

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GEÇİRGEN REAKTİF BARIYERLERDE
SU SERTLİĞİ VE HÜMİK MADDELERİN
PİRİT İLE KROM(VI) ARITIMINA ETKİSİ**

Muhammet Samet BÜLBÜL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 28/08/2015

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Çetin KANTAR

ÇANAKKALE

Muhammet Samet BÜLBÜL tarafından Doç. Dr. Çetin KANTAR yönetiminde hazırlanan ve 28/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Geçirgen Reaktif Bariyerlerde Su Sertliği ve Hüyük Maddelerin Pirit İle Krom(VI) Arıtımına Etkisi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Çetin KANTAR

Başkan

Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Akın ALTEN

Üye



Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114Y024 numaralı projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Muhammet Samet BÜLBÜL

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve sunduğu imkânlar ile tezin gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Çetin KANTAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve zeta potansiyeli analizlerini yapmam da yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Nurettin Şahiner'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları süresince yardımcı olan yüksek lisans arkadaşlarım Cihan ARI, Elif PALAZ, Salih Emre KAYAN, Burak KESEN'e ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Vedat SARIKAYA, Okan ÇELEPKOLU, Evren ERTEN'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 114Y024 no'lu projesi ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Muhammet Samet BÜLBÜL

Çanakkale, Ağustos 2015

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
cm ³	Santimetre küp
Cl ⁻	Klorür iyonu
C ⁰	Krom başlangıç konsantrasyonu
-COOH	Karboksil grubu
Cr(III)	Krom 3
Cr(VI)	Krom 6
CrO ₄ ²⁻	Kromat
EC	Elektriksel iletkenlik
Ex-situ	Dışında arıtım
Fe	Demir
Fe(II)	Demir 2
Fe(III)	Demir 3
g	Gram
GRAS	Genellikle güvenli
In-situ	Yerinde
L	Litre
µg	Mikrogram
mg	Miligram
ml	Mililitre
n	Porozite
OH ⁻	Hidroksil
Pa	Pascal
q	Darcy hızı
Q	Su akış debisi
S	Kükürt
W	Watt

μm	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Derece-Celcius
ρ	Pirit özgül ağırlığı
ρ_b	Yığın yoğunluğu
1-D	Boyut
ppm	Milyonda bir (parts per million)
HA	Hümkik asit
Ca	Kalsiyum
Mg	Magnezyum

ÖZET

GEÇİRGEN REAKTİF BARIYERLERDE SU SERTLİĞİ VE HÜMİK MADDELERİN PİRİT İLE KROM(VI) ARITIMINA ETKİSİ

Muhammet Samet BÜLBÜL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Çetin KANTAR

28/08/2015, 66

Düşük maliyeti ve kolayca uygulanabilirliği dikkate alınınca pirit (FeS_2) minerali krom (VI) ile kirlenmiş yeraltısularının arıtımı son yıllarda çalışılan konuların başında gelmektedir. Pirit bir demir-kükürt minerali olup, ülkemizde ve dünyada sülfid maden yataklarında istenmeyen yan mineral olarak bolca üretilmektedir. Bu yöntemde piritin indirgeyici özelliğinden faydalanılarak, çözünürlüğü son derece yüksek, toksik ve kanserojenik özelliğe sahip Cr(VI) iyonları çözünürlüğü düşük ve zararsız Cr(III) iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, bu yöntemin *in-situ* reaktif bariyer malzemesi olarak yeraltısuyu gibi kompleks bir sisteme etkin bir şekilde uygulanabilmesi için tüm ortam koşullarının yöntem üzerine olan etkilerinin tam olarak anlaşılması şarttır. Yeraltısuları içeriğinde bolca hümit maddeler ile beraber kalsiyum ve magnezyum gibi su sertliğini arttıran inorganik iyonları ihtiva etmektedir. Bu nedenle tezde, kesikli Cr(VI) indirgenme, spektroskopik ve sürekli akımlı 1-D kolon deneyleri yapılarak, hümit asit gibi organik maddeler ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi inorganik iyonların pirit yöntemi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçları asidik koşullar altında su sertliğinin pirit ile Cr(VI) arıtımı üzerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığını göstermiştir. Ancak, alkali koşullar altında ve bikarbonat varlığında ise Mg^{2+} ve Ca^{2+} 'un pirit ile Cr(VI) arıtımını olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. X ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) analizleri; pirit yüzeyinde Ca^{2+} 'un CaCO_3 olarak biriktiğini gösterirken, Mg^{2+} 'nin ise ya oksitlenmiş pirit yüzeyine adsorbe olduğunu ya da Mg(OH)_2 olarak pirit yüzeyinde toplandığını göstermiştir. Hümit asit ile yapılan deneyler hümit asidin pirit ile Cr(VI) arıtımını

olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. XPS analizleri ile zeta potansiyel ölçümleri hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olarak pirit yüzey negatifliğini artırdığını göstermiştir. Buna bağlı olarak pirit ile Cr(VI) arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri de artış göstermiştir. Ayrıca Mg^{2+} ve Ca^{2+} varlığında hümik asit agrega şeklinde çökelerek pirit yüzeyini tamamıyla kaplamış ve sonuç olarak pirit ile Cr(VI) artım verimini düşürmüştür.

Anahtar sözcükler: Kalsiyum; Magnezyum; Sertlik; Hümik Maddeler; Pirit; Krom; İndirgenme; Arıtım

ABSTRACT

THE EFFECTS of HUMIC SUBSTANCES and WATER HARDNESS on CR(VI) TREATMENT USING PYRITE in PERMEABLE REACTIVE BARRIERS

Muhammet Samet BÜLBÜL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Advisor : Associate Professor Dr. Çetin KANTAR

28/08/2015, 66

Pyrite (FeS_2)-based in-situ permeable reactive barriers (PRB) offer a cheap and viable option for the treatment of subsurface systems contaminated with Cr(VI). Pyrite is an iron sulfide mineral, which can be widely observed in many sulfide mineral deposits as a gangue mineral with no economic value. This method exploits the reductive property of pyrite to reduce toxic, carcinogenic and highly soluble Cr(VI) to non- or less toxic and less soluble Cr(III). However, the accurate applicability of this method to a complex system with variable conditions (e.g., groundwaters) requires determination of the effects of all system constituents (e.g., ions, pH) on overall process. Ca^{2+} , Mg^{2+} and humic substances are ubiquitous in surface systems, and may impose a pronounced impact on the effectiveness and long-term performance of PRBs. In the current work, batch, column and spectroscopic experiments were performed to better understand the effects of Ca^{2+} , Mg^{2+} and humic substances on reaction mechanics involved in pyrite-based Cr(VI) treatment as well as determine the applicability of this method to treat Cr(VI)-contaminated waters under field and continuous-flow conditions. Our results show that while Ca^{2+} and Mg^{2+} individually had no effect on Cr(VI) removal under acidic pH conditions (e.g., pH 4), the addition of Ca^{2+} or Mg^{2+} with HCO_3^- resulted in a significant decrease in Cr(VI) removal under alkaline pH conditions (e.g., pH 8) relative to the systems containing HCO_3^- alone. The XPS data proved that while Ca^{2+} precipitated as $\text{CaCO}_{3(s)}$ onto pyrite surface, Mg^{2+} accumulated as $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ and/or sorbed onto oxidized pyrite surface. Humic acid (HA) was observed to have inhibitory effect on Cr(VI) removal by pyrite under a wide pH range.

HA sorbed onto pyrite surface, and thus increased electrostatic repulsion between pyrite and Cr(VI) by increasing surface negativity. In systems with humic acid and $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, the amount of Cr(VI) reduced by pyrite decreased drastically relative to HA alone due to the aggregation of humic acid with $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ and (Fe, Cr) (oxy) hydroxides onto pyrite surface, which blocked electron transfer between pyritic surface sites and Cr(VI).

Keywords: Calcium; Magnesium; Hardness; Humic Substances; Pyrite; Chromium; Reduction; Treatment

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
1.2. Ağır Metaller	3
1.2.1. Krom.....	3
1.2.1.1. Krom kimyası.....	4
1.2.1.2. Kromun toksisitesi	6
1.2.1.3. Kromun kullanıldığı alanlar	7
1.2.1.4. Krom arıtım yöntemleri	8
1.2.2. Demir	10
1.2.3. Pirit minerali	12
1.2.3.1. Pirit ile Cr(VI) arıtımı ve mekanizması	13
1.3. Kalsiyum ve Magnezyum.....	15
1.4. Hümik Asit	17
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	18
BÖLÜM 3-MATERYAL ve METOT	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler	20
3.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	20
3.2. Metot	21
3.2.1. Pirit mineralinin hazırlanması	21

3.2.2. Krom ve demir çözünürlük deneyi	21
3.2.3. Kesikli (Batch) reaktörlerde pirit ile Cr(VI) arıtım deneyleri	22
3.2.4. Zeta potansiyel ölçümleri	22
3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
3.2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	23
3.2.7. Kolon deneyleri (Sürekli akım reaktörü).....	24
3.2.7.1. Kolon deney düzeneği ve deneylerin yapılışı	24
3.2.7.2. Kolonun fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.....	26
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Çözünürlük Deneyleri	31
4.1.1. Hümk asidin pH'a bağlı Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüklerine etkisi.....	31
4.2. Kesikli Cr(VI) İndirgenme/Giderim Deneyleri.....	32
4.2.1. Ca ve Mg pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi	32
4.2.2. HCO ₃ ⁻ 'ın pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi	33
4.2.3. Ca ²⁺ ,Mg ²⁺ ve HCO ₃ ⁻ 'ın pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine birleşik etkisi	35
4.2.4. Hümk asidin pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi	35
4.2.5. Hümk asidin Ca ve Mg varlığında pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim hızına/verimine etkisi.....	38
4.3. Kolon Deneyleri	40
4.3.1. Ca, Mg ve HCO ₃ ⁻ 'ın pirit dolu kolonda Cr(VI) arıtımına etkisi.....	40
4.3.2. Hümk asidin Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ve HCO ₃ ⁻ varlığında pirit doluu kolonda Cr(VI) arıtımına etkisi	45
4.4. Spektroskopik Analizler	48
4.4.1. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	48
4.4.1.1. Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ve HCO ₃ ⁻ ün pirit yüzey reaksiyonlarına etkisi.....	48
4.4.1.2. Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ve hümk asid'in pirit yüzey reaksiyonlarına etkisi ...	51
4.4.2. Zeta potansiyel analizleri.....	54
BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Kromun pH'a bağlı indirgenme yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı	4
Şekil 1.2.	pH'a bağlı Cr(III) çözünürlük grafiği (palmer ve Puls, 1994).....	5
Şekil 1.3.	Kromun farklı endüstriler de kullanım alanları (Dhal ve ark., 2013)	8
Şekil 1.4.	Basitleştirilmiş bir reaktif bariyer tasarımından görünüm (Powell ve ark., 1998)	10
Şekil 1.5.	Demirin pH'a bağlı indirgenme-yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı.....	11
Şekil 1.6.	Fe(III)'ün pH'a bağlı çözünürlük diyagramı (Metcalf ve eddy,2003).....	12
Şekil 1.7.	Pirit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyonları şematik gösterimi (Lin ve Huang, 2008).....	15
Şekil 1.8.	Ca,Mg,CO ₃ ⁻ ve hümik asit varlığında pirit ile Cr(VI) arıtımını etkileyen prosesler	16
Şekil 3.1.	Kolon deneyi şematik gösterimi	25
Şekil 3.2.	Klorür bitme eğrileri	28
Şekil 4.1.	Hümik asitin pH'a bağlı Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüğüne etkisi	31
Şekil 4.2.	Asidik koşullar (pH 4) altında Ca ve Mg'un pirit ile Cr(VI) giderim verimine etkisi.....	33
Şekil 4.3.	Alkali koşullar altında HCO ₃ ⁻ derişiminin pirit ile Cr(VI) giderim verimine ve hızına etkisi	34
Şekil 4.4.	Farklı HCO ₃ ⁻ derişimlerinde pirit ile Cr(VI) arıtım sürecinde çözelti pH değerlerinde meydana gelen değişim	34
Şekil 4.5.	Alkali koşullar altında birleşik Ca ²⁺ HCO ₃ ⁻ ve Mg ²⁺ HCO ₃ ⁻ ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım verimine/hızına etkisi.....	35
Şekil 4.6.	pH'a bağlı hümik asit(HA) ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım verimine etkisi.....	36
Şekil 4.7.	pH 4'te hümik asit (HA) ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım hızına etkisi	38
Şekil 4.8.	pH 4'te hümik asit(HA) ilavesinin piritten demir çözünürlüğüne etkisi	38
Şekil 4.9.	pH 8'te hümik asit(HA) ilavesinin Ca ²⁺ ,Mg ²⁺ ve HCO ₃ ⁻ varlığında pirit ile Cr(VI) arıtım hızına etkisi	39

