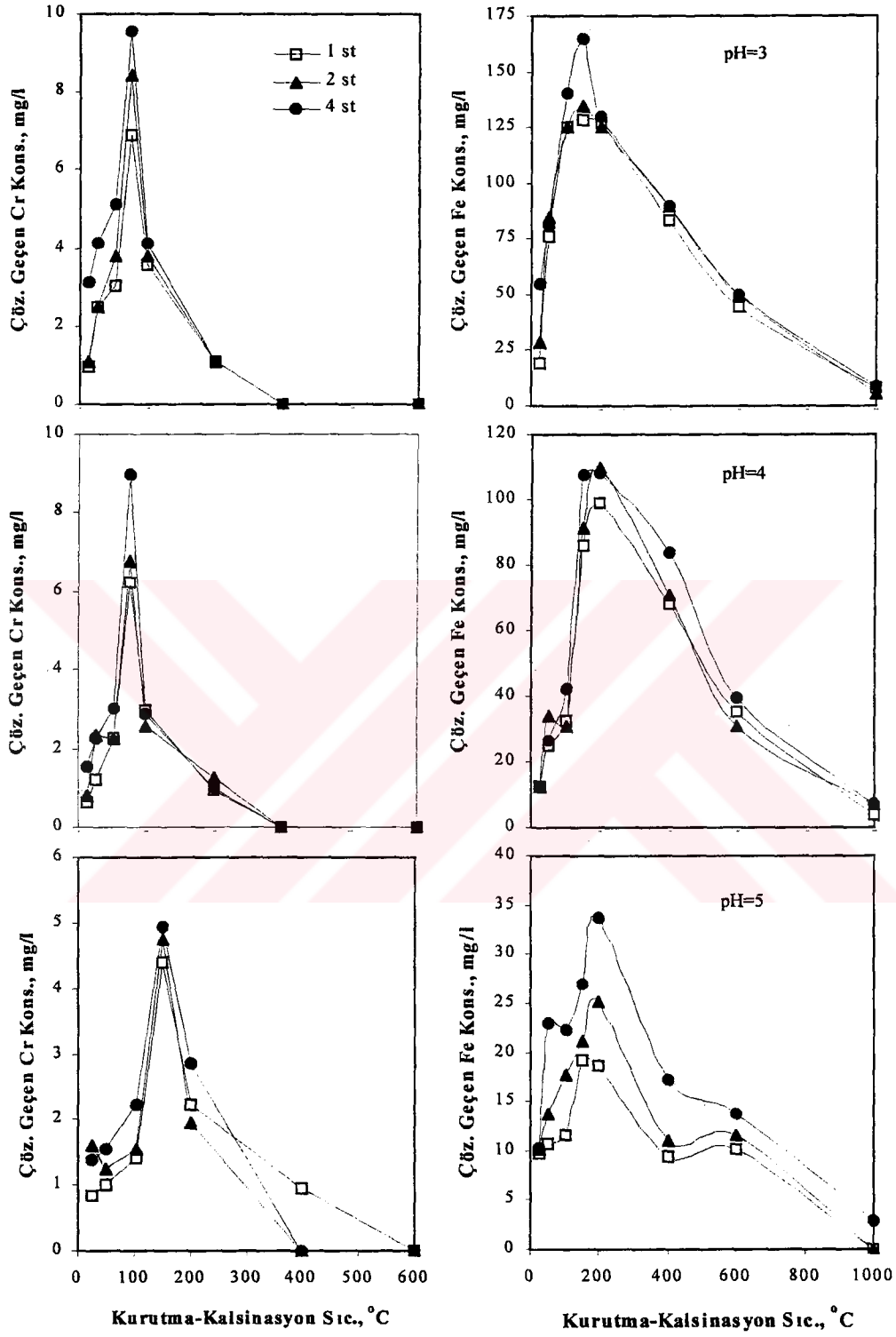
Tablo 7.6. Farklı Sıcaklıklarda Isıtmayla Hazırlanmış Olan Kalsinelerden En Fazla Demir Çözünmesinin Gerçekleştiği Değerler (Ortam: 10^{-2} M Askorbik Asit; pH: 3; Süre:4 saat)

Örnek	25	50	105	150	200	400	600	1000
Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l	54.61	80.76	140	165	130	89.5	49.6	9.1
Katı Maddeden Çözünen Demir Yüzdesi	1.28	1.75	2.75	3.21	2.44	1.65	0.88	0.15

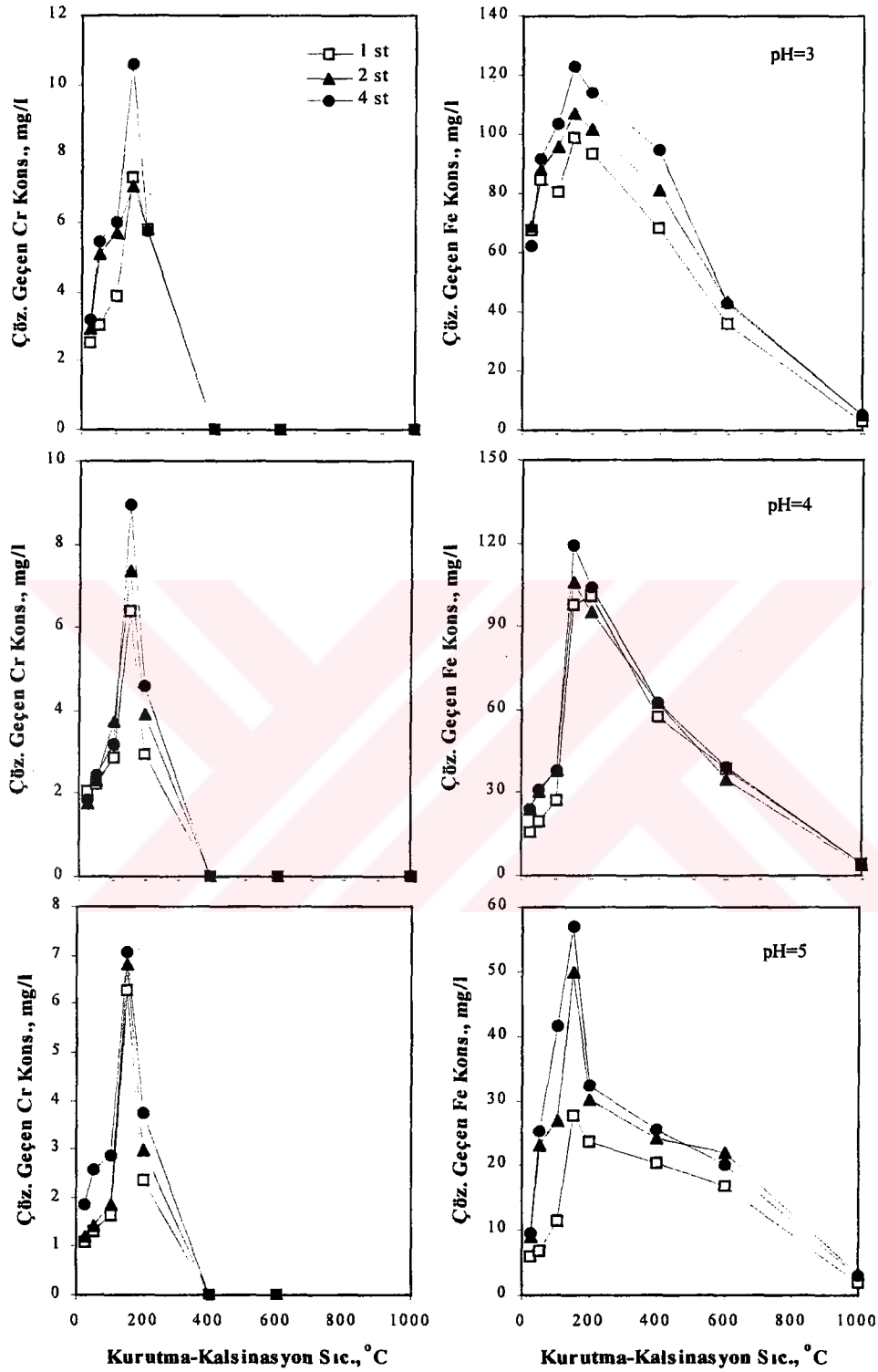
olduğu söylenebilir. İşlemin kuru yöntemle göre, 1000°C gibi yüksek bir sıcaklıkta elde edilen atığa uygulanmasının, proses ekonomisi açısından büyük bir külfet olacağı açıktır. Bu nedenle, krom çözünürlüğündeki benzerliğine göre ferrit prosesinin, çevre için krom içeren atıktan kromun çözünürlüğünü azaltmak veya atığı stabilize etmek için doğrudan çözelti ortamında gerçekleştirilmesi, prosesi ekonomik kılacaktır. Ancak, yaş metotta çözelti ortamındaki ferrit eldesinde kromla birlikte bulunabilecek diğer metal iyonlarının da dikkate alınarak birlikte ferritleştirilmeleri gerekir.