Şekil 4.10. HCO_3^- konsantrasyonunun pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi	40
Şekil 4.11. HCO_3^- konsantrasyonunun pirit ile dolu kolonda çıkış suyu pH değerlerine etkisi	41
Şekil 4.12. HCO_3^- 'in kolon çıkış Cr türlerine etkisi.....	42
Şekil 4.13. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi.....	43
Şekil 4.14. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın pirit ile dolu kolonda çıkış suyu pH değerlerine etkisi.....	43
Şekil 4.15. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın pirit ile dolu kolonda çıkış suyu.....	44
Şekil 4.16. Hümik asidin (HA) Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi.....	46
Şekil 4.17. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın pirit ile dolu kolonda çıkış suyu.....	47
Şekil 4.18. pH 8'de Ca^{2+} , Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında XPS spektrumları	50
Şekil 4.19. pH 8'de Mg^{2+} , Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında Mg 2p XPS spektrumu.....	50
Şekil 4.20. pH 8'de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında Cr 2p XPS spektrumu.....	51
Şekil 4.21. pH 3'te hümik asit ve Cr(VI) varlığında XPS spektrumları	53
Şekil 4.22. pH 8'de Ca^{2+} , HCO_3^- , hümik asit ve Cr(VI) varlığında . X.....	53
Şekil 4.23. Farklı pH değerlerinde 10 g/L pirit yüzeyinde ölçülen zeta potansiyel değerleri	55
Şekil 4.24. Pirit numunelerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları	55
Şekil 4.25. Farklı pH değerlerinde ve hümik asit(HA) varlığında 10 g/L pirit yüzeyinde ölçülen zeta potansiyel değerleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Kromun ve bazı krom birleşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Inchem,2010)	3
Çizelge 1.2. Krom türlerinin kanserojenik etik sınıflandırması (Morrison ve Murphy, 2006).....	7
Çizelge 3.1. XPS numuneleri ve numune hazırlama koşulları	24
Çizelge 3.2. Krom çözeltisi deney koşulları	26
Çizelge 3.3. Klorür deney koşulları	29

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nüfusun hızla artmaya başlaması, enerji ve besin eksikliği, hızlı kentleşme, aşırı tüketme ihtiyacı ve hızla gelişen teknoloji sonucunda oluşan çevre kirliliği önemli bir hale gelmiştir. Bahsedilen sorunların çözülmesinde önemli bir araç olan teknoloji ve gelişmeleri insanlığa yararlı birçok yeni ürünler sunarken bunun yanında ciddi derecede farklı atıkların ortaya çıkmasına sebebiyet vermektedir. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kuruluşunun önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım sistemlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır (Sağlam ve Cihangir, 1995; Ağcasulu, 2007).

Teknolojiye bağlı olarak sanayileşmedeki gelişmeler, atık su miktarını ve ağır metal yükünü arttırmıştır. Madencilik, metal sanayi, petrol rafinerileri, deri sanayi ve fotoğraf stüdyoları ağır metal kirliliğine neden olan başlıca kaynaklardan bazılarıdır (Beszedits, 1983). Bunların yanı sıra evsel atık sular, deponi alanları sızıntı suları, tarım arazilerinin yağış ile yıkanması ve asit yağmurları da atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarında artışa neden olmaktadır (Aksu ve Kutsal, 1990).

Ağır metal kirliliği, çevre için oldukça ciddi bir sorundur. Madencilikteki insan kaynaklı faaliyetlerin, işleme ve bu metallerin uygulamalarının son birkaç yılda çok artması, yeryüzündeki yaşam için bir sorun haline gelmiştir. Dolayısıyla ağır metallerin giderimi/iyileştirilmesi çok daha önemli hale gelmiştir. Endüstriyel süreçlerden kaynaklanan ağır metal içeren sıvı ve katı atıkların çevreye salınımının artması sonucunda çevrenin korunması için oluşturulan mevzuatlar giderek daha katı hale gelmiştir (Benedetti, 1998; Chen ve Hao, 1998).

Ağır metallerden krom, arsenik, kadmiyum ve kurşun, su kalitesi açısından çok önemlidir. Artan endüstriyel faaliyetler ve atıkların bilinçsiz şekilde depolanması veya direkt olarak doğaya salınımı sonucu yeraltı ve yerüstü su kaynakları krom kirliliği tehditi altına girmiştir (US EPA, 1999). Dünya’da her yıl ortalama 170,000 ton civarında krom atığı çevreye salınmaktadır (Gadd ve White, 1993).

Krom en sık kullanılan kirleticilerden biridir ve son 15 yıl için tehlikeli maddelerin

öncelik listesinde ilk 20 kirleticiden biri olarak kabul edilir (Chrysochoou ve Johnston, 2012).

Kromun insan, hayvan ve mikroorganizmalar üzerine olan zararlı etkisinden dolayı Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme mekanizması dünya üzerinde oldukça çokça çalışılan ve merak uyandıran bir konudur. Kromun yaygın iki formu trivalent krom (Cr(III)) ve hekzavalent krom (Cr(VI))'dur. Cr(VI) çözülebilir anyon (CrO_4^{2-}) formunda ve toksik iken, Cr(III) tanecik yüzeyine kuvvetli bir biçimde tutunur ve daha az toksiktir (Holdway, 1988).

Endüstriyel uygulamalar sonucunda meydana gelen Cr(VI) atık sularının ve Cr(VI) ile kirlenmiş yeraltı sularının arıtılmasında bazı kimyasal veya mikrobiyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerde indirgeyici madde olarak Fe(II) iyonları (FeSO_4), demir içeren mineraller (Fe-oksitler), doğal organik maddeler, elementel demir tozları (Fe^0) ve demir sülfür mineralleri (pirit: FeS_2) kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında uygulanabilirlik ve düşük maliyeti göz önüne alındığında pirit ile Cr(VI) arıtımı öne çıkmaktadır. Giderim miktarı indirgeyici cinsine, çözeltinin pH değerine ve kimyasal bileşenlerine bağlı olarak değişmektedir (Lan ve ark., 2008). Pirit ile Cr(VI) indirgenmesinin esas amacı; pirit ile Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyip, indirgenen Cr(III)'ü alkali koşullar (pH 7-11) altında $\text{Cr(OH)}_{3(k)}$ ve $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_{3(k)}$ gibi çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürüp çökmelerini sağlamaktır. Bu yöntemdeki ortaya çıkan sorun ise reaksiyon sonucunda meydana gelen Fe ve Cr çökeltilerinin zamanla çökerek pirit yüzeyini kaplamaları (pasivizasyon) ve piritin indirgeme verimini etkileyerek indirgeme özelliğini kaybetmesine neden olmalarıdır. Bu tezde Cr(VI) 'nın pirit minerali yardımıyla Cr(III) 'e indirgenirken yer altı sularında sıkça rastladığımız başta Ca, Mg ve hümik asit maddelerinin bu arıtımda olan ilişkileri incelenmiştir. Ca, Mg ve HA maddelerinin pirit ile Cr(VI) arıtımında verimin önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir.

1.1. Tezin amacı

Cr(VI) 'nın pirit minerali yardımıyla Cr(III) 'e indirgenirken yer altı sularında sıkça rastladığımız başta Ca, Mg ve HA maddelerinin bu arıtımda olan ilişkileri incelenmiştir. Ca, Mg 'a oranla hem asidik hem alkali koşullarda Cr(VI) arıtımında daha çok yan etki göstermiştir.

1.2. Ağır Metaller

Ağır metal, fiziksel karakteristik özellikleri bakımından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha fazla olan metaller için kullanılır. Eser elementler olarak da adlandırılan bu metaller Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, T, U, V, Zn, Al olarak belirtilmiştir. Bunlardan bir kısmı periyodik cetvelde metaller grubunda yer almamalarına rağmen bu elementler ağır metal olarak kabul edilmektedir (Göksu, 2003).

Ağır metaller çevreye, su ortamına doğal kaynaklardan karışabileceği gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanan işlemler sonucunda da ortama yayılabilmektedir. Bu ağır metallerin en önemlilerinden biri de kromdur.

1.2.1. Krom

Krom, VIB sütununda ki bir geçiş elementidir ve atom numarası 24'tür. (Alloway, 1995). Atom ağırlığı 51.9961 g/mol , yoğunluğu 7.19 g/cm^3 tür. Erime noktası 1857°C , kaynama noktası 2672°C 'dir. Gri renkte bir metaldir (Inchem, 2010). Kromun çeşitli oksidasyon basamakları vardır. Bunlar +2 ve +6 arasındaki oksidasyon basamaklarıdır (Fendorf, 1995). Kromun birçok oksidasyon basamağındaki en stabil ve en bilinen formu Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(III) ve Cr(VI) kimyasal özellik bakımından karakteristik farklılıklar gösterirler. Cr(VI), kromat (CrO_4^{2-}) veya dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur (McGrath ve Smith, 1990). Cr(III) kuvvetli bir asittir. Cr(VI) bileşiklerinin suda çok çabuk çözünmeleri ve değişkenliğinden dolayı Cr(III)'ten daha toksik etki gösterir. Cr(VI) aerobik koşullar da kolayca Cr(III) haline indirgenir (Baran ve ark., 2006; Aksu ve ark., 2002; Özkan, 2003). Kromun ve bazı krom türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kromun ve bazı krom bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Inchem, 2010)

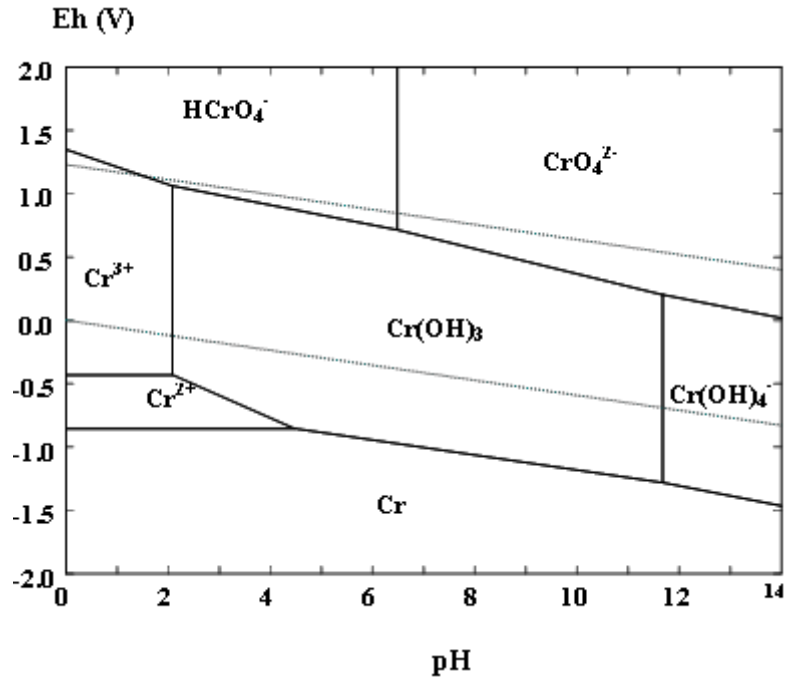
Adı, Suda çözünürlüğü	Kimyasal gösterimi (Formül)	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/cm^3)	Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	Kaynama noktası ($^\circ\text{C}$)	Renk
Krom, (b)	Cr	51,996	7,190	1857	2672	Çelik grisi
Krom(III) Oksit, (b)	Cr_2O_3	151,99	5,210	2266	4000	Yeşil
Potasyum dikromat, (a)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	2,676	398	Bozunur	Kırmızı
Krom(VI) Oksit, (a)	CrO_3	99,990	2,700	196	Bozunur	Kırmızı

(a): Çözünür (b): Çözünmez

1.2.1.Krom kimyası

Cr(VI) ile kirli atıksu ve yeraltı sularının gideriminde bazı kimyasal ve mikrobiyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uygulanmasındaki esas amaç, çok toksik ve hareket kabiliyeti üst seviyede olan Cr(VI)'yı daha zararsız ve daha hareketsiz olan Cr(III)'e indirgemektir.

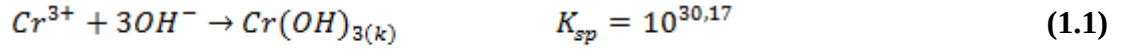
Redoks koşullarına (Eh) ve pH'a bağlı olarak atıksu ve yeraltı sularında Cr(III) formunda CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 ve Cr(OH)_4^- iyonları halinde, Cr(VI) formunda ise HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} (kromat) olarak bulunur. Şekil 1.1'de krom için oluşturulan Eh-pH diyagramı gösterilmiştir. Burada görüldüğü üzere $\text{pH} < 4$ ise, Cr(III) suda Cr^{3+} iyonu halindeyken, artan pH'a bağlı olarak Cr^{3+} 'ün hidrolize olması ile birlikte CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 ve Cr(OH)_4^- iyonları oluşmaktadır (Rai ve ark., 1987). Yüksek konsantrasyonlarda suda bu iyonların bulunuşu suya yeşil bir renk katar. Yüksek pH koşullarında ise Cr(III), amorf krom (III) hidroksit $[\text{Cr(OH)}_3(\text{k})]$ olarak çökeler (Latimer, 1964).