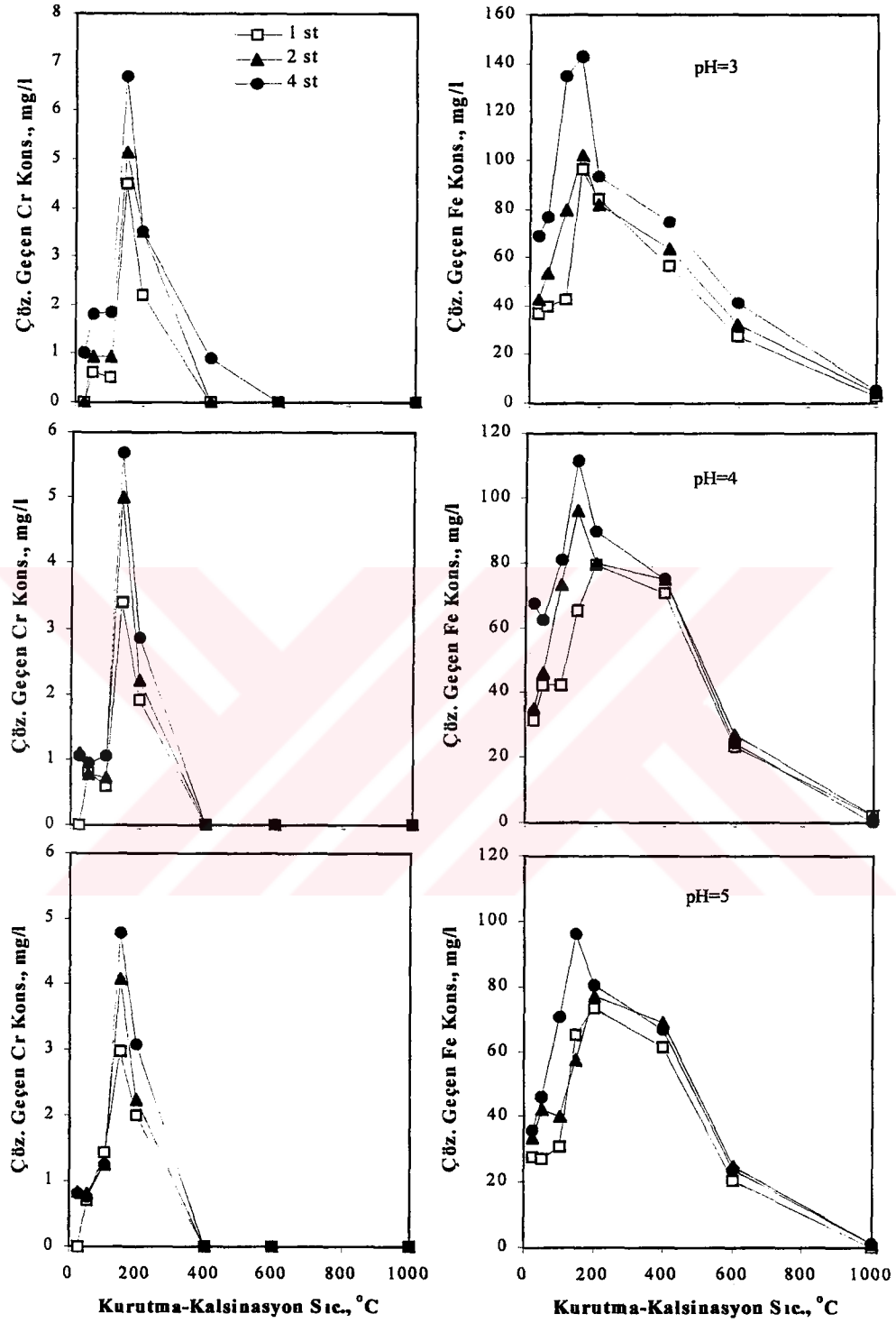
Şekil 7.17. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının sitrik asit ortamındaki çözünmesinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi [Sitrik asit kons.: 10^{-2} M, sıcaklık: 25°C]



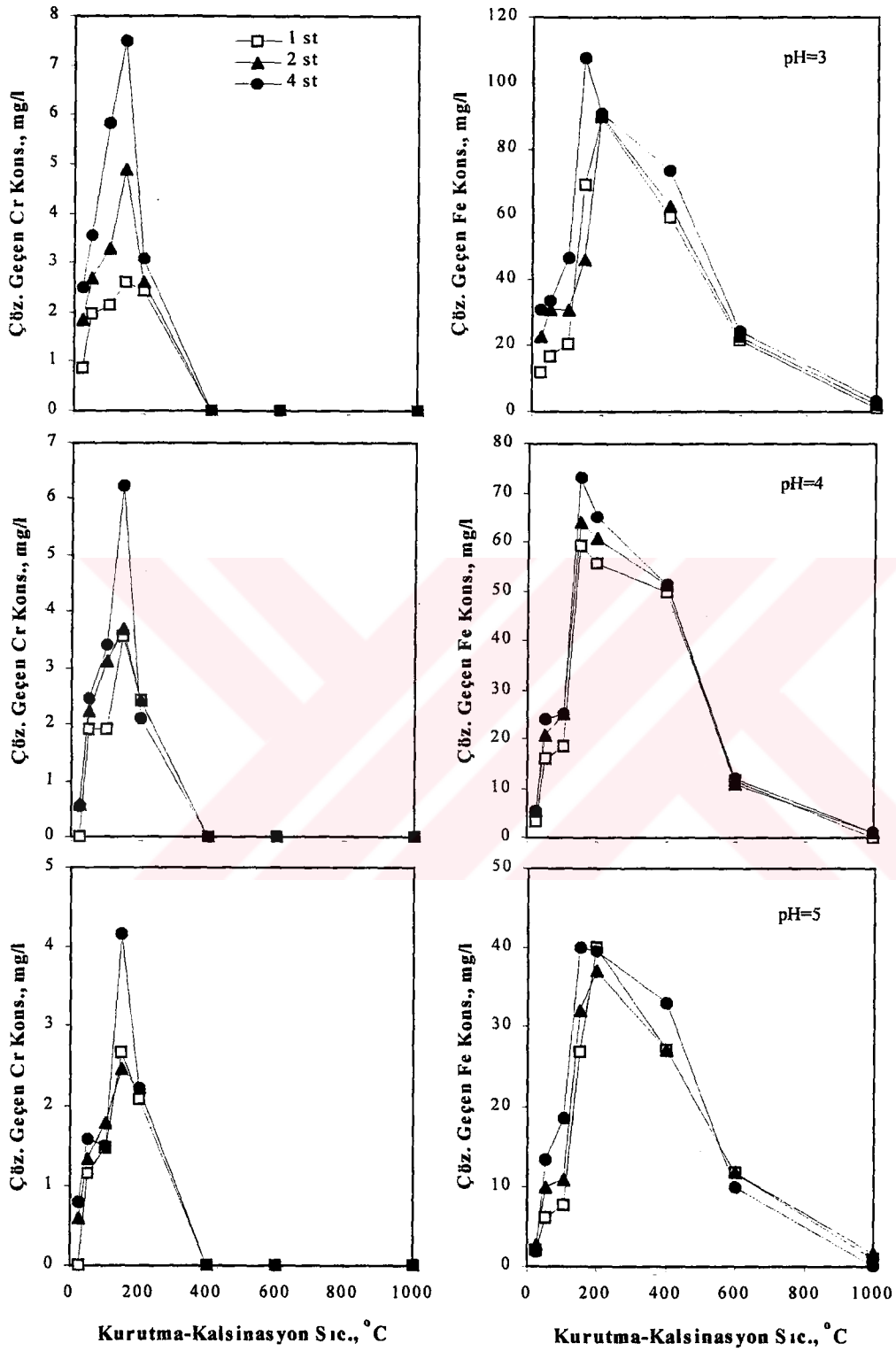
Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının askorbik asit ortamındaki çözünme özelliklerinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi [Askorbik asit kons.: 10^{-2} M, sıcaklık: 25°C]



Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının oksalik asit ortamındaki çözünme özelliklerinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi [Oksalik asit kons.: 10^{-2} M, sıcaklık: 25°C]



Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının EDTA-di sodyum tuzu ortamındaki çözünme özelliğinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi [EDTA-di sodyum tuzu kons.: 10^{-2} M, sıcaklık: 25°C]



Şekil 7.21. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan karışık demir-krom hidroksit katısının tartarik asit ortamındaki çözünme özelliğinin, temas süresi ve pH'ya bağlı olarak değişimi [Tartarik asit kons.: 10^{-2} M, sıcaklık: 25°C].

Tablo 7.7. Farklı Ortamlarda Elde Edilen Ferrit İçerikli Katı Maddelerden Farklı Ortamlarda Çözünen Krom Yüzdeleri (Kompleks madde kons.: 10^{-2} M ; pH: 3; Süre: 8 saat)

Ortam	Katı Maddeden Çözültüye Geçen Krom Kons., mg/l			Katı Maddeden Çözünen Krom Yüzdesi		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Oksalik asit	1.08	0.92	TSA	0.42	0.36	-
Tartarik asit	1.50	0.80	TSA	0.59	0.31	-
Askorbik asit	0.94	0.80	TSA	0.37	0.31	-
Sitrik asit	1.03	0.56	TSA	0.40	0.22	-
EDTA-di sodyum tuzu	1.35	1.05	TSA	0.53	0.41	-
Min. Asit	TSA	TSA	TSA	-	-	-
H ₂ SO ₄ çöz.	TSA	TSA	TSA	-	-	-

F1: Na₂SO₃ ile indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı madde

F2: FeSO₄ ile indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı madde

F3: 1000°C'de kuru yöntemle elde edilen ferrit içerikli katı madde

TSA: Tayin sınırlarının altında

7.5. Ferrit ve Hidroksitlerden Oluşan Model Katı Atıkların Kirlilik Potansiyellerinin İncelenmesi

Ferritler ve alternatif çöktürme atıklarının kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla, elde edilen tüm model katı atıklar, kirlilik potansiyeli belirleme testlerine tabi tutuldu. Katı atıkların kirlilik potansiyelleri genellikle USEPA tarafından geliştirilen testlerle belirlenmektedir. Bunlardan en fazla uygulananlar; TCLP (EPA, 1990), SPLP (EPA,1994), ELT (EPA,1982) testleriyle USEPA'nın eski yıllarda aynı amaçla önerdiği ekstraksiyon testleridir (EPA, 1979; EPA, 1980). Avrupa Birliğinde atıkların kirlilik potansiyeli, DIN standartlarına (DIN 38414-S4) göre de tayin edilmektedir. Ancak, bir çok ülke atıklarını USEPA testlerine göre değerlendirmektedir. Bu nedenle, çalışmada TCLP (EPA, 1990), SPLP (EPA,1994), ELT (EPA,1982) testleriyle USEPA'nın eski yıllarda aynı amaçla önerdiği ekstraksiyon testleri (EPA, 1979; EPA, 1980) uygulandı. Sonuçlar Tablo 7.8'de görülmektedir.

Elde edilen tüm katı atık modellerine uygulanan kirlilik potansiyeli belirleme testleri sonuçları kıyaslandığında, elde edilen krom ferrit içerikli katı maddelerle, FeSO₄'la indirgenmiş ortamdan elde edilen demir-krom karışık hidroksit çöktürmesinden çözünen krom konsantrasyonu tayin sınırlarının altında kalmıştır.

Tablo 7.8. Ferritler ve Alternatif Çöktürme Atıklarının Kirlilik Potansiyeli Belirleme Testlerinin Sonuçları

Çökelti	Uygulanan Test									
	Çözünen Metal Konsantrasyonu, mg/l									
	TCLP		SPLP		ELT		EPA, 1979		EPA, 1980	
	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr
FeSO ₄ ile indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli çökelti	4.0	TSA	2.2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Na ₂ SO ₃ ile indirgenmiş ortamda elde edilen krom ferrit içerikli çökelti	8.22	TSA	5.4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Cr(OH) ₃ çökeltisi	-	5.75	-	4.26	-	TSA	-	TSA	-	TSA
Demir-krom hidroksit çökeltisi	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA

TSA: Tayin sınırlarının altında

Krom ferrit içerikli çökeltilerden çözünen demir miktarları göz önüne alındığında, FeSO₄'la indirgenmiş ortamdan elde edilen demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden daha az demirin çözeltiye geçtiği görülmüştür.

Arıtım atıklarına uygulanan test sonuçlarına göre, incelenilen ortamlar için karışık demir-krom hidroksit çökeltisinin daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ancak, krom için TCLP limiti olan 5 mg/l değeri ve değişik kompleks oluşturuıcı maddeleri içeren ortamlardaki çözünürlükler birlikte dikkate alındığında, krom ferrit içerikli katı maddelerin alternatif çöktürme atıklarına göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu genel sonucu çıkarılabilir.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada sulu bikromat çözeltilerindeki Cr(VI)'nın sodyum sülfite ve demir(II) sülfatla ayrı ayrı indirgenmesiyle oluşan farklı ortamlardaki Cr(III)'ün ferritleştirilerek giderilmesi ve oluşan ferrit içerikli krom giderme atığının çevreye atıldığında çeşitli ortamlardaki çözünme davranışları incelendi. Kromun klasik yöntemle çöktürülmesi sonucu oluşan hidroksit çökeltileri ve ayrıca hidroksitlerin termal olarak bozundurulmasıyla oluşturulan oksitlerin çözünme özellikleri de incelenerek, sulu ortamda oluşturulan ferritlerin özellikleriyle karşılaştırıldı. Ayrıca gerek ferritleştirme yöntemleriyle ve gerekse klasik çöktürme yöntemiyle elde edilen tüm krom giderme katı atık modellerine USEPA kirlilik testleri uygulanarak çevresel stabiliteleri tespit edildi.

Bulunan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- 1- Gerek sodyum sülfite ve gerekse demir(II) sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmesiyle oluşan Cr(III)'ün, amfoter özelliği nedeniyle yüksek pH'larda yeniden çözüneceği dikkate alınarak pH 9'da yapılan ferritleştirme işleminde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.
 - a) Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamda en belirgin ferrit özelliklerindeki çökelti, 100 mg/l konsantrasyonunda krom içeren çözeltide $Fe^{2+}/Cr^{3+}=16$ oranında elde edilmiştir. Havalandırmanın ferrit oluşumunu menfi yönde etkilediği tespit edilmiştir. 50 ml/dk'dan daha yüksek hava hızlarında, ferrit yerine demir(III) oksit ve oksit-hidratlar veren ürünlerin teşekkül ettiği belirlenmiştir. Bu şartlarda 50°C'de 60 dakika sürdürülen işlem sonunda çöken ferritin uzaklaştırılmasıyla, çözeltide tayin sınırlarında krom ve demir kalmamaktadır. Elde edilen siyah renkli, iğne kristalli ve mıknatısa kuvvetlice çekilen ferrit içerikli katının X-ışını difraksiyon analizi bir ters ferritin (demir kromitin) teşekkül ettiğini ve ortamda hematit, maghemit, geotit ve izomorf demir-krom(III) oksitin bulunduğunu göstermiştir.
 - b) Demir(II) sülfatla yapılan indirgemedede elde edilen Cr(III)'ün ferritleştirilmesi için benzer şartlarda yapılan deneylerde, ortamda bulunan +3 oksidasyon basamağındaki demirin ferritleşmediği belirlenmiştir. Diğer şartlar aynı olmak kaydıyla, ortamdaki demirin kısmen veya tamamen Fe^{3+} olduğu varsayımıyla,

(ilave edilen Fe^{2+})/ Cr^{3+} oranı değiştirilerek yapılan çalışmada, belirgin özellikteki spinel yapının havalandırma yapılmaksızın ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ oranının 18 olduğu durumda meydana geldiği belirlenmiştir. Oluşan spinel yapının bu durumda da yine kromit olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemde çözelti ortamında kromun kalmadığı, buna karşılık demirin 4.4 mg/l seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir.

2- Sodyum sülfid ve demir(II) sülfat kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmiş olduğu farklı iki ortamda elde edilen ferrit içerikli çökeltilerin kurutulmasıyla yapılan model krom giderme atıklarının değişik ortamlardaki çözünme özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

a) Her iki ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı maddelerden, pH'sı 3;4 ve 5 olan mineral asit çözeltilerinden çözünen krom ve demirin tayin sınırları altında olduğu tespit edilmiştir.

b) Kromun dikkate değer miktardaki çözünmesi, 10^{-2} M konsantrasyonundaki kompleks oluşturuucu organik asitlerin bulunduğu ortamda gerçekleşmiştir.

Sülfid prosesiyle elde edilen atıktan en fazla çözünme, krom için 10^{-2} M sitrik asit, demir için ise 10^{-2} M oksalik asit ortamlarında ve yaklaşık 2.7 ve 108 mg/l seviyelerinde olmuştur. Bu değerler katı maddedeki ilgili metallerin % 0.91 ve % 4.06'sına tekabül etmektedir.

Demir(II) sülfat prosesinin model atığında ise, en fazla çözünme aynı konsantrasyonlardaki oksalik asitte meydana gelmiştir. Bu değerler krom için 1.44 mg/l (% 0.56 çözünme) ve demir için 134 mg/l (% 4.91 çözünme) olmuştur.

c) pH'sı 3; 4 ve 5'e ayarlanmış ve aynı zamanda 10^{-2} M kompleksleştirici organik asitler varlığında yapılan çözündürme deneylerinde, asit yağmuru modeli olan mineral asitlerle hazırlanmış ortamlar ile hümitik asit sodyum tuzu ve asetik asit ortamlarında demir ve kromun çözünmesi tayin sınırlarının altında kalmaktadır. Bu testlerde sülfid prosesi atık modelinden en fazla çözünme, krom için pH 3'deki 10^{-2} M tartarik asit ortamında (1.5 mg/l), demir için ise aynı şartlardaki oksalik asit ortamında (40 mg/l) meydana gelmiştir. Bu değerler ilgili metaller için % 0.6 ve % 1.46 oranında bir çözünmeye tekabül etmektedir.

Demir(II) sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen ferrit içerikli katı atık modelinden de yine pH 3'te ve 10^{-2} M konsantrasyonundaki ortamlarda, diğer

atığa göre benzer seviyelerde çözünmeler tespit edilmiştir. Bu maddeden en yüksek çözünmenin, belirtilen şartlarda ve krom için EDTA ortamında yaklaşık 1 mg/l seviyesinde ve demir için ise sitrik asit ortamında ve yaklaşık 57 mg/l (%2.10 çözünme) seviyesinde gerçekleşmiştir.

- 3- Kromu spinel yapıda içeren atık modelinin çözünme özellikleri ile karşılaştırılmak üzere, sodyum sülfid ve demir(II) sülfatla ayrı ayrı indirgenerek elde edilen Cr(III), krom hidroksit ve demir-krom karışık hidroksit şeklinde çöktürüldükten sonra kurutulan klasik çöktürme prosesi atık modellerinin çözündürme testlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.
 - a) Her iki indirgen madde kullanılarak elde edilen ortamlardaki metal iyonlarının NaOH ile pH 7.5-8.3 aralığında çöktürülmesi sonucunda elde edilen ve 25°C'de 3 gün süreyle kurutulmuş olan metal hidroksit çökeltilerinin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.
 - b) Hidroksit yapısındaki klasik çöktürme atığı modellerinden 10^{-4} M konsantrasyonunda kompleks oluşturuucu madde içeren ortamlarda metallerin çözünen miktarlarının tayin sınırlarının altında kaldığı tespit edilmiştir.
 - c) Asidik yağışları temsil etmesi amacıyla, % 60 H_2SO_4 -% 40 HNO_3 asitleri karışımıyla pH'ları 3-5'e ayarlanan ortamlarda, katı maddelerden krom çözünmesi yalnızca pH 3'te gerçekleşmiştir. Bu şartlarda demir-krom karışık hidroksit çökeltisinden çözeltiye yaklaşık 2 mg/l, krom hidroksit çökeltisinden ise 5 mg/l kromun geçtiği bulunmuştur.
 - d) Krom hidroksit yapısında ve demir-krom hidroksit yapısındaki katı atık modellerinden, 10^{-2} konsantrasyonundaki ortamlarda 8 saatlik temas süresi sonunda yaklaşık 4-20 mg/l seviyelerinde krom çözünmektedir. Her iki tip çöktürme atığından en fazla krom çözünmesi oksalik asit ortamında ve 15-20 mg/l seviyesinde gerçekleşmiştir.
 - e) pH'sı 3; 4 ve 5 olarak ayarlanan ve kompleksleştirici maddeleri 10^{-2} M konsantrasyonda içeren çözeltilerde en fazla çözünmeler pH'sı 3 olan ortamlarda gerçekleşmiştir. Bu şartlarda krom hidroksit ve demir-krom hidroksit yapısındaki atık modellerinden sitrik asitli ortamda krom çözünmesi sırasıyla, 8.87 ve 4.27 mg/l seviyesinde kalmıştır.

- 4- Cr(VI)'nın demir(II) sülfatla indirgenmesini takiben çöktürme ile hidroksitler karışımı olarak elde edilen klasik yöntem atığının ısıtmayla stabilize olup olmadığını ortaya koymak üzere yapılan çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.
- a) Isıtılma ürünlerinin mineralojik analizleri bu karışık hidroksit çökeltisinin 150°C'ye kadar amorf halini koruduğu, 200°C'den itibaren demir oksitlerin oluştuğunu, 400°C'den itibaren kromun da oksit yapısı içerisinde kristallendiğini ve 1000°C'de de kromit yapısında bir spinelin oluştuğunu göstermiştir.
 - b) 150-200°C'deki ısıtmanın, atık maddede muhtemelen su uzaklaşması ve buna bağlı olarak da yüzeyin büyümesi sonucunda çözünme davranışında bir artma gözlenmiştir. 150°C'de ısıtılan örneklerin en yüksek çözünme değerleri pH 3'te, krom için 10^{-2} M sitrik asit ortamında 9.5 mg/l seviyesinde (% 1.24) ve demir için ise 10^{-2} M askorbik asit ortamında 165 mg/l seviyesinde (% 3.21) olduğu belirlenmiştir.
 - c) 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmış örneklerde çözünen krom tayin sınırları altında kalırken, demirde de önemle oranda azalma gözlenmiştir.
- 5- Sülfid prosesiyle elde edilen krom hidroksit içerikli atık dışında, çalışmada elde edilen ferritleştirme prosesi atık modelleriyle, klasik çöktürme atık modellerine uygulanan TCLP; SPLP; ELT; USEPA, 1979 ve USEPA, 1980 ekstraksiyon testlerinde çözünen krom konsantrasyonunun müsaade edilen limit değerin (5 mg/l) altında kaldığı belirlenmiştir.