Şekil 1.1. Kromun pH'a bağlı indirgenme yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı

Şekil 1.2'de Cr(III)'ün pH'a bağlı çözünürlük diyagramı verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere Reaksiyon (1.1) ile uyumlu olarak artan pH'a bağlı olarak Cr(III)

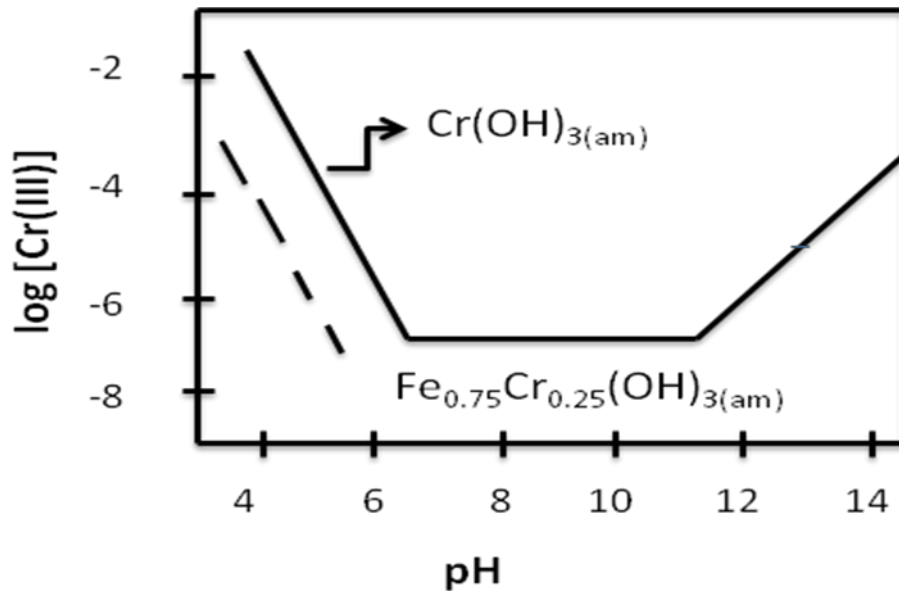
çözünürlüğü azalmakta ve pH 5-11 aralığında ise inebileceği minimum seviye inmektedir.



Reaksiyon (1.2-1.3) görüldüğü gibi ve Şekil 1.1 ile uyumlu olarak pH 11'in üzerinde suda $Cr(OH)_4^{-}$ gibi çözünürlüğü yüksek hidroksi komplekslerin oluşumu ile birlikte Cr(III) çözünürlüğü tekrar artmaktadır. Fe(III) iyonları varlığında ise demir-krom hidroksit $[Fe_xCr_{(1-x)}(OH)_3]$ ve/veya demir-krom (oksi) hidroksit $[Fe_xCr_{(1-x)}OOH]$ oluşmaktadır (Eary ve Rai, 1988; Schewrtmann ve ark.,1989):

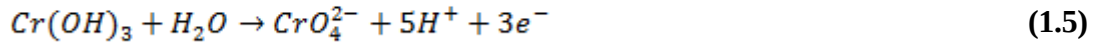


Eary ve Rai (1988) tarafından yapılan bir çalışmada; çökeltme sonucu oluşan karışık Cr-Fe mineralinin $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_{3(k)}$ formunda olabileceği belirtilmektedir. Çözünürlüğü düşük bu tip minerallerin oluşumu, pH 5-11 aralığında sularda çözünmüş Cr(III) konsantrasyonunun 10^{-6} M'ın altına inmesine neden olmaktadır (Eary ve Rai, 1988).



Şekil 1.2. pH'a bağlı Cr(III) çözünürlük grafiği (Palmer ve Puls, 1994)

Krom arıtım sistemlerinde görülen en önemli aşamalardan biri de redoks reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar atıksu ve yeraltı sularında krom gideriminin ana temelini meydana getirirler. Cr(III) ile Cr(VI) arasındaki redoks reaksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Powell ve ark., 1995):



1.2.1.2. Kromun toksisitesi

Memelilerin şeker, yağ ve protein metabolizması için vazgeçilmez olan krom, hayvanlar ve insanların beslenmesi için de önemli bir mikro-besindir. Eksikliği hayvanlarda ve insanlarda metabolizmada değişikliğe neden olabilir (Cervantes ve ark., 2001; Nies, 1999).

Krom temel durumda zararsızdır ama Cr(VI) oksidasyon halinde sulu ortamda canlı organizmalar için toksiktir (Park ve ark., 2008). Krom ve bileşiklerinin toksisitesi, kromun oksidasyon basamağı, bileşiklerinin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir.

Yapılan araştırmalar, vücuda alınan Cr(VI)'nın bağırsaklardaki absorpsiyon hızının Cr(III)'den daha yüksek olduğunu, bu nedenle Cr(III) bileşiklerinin zararsız olabileceğini ve toksik etkinin Cr(VI)'ya ait bir özellik olduğunu ortaya çıkarmıştır (Kirk-Otmer, 1971; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Yapılan başka bir araştırmada ise Cr(VI) bileşiklerinin Cr(III) bileşiklerine göre 1,000 kat daha toksik olduğu ve Cr(VI)'nın yüksek miktarlarda alınması halinde kanserojen ve mutajen etki gösterdiği hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır (USEPA, 1999; Zayed ve Terry, 2003).

Kromun toksisite seviyesinin oksidasyon basamaklarına bağlı olmasına rağmen, yüksek konsantrasyondaki krom her zaman zehirlidir. Cr(VI) kanserojenik ve mutajenik bir madde olmasının yanında, doğum kusurlarına ve üremede azalmaya da neden olur

(Kanojia ve ark.,1998). Yüksek dozlarda yutulduğunda Cr(VI), hayvanlarda ve insanlarda ölüme neden olabilir (Zayed ve Terry, 2003). Cr(VI) toksisitesi doğrudan DNA değişiklikleri gibi toksik etkilere neden olabilir (Arslan ve ark., 1987; Kadiiska ve ark., 1994; Liu ve ark., 1995). Bütün önemli kaynaklardan salınan kromun yaklaşık % 35'i Cr(VI) 'dır. İnsan aktivitesi çevreye (hava, yüzey suyu, yeraltı suyu ve toprak) doğal kaynaklardan salınan kroma göre daha fazla katkıda bulunur. Toksikite kaygıları nedeniyle, toplam Cr ABD'de içme suyu konsantrasyonu 0,1 mg/L düzenlenir, 5 mg/L ise topraktan sızan toksisite karakteristiği içindir. EPA'nın belirlediği standarda göre içme sularında Cr(III) 100 µg/L, Cr(VI) ise 50 µg/L (Das ve Singh, 2011).

Cr(VI) mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Sudha, 2000). Cr, Cr(III) ve Cr(VI)'nın kanserojenik etki sınıflandırılması Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Krom türlerinin kanserojenik etki sınıflandırması (Morrison ve Murphy, 2006)

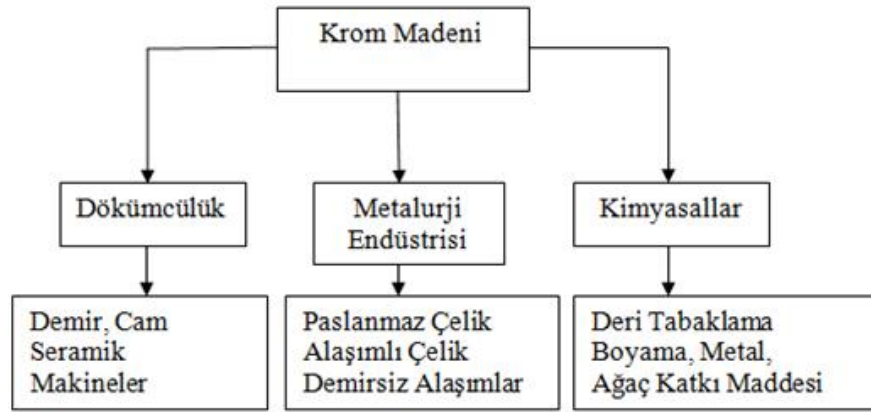
Krom Türü	Kanser Sınıfı
Cr	Grup 3 ^a
Cr(III)	Grup 3 ^a
Cr(VI)	Grup 1 ^b

^aGrup 3: Kanserijenik etkiye sahip olmadığından sınıflandırılmamış.

^bGrup 1: İnsanlar için kanserojenik

1.2.1.3. Kromun kullanıldığı alanlar

Krom ve kromlu bileşikler gündelik hayatımızda birçok yerde kullanılmaktadır. Çıkarılan toplam krom cevherinin % 90'ı çelik, alaşımlı ve demir dışı alaşım üretimi için metalurjik sektörlerde kullanılmaktadır. Şekil 1.3'te gösterildiği gibi, demir-çelik, çimento, cam, seramik, makine ve kimyasal (deri, kuyumculuk, ahşap koruma ve pigment) sanayilerde kullanılmaktadır.



Şekil 1.3. Kromun farklı endüstrilerde kullanım alanları (Dhal ve ark., 2013)

Endüstride yaygın olarak kullanılan Cr(VI) bileşikleri, metalurji endüstrisinde krom kaplama, krom alaşım ve krom metal üretimi için kullanılır. Kimya endüstrisinde, oksitleyici ajan olarak ve diğer krom bileşiklerinin üretiminde kullanılır. Yaklaşık olarak kullanılan Cr(VI) ve Cr(III)'ün %40'ı, deri tabaklamada kullanılan krom kimyasallarından atık olarak dışarı atılır (Papp, 2004).

Cr(III) tuzları daha az yaygın olarak seramik, tekstil boyama, cam sanayi ve fotoğrafçılık gibi alanlarda kullanılır (Saha ve Orving, 2010). Krom oda sıcaklığında sıradan aşındırıcı maddelere göre daha dayanıklıdır, koruyucu kaplama için de kullanılmaktadır. Kromda; nikel, demir-nikel, kobalt, alüminyum, titanyum, bakır ile birleşim halinde demir dışı alaşımlarda kullanılır (Bielicka ve ark., 2005). Büyük miktarlardaki krom kimyasalları, boya ve mürekkep için pigment üretiminde tüketilirler. Diğer uygulamalar deri tabaklama, metal korozyonuna karşı koruma, sondaj çamuru, tekstil boyaları, katalizörler, ahşap ve su arıtımını içerir (Downing ve ark., 2000).

1.2.1.4. Krom arıtım yöntemleri

Cr(VI) ile kirlenmiş suların ve toprakların giderimi için bazı biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemlerde Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme yeteneğine sahip bakteriler (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Achromobacter* ve *Desulfomaculum*) (McLean ve Beveridge, 1999), algler, mayalar ve mantarlar kullanılır (Cervantes ve ark., 1994). Bakteriler sayesinde Cr(VI) giderimi ile ilgili birkaç mekanizma ileri sürülmüştür. Bu

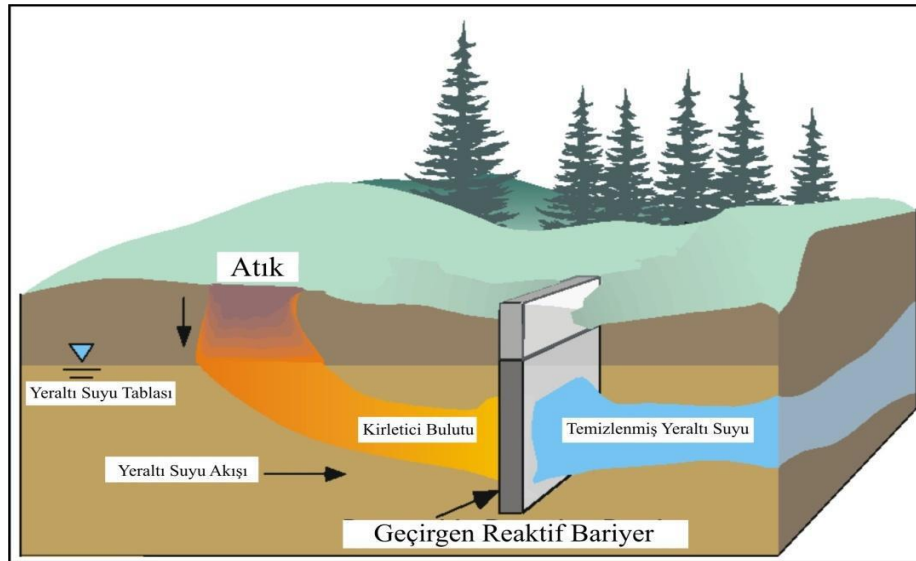
mekanizmalara göre, Cr(VI) indirgenme reaksiyonlarında bir takım Cr indirgeyici enzimler rol oynamaktadır (Priester ve ark., 2006; Daulton ve ark., 2007). Mikrobiyolojik yöntemlerin süreci kimyasal yöntemlerle hemen hemen aynıdır ama özellikle aerobik koşullar altında kimyasal yöntemler kinetik olarak daha avantajlı olur. Fein ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışma göstermiştir ki bakteri yüzeyleri Cr indirgemelerini kolaylaştırmıştır. Kimyasal yöntemler de ise kimyasal indirgeme, ters ozmos, adsorpsiyon, iyon değişimi ve elektrokimyasal arıtma gibi bazı yöntemlerde kullanılmaktadır.