Yapılan çalışmanın genel bir sonucu olarak, indirgeme-kimyasal çöktürme işlemi sonunda oluşan krom hidroksit atıklarının çevrede bulunması muhtemel olan kompleks oluşturu maddelerle temas etmesi halinde, bu maddelerle kompleks bileşikler meydana getirerek önemli oranda çözündüğü görülmektedir. Krom çözünürlüğü bakımından çözünen miktarlar, toksik konsantrasyon seviyesi olan 5 mg/l'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, çözelti ortamına geçen krom konsantrasyonu bakımından söz konusu atıkların çevre için zararlı birer atık oldukları söylenebilir.

Gerek indirgenmiş çözeltilere ve gerekse de doğrudan doğruya hidroksit çökeltilerine uygulanan yaş ve kuru metot ferritleştirme işlemi sonunda, krom iyonlarının ferritleştiği ve elde edilen ferritlerin de çevresel açıdan hidroksit çökeltilerine göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, sulu ortamdan ferrit

prosesiyle ağır metal giderilmesi işleminde, çevresel açıdan daha stabil atıkların oluşması muhtemeldir.

Ferritleştirme işlemi, hem kirlilik potansiyeli belirleme testlerine ve hem de gerçek ortamları yansıtacak özellikteki kompleks oluşturuıcı maddelerin varlığındaki düşük çözünürlük özellikleri nedeniyle, sulu ortamdan ağır metal iyonlarının giderilmesinin yanısıra, atıklardaki ağır metal iyonlarını stabilize etmek için de uygun bir proses olarak değerlendirilebilir. Ancak, ferritleştirme işleminde gerekli olan sıcaklığın sağlanması prosesin maliyetini artırmaktadır. Ancak, güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarının kullanılmasıyla, çözelti ortamında ferrit eldesi için gerekli olan düşük sıcaklıkların sağlanması da mümkündür. Bu sayede ferrit prosesi daha ekonomik bir proses haline getirilerek arıtım işlemlerinde değerlendirilebilir.

Diğer taraftan, söz konusu atıklara uygulanan kirlilik potansiyeli belirleme testleri krom içerikli atıkların çevre için zararlı olmadığını göstermiş olsa da, bu atıklardan kromun su ve toprak ekosisteminde oluşabilecek ortamları yansıtan çözeltielerde, müsaade edilen limitlerin üzerinde çözünmesi önemli bir husustur.

Katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde temel kriter, toksik bileşenin test ortamı olarak kullanılan çözeltiye geçen konsantrasyonudur. Bu testlerin hemen hemen bir çoğunun, çevredeki gerçek ortamları tam olarak yansıttığı söylenemez. Çevredeki etkileşimler çok bileşenli olmasına rağmen, testler sadece asidik yağışlar, sıcaklık değişimleri ve tampon etkiler gibi değişimleri içermektedir. Oysa, bir katı atık çevrede asidik yağışlara ve atmosferik değişimlere maruz kalabildiği gibi, bir çok kompleks oluşturuıcı maddeden de etkilenebilir. Bu durum, katı atıkların çözünme özelliklerini etkileyebildiği gibi, çevreye salınan toksik bileşenin yapısını da etkileyebilmektedir. Bu çalışmada olduğu gibi, kirlilik potansiyeli belirleme testlerindeki ortamları yansıtan deneylerde, çözeltiye tayin sınırları mertebesinde toksik bileşen geçmeyebilir. Ancak, kompleks oluşturuıcı maddeleri içeren çözeltielerde, katı maddelerden muhtemelen bir kompleks oluşumuyla çözünerek çözelti ortamına geçen krom konsantrasyonu, USEPA'nın toksik sınır olarak belirlemiş olduğu 5 mg/l'nin üzerinde olmaktadır. Diğer taraftan böyle durumlarda, atığın toksik olup olmadığını söylemek de zorlaşmaktadır. Çünkü, yalın iyonlarla kompleks iyonların toksisitelerinin farklı olduğu belirtilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlendiği testler çevredeki değişimleri içerecek şekilde

düzenlenmelidir. Ayrıca, atıklar yalnızca çevrenin bir özelliğini içeren bir test metoduna göre sınıflandırılmamalıdır. Yani atıklar, atılacakları ortamların özelliklerine göre uygun test metodlarıyla incelenmeli ve toksik bileşenlerin müsaade edilen konsantrasyon seviyeleri de bileşenin tür ve yapısına bağlı olarak belirlenmelidir.

Bu çalışmada, sulu ortamlardaki Cr(VI) iyonlarının arıtılması sonucunda oluşabilecek atıkların, bazı kompleks oluşturuıcı maddeleri içeren ortamlardaki çözünme özellikleri incelenmiş ve bu şartlardaki çevresel kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Bu bilgiler, söz konusu atıkların çevrede bulunması mümkün olan kompleks oluşturuıcı maddeleri içeren sulu ortamlardaki çözünme özellikleri hakkında bir fikir verebilmektedir. Ancak, ilave çalışmalarla, bu tür atıkların farklı sıcaklıklardaki sularla ve mikroorganizmal etkilerle de nasıl bir çözünme özelliği gösterdiğinin belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada, uygulanan sıcaklıkta demir(II) sülfat ile indirgenmiş ortamdan elde edilen demir-krom karışık hidroksit çökeltisinin kısmen bir stabilizasyona uğradığı görülmüştür. Bu durum, Cr(VI) arıtım işlemi sonunda oluşan diğer atıklar için de araştırılmalıdır.

9. KAYNAKLAR

- ALTUNDOĞAN, H.S., ERDEM, M., ORHAN, R., ÖZER, A., and TÜMEN, F., 1998, Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded in Çinkur Plant, Doğa Turkish. Journal of Engineering and Environmental Science, 22, 167-177.
- 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.
- ANGELIDIS, M. and GIBBS, R.J., 1989, Chemistry of Metals in Anaerobically Treated Sludges, Water Research, 23, 1, 29-33.
- 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.
- APAK, R., 1994, Koordinasyon Kimyasına Giriş, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- 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.
- ATTEIA, O., 1994, Transport of Major and Trace-Elements in Soils and Aquifers of Different Ecosystems of Switzerland, Ecologiae Geologicae Helvetiae, 87, 2, 409-428.
- AVRUTSKI, P.I., 1969, Control of Chromium (VI) Concentration in Wastewaters, Chemical Abstract 70. 206-207.
- BAILEY, N.T. and WOODS, S.J., 1974, A Comparison of Two Rapid Methods for the Analysis of Copper Smelting Slags by Atomic Absorption Spectrometry, Analitical Chimica Acta, 69, 19-25.
- BALTPURVINS, A.K., BURNS, R.C., and LAWRENCE, G.A., 1996, Effect of Anion Type on the Aging of Freshly Precipitated Iron(III) Hydroxide, Environmental Science and Technology, 30, 939-949.
- BALTPURVINS, A.K., BURNS, R.C., and LAWRENCE, G.A., 1997, Effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Anion Type on the Aging of Iron(III) Hydroxide Precipitates, Environmental Science and Technology, 31, 1024-1032.

- BARRADO, E., VEGA, M., PARDO, R., GRANDE, P. and DEL VALLE, J.L., 1996, Optimization of A Purification Method for Metal-Containing Wastewater by Use of a Taguchi Experimental Design, *Water Research*, 30, 10, 2309-2314.
- BARRADO, E., PRIETO, F., CASTILLEJO, Y. and MEDINA, J., 1999, Chemical and Electrochemical Characterization of Lead Ferrites Produced in the Purification of Lead-Bearing Waste Water, *Electrochimica Acta*, 45, 1105-1111.
- BARTLETT, R.J. and JAMES, B.R., 1988, Mobility and Bioavailability of Chromium in Soils, John Wiley & Sons, 298-300.
- BARTLETT, R.J. and KIMBLE, J.M., 1976, Behaviour of Chromium in Soils-II, Hexavalent Forms, *Journal of Environmental Quality*, 5.
- BEJARANO, M. and MADRID, L., 1996, Solubilization of Heavy Metals from a River Sediment by an Olive Oil Mill Effluent at Different pH Values, *Environmental Technology*, 17, 4, 427-432.
- BERNER, R.A., 1969, *Geochim. Cosmochimica Acta*, 33, 267-273.
- BIRDGWATER, A.V., and MUMFORD, C.J., 1979, *Waste Recycling and Pollution Control Handbook*, George Godwin Limited, London.
- BROWN, G.A. and ELLIOTT, H.A., 1992, Influence of Electrolytes on EDTA Extraction of Pb from Polluted Soil, *Water, Air and Soil Pollution*, 62, 157-165.
- BUJOREANU, V.M., SEGAL E., BREZEANU, M., SALMON, R., VIDEAU, J.J., and GHEORGHIES C., 1996, On the Formation of Manganese Ferrite from MnO_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Aqueous Solutions through Coprecipitation, *Thermochimica Acta*, 288, 221-237.
- BUTLER, L.G., CARTLEDGE, F.K., CHALASANI, D., EATON, H.C., FREY, F., TITTLEBAUM, M.E. and YANG, S.L., 1988, Immobilization Mechanisms in Solidification/Stabilization Using Cement/Silicate Fixing Agents, Louisiana State University.
- CAMBELL, R.J., and EMMERMAN, D.K., 1972, Freezing and Recycling of Plating Rinsewater, *Industrial Water Engineering*, 9, 4, 38-39.
- CASARETT, L.J. and DOULL, J., 1975, *Toxicology, The Basic Science of Poisons*, Mc Millan Publishing Corporation, New York.
- CHANG, H.C. and MATIJEVIC, E., 1983, *Journal of Colloid Interface Science*, 92, 2, 479.
- CHAROENJIRAPHAT, T. and AMANTHIGO, Y., 1997, Study on Heavy Metal (Lead, Cadmium and Chromium) Treatment Technique from Artificial Wastewater by Ferrite Process, Industrial Chemistry Department.

- CHESTNUT, R., COLUSSI, J.J., FROST, D.J., KEEN, W.E. and RADUTS, M.C., 1985, U.S. Patent, 4,514,307.
- CONNER, J.R., 1990, Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York.
- CONNER, J.R. and HOFFNER, S.L., 1998, A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28, 4, 397-462.
- CORNELL, R.M. and GIOVANOLI, 1987, Effect of Manganese on the Transformation of Ferrihydrite into Goethite and Jacobsite in Alkaline Media, Clays and Clay Minerals, 35, 1, 11-20.
- CORNELL, R.M., and GIOVANOLI, R., 1989, Effect of Cobalt on the Formation of Crystalline Iron Oxides from Ferrihydrite in Alkali Media, Clays and Clay Minerals, 37, 1, 65-70.
- CULLINANE, M.J. and JONES, L.W., 1986, Stabilization/Solidification of Hazardous Waste, U.S. EPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati.
- CURRY, N.A., 1972, Philosophy and Methodology of Metallic Waste Treatment, Presented at 27 th Industrial Waste Confederation, Purdue University.
- CURRY, M.F.R., 1985, Fixation/Solidification of Hazardous Waste at Chemical Waste Management's Vickery, Ohio Facility. Chemical Waste Management: Oak Brook, IL.
- DAVIS, E.L., FALCONE, J.S., BOYCE, S.D. and KRUMRINE, P.H., 1987, Mechanisms for the Fixation of Heavy Metals in Solidified Wastes Using Soluble Silicates. The PQ Corporation, Lafayette Hill, PA.
- DEAN, J. G. , BOSQUI, F. L. and LANOUELETTE, K. H., 1972, Removing Heavy Metals from Wastewater, Environmental Science and Technology, American Chemical Society , 6, 518-522.
- DELGADO, A.L. and LOPEZ, A.F., 1999, Synthesis of Nickel-Chromium-Zinc Ferrite Powders from Stainless Steel Pickling Liquors, Journal of Materials Research, 14,(8), 3427-3432.
- DEMİREL, B., YENİGÜN, O. ve BEKBÖLET, M., 1999, Removal of Cu, Ni and Zn from Wastewaters by The Ferrite Process, Environmental Technology, 20; 963-970.
- DOUGHERTY, R.R., 1970, U.S. Patent 3,531,262; Sept. 29, Assigned to Control Data Corp.
- EARY, L.E. and RAI, D., 1988, Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion, Environmental Science and Technology, 22 972-977.

- ECKENFELDER, W.W., 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98-103, Mc Graw -Hill, NewYork.
- ELIOT, E., 1997, The Science of Composting, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, U.S.A., 449-451.
- ELNAGGER, H.A. at all.,1977, Chemical Stabilization of Sulfur Dioxide Scrubber Sludges, Proc. Cnf. Geotechnology, Pract. Disposal Solid Waste Mater. New York.
- ELSEEWI, A.A. and PAGE, A.L., 1982, Environmental Characterization of Trace Elements in Fly Ash, Reprinted from Trace Substances in Environmental Healty-XVI, 39-47. A Symposium, D.D. Hemphill. Ed. University of Missouri, Colombia.
- ERDEM, M. ve TÜMEN, F., 1996, Pirit Kullanılarak Sulu Çözeltilerde Cr(VI) İndigenmesi, Doğa- Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 20, 363-369.
- FORSTNER, U. and WITTMANN, G. T. W., 1983, Metal Pollution in the Aquatic Environment, 340-343, Springer Verlag Corporation, Berlin.
- FRANCIS, A.J. and DODGE, C.J., 1989, Aerobic and Anaerobic Dissolution of Toxic Metals from Coal Wastes: Mechanism of Action, Environmental Science and Technology, 23, 4, 435-441.
- FRANCIS, A.J. and DODGE, C.J., 1990, Anaerobic Microbial Remobilization of Toxic Metals Coprecipitated with Iron Oxide, Environmental Science and Technology, 24, 3, 373-378.
- GAINOPOLOS, A., GUPTA, M.K. and KATA, W.J., 1971; U.S. Patent 3.625.885; December 7; Assigned to Rex Chainbelt, Incorporated.
- GAMBRELL, R.P., WIESEPAPE, J.B., PATRICK, W.H. and DUFF, M.C., 1991, The Effects of pH, Redox and Salinity on Metal Release from a Contaminated Sediment, Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 359-367.
- GARNET, K., KIRK, P.W.W., LESTER, J.N. and PERRY, R., 1985, Solubility of Mn, Ni, Pb and Zn in Sludge/soil Mixtures by Nitrilotriacetic Acid, Journal of Environmental Quality, 14, 549.
- GILLIAM, T.M., DOLE, L.R. and McDANIEL, 1986, Waste Immobilization in Cement-Based Grouts. Philadelphia: ASTM Special Technical Publication.
- GREENWOOD, N.N. and EARSHAW, A., 1984, Chemistry of the Elements, 1191-1204, Pergamon Press, New York.
- GRODZINSKA-JURCZAK, M., 2001, Management of Industrial and Munipical Solid Wastes in Poland, Resources, Conservationand Recycling,32,85-103.

- GÜNAYDIN, F., ÖZER, A., ALTUNDOĞAN, H.S. and TÜMEN, F., 1999, The Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Zinc Extraction Residue, *Environmental Technology*, 20, 405-411.
- HAM, R.K., ANDERSON, M.A., STEGMAN, R. ve STANFORD, R., 1979, Comparison of Three Waste Leaching Tests, EPA, 600/2-79-071, Cincinnati, USA.
- HANSEN, B., 1997, Sewage Sludge Amended Soils and Heavy Metals, University of Washington, Forest Soils Laboratory Project ESC311-507.
- HARRISON, J.B. and BERKHEISER, V.E., 1982, *Clays Clay Miner.*, 30, 97-102.
- HONG, J. and PINTAURO, P.N., 1996, Desorption-Complexation-Dissolution Characteristics of Adsorbed Cadmium from Kaolin By Chelators, *Water, Air and Soil Pollution*, 86, 35-50.
- HUANG, C. and WU, M., 1975, Chromium Removal by Carbon Adsorption, *Journal WPCF*, 47:10, 2437-2446.
- HUHEEY, J.E., 1978, *Inorganic Chemistry Principles of Structures*, 546.
- İNAN, K. ve TANYOLU, E., 1982, *Mineraloji*, 2, Doyuran Matbaası, İstanbul.
- JACKSON, E., 1986, *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, 45-163, Ellis Horwood Limited, New York.
- 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.
- KALB, P.D. and COLOMBO, P., 1984, Polyethylene Solidification of Low-Level Wastes, Topical Report, BNL-518867. Upton, New York.
- KANEKO, S., TSUKAMOTO, K., and IMOTO, F., 1978, Adsorption Characteristics of Chromium (VI) on Coprecipitated Silica Titania Gel, *Nippon Kogaku Kaishi*, 9.
- KATSURA, T., TAMAURA, Y. and TERADA, H., 1977, Treatment of the Laboratory Wastewaters by The Magnetic Separation Process, *Industrial Water*, (Japanese), 233(4), 16.
- KINDL, B., ATKINSON, J., 1978, G.U.S. Patent 4 086 150.
- KIRK-OTHMER, 1965, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, 881-901, Interscience Publishers, John Wiley, New York.

- KIRK-OTHMER, 1978, Encyclopedia of Chemical Technology, 9, 881-901, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- KIRK-OTHMER, 1992, Encyclopedia of Chemical Technology, 10, 381-411, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- KIYAK, B., ÖZER, A., ALTUNDOĞAN, A., ERDEM, M. and TÜMEN, F., 1999, Cr(VI) Reduction in Aqueous Solutions by Using Copper Smelter Slag, Waste Management, 19, 333-338.
- KRAUSE, E. and ETTTEL, V.A., 1989, Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds, Hydrometallurgy, 22, 311-337.
- KRISHNAMURTI, G.S.R., CIESLINSKI, G., HUANG, P.M. and VAN REES, K.C.J., 1997, Kinetics of Cadmium Release from Soils as Influenced by Organic Acids: Implication in Cadmium Availability, Journal of Environmental Quality, 26: 271-277.
- KRUEGER, R.C., CHOWDHURY, A.K. and WARNER, M.A., 1991, Full-Scale Remediation of a Grey Iron Foundry Waste Surface Impoundment. Environmental Prog., 10, 3.
- LANDY, J.A., 1971, Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizer Complex, Journal of Water Pollution Control Federation 43, 2292-2253.
- LANOUTTE, K.H., 1977, Industrial Pollution Control, Chemical Engineering Deskbook Issue, October 17.
- LANOUEITE, H.K. and PAULSON, G.E., 1976, Treatment of Heavy Metals In Wastewater, Pollution Engineering, 8:10, 55-57, Tech. Publishing Corporation.
- LEE, G.F., 1981, Role of Hydrous Metal Oxides in the Transport of Heavy Metals in the Environment, Institute for Environmental Sciences, University of Texas, Dallas, Texas.
- LIETZ, W. and GALLING, G., 1989, Metals from Sediments, Water Research, 23, 2, 247-252.
- LINN, J.H. and ELLIOTT, H.A., 1988, Mobilization of Cu and Zn in Contaminated Soil by Nitrilotriacetic Acid, Water, Air and Soil Pollution, 37, 449-458.
- LOPEZ, A.D. and LOPEZ, A.F., 1998, Synthesis of Nonacrystalline Zinc Ferrite Powders from Sulphuric Pickling Waste Water, Journal of Alloys and Compounds, 265, 291-296.
- LOPEZ, A.D. and LOPEZ, A.F., 1999, Synthesis of Nickel-Chromium-Zinc Ferrite Powders from Stainless Steel Pickling Liquors, Journal of Materials Research, 14, 8, 3427-3432.