Kimyasal indirgemedede, S, Fe(II) veya Fe(0) gibi bir elektron vericileri ile abiyotik in- situ (yerinde) ya da ex-situ (alan dışında) giderim yöntemleri kullanılır. Cr(VI) indirgenmesi sonucu oluşan Cr(III) çökelir. Bu yaklaşım, Cr(VI) gideriminde başarıyla uygulanır (Elizabeth ve ark., 2004). Kimyasal yöntemlerde indirgeyici olarak en sık kullanılan madde; kükürt dioksittir. Ayrıca sodyum bisülfid, metabisülfid, hidrosülfid veya ferrosülfatlar da kullanılmaktadır (Nyer, 1992). Cr(VI) 'nın ex-situ (alan dışında) kimyasal yöntemle indirgenmesi iyi bilinmektedir, bu nedenle çok kapsamlı laboratuvar ve pilot ölçekli test, tam ölçekli uygulama öncesinde gerekli değildir. Bununla birlikte, kimyasal maliyeti yüksektir. Buna ek olarak, bu sistemler atıksuda bulunan düşük konsantrasyonlardaki Cr(VI) giderimi için uygun maliyetli değildir. In-situ (yerinde) ile yapılan kimyasal giderim ise pH, geçirgenlik, litoloji, su derinliği, su ve toprakta metal konsantrasyonları ve alkalinite dâhil olmak üzere mevcut alana özgü fiziksel ve kimyasal koşullara son derece bağlıdır. Bu yöntemi doğrulamak için küçük alanlarda pilot ölçekli testleri takiben basit ölçekli bir dizi test ve buna uygun tasarım kullanılabilir. Başarılı bir pilot ölçekli testten sonra, tam ölçekli bir test yapılabilir(Elizabeth ve ark., 2004).

Son zamanlarda uygulanan Cr(VI) arıtım teknolojilerinin başında ise pirit ile Cr(VI) indirgenme yöntemi gelmektedir. Bu yöntemde piritin Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme özelliğinden yararlanılmaktadır. Piritin son zamanlarda daha çok kullanılmasının bir nedeni de ekonomik olarak ucuz ve kolay elde edilebilir olmasıdır. Cr(VI) gideriminde uygulanan kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel atıksularda uygulanabileceği gibi, Cr(VI)'nın karıştığı yeraltı sularında bariyer yöntemi ile de uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Cr(VI) ile kirlenmiş yeraltı suyunun akış yönünde kurulan bir bariyer içerisine, arıtım materyali (Fe^0 , granüler Fe, biyotit ve pirit) (Blowes

ve ark., 1999, Chon ve ark., 2006) doldurularak Cr(VI) ile kirlenmiş yeraltı suyunun bariyer içerisinden geçmesiyle Cr(VI)'nın arıtımı ilkesine dayanmaktadır (Blowes ve ark., 1999). Ancak, pirit ile Cr(VI) arıtım yönteminde ortaya çıkan başlıca problem, indirgeme sonunda oluşan Fe ve Cr çökeltilerinin zamanla pirit yüzeyini kaplayarak piritin indirgeme veriminin düşmesine neden olmalarıdır. Bunun sonucunda da kullanılan bariyer ömrü azalmış hale gelir.

Şekil 1.4'te görülen basit reaktif bariyerde, Cr(VI) ile kirlenmiş bir yeraltı suyunun akış yönünde, içinde Cr(VI) indirgeyici (Fe^0 , Fe(II), Mn(II) gibi) malzeme olan bir geçirgen reaktif bariyer yerleştirilmiştir. Bariyerden geçen Cr(VI) ile kirlenmiş su, arıtılarak suyun akışı doğrultusunda devam etmektedir. Giderim sadece pirit ile gerçekleştiğinden çeşitli kimyasal reaksiyonlar görülmektedir. Burada bulunan esas olay, indirgenme mekanizmasının, Denklem (1.8-1.10)'da görüleceği gibi çözelti fazında ya da Denklem (1.11)'de görüleceği gibi direkt olarak pirit yüzeyinde gerçekleşmesidir (Doğalaroğlu, 2010).



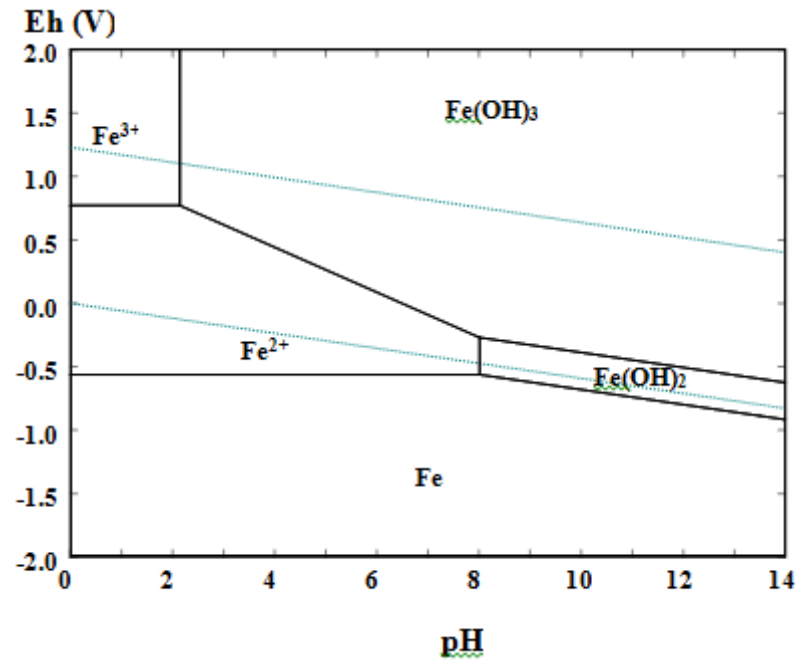
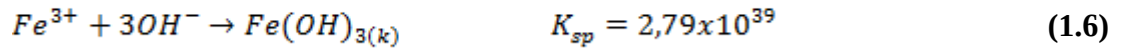
Şekil 1.4. Basitleştirilmiş bir reaktif bariyer tasarımından görünüm (Powell ve ark., 1998)

1.2.2.Demir

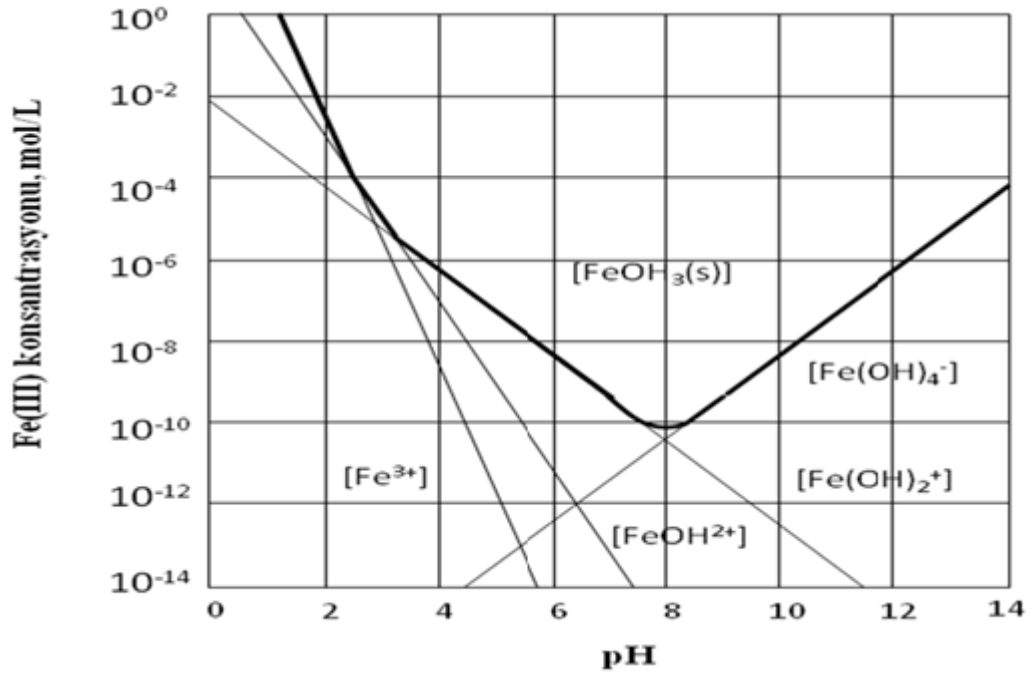
Demir, yerkabuğunda en çok bulunan geçiş metalidir (Cox, 1995). Atom ağırlığı 55,845 g/mol, yoğunluğu 7,86 g/cm³ tür. Erime noktası 1538 °C, kaynama noktası 2861 °C' dir. Demir, çözelti pH'sı ve redoks koşullarına bağlı olarak doğada genelde (II)

ve (III) oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır. Yeryüzündeki demir cevherleri hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), siderit (FeCO_3) ve pirit (FeS_2) formunda bulunmaktadır (Sarıkaya, 1978). Şekil 1.5'te Fe için verilmiş Eh-pH diyagramı bulunmaktadır.

Demir, doğal sularda indirgen koşullar altında Fe(II) iyonları şeklinde bulunurken oksitleyici koşullar altında ise çözünürlüğü son derece düşük Fe(III) bileşikleri formunda bulunmaktadır. Şekil 1.5 ve 1.6'dan anlaşılacağı üzere pH 'nın 4'ten küçük olduğu doğal ve atıksularda Fe(III) çözünmüş Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları halinde bulunurken artan pH'a bağlı olarak çözünürlüğü son derece düşük $\text{Fe}(\text{OH})_{3(k)}$ iyonlarına dönüşmektedir:

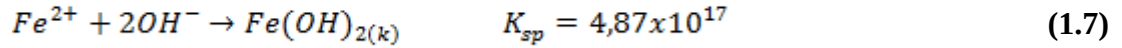


Şekil 1.5. Demirin pH'a bağlı indirgenme- yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı



Şekil 1.6. Fe(III)'ün pH'a bağlı çözünürlük diyagramı (Metcalf ve Eddy, 2003)

Fe(III) oksitleyici koşullar altında oluşan demir formu iken Fe(II) ise anaerobik koşullar altında oluşan en temel demir iyonlarından ve oksitleyici koşullar altında oksitlenerek Fe(III)'e dönüşmektedir. Fe(II) iyonlarının çözünürlüğü Fe(III) iyonlarına göre daha yüksektir:



1.2.3. Pirit minerali

Pirit sülfür minerallerinden oluşan en yaygın türlerdendir (Vaughan ve Lennie, 1991). Pirit büyük bir maden atık ürünü ve doğal kükürt mineralidir (Muscat ve ark., 2001). Pirit mineralinin formülü FeS_2 ve kübik sistemde billurlaşan demir sülfürdür. Elektriği iletir ve ısıtıldığında zayıf bir elektrik akımı üretir. Kavrulma sonunda kükürt dioksit verdiğinden, sülfürik asit üretiminde kullanılır (Wikipedia, 2013b). Magmatik ayrımlaşma ile oluşabilir ve magmatik kayalarda, kontakt metamorfik yataklarda, hidrotermal damarlarda, birincil ve ikincil olarak bazı sedimanter kayalarda bulunur (MTA, 2012).

Pirit, özellikle ticari önemliliği yüksek olan kükürt ve kükürt dioksit üretiminde kullanılır. Kükürt dioksitten de sülfat asidi üretilir. En önemli pirit cevherleri İspanya'da Rio Tinto'dadır. Diğer önemli cevherler ise Çek Cumhuriyeti, Amerika, Kanada, İtalya ve Japonya'dadır. Türkiye'de pirit cevheri Karadeniz ve Doğu Anadolu'da bulunur. Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Siirt ve Elazığ pirit cevheri bulunan başlıca illerimizdir. MTA'ya göre Türkiye'deki pirit cevherinin görünür rezervi 75 milyon ton'dur. (Türkçe Bilgi, 2013).

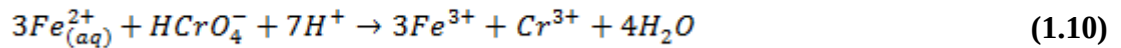
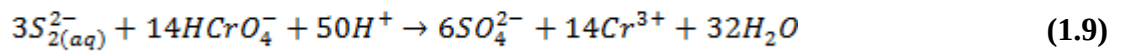
1.2.3.1. Pirit ile Cr(VI) arıtımı ve mekanizması

Pirit ile Cr(VI) giderimi çalışmaları son 20 yılda ağırlık kazanmıştır. Bu doğrultuda literatüre girmiş daha önceki çalışmalara ek olarak pirit ile Cr(VI) arıtımına yönelik patentlerin çoğu ABD'de bulunmaktadır (Blowes ve ark., 1994; Chowdhury, 2003).

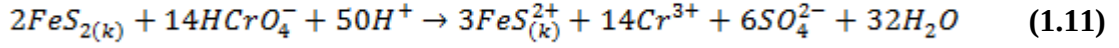
Bu patentlere ilaveten, pirit ve sıfır değerlikli demir gibi demir mineralleri reaktif bariyer malzemesi olarak arazi koşullarında Cr(VI) ile kirli yer altı sularının arıtılmasında da başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Blowes ve ark., 1999; Labib ve ark., 2001; Lawniczak ve ark., 2001).