- LU, Z.Y. and MUIR, D.M., 1988, Dissolution of Metal Ferrites and Iron Oxides by HCl under Oxidising and Reducing Conditions, *Hydrometallurgy*, 21, 9-21.
- LUBOWITZ, H.R. and WILES, C.C., 1980, Encapsulation Technique for Control of Hazardous Wastes, Toxic and Hazardous Waste Disposal, 1, Ann Arbor Science Publishers Inc.
- MAITES, L., 1963, Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1-19.
- MANDAOKAR, S.S., DHARMADHIKARI, D.M. and DARA, S.S., 1994, Retrieval of Heavy Metal Ions from Solution via Ferritisation, *Environmental Pollution*, 83, 277-282.
- McBRIDE, M., 1998, Soluble Trace Metals in Alkaline Stabilized Sludge Products, *Journal of Environmental Quality*, 27, 578-584.
- MOORE, J.M., RAMAMOORTHY, S., 1984, Heavy Metals In Natural Waters, 58-76, Springer-Verlag Corporation, New York.
- NIEUWENHUIS, G.J. 1970; U.S. Patent 3.493.328; February 3.
- OBRADOR, A., RICO, M.I., ALVAREZ, J.M. and NOVILLO, J., 2001, Influence of Thermal Treatment on Sequential Extraction and Leaching Behaviour of Trace Metals in a Contaminated Sewage Sludge, *Bioresource Technology*, 76, 259-264.
- OKUDA at all., 1975, Removal of Heavy Metals From Wastewaters by Ferrite Coprecipitation, *Kawasaki Japan Filter*, 12(5), 472-478.
- ÖZER, A., ALTUNDOĞAN, H.S., ERDEM, M. and TÜMEN, F., 1997, A Study on the Cr(VI) Removal From Aqueous Solutions by Steel Wool, *Environmental Pollution*, 97,1-2, 107-112.
- ÖZER, A., TÜMEN, F. and BILDIK, M., 1997, Cr(III) Removal From Aqueous Solutions by Depectinated Sugar Beet Pulp, *Environmental Technology*, 18, 893-901.
- PAIGE, CR., SNODGRASS, WJ. and NICHOLSON, RV., 1996, The Crystallization of Arsenate-Contaminated Iron Hydroxide Solids at High pH, *Water Environment Research*, 68, 6, 981-987.
- PANDAY, K.K., PRASAD, G. and SINGH, V.N., 1984, Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 34 A, 367-374.
- PATTERSON, J. W., 1975, Wastewater Treatment Technology, 2nd Ed., Butterworths Publisher, Stoneham.

- PEREZ, O.P., UMETSU, Y. and SASAKI, H., 1998, Precipitation and Densification of Magnetic Iron Compounds from Aqueous Solutions at Room Temperature, *Hydrometallurgy*, 50, 223-242.
- PEREZ, O.J.P., KASUYA, A., UMETSU, Y. and TOHJI, K., 2000, The Relationship Between the Reaction and The Characteristics of the Metal-Bearing Ferrites Produced at Ambient Temperature, *The Minerals, Metals and Materials Society*, 41-50.
- PFEIFFER, W.C., FISAMAN, M., CARBORELL, N., 1980, Fate of Chromium in Atributary of the Irajá River, *Environmental Pollution (Series B)* 1: 117-126. Rio de Janeiro.
- POLLARD, S.J.T., SOLLARS, C.J. and PERRY, R., 1991, A Low Cost Adsorbent from Spent Bleaching Earth. II. Optimisation of the Zinc Chloride Activation Procedure, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50, 277-292.
- RAFF, R.A.V. and ALLISON J.B., 1956, *Polyethylene*, Interscience Publisher, New York.
- REDDY, K.J. and HASFURTHER, V.R., 1989, Solubility and Release of Fluorine and Molybdenum from Oil Shale Solid Wastes, *Water Research*, 23, 7, 833-836.
- REHWOLDT, R., L. LASKO, C., SHAW and E. WIRHOSKI, 1973, The Acute Toxicity of Some Heavy Metal Ions Toward Benthic Organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 10:299-302.
- RICHARDS, R., 1968, U.S. Patent 3.371.034; February 27.
- ROSS, R.D., 1968, *Industrial Waste Disposal*, Reinhold, New York.
- ROSS, M.B., Mc GEEB, E.S. and ROSS, D.R., 1989, Chemical and Mineralogical Effects of Acid Deposition on Shalburue Marble and Salem Limestone Test Samples Placed at Four NAPAP Weather-Monitoring Sites, *American Mineralogist*, 74, 367-383.
- SAKAKIBARA, N., OHNO, S. and SHIMIZU, S., 1979, Method of Treating Waste Waters Containing Solid-Phase Difficultly-Soluble Compounds, U.S. Patent 4.169.053; September 25, Assigned to Nippon Electric Corporation.
- SARIKAYA, Y., 1993, *Fizikokimya*, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- SCHINDLER, P., 1967, In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, *Advances in Chemistry Series*, 67, American Chemical Society, Washington, 196.
- SELM, R.P. and HULSE, 1962, B.T.; U.S. Patent 3.027.321; March 27, Assigned to Wilson and Corporation.

- SHAILAJA, M. and NARASIMHAN, S.V., 1991, Dissolution Kinetics of Nickel Ferrite in Chlating and Reducing Agents, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 28, (8), 748-756.
- SHAW, M.D., 1986, *Macroencapsulation: New Technology Provides Innovative Alternatives for Hazardous Materials Storage, Transportation, Treatment and Disposal*. Jackson-Ville, FL: Bondico, Inc.
- SHINK, C.A., 1968, Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment, *Plating*, 55, 1302-1305.
- 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.
- SITTIG, M., 1973, *Pollutant Removal Handbook*, 116-135, Noyes Data Corporation, England.
- SPOSITO, G., 1989, *The Chemistry of Soils*, 42-62, Oxford University Press, New York.
- SREEKRISHNAN, T.R. and TYAGI, R.D., 1996, A Comparative Study of the Cost of Leaching Out Heavy Metals from Sewage Sludges, *Process Biochemistry*, 31, 1, 31-41.
- STEGEMANN, J.A., ROY, A., CALDWELL, R.J., SCHILLING, P.J. and TITTSWORTH, 2000, Understanding Environmental Leachability of Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Environmental Engineering*, February, 112-120.
- STEPHEN, C.D., 1999, Present and Future Regulatory Trends of The United States Environmental Protection Agency, *Progress in Organic Coatings*, 35, 55-61.
- STEVENSON, F.J. and ARDAKANI, M.S., 1972, *Organic Matter Interactions Involving Micro Nutrients in Soil, Micronutrients in Agriculture*, 2nd Ed., SSSA, Madison, WI, 79-114.
- STEVENSON, F.J., 1994, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. 2nd Ed., John Wiley&Sons Inc., New York.
- STUMM, W. and MORGAN, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley&Soons Inc., New York.
- SUGIMOTO, T. and MATIJEVIC, E., 1980, Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystalization from Ferrous Hydroxide Gels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 1, 227-243.

- SUN, T., PAIGE, C.R. and SNODGRASS, W.J., 1996, The Effect of Cadmium on the Transformation of Ferrihydrite into Crystalline Products at pH 8, *Water, Air and Soil Pollution*, 91, 307-325.
- ŞENGÜL, F., TÜRKMAN, A. ve FİLİBELİ, A., 1986, A Case Study on Chromium Wastes Treatment, *Environmental Management for Developing Countries*, Preprints of the Third Symp., Envitek, İstanbul.
- TAMAURA, Y., and ABE, H., 1989, Metal Ion Adsorption-Incorporation Mechanism in the Zn(II)-Bearing Ferrite Formation Reaction in Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 129, 2, 327-334.
- TAMAURA, Y., SASAO, T., ABE, H. and HOH, T., 1990, Ferrite Formation in Aqueous Solution at 100-200°C, *Journal of Colloid and Interface Science*, 136, 1, 242-248.
- TAMAURA, Y., TU, P.Q., ROJARAYANONT, S., and ABE, H., 1991a, Stabilization of Hazardous Materials into Ferrites, *Water Science and Technology*, 23, 399-404.
- TAMAURA, Y., KATSURA, T., ROJARAYANOT, S., YOSHIDA, T. and ABE, H., 1991b, Ferrite Process; Heavy Metal Ions Treatment System, *Water Science and Technology*, 23, 1893-1900.
- TEER, E.H., and RUSSELL, L.V., 1972, Heavy Metal Removal from Wood Preserving Wastewater, 27th Ind. Waste Confederation, Purdue University.
- TERASHIMA, Y., OZAKI, H. and SEKINE, M., 1986, Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration, *Water Research*, 20, 5, 537-545.
- TOOLEY, F.W., 1974, *The Handbook of Glass Manufacture*, Books For Industry, New York.
- TORRES, R., BLESÁ, M.A. and MATIJEVIC, E., 1990, Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 134, 2, 475-485.
- TÜMEN, F., ARSLAN, N. ve BİLDİK, M., 1987, Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması, *Çevre-87 Sempozyumu*, EBSO-İzmir.
- TÜMEN, F., BOYBAY, M., SOLMAZ, B., CİCİ, M. ve BİLDİK, M., 1991, Elazığ Ferrokrom Fabrikası ve Keban Simli-Kurşun İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli, *Doğa-Tr.J. of Engineering and Environmental Sciences*, 15, 464-485.
- TÜMEN, F., BİLDİK, M., BOYBAY, M., CİCİ, M. ve SOLMAZ, B., 1992, Ergani Bakır İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli, *Doğa-Tr.J. of Engineering and Environmental Sciences*, 16, 43-53.

- TYAGI, R.D., BLAIS, J.F., MEUNIER, N. and KLUEPFEL, D., 1993, Bioleaching of Heavy Metals and Stabilization of Sewage Sludge- A Batch Reactor Test, Canadian Journal of Civil Eng., 20, 57-64.
- UNDERWOOD, E.J., 1971, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 3th. Ed., 253-264, Academic Press, New York.
- USEPA, 1979, Methods of Chemical Analysis of Water and Wastes, Environmental Monitoring and Support Laboratory, EPA-600/4-79-020, Cincinnati, USA.
- USEPA, 1980, Hazardous Waste and Consolidated Permit Regulations, Fed.Reg. 45, 98: 33063-33285.
- USEPA, 1982, U.S., Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Washington, DC, SW-846.
- USEPA, 1986, Multiple Extraction Procedure (MEP), EPA Method 1320, Washington, U.S.
- USEPA, 1990, Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311, Washington, U.S.
- USEPA, 1991, Engineering Bulletin: Solidification/Stabilization of Inorganics and Organics (Draft), U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.
- USEPA, 1992, Handbook on Vitrification Technology for Treatment of Hazardous and Radioactive Wastes, EPA/625/R-92/002.
- USEPA, 1994, Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), EPA Method 1312, Washington, U.S.A.
- USEPA, 2001, Office of Solid Waste, U.S.A.
- VAN DER PUTTE, I., M.A. BRINKHORST, J.H. KOEMAN, 1981, Effect of pH on the Acute Toxicity of Hexavalent Chromium to Rainbow Trout . Aquatic Toxicology, 1: 129-142.
- VAN DER SLOOT, H.A., 1998, Quick Techniques for Evaluating the Leaching Properties of Waste Materials: Their Relation to Decisions on Utilization and Disposal, Trends in Analytical Chemistry, 17, 5, 298-310.
- VELSEN, A.F.M., VOS, G., BOERSMA, R. and REUVER, J.L., 1991, Water Science and Technology, 24, 10, 195-203.
- VIDALES, J.L.M., DELGADO, A.L, VILA, E. and LOPEZ, F.A., 1999, The Effect of the Starting Solution on the Physico-chemical Properties of Zinc Ferrite Synthesized at Low Temperature, Journal of Alloys and Compounds, 287, 276-283.