Bu çalışmalardan elde edilen veriler sonucunda piritin doğrudan Cr(VI) 'yı arıtılabileceği gibi piritin oksitlenmesi oluşan Fe(II) ve S(II) iyonlarının da indirgeme kapasitesine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

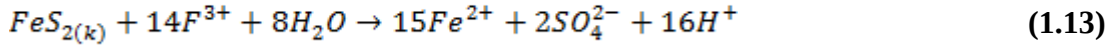
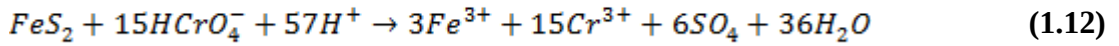
Lin ve Huang (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, piritin Cr(VI)'yı indirgeme mekanizmasının iki aşamadan oluştuğu ortaya çıkmıştır (Şekil 1.7). İlk aşamada piritin çözünmesiyle çözeltiye $Fe(aq)^{2+}$ ve $S_2(aq)^{2-}$ iyonları yayılmış ve bunu takiben bu iyonlar Cr(VI)'yı çözelti fazında indirgemişlerdir:



Çözelti fazında gerçekleşen Cr(VI) indirgenme mekanizmalarına ek olarak ilk aşamada ortaya çıkan diğer bir proses ise Cr(VI)'nın direkt olarak pirit yüzeyine indirgenmesidir (Lin ve Huang, 2008):

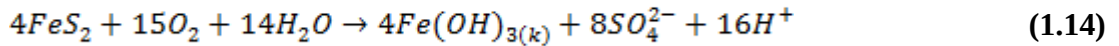


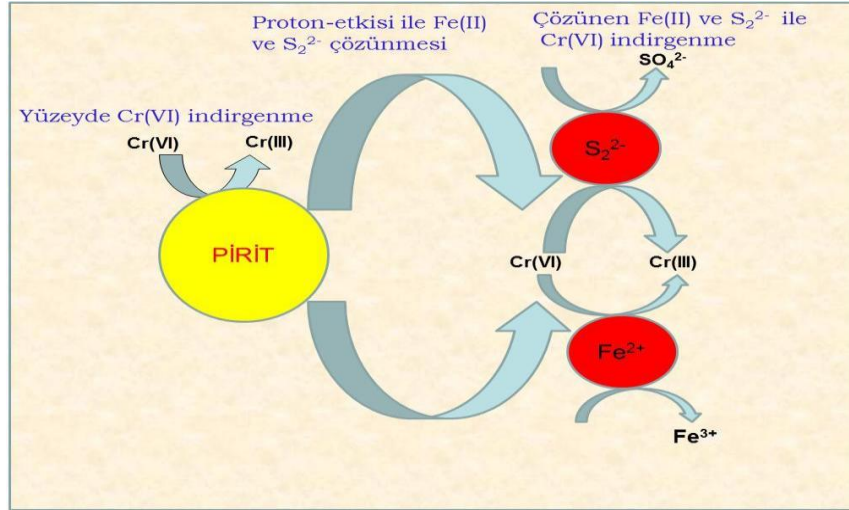
Birinci aşama için genel reaksiyon denklemi aşağıda verildiği gibidir:



İndirgenme reaksiyonlarının ikinci aşaması ise ortamdaki Cr(VI)'nın azalmasıyla ortaya çıkan Fe(III) iyonlarının piriti direkt olarak oksitleyerek yüzeyde Fe(II) iyonlarının oluşmasını sağlamasıdır.

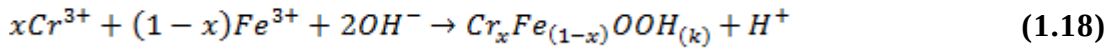
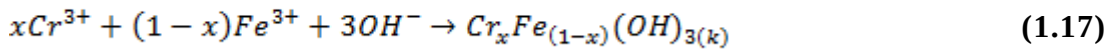
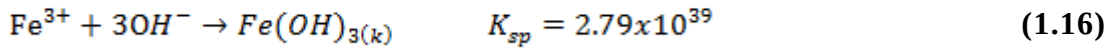
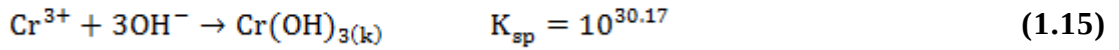
Bu reaksiyondan anlaşılaacağı üzere Fe(III) iyonları kuvvetli bir oksitleyici olup, pirit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyonunda büyük rol oynamaktadır (Doyle ve ark., 2004). Reaksiyon sonucunda yeni Fe(II) iyonları oluşmakta ve bu iyonlar Reaksiyon (1.12)'nin sürekliliği için büyük önem arz etmektedir. Ancak, Fe(III) iyonlarının çözünürlüğü düşük olup, ortam pH'ına bağlı olarak Fe(III) hidroksit olarak çökelmektedir (Doyle ve ark., 2004):





Şekil 1.7. Pirit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyonları şematik gösterimi (Lin ve Huang, 2008)

Reaksiyon (1.14)'te verilen Fe(III)'ün $\text{Fe(OH)}_{3(k)}$ olarak çökmesine ilaveten Cr(III)'ün $\text{Cr(OH)}_{x(k)}$ ve/veya $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_{3(k)}$ / $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OO(OH)}_{3(k)}$ olarak çökmesiyle pirit yüzeyi çökelti tortuları ile kaplanmakta ve sonuç olarak pirit indirgen özelliğini kaybetmektedir.

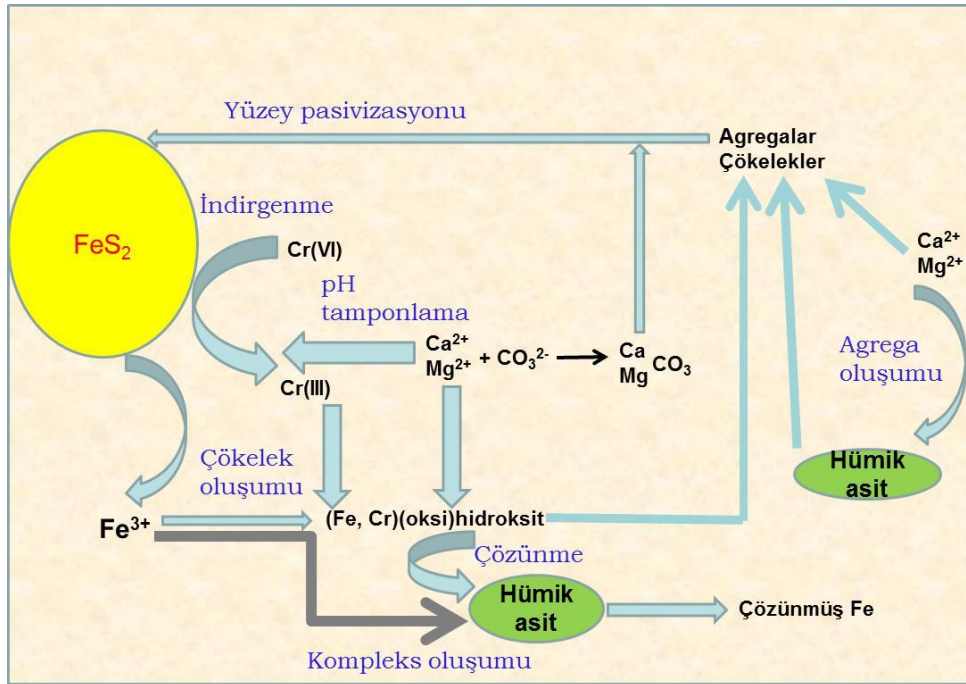


1.3. Kalsiyum ve Magnezyum

Yeraltısularına en çok rastlanan katyonlar arasında Ca (II) ve Mg(II) iyonları başta gelmektedir. Hem Ca hem de Mg suda bolca bulunan OH^- ve CO_3^{2-} ile reaksiyona girerek çözünürlüğü düşük bileşikler oluşturabilmektedir (Lo ve ark., 2006):



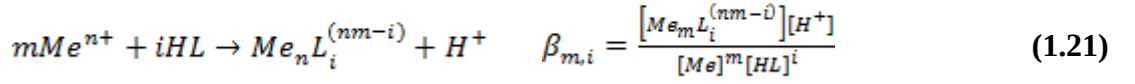
Reaksiyon (1.19)'de Me Mg iyonunu temsil ederken, Reaksiyon (1.20)'de hem Ca hem de Mg iyonlarını temsil etmektedir. Bu bileşiklerin oluşumu su pH'sı ve suda mevcut CO_3^{2-} konsantrasyonuna bağlıdır. Özellikle yeraltı sularında akifer P_{CO_2} değeri atmosferik P_{CO_2} 'nin 100-1,000 katı seviyeye ulaşmaktadır (Bargar ve ark., 1999). Oluşan bu çökeltiler zamanla piritin yüzeyini kaplayarak piritin indirgen özelliğinin kaybetmesine neden olabileceği gibi tampon görevi görüp çözelti pH değerinin sabit kalmasına neden olabilmektedir. Şekil 1.8.'te $MeCO_3$ oluşumunun pirit ile Cr(VI) arıtımına muhtemel etkileri verilmiştir. Reaksiyon [1.9-1.11]'ten anlaşılacağı üzere pirit ile Cr(VI) arıtımı ortamın pH değerine bağlı olup, indirgenme reaksiyonu sonucu çözelti pH değeri artacaktır. Sıfır değerli demir (Fe^0) ile yapılan deneylerde Lo ve ark. (2006) ve Liu ve ark. (2009) $CaCO_3$ çökeleğinin Fe^0 yüzeyini kapladığı ve sonuç olarak Fe^0 'nin indirgen özelliğini kaybettiği tespit edilmiştir.



Şekil 1.8. Ca, Mg, CO_3^{2-} ve hümkik asit varlığında pirit ile Cr(VI) arıtımını etkileyen prosesler

1.4.Hümik Asit

Pirit minerali ile krom arıtımında Denklem [1.9-1.11]'te verilen reaksiyonlar büyük rol oynamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu çözünürlüğü düşük iyonların [(Cr,Fe)(oksi hidroksi)] oluşumu pirit ile Cr(VI) arıtımını büyük ölçüde sekteye uğratmaktadır. Arıtım esnasında oluşan bu çökeltiler pirit mineralinin yüzeyini kaplamakta ve dolayısıyla piritin işlevliğini kaybetmesine neden olmaktadır. Bilindiği üzere hümik asit gibi büyük molekül ağırlıklı organik bileşikler yapılarında bulundurdıkları karboksilik gruplar (-COOH), hidroksil (OH-), amino ve fenolik (OH-) gibi reaktif fonksiyonel gruplar vasıtasıyla krom ve demir gibi metaller ile kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır:



Bu reaksiyonda Me metal (Fe, Cr) iyonlarını, HL hümik asitteki bir fonksiyonel grubu, L ligandı (protonunu kaybetmiş fonksiyonel grup), $Me_nL_i^{(nm-i)}$ reaksiyon sonucu oluşan metal-ligand kompleksini ve $\beta_{m,i}$ ise oluşum denge sabitini ifade etmektedir. Hümik asit gibi doğal organik maddelerin yapısında 10^{-4} - 10^{-3} mol/gC konsantrasyonunda proton reaktif fonksiyonel gruplar (HL) bulunmaktadır (Kantar, 2007). Bu tip Me-ligand komplekslerinin oluşumu, metal iyonlarının spesiasyonunu (türlerini) değiştirmekte ve dolayısıyla yer altı sistemlerinde taşınımından arıtım sistemlerinde arıtımına kadar bir çok farklı alanda etkili olmaktadır (Çetin ve ark., 2009). Örneğin, Fe ve Cr hümik maddelerde bulunan bu tip fonksiyonel gruplar vasıtasıyla çözünürlüğü yüksek kompleksler oluşturabilmektedir. Çözünürlüğü yüksek bu tip komplekslerin oluşumu hem piritten Fe^{2+} çözünürlüğünü arttırmakta hem de tortu oluşumunu engellediği için piritin reaktifliğini korumasına olanak sağlamaktadır (Şekil 1.8.).

Hümik maddelerin pirit ile Cr(VI) arıtımına sağladığı olumlu yönlerine karşı bazı olumsuz yönleri de olabilir. Özellikle ortamda Ca ve Mg gibi iyonlar bulunursa hümik maddeler ile kompleks oluşturup agrega (Ca-hümik madde) şeklinde çökmekte ve pirit yüzeyini kaplayabilmektedir. Bu da piritin işlevliğini (pasifizasyon) kaybetmesine neden olmaktadır (Liu ve ark., 2009). Şekil 1.8.'te verilen proseslerin laboratuvar deneyleri ile aydınlanması pirit yönteminin efektif bir şekilde uygulanması önem arz etmektedir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Erdem ve Tümen (1996), tarafından yapılan çalışmada asit miktarı, pirit dozajı, temas süresi başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve pirit partikül boyutunun pirit ile sulu çözelti içinde Cr(VI) indirgenmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre 80-150 mg/L konsantrasyon aralığında Cr(VI) 'nın -270 mesh boyutunda 10 g/L pirit kullanılarak 75 dk gibi kısa bir sürede arıtıldığı gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre piritin etkili bir indirgenme maddesi olmasına karşın, indirgeme kapasitesinin düşük teorik hesaplamalara yatkın olduğu görüşü ortaya çıkmıştır.

Labib ve ark. (2001), üzerinde çalıştıkları araştırma programında Hudson Country, New Jersey'de bulunan krom depolama sahalarından sızan Cr(VI) ile kirlenmiş yeraltı suyunu arıtmak için geçirgen reaktif bariyer teknolojisinin gelişimini ele almışlardır. Çalışmada bariyer malzemesi olarak pirit gibi demir mineralleri kullanılmıştır. Buradaki asıl amaç $\text{pH} > 11$ olduğu durumdaki yeraltı suyundaki Cr(VI) giderimi için yüksek kapasiteli reaktif ortam geliştirmektir. Çalışma sonucunda pirit reaktif bariyeri ile belli miktarlarda Cr(VI) gideriminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Çalışmadaki diğer bir sonuç ise; yeraltı suyu pH'nın yüksek olmasından dolayı pirit minerali yüzeyinde $\text{Fe}(\text{OH})_{3(k)}$ çöktürmelerin oluşturduğu tortular sonucu, pirit Cr(VI) giderim kapasitesinin azaldığıdır. Ayrıca, çalışmadan elde edilen bulgular modellenerek Cr(VI) ile kirli yeraltı suyunun arıtılmasına yönelik bir reaktif bariyer tasarlanmıştır.

Lawniczak ve ark (2001), tarafından yürütülen arazi çalışmasında, kirlenmiş endüstriyel atık depolama sahasının topraklarda (VI) değerlikli krom azaltılmasını düzenleyen kimyasal mekanizmaları araştırmışlardır. Yapılan değerlendirmeler de yeraltı suyu ve toprak analizleri, krom ana kaynağının aslında işletme artığı sonucu oluşan bir cüruf yığını olduğunu göstermektedir. Yeraltı suyunda, Cr(VI) göçünün kromat iyonlarını ve demir iyonlarını veya Fe(II) taşıyan mineralleri içeren bir redoks mekanizma sayesinde sınırlandırıldığı görülmüştür. Dört farklı toprak örneğine tane boyutu fraksiyonasyonu uygulanmış ve fraksiyon analizi, kromun tercihen kil fraksiyonu olarak biriktiğini ($< 2 \mu$) ve daha özel olarak montmorillonit parçacıklar ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda; toprakta oldukça fazla olarak bulunan pirit gibi Fe(II) minerallerinin reaktif

bariyer görevi gördüğü ve bundan dolayı Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenerek yeraltı suyuna karışımının engellendiği tespit edilmiştir.

Doyle ve ark. (2004), öğütölmüş pirit yüzeyi ile sodyum kromat çözeltisi arasındaki reaksiyonu incelemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Bu deneyde sinkrotron tabanlı soft X-ray core-level fotoemisyon ve Adsorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre başlangıç Cr(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak pirit yüzeyinde kromun her iki oksidasyon basamağında bulunabileceği tespit edilmiştir. Reaksiyonda pirit yüzeyinde oluşan sülfür bileşikleri ise sülfid (SO_3^{2-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve sıfır değerli sülfürdür. Çalışmada elde edilen en önemli bulgu yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarında yüzeyde $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_{3(k)}$ oluşumu ile birlikte indirgenme reaksiyonun yavaşladığıdır. Piritin, asidik koşullar altında Cr(VI) kirliliğini bertaraf edebilmek için son derece ucuz ve kolay elde edilebilir malzeme olduğu ortaya çıkmıştır.

Demoisson ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, kapalı termostatlı (25 °C) sistem ve argon atmosferi altında piritin sulu çözeltideki Cr(VI) azalmasına yol açan sistemin incelenmesi ile birlikte ilgili reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir. Sentetik pirit süspansiyonları ile pH 2-8 ve $0-7 \times 10^{-4}$ M aralığındaki yelpaze de Cr(VI) konsantrasyonlu çözelti reaksiyona sokulmuştur. Metal türleri konsantrasyonları sürekli olarak 20 saat süren bir dönemde izlenmiştir. Cr(VI) olmadan asidik bir ortam içinde yürütölen ön deneyler, piritte çözünme meydana geldiğini göstermiştir. Bir zaman sonra metal türleri konsantrasyonlarında değişim olduğu gözlenmiş ve bunun nedeninin pirit oksidasyonu sırasında Cr(VI)'nın tamamen veya kısmen indirgenmesi sonucu olduğu ortaya çıkmıştır. Kromatın çözelti içinde uzun süre var olduğu sürece, Cr(III) – Fe(III) oranının Cr(VI) ile pirit reaksiyon sitokiyometrisinde etkili bir parametre olduğu bulunmuştur. Çözeltide Cr(VI)'nın tamamen tüketilmesi durumunda ise pirit yüzeyinin Fe(III) iyonları ile oksitlenmesi sonucu Fe(II) iyonlarının oluştuğu ifade edilmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

Pirit; çalışmada kullanılan pirit, Eti Bakır A.Ş.'ye ait Kastamonu-Küre ve Artvin-Murgul tesislerinden sağlanmıştır.

Krom (III); deneylerde kullanılan Cr(III) stok çözeltileri Cr(III)-nitrat nonahidrat($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Merck) kimyasalı kullanılarak elde edilmiştir.

Krom (VI) tozu; çalışmadaki Cr(VI) stokları için potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Merck) kullanılmıştır.

Krom (VI) tuzu; çalışmadaki Cr(VI) stokları için potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Merck) kullanılmıştır.

Demir (II); deneylerde Fe(II) stokları $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) , kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır.

Demir (III); deneylerde Fe(III) stokları FeCl_3 (Merck) , kimyasalından elde edilmiştir.

Kalsiyum; deneylerde Ca^{2+} stokları CaCl_2 (Merck) , kimyasalından elde edilmiştir.

Magnezyum; deneylerde Mg^{2+} stokları MgCl_2 (Merck) , kimyasalından elde edilmiştir.

Hümk asit; deneylerde hümk asit stokları (Aldrich), kimyasalından elde edilmiştir.

3.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

pH metre; yapılan kesikli deneylerde pH ayarı için Orion 3-Star marka pH metre kullanılmıştır.

Çalkalayıcı; yapılan çalışmada deneylerin uzun süre çalkalanmasını sağlamak için GFL 3005 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Santrifüj cihazı; yapılan çalışmada deneyleri katı/sıvı fazda ayırmak için Sigma 1-6

marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

UV/Visible spektrofotometre; deneylerde Fe(II) ve Cr(VI) analizlerinde Hach-Lange DR5000 UV/Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

Fraksiyon toplayıcı; deneylerde Teledyne Isco/Foxy R1 marka fraksiyon toplayıcı kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS); deneylerde toplam demir ve krom analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (Thermo ICE 3000 Series) kullanılarak yapılmıştır.

Zeta potasyeli; bu analizlerde Brookhave ZetaPals marka DLS (Dyanic Light Scattering) ekipmanlı zeta metre cihazı kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); SEM fotoğrafları çekimi ODTÜ-Merlab'ta yapılmış ve SEM QUANTA 400F marka SEM cihazı kullanılmıştır. Pirit yüzeyinin ve tortuların elementel analizi SEM cihazına monte edilmiş EDX cihazı vasıtasıyla yapılmıştır.

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS); XPS analizleri ODTÜ-Merlab'ta yapılmış olup, analizlerde PHI-5000 Versaprobe model (ULVAC-PHI, Inc., Kanagawa, Japan) XPS cihazı kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Pirit mineralinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan pirit minerallerinin saflığının yüksek olmasına özen gösterilmiştir. Çalışma sırasında hazırlanan piritlerin oksitlenmemesi için örnekler laboratuvar koşullarında havası alınan tüpler yardımıyla oksijensiz ortamda tutulmuştur. Elle toplanan pirit kristalleri deneyden önce kırılıp, seramik havanda öğütülerek 45-75 µm ve < 45 µm getirilmiştir.

3.2.2. Krom ve demir çözünürlük deneyleri

Hümk asidin denge koşullarında pH'a bağlı olarak demir ve krom çözünürlüğüne etkilerinin daha iyi anlaşılması için kesikli reaktörlerde çözünürlük deneyleri yapılmıştır. Bu deneyleri 50 mL'lik Oak Ridge santrifüj tüplerinde, 0.01 M NaCl çözeltisinde ve oda

sıcaklığında (24 °C) yapılmıştır. İstenilen Fe, Cr ve hümik asit konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler 48 saat boyunca karanlık bir odada bekletilerek dengeye gelmeleri sağlanmıştır. Bu süre sonunda önce çözeltilerin son pH değeri ölçülmüş ve daha sonra 5600 rpm’de 5 dakika santrifüjlenip katı sıvı ayrımı sağlanmıştır. Sıvı fazdan alınan örneklerin toplam Fe ve Cr içerikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.3. Kesikli (Batch) reaktörlerde pirit ile Cr(VI) arıtım deneyleri

Mg^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} ve hümik maddeler varlığında pirit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi ve değişken fiziksel/kimyasal koşulların (Ca^{2+} , Mg^{2+} , hümik asit konsantrasyonu vs.) pirit ile Cr(VI) giderimine etkilerinin anlaşılması için kesikli reaktörlerde kinetik indirgenme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde başlangıç çözelti pH değerleri (pH3-8) seviyelerinde, iyonik şiddeti (I) = 0.01 M NaCl ve toplam çözelti hacmi 200 mL civarında tutulmuş ve deneyler 250 mL erlenlerde yapılmıştır. İstenilen koşullarda hazırlanan çözeltiler 300 rpm’de GFL 3005 marka çalkalayıcıyla çalkalanıp, istenilen zamanlarda alınan örneklerin Fe(II) ve Cr(VI) içerikleri spektrofotometrik yöntemler kullanılarak, toplam Cr ve Fe içerikleri AAS’de belirlenmiştir. Aksi belirtilmediği sürece bütün kesikli indirgenme deneylerinde 10 g/L (< 45 μ m) pirit kullanılmıştır. Hümik asit ihtiva eden deneylerde hümik asit konsantrasyonu 200 mg/L seviyesinde tutulmuştur. Ca ve Mg içeren deneylerde ise Ca^{2+} ve Mg^{2+} konsantrasyonu 500 mg/L $CaCO_3$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneylerde Ca^{2+} ve Mg^{2+} sertliğinin bu seviyede tutulmasının nedeni ülkemiz yer altı sularında gözlemlenen sertliğin ortalama olarak bu değerlere yakın olmasıdır (Tayfur ve ark., 2008). pH’a bağlı deneylere ilaveten zamana bağlı kesikli Cr(VI) arıtım deneyleri yapılarak Cr(VI) indirgenme reaksiyon hızı tespit edilmiştir. Kesikli kinetik deneylerinde başlangıç pH değeri pH 8 olarak tutulmuştur. Bu amaçla suya karbonat sertliği sağlamak için 38 - 103 mg/L $CaCO_3$ konsantrasyon aralığında HCO_3^- ilavesi yapılmıştır.

3.2.4. Zeta potansiyel ölçümleri

Hümik asit adsorpsiyonu ve tortu oluşumunun pirit yüzey potansiyeli ve yüküne etkisini tespit etmek için zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla farklı pH ve içeriklerde numuneler hazırlanmış ve 48 saat boyunca bir çalkalayıcı üzerinde 275 rpm’de çalkalanmıştır. Bu analizlerde; Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümünde

mevcut Brookhaven ZetaPals marka DLS (Dyanic Light Scattering) ekipmanlı zeta metre cihazı kullanılmıştır.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Pirit yüzey morfolojisi ve kompozisyonunu belirlemek için pirit numunelerinin farklı magnifikasyonlarda (büyültme) taramalı elektron mikroskobu ile fotoğrafları çekilmiştir. XPS analizlerinde olduğu gibi SEM analizleride hizmet alımı şeklinde ODTÜ-Merlab'ta yaptırılmıştır. Bu amaçla analizlerde SEM QUANTA 400F marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Tez süresince pirit ile Cr(VI) indirgenme sürecinde reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için farklı koşullar altında hazırlanmış 7 farklı örnekte XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin amacı değişen bu koşullara bağlı olarak pirit yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları tespit etmektir. Analizi yapılan örnekler ve içerikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu analizler ODTÜ-MerLab hizmet alımı şeklinde yapılmış olup, analizlerde PHI-5000 Versaprobe model (Φ ULVAC-PHI, Inc., Kanagawa, Japan) XPS cihazı kullanılmıştır. Cihaz X-ışını anodu olarak mikroodaklı (100 μ m, 17.6W) monokromatize AlK α radyasyonu (1486.6 eV) kullanmaktadır. Cihazda numune kabininde iç basınç 10⁻⁷ Pa'da tutulmakta olup, bağlanma enerjisi ölçeğini belirlemede, referans noktası olarak C_{1s} spektrumundaki C-H pikinin 284.6 eV'de yaptığı maksimum değer baz alınmaktadır. Katı yüzeyin atomik içeriği Multipak software (yazılımı) ile belirlenirken yüksek çözünürlüklü spektra CASA XPS yazılımı ile modellenmiştir. Spektadaki her bir pikin modellenmesinde 70:30 oranında Gaussian-Lorentzian fonksiyonu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. XPS numuneleri ve numune hazırlama koşulları

Numune No	pH	HCO ₃ ⁻	Ca	Mg	Hümik asit
		mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L
1	8	103	-	-	-
2	8	103	500	-	-
3	8	103	-	500	-
4	8	38.5	-	-	-
5	8	-	-	-	200
6	8	103	500	-	200
7	8	103	-	500	200

* Bu deneylerde reaksiyon süresi 48 saat olarak tutulmuş ve deney bitiminde katı faz sıvı fazdan (5600 rpm’de santrifüjleme) ayrıldıktan sonra XPS’te analiz edilmiştir.