- VIGURI, J., IBANEZ, R., ANDRES, A, ORTIZ, I. and IRABIEN, A., 1999, Environmental Characterization of Metal Finishing Sludges, *Environmental Technology*, 20, 171-180.
- VURAL, N. , 1984, Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:56, 345.
- WANG, W., XU, Z. and FINCH, J., 1996, Fundamental Study of an Ambient Temperature Ferrite Process in the Treatment of Acid Mine Drainage, *Environmental Science and Technology*, 30, 8, 2604-2608.
- 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.
- YANO, J. and EGUCHI, I., 1979, Application of High Gradient Magnetic Separation for Water Treatment in Steel Industry, Proceedings of an International Conference on Industrial and Applied Magnetic Separation, 134-136.
- YOSHIDA, H., KAMEGAWA, K. and ARITA, S., 1977, Adsorption and Reduction of Chromium (VI) on Activated Carbon, *Nippon Kayaka Kaishi*, 3, 387-390.
- YURONIS, D., 1968, Metal Finishing Waste Treatment, *Comparative Economics, Plating*, 55, 1071-1074.

10. EKLER

Tablo E10.1. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çöktirden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik madde içeren ortamda çözünerek çözeltiye geçen krom konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C]

Süre, st	10 ⁻² M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l					10 ⁻³ M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	TSA	TSA	0,76	1,14	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	1,81	0,70	1,03	2,12	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	2,70	1,80	1,20	2,12	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	2,70	2,56	1,16	2,36	TSA	0,60	TSA	TSA	TSA	0,60

Tablo E10.2. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çöktirden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiye geçen demir konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C]

Süre, st	10 ⁻² M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l					10 ⁻³ M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	8,70	13,75	58,21	22,96	10,86	9,50	2,60	3,22	3,46	10,07
2	16,25	20,15	70,60	22,50	16,25	10,08	7,80	5,00	4,28	12,53
4	25,00	35,80	95,90	25,00	20,00	16,41	12,86	11,8	4,28	16,80
8	50,71	61,25	107,85	29,28	22,14	24,86	19,16	18,26	4,20	19,14

Tablo E10.3. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çöktirdinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	0,83	0,74	0,90	TSA
8	TSA	0,94	1,08	1,52	1,03	1,35

Tablo E10.4. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çöktirdinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	0,86	0,70	TSA	TSA
8	TSA	TSA	0,80	1,00	0,80	TSA

Tablo E10.5. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA

Tablo E10.6. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	10,43	17,25	7,50	8,12	10,00
2	TSA	10,00	22,50	9,07	19,40	15,00
4	TSA	11,62	31,40	11,00	21,25	17,25
8	TSA	13,12	38,70	16,25	31,50	20,75

Tablo E10.7. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	8,67	12,63	TSA	4,37	4,52
2	TSA	10,06	18,70	1,52	10,50	8,40
4	TSA	12,02	22,90	1,90	13,00	10,96
8	TSA	11,90	30,15	2,24	21,25	10,52

Tablo E10.8. Sodyum sülfitle indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	TSA	5,40	11,87	TSA	4,70	TSA
2	TSA	8,03	18,80	TSA	5,25	TSA
4	TSA	10,00	20,40	1,06	8,80	3,51
8	TSA	9,89	27,80	1,87	12,50	5,40

Tablo E10.9. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltiden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik madde içeren ortamda çözünerek çözeltili geçen krom konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C]

Süre, st	10 ⁻² M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l					10 ⁻³ M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	0,82	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	0,82	TSA	0,96	1,06	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	1,20	TSA	1,44	1,06	TSA	TSA	TSA	0,96	TSA	TSA

Tablo E10.10. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltiden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiye geçen demir konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C]

Süre, st	10 ⁻² M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l					10 ⁻³ M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	17,54	15,42	65,50	30,22	16,30	10,06	8,81	5,70	6,06	15,04
2	29,70	20,36	79,46	36,43	20,14	14,73	7,98	12,50	6,06	14,88
4	48,92	19,85	103,68	48,60	18,56	25,61	14,29	11,82	9,12	20,22
8	76,20	28,40	134,10	63,00	25,70	25,43	21,00	24,65	9,08	23,50

Tablo E10.11. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	TSA	0,56	0,80	0,92	0,80	1,05

Tablo E10.12. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA

Tablo E10.13. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen krom konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
8	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA

Tablo E10.14. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	12,30	14,05	25,08	17,05	45,60
2	TSA	24,65	18,15	30,90	24,65	47,22
4	TSA	42,80	19,62	36,74	23,50	51,90
8	TSA	57,41	26,11	44,82	26,20	55,70

Tablo E10.15. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltilinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiliye Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	9,50	9,00	15,60	12,07	14,50
2	TSA	12,06	10,27	21,50	12,00	14,50
4	TSA	25,13	9,89	25,07	16,90	17,28
8	TSA	30,45	16,94	25,15	16,54	26,52

Tablo E10.16. Demir II sülfatla indirgenmiş ortamdan elde edilen kurutulmuş krom ferrit içerikli çökeltilinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışması sonucunda ortama geçen demir konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiliye Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Sitrik Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	EDTA
1	TSA	5,71	9,21	14,20	5,24	3,06
2	TSA	12,06	9,65	20,86	6,13	5,41
4	TSA	18,96	12,34	20,86	6,13	9,84
8	TSA	24,30	15,08	24,11	5,98	14,46

Tablo E10.17. Kurutulmuş krom hidroksit çökeltilisinden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiliye geçen krom konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi[Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Süre, st	10^{-2} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l					10^{-3} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	4,69	0,60	6,08	2,41	1,01	0,60	TSA	TSA	TSA	TSA
2	4,26	1,10	8,97	4,72	1,78	1,04	TSA	TSA	0,82	TSA
4	7,52	2,91	16,43	7,30	1,78	2,76	TSA	0,94	1,60	TSA
8	13,65	4,69	17,83	7,94	4,33	2,68	TSA	1,27	2,14	1,16

Tablo E10.18. Kurutulmuş demir hidroksit çökeltilisinden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiliye geçen demir konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi[Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Süre, st	10^{-2} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l					10^{-3} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	142.39	119.22	124.00	24.10	10.10	16.54	3.14	11.80	4.97	7.29
2	186.20	168.36	156.87	36.52	15.32	20.40	15.00	16.85	6.56	8.00
4	203.47	172.29	164.30	73.00	17.09	29.64	25.90	20.06	8.34	10.04
8	215.60	186.51	163.18	152.15	19.90	36.89	26.08	20.67	8.34	13.25

Tablo E10.19. Kurutulmuş demir-krom hidroksit çökeltilisinden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiliye geçen krom konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi[Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Süre, st	10^{-2} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l					10^{-3} M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Cr Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	3,13	1,52	8,42	2,40	0,6	0,50	TSA	TSA	TSA	0,6
2	6,08	2,72	13,06	4,55	0,6	0,60	TSA	TSA	TSA	0,6
4	10,70	4,55	17,15	8,13	1,06	0,87	TSA	TSA	TSA	0,6
8	14,28	4,97	17,19	8,13	1,63	1,06	TSA	TSA	TSA	0,6

Tablo E10.20. Kurutulmuş demir-krom hidroksit çökteltisinden 10^{-2} ve 10^{-3} M organik asit içeren ortamda çözünerek çözeltiye geçen demir konsantrasyonunun süreye bağlı olarak değişimi[Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Süre, st	10 ⁻² M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l					10 ⁻³ M Organik Asit Ortamında Çöz. Geçen Fe Kons., mg/l				
	Sitrik pH=2.47	Askorbik pH=3.03	Oksalik pH=2.04	Tartarik pH=2.61	EDTA pH=5.29	Sitrik pH=3.13	Askorbik pH=3.42	Oksalik pH=2.99	Tartarik pH=3.22	EDTA pH=5.76
1	47,25	21,18	58,21	22,96	34,80	9,50	2,60	3,22	3,46	10,07
2	62,69	26,40	70,60	40,14	32,15	10,08	7,80	5,00	4,28	12,53
4	120,4	55,80	105,90	58,70	40,06	16,41	12,86	11,80	4,28	16,80
8	140,71	59,00	127,85	69,28	42,14	24,86	19,16	18,26	4,20	19,14

Tablo E10.21. Kurutulmuş krom hidroksit çökteltisinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	4,06	3,99	2,42	1,98	1,85	0,56
2	4,59	3,63	4,80	3,67	2,58	4,03
4	4,59	4,58	6,25	4,60	6,50	5,20
8	5,00	5,24	7,40	6,45	8,87	8,67

Tablo E10.22. Kurutulmuş krom hidroksit çökteltisinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	0,58	3,67	2,23	1,05	1,94	0,97
2	1,67	4,03	4,85	1,45	2,26	3,35
4	2,71	4,36	6,02	3,40	6,2	4,50
8	2,71	5,24	6,57	5,44	8,11	6,65

Tablo E10.23. Kurutulmuş krom hidroksit çökteltisinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Cr Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	0,80	3,87	2,16	1,12	1,63	1,09
2	2,08	4,03	2,82	1,33	1,94	3,60
4	2,08	4,35	4,11	2,58	4,05	4,40
8	2,08	4,96	5,12	3,40	7,36	6,87

Tablo E10.24. Kurutulmuş demir-krom karışık hidroksit çökteltisinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.:10⁻² M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltiye Geçen Metal İyon Konsantrasyonları, mg/l											
	Min.Asit		Askorbik Asit		Oksalik Asit		Tartarik Asit		Sitrik Asit		EDTA	
	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe
1	TSA	TSA	0,95	19,26	2,52	67,41	0,86	11,85	1,13	26,66	TSA	82,86
2	TSA	TSA	1,10	28,15	2,92	68,89	1,84	22,96	2,43	57,41	0,84	110,00
4	TSA	TSA	3,12	54,61	2,19	62,34	2,49	31,00	3,63	92,80	0,80	115,71
8	TSA	TSA	3,94	60,08	2,92	64,27	2,92	40,08	4,27	106,75	1,51	115,71