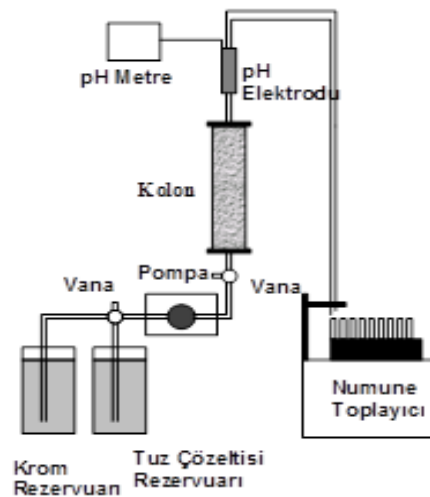
3.2.7. Kolon deneyleri (Sürekli akım reaktörü)

3.2.7.1. Kolon deney düzeneği ve deneylerin yapılışı

Sürekli akım (advective-dispersive) koşullarında su sertliği ve hümik asidin pirit ile Cr(VI) arıtımına etkisinin daha iyi anlaşılması için tez kapsamında 1-D kolon deneyleri yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Deneylerden önce 40 g pirit (< 45 µm) 60 mL ultra safsu içerisinde üstten kolona basılmış ve 30 dakika beklenerek katı malzemenin kolon tabanına çökmesi sağlanmıştır. Üste kalan fazla su ise bir sünger vasıtasıyla kolondan boşaltılmıştır. Dolum işlemi tamamlandıktan sonra ayarlanabilir başlıklar vasıtasıyla kolon içerisindeki pirit sıkıştırılıp deneylerde kullanılacak duruma getirilmiştir. Deneyde reaktör olarak kullanılan kromatografi (Millipore Marka) kolonunun iç çapı 2.2 cm olup, toplam uzunluğu 25 cm’dir. Pirit dolu kısmın uzunluğu ise 3.7 ± 0.1 cm olarak ölçülmüştür. İstenilen içerikte ve konsantrasyonlarda hazırlanan krom (VI) çözeltileri bir PEEK-Head HPLC pompası vasıtasıyla pirit dolu kolona basılmış ve kolon çıkışına eklenen bir fraksiyon (numune) toplayıcı vasıtasıyla belirli zaman aralıklarında örnekler toplanmıştır. Zamana bağlı toplanan bu örneklerin toplam Cr ve Fe, Cr(VI), Fe(II), Fe(III), elektriksel iletkenlik ve ORP gibi bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ilgili

analiz yöntemleri ile tespit edilmiştir. Deneylerde pompa akış debisi 0.05 mL/dk olarak tutulmuştur.

Şekil 3.1’de görüleceği üzere kolon deney düzeneğinde tuz ve krom olmak üzere iki farklı çözelti rezervuarı bulunmaktadır. Çözelti rezervuarları arasında geçişler pompa öncesi hatta eklenen bir vana vasıtasıyla yapılmıştır. Tuz rezervuarı 0.01 M NaCl ve istenilen konsantrasyonda (103 veya 38.5 mg/L CaCO_3) HCO_3^- ihtiva ederken, krom rezervuarı ise 0.01 M NaCl, istenilen konsantrasyonda (103 veya 38.5 mg/L CaCO_3) HCO_3^- ve 104 mg/L Cr(VI) ihtiva etmektedir. Ca veya Mg ile ilgili deneylerde ise krom rezervuarına 500 mg/L CaCO_3 konsantrasyonunda $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ilavesi yapılmıştır. Benzer şekilde hümik asitli deneylerde ise krom rezervuarına ilaveten 200 mg/L hümik asit ilavesi yapılmıştır. Bütün kolon deneyleri için başlangıç tuz ve krom çözelti pH değeri 8’e ayarlanmıştır. Krom rezervuarı için belirlenen deney koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Deneylerden önce pirit dolu kolon krom çözeltisi ile aynı HCO_3^- konsantrasyonunda hazırlanan tuz çözeltisi ile kolon çıkış pH değeri 8’e gelene kadar doyurulmuştur. Daha sonra vana krom rezervuarına çevirilerek kolona Cr(VI) basılmış ve kolon çıkışına eklenen otomatik fraksiyon toplayıcı ile numuneler alınarak istenilen parametreler için analiz edilmiştir. Kolonun fiziksel özelliklerini (hidrodinamik dispersiyon katsayısı vs.) belirlemek için reaktif olmayan NaCl ile bitme eğrileri oluşturulmuştur (Kantar ve ark., 2015a).



Şekil 3.1. Kolon deneyi şematik gösterimi

Çizelge 3.2. Krom çözeltisi deney koşulları

Numune No	pH	HCO ₃ ⁻	Ca	Mg	Hüyük asit
		mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L
1	8	38.5	-	-	-
2	8	103	500	-	-
3	8	103	-	500	-
4	8	103	-	-	-
5	8	103	-	-	200
6	8	103	500	-	200
7	8	103	-	500	200

3.2.7.2. Kolonun fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Pirit dolu kolon içerisinde iyonların davranışları hem bazı fiziksel hem de bazı kimyasal proseslere (adsorpsiyon, indirgenme vs.) bağlıdır. Fiziksel prosesler arasında adveksiyon (su ile taşınma) ve dispersiyon (su içerisinde dağılma) başta gelmektedir. Tez kapsamında; pirit dolu kolonların fiziksel özelliklerini (akış hızı, hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D), Peclet sayısı (Pe)) tespit etmek için 0.5 M NaCl bir rezervuardan kolonlara basılmış ve kolon çıkışından 1 mL numuneler toplanarak numunelerin Cl⁻ içerikleri elektriksel iletkenlik ölçümü yöntemiyle belirlenmiştir. Kolon fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında 0.5 M NaCl kullanılmasının nedeni Cl⁻'nin herhangi bir reaktif özellik taşımamasından kaynaklanmaktadır. Şekil 3.2'te bu deneylerden elde edilmiş bir Cl⁻ bitme eğrisi (C/C₀ karşı gözenek hacim sayısı) verilmiştir. Bu grafikte C alınan numunedeki Cl⁻ konsantrasyonunu ifade ederken C₀ ise giriş tuz çözeltisindeki başlangıç Cl⁻ konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Krom deneylerinde olduğu gibi bu deneylerde de su akış debisi 0.05 mL/dk olarak tutulmuştur. Tuz deneyleri için deney koşulları Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. Cl⁻ analizlerde Orion 5 Star marka multiparametre ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihaz farklı tuz derişimlerinde hazırlanan çözeltiler ile kalibre edilerek elektriksel iletkenliğe karşı konsantrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Kolondaki gözenek hacmi gravimetrik yöntem ile 6.18±0.18 mL olarak bulunmuştur (Kantar ve ark., 2015a, b). Toplam kolon hacmi, kolon kesit alanının (3.799 cm²) pirit dolu kolon uzunluğu (3.7

cm) ile çarpımı sonucu 14.06 cm^3 olarak bulunmuştur. Kolon porozite (n) değeri ise kolon gözenek hacminin toplam kolon hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır. Kolon gözenek hacim sayısı ise kolondan herhangi bir zamanda geçen kümülatif su hacminin kolon gözenek hacmine bölünmesiyle belirlenmiştir. Kolon pirit konsantrasyonu pirit kütlesinin (40 g) kolon gözenek hacmine (6.18 mL) bölünmesiyle bulunmuştur. Kolon yığın yoğunluğu (ρ_b) pirit kütlesinin (40 g) toplam kolon hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır. Pirit özgül ağırlığı (ρ) hesaplanırken aşağıdaki formülden faydalanılmıştır:

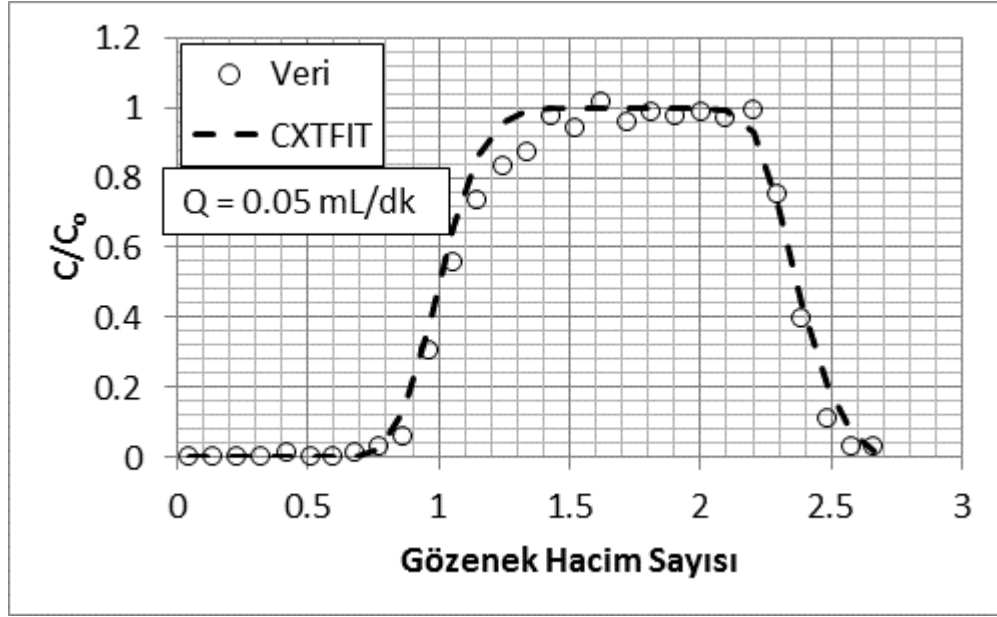
$$\rho_b = \rho(1 - n) \quad (3.1)$$

Pirit dolu kolonda Darcy hızını (q) hesaplariken aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$q = \frac{Q}{A} \quad (3.2)$$

Darcy hızına bağlı olarak kolon içerisinde lineer su akış hızının (v) hesaplanması aşağıdaki formüle göre gerçekleştirilmiştir:

$$v = \frac{q}{n} \quad (3.3)$$



Şekil 3.2. Klorür bitme eğrileri

*Bu grafikte C/C_0 numune Cl^- konsantrasyonu/başlangıç Cl^- konsantrasyonunu ve gözenek hacim sayısı ise kolondan herhangi bir zamanda geçen kümülatif su hacmi/kolon gözenek hacmini ifade etmektedir.

Çizelge 3.3. Klorür deney koşulları

Parametre	Birim	Değer
Kolon Uzunluğu	cm	3.7
Kolon Çapı	cm	2.2
Pirit Miktarı	g	40
Debi (Q)	mL/dk	0.05
Su Akış Hızı (v)	cm/s	4.65x10 ⁻⁴
Hidrodinamik Dispersiyon Katsayısı	cm ² /s	1.27x10 ⁻⁵
Gözenek Hacmi	mL	6.18±0.18
Porozite (n)	-	0.44
Yığın Yoğunluğu (ρ _b)	g/cm ³	2.84
Pirit Özgül Ağırlığı (ρ)	g/cm ³	5.1
Klorür Konsantrasyonu	M	0.5
Kolon Pirit Konsantrasyonu	g/L	6470

3.2.7.3. Kolon hidrodinamik dispersiyon katsayısı hesaplanması

Yukarıda belirtildiği gibi tezde pirit dolu kolon için fiziksel parametreleri (D, v vs.) tespit etmek için klorür kolon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen bitme eğrisi 1-D adveksiyon-dispersiyon denkleminin bağlı olarak modellenmiştir. Modelleme için CXTFIT (Toride ve ark., 1999) adı verilen taşınım kodu kullanılmıştır. Reaktif özellik taşımayan maddeler için 1-D Adveksiyon-Dispersiyon denklemi aşağıda verilmiştir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.4)$$

Bu denklemde D hidrodinamik dispersiyon katsayısını, v lineer su akış hızını, t süreyi, X alınan mesafeyi ve C ise sudaki Cl⁻ konsantrasyonunu ifade etmektedir. CXTFIT ile yapılan model sonuçları Şekil 3.2’te verilmiştir. Modelleme sonuçlarına bağlı olarak kolon için hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) 1.27x10⁻⁵ cm²/s olarak hesaplanmıştır.

Kolonda adveksiyonun-dispersiyona oranını tespit etmek için birimsiz Peclet (Pe) sayısı kullanılmıştır:

$$P_e = \frac{vL}{D} \quad (3.5)$$

Burada L pirit dolu kolon uzunluğudur (3.7 cm). Kolon için belirlenen Pe sayısı 135. Bu değer pirit dolu kolonda adveksiyonun dispersiyona oranla daha baskın olduğu anlamına gelmektedir. Burglsser ve ark. (2002) tarafından yapılan analizlere göre Pe sayısının 50'den daha fazla olması adveksiyonun baskın olduğuna işaret etmektedir.