Tablo E10.25. Kurutulmuş demir-krom karışık hidroksit çöktiricisinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Metal İyon Konsantrasyonları, mg/l											
	Min.Asit		Askorbik Asit		Oksalik Asit		Tartarik Asit		Sitrik Asit		EDTA	
	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe
1	TSA	TSA	0,64	12,37	0,47	15,55	0,40	3,22	0,75	24,07	TSA	31,42
2	TSA	TSA	0,81	12,59	0,78	14,07	0,58	5,59	1,38	37,03	1,10	55,00
4	TSA	TSA	1,52	12,22	0,86	10,37	0,55	5,31	2,23	50,93	1,05	67,14
8	TSA	TSA	2,20	13,94	0,90	8,38	0,55	5,20	2,40	64,88	1,41	110,00

Tablo E10.26. Kurutulmuş demir-krom karışık hidroksit çöktiricisinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Metal İyon Konsantrasyonları, mg/l											
	Min.Asit		Askorbik Asit		Oksalik Asit		Tartarik Asit		Sitrik Asit		EDTA	
	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe
1	TSA	TSA	0,83	11,71	0,67	7,85	0,43	2,14	0,95	14,69	TSA	30,80
2	TSA	TSA	1,59	13,05	1,19	8,85	0,43	2,14	1,23	24,09	TSA	42,88
4	TSA	TSA	1,39	13,39	0,83	9,38	0,59	2,81	1,75	28,80	1,03	69,06
8	TSA	TSA	1,98	13,39	0,86	7,85	0,43	1,91	1,22	29,56	1,14	102,20

Tablo E10.27. Kurutulmuş demir hidroksit çöktiricisinin pH 3'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	1,64	110,82	74,28	40,91	66,73	90,91
2	2,16	146,54	91,30	72,73	110,40	147,73
4	1,70	161,13	105,80	91,58	140,30	150,28
8	2,23	188,66	120,00	113,64	138,00	190,28

Tablo E10.28. Kurutulmuş demir hidroksit çöktiricisinin pH 4'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	0,94	39,00	22,00	21,82	58,00	72,73
2	0,82	53,62	48,90	31,82	76,12	113,63
4	0,94	67,12	75,40	44,65	75,00	124,00
8	1,02	90,60	78,95	59,10	81,82	128,14

Tablo E10.29. Kurutulmuş demir hidroksit çöktiricisinin pH 5'te yapılan çözünürlük çalışmasının sonuçları [Sıvı/katı oranı: 100, org. madde kons.: 10^{-2} M; sıcaklık:25°C]

Süre, st	Çözeltili Geçen Fe Konsantrasyonu, mg/l					
	Min.Asit	Askorbik Asit	Oksalik Asit	Tartarik Asit	Sitrik Asit	EDTA
1	0,88	22,00	11,86	21,05	39,70	70,45
2	1,05	37,11	19,27	29,24	43,15	86,11
4	0,64	35,88	25,00	34,50	41,26	113,64
8	1,14	40,30	26,40	33,86	40,91	113,48

Tablo E10.30. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 3'te 10^{-2} M sitrik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	1.13	2.43	3.63	26.66	37.41	48.80
50	2.03	3.25	4.46	33.07	46.15	53.84
105	3.00	4.14	5.40	46.92	53.00	95.38
150	8.07	8.53	9.50	112.30	128.14	157.69
200	5.65	5.91	6.52	72.70	80.40	86.15
400	TSA	TSA	TSA	28.80	29.11	29.45
600	TSA	TSA	TSA	22.50	22.50	20.96
1000	TSA	TSA	TSA	6.41	5.98	5.27

Tablo E10.31. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 4'te 10^{-2} M sitrik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri[Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.75	1.38	2.23	24.07	37.03	40.93
50	2.13	2.31	2.31	38.46	38.46	42.30
105	2.60	3.16	3.57	40.00	57.69	76.92
150	6.81	6.25	7.05	103.86	111.53	138.46
200	5.46	5.34	5.34	68.82	73.11	72.98
400	TSA	TSA	TSA	17.64	22.65	25.80
600	TSA	TSA	TSA	18.30	18.44	19.54
1000	TSA	TSA	TSA	3.08	5.14	3.75

Tablo E10.32. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 5'te 10^{-2} M sitrik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C]..

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.95	1.23	1.75	14.69	24.09	28.79
50	2.07	2.11	2.51	30.76	38.46	42.30
105	2.66	2.07	2.40	28.84	38.46	46.15
150	6.43	6.90	6.43	71.15	76.92	90.38
200	5.54	5.62	5.91	60.00	62.40	65.27
400	TSA	TSA	TSA	15.30	19.21	22.71
600	TSA	TSA	TSA	11.25	16.33	16.33
1000	TSA	TSA	TSA	2.58	2.10	1.96

Tablo E10.33. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 3'de 10^{-2} M askorbik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.95	1.10	3.12	19.26	28.15	54.61
50	2.51	2.51	4.14	76.15	84.61	80.76
105	3.04	3.81	5.11	125.00	125.00	140.00
150	6.87	8.41	9.56	127.96	134.60	165.00
200	3.56	3.80	4.10	127.00	125.00	130.00
400	1.07	1.07	1.10	83.20	89.50	89.50
600	TSA	TSA	TSA	44.30	50.13	49.60
1000	TSA	TSA	TSA	8.30	5.76	9.07

Tablo E10.34. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 4'te 10^{-2} M askorbik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.64	0.81	1.52	12.37	12.59	12.22
50	1.21	2.35	2.23	24.61	33.84	26.23
105	2.23	2.27	3.04	32.46	30.76	42.30
150	6.21	6.75	8.97	86.15	91.53	107.69
200	2.97	2.55	2.90	98.80	110.00	107.96
400	0.95	1.24	1.00	68.10	71.00	83.60
600	TSA	TSA	TSA	35.20	30.80	39.54
1000	TSA	TSA	TSA	3.74	7.11	6.94

Tablo E10.35. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 5'te 10^{-2} M askorbik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.83	1.59	1.39	9.71	10.05	10.39
50	1.01	1.25	1.55	10.76	13.84	23.07
105	1.42	1.54	2.23	11.53	17.69	22.30
150	4.39	4.75	4.93	19.23	21.15	26.92
200	2.23	1.96	2.84	18.65	25.20	33.70
400	0.94	TSA	TSA	9.34	10.96	17.20
600	TSA	TSA	TSA	10.20	11.53	13.75
1000	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	2.81

Tablo E10.36. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 3'te 10^{-2} M oksalik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	2.52	2.92	3.19	67.41	68.89	62.34
50	3.04	5.07	5.44	84.61	88.40	91.90
105	3.89	5.68	6.00	80.76	96.15	103.81
150	7.30	7.06	10.60	98.86	107.30	123.07
200	5.79	5.79	5.76	93.80	102.00	114.23
400	TSA	TSA	TSA	68.40	81.06	94.50
600	TSA	TSA	TSA	36.10	43.72	42.90
1000	TSA	TSA	TSA	3.08	5.14	5.02

Tablo E10.37. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çökeltilerinin pH 4'te 10^{-2} M oksalik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	2.07	1.78	1.86	15.55	24.07	24.00
50	2.23	2.30	2.43	19.23	30.00	30.76
105	2.84	3.74	3.19	26.92	37.69	37.69
150	6.40	7.34	8.93	98.00	105.76	119.23
200	2.94	3.89	4.59	100.80	94.90	104.08
400	TSA	TSA	TSA	57.30	62.10	62.10
600	TSA	TSA	TSA	38.60	34.73	39.12
1000	TSA	TSA	TSA	4.21	3.86	4.37

Tablo E10.38. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom karışık çöktürlerinin pH 5'te 10^{-2} M oksalik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	1.07	1.19	1.83	5.85	8.85	9.38
50	1.30	1.41	2.56	6.92	23.07	25.33
105	1.62	1.84	2.87	11.53	26.92	41.56
150	6.28	6.80	7.06	27.65	50.00	56.92
200	2.35	2.96	3.74	23.70	30.09	32.21
400	TSA	TSA	TSA	20.40	24.25	25.44
600	TSA	TSA	TSA	16.85	22.00	20.06
1000	TSA	TSA	TSA	1.80	3.21	3.09

Tablo E10.39. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom karışık çöktürlerinin pH 3'te 10^{-2} M tartarik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0.86	1.84	2.49	11.85	22.96	31.00
50	1.95	2.68	3.53	16.92	30.76	33.84
105	2.15	3.29	5.84	20.76	30.76	46.92
150	2.60	4.87	7.50	69.20	66.15	107.69
200	2.43	2.60	3.09	89.70	90.30	90.74
400	TSA	TSA	TSA	59.00	62.70	73.08
600	TSA	TSA	TSA	21.50	22.96	24.40
1000	TSA	TSA	TSA	1.06	1.98	3.02

Tablo E10.40. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çöktürlerinin pH 4'te 10^{-2} M tartarik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	0	0.58	0.55	3.22	5.59	5.31
50	1.90	2.23	2.46	16.15	20.76	23.84
105	1.90	3.12	3.41	18.50	24.92	24.92
150	3.55	3.69	6.25	59.23	53.84	73.07
200	2.43	2.43	2.11	55.70	60.81	65.13
400	TSA	TSA	TSA	50.00	51.19	51.34
600	TSA	TSA	TSA	11.60	10.80	11.90
1000	TSA	TSA	TSA	TSA	1.02	0.96

Tablo E10.41. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak hazırlanmış olan demir-krom çöktürlerinin pH 5'te 10^{-2} M tartarik asit çözeltisindeki çözünürlük değerleri [Sıvı/katı oranı: 100; sıcaklık:25°C].

Kurutma Sıcaklığı, °C	Cr Konsantrasyonu, mg/l			Fe Konsantrasyonu, mg/l		
	Zaman			Zaman		
	1 st	2 st	4 st	1 st	2 st	4 st
25	TSA	0.59	0.80	2.14	2.81	1.91
50	1.15	1.34	1.58	6.15	10.00	13.30
105	1.46	1.78	1.50	7.69	10.76	18.46
150	2.68	2.46	4.16	26.92	32.07	40.00
200	2.09	2.21	2.21	40.00	37.11	39.69
400	TSA	TSA	TSA	27.05	27.05	33.04
600	TSA	TSA	TSA	11.75	11.75	10.02
1000	TSA	TSA	TSA	0.80	1.54	TSA