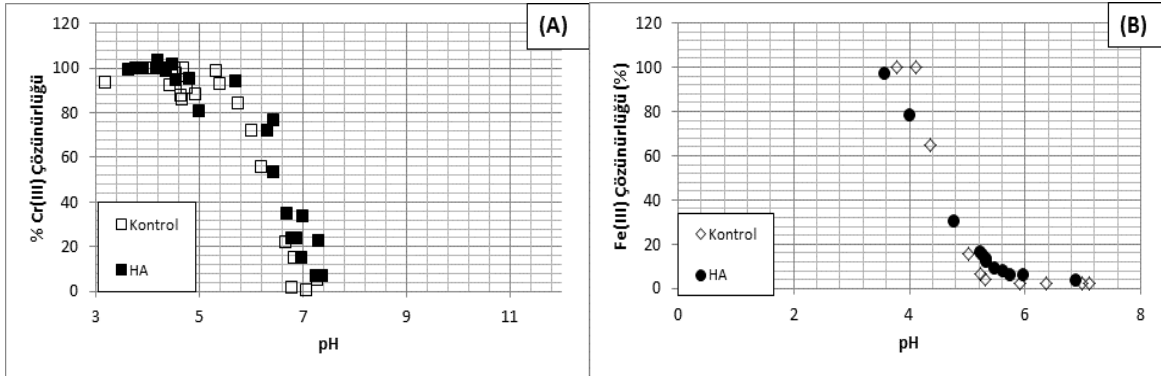
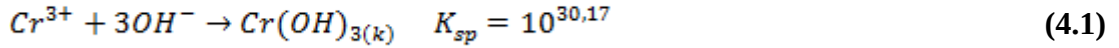
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çözünürlük Deneyleri

4.1.1. Hümik asidin pH'a bağlı Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüklerine etkisi

Hümik asitin pH'a bağlı Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüklerine etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. Hümik asit ihtiva etmeyen sistemlerde, pH < 5 koşullarında Cr(III) suda tamamıyla çözünür bulunurken bulunurken, artan pH'ya bağlı olarak Cr(III) çözünürlüğü azalma eğilimine girmiştir. Artan pH'a bağlı olarak Cr(III) çözünürlüğünde gözlemlenen azalmanın nedeni Cr(III)'ün Cr(OH)_{3(k)} olarak çökmesidir (Latimer, 1964):



Şekil 4.1. Hümik asitin pH'a bağlı Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüğüne etkisi

*(A) Cr(III) = 26 mg/L, hümik asit = 200 mg/L, (B) Fe(III) = 56 mg/L, hümik asit = 200 mg/L

Hümik asit varlığında ise Cr(III) çözünürlük değerlerinde çok fazla bir değişim olmamıştır. Benzer şekilde hümik asitsiz yapılan kontrol deneylerinde Fe(III) çözünürlüğü pH > 4 koşullarında artan pH'a bağlı olarak azalmış ve pH 6 seviyelerinde inebileceği minimum bir değere inmiştir. pH'a bağlı Fe(III) çözünürlüğünde gözlemlenen bu azalma Fe(III)'ün Fe(OH)_{3(k)} olarak çökmesidir:



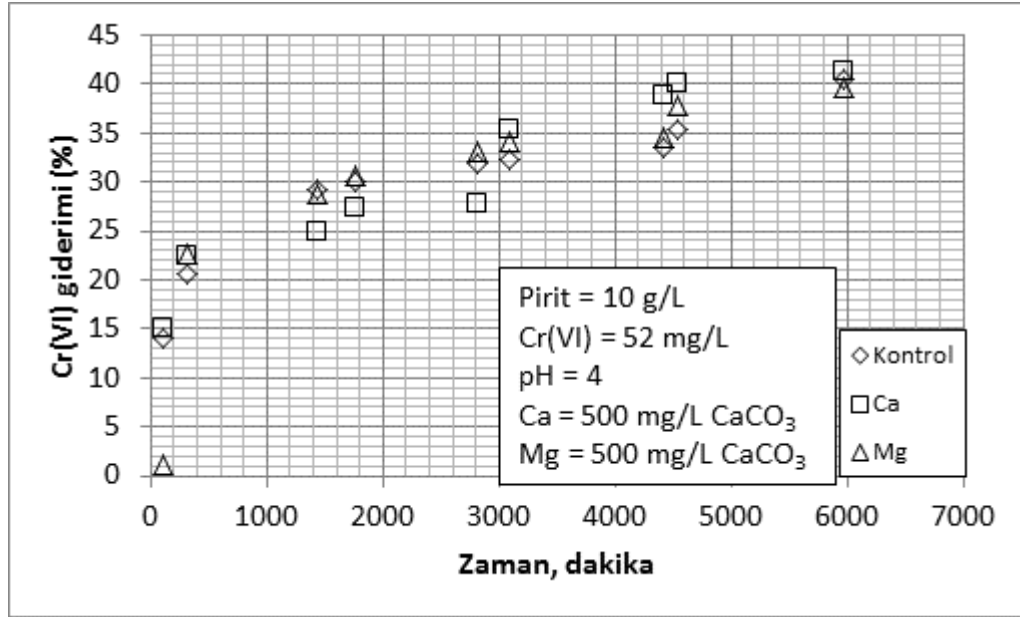
Cr(III) çözünürlüğünde olduğu gibi hümik asit ilavesi Fe(III) çözünürlüğünde de çok fazla bir değişime neden olmamıştır. Bunun nedeni hem Cr(III) hem de Fe(III)'ün hümik asit ile kompleks yaparak agrega şeklinde çökelek oluşturmalarıdır. Literatürde iki ve daha yüksek değerli katyonların köprü görevi yapıp hümik maddeleri agrega şeklinde çöktürdüğüne dair bolca bilgi bulunmaktadır (Wall ve Choppin, 2003; Liu ve ark., 2009; Liu ve Lo, 2011). Örneğin, Wall ve Choppin (2003) tarafından yapılan bir çalışma hümik asit koagülasyonun tuz konsantrasyonu, katyonik yük ve katyonik yük yoğunluğuna bağlı olarak artış gösterdiğini tespit etmiştir. Benzer şekilde, Liu ve ark.(2009) hümik asit varlığında Fe(oksi)hidroksitlerin hızlı bir şekilde agrega şeklinde çökeldiğini göstermiştir.

4.2. Kesikli Cr(VI) İndirgenme/Giderim Deneyleri

4.2.1. Ca ve Mg pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi

Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının asidik koşullar altında pirit ile Cr(VI) giderim verimine etkisi Şekil 4.2'de verilmiştir. pH 4'te yapılan bu deneyler zamana bağlı olarak pirit Cr(VI) giderim veriminin artış gösterdiği ancak reaksiyon hızının giderek yavaşladığı görülmektedir. Şekilde görüleceği ilk 300 dakikaya kadar geçen süre zarfında reaksiyon hızlı bir seyir takip ederken 300 dakikanın üzerinde ise giderek yavaşlama eğilimine girmiştir. Hızlı aşamada pirit yüzeyindeki reaktif fonksiyonel gruplar boş olduğu için hızlı bir şekilde Cr(VI) indirgeyebilmektedir. Ancak, reaksiyonun ilerleyen aşamalarında yüzeydeki fonksiyonel gruplar zamanla oksitlenip tükendiği ve/veya çöktürdükleri ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(k)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(k)}$ vs.) tarafından örtüldüğü için işlevliklerini kaybetmektedir. Sonuç olarak reaksiyon hızı yavaşlama eğilimine girmektedir (Houda ve ark., 2007; Lin ve Huang, 2008; Graham ve Bouwer, 2012).

Şekil 4.2'de görüleceği üzere asidik koşullar altında Ca ve Mg ilavesinin kontrol (Mg ve Ca ihtiva etmeyen) deney sonuçlarına göre pirit ile Cr(VI) giderim verimi ve hızına etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Temel olarak sıfır değerli demir ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin Liu ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada Ca^{2+} ilavesinin Fe^0 ile Cr(VI) indirgenme hızında herhangi bir farklılığa yol açmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Lo ve ark. (2006) Ca ilavesinin Fe^0 'nin Cr(VI) artırım kapasitesinde çok az bir miktarda azalmaya neden olduğu raporlamıştır. Hou ve ark. (2008) ise Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının Fe^0 ile Cr(VI) artırım verimini arttırdığını tespit ederken Ca^{2+} iyonunun çok az miktarda azalmaya neden olduğunu belirlemiştir.

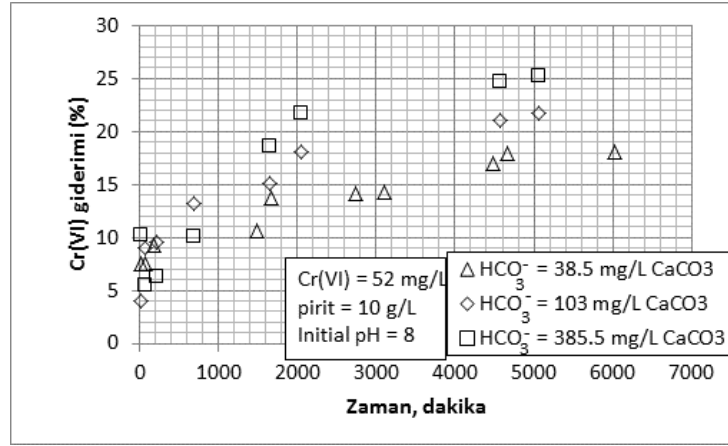


Şekil 4.2. Asidik koşullar (pH 4) altında Ca ve Mg'un pirit ile Cr(VI) giderim verimine ve hızına etkisi

4.2.2. HCO_3^- 'ın pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi

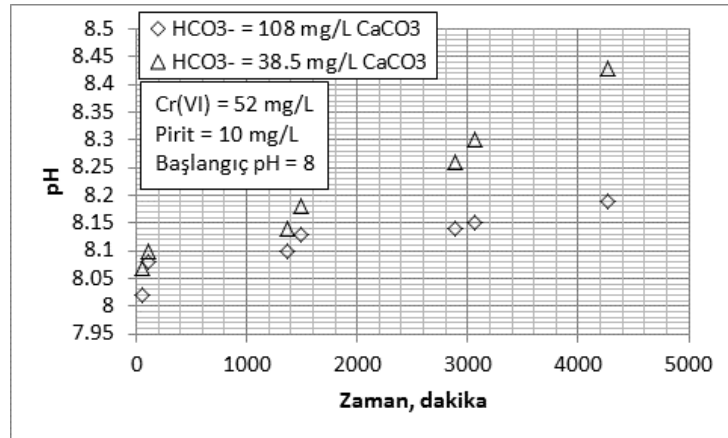
Yearltı sularında pH 6 ile 8 arasındaki en baskın anyonlardan bir tanesi de HCO_3^- iyonudur. Bargar ve ark. (1998) yearlıtsuyu gibi kapalı sistemlerde CO_2 derişiminin atmosferik CO_2 derişimine göre 100-1,000 kat daha fazla olduğunu belirtmektedir. Şekil 4.3'de HCO_3^- konsantrasyonunun pirit ile Cr(VI) arıtımına etkisi verilmiştir. Görüleceği üzere Cr(VI) arıtımı HCO_3^- derişimine bağlı olup, artan HCO_3^- derişimine bağlı olarak artmaktadır. Artan HCO_3^- ile Cr(VI) arıtımında görülen artış HCO_3^- 'in pH tamponlama kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Deney sürecinde çözelti pH değerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.4'te verilmiştir. Görüleceği üzere yüksek HCO_3^- derişiminde çözelti pH değeri daha az artmıştır. Pirit ile Cr(VI) giderim sürecinde çözelti pH değerinin artmasının nedeni reaksiyonda (Reaksiyon 1.12) bolca proton harcanmasıdır. Pirit ile Cr(VI) arıtım veriminin yüksek olması için pH'nin düşük olması gerekmektedir. Yüksek derişimlerde HCO_3^- tampon görevi gördüğü için çözelti pH değeri fazla yükselmemekte (Liu ve ark., 2009) ve dolayısıyla Cr(VI) giderim verimi daha yüksek gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar sıfır değerli demir ile yapılan Cr(VI) arıtım çalışmaları ile birebir benzerlik arz etmektedir. Örneğin, Liu ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışma HCO_3^- 'ın Fe^0 ile Cr(VI) arıtımında pozitif bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Spektroskopik bir çalışmada

Evangelou ve ark. (1998) ise pirit yüzeyinde oluşan pirit-Fe(II)HCO₃ yüzey kompleksinin oksijenli ortamda piritin yüzey oksidasyonunu arttırdığı ve dolayısıyla açığa Fe³⁺ iyonlarının çıktığını tespit etmiştir. Bilindiği üzere Fe³⁺ iyonları pirit yüzeyinde yeni reaktif grupların oluşumunda büyük rol oynamaktadır (Kantar ve ark., 2015 a, b):



Şekil 4.3. Alkali koşullar altında HCO₃⁻ derişiminin pirit ile Cr(VI) giderim verimine ve hızına etkisi

*Bu deneylerde çözelti başlangıç pH değeri 8'e ayarlanmıştır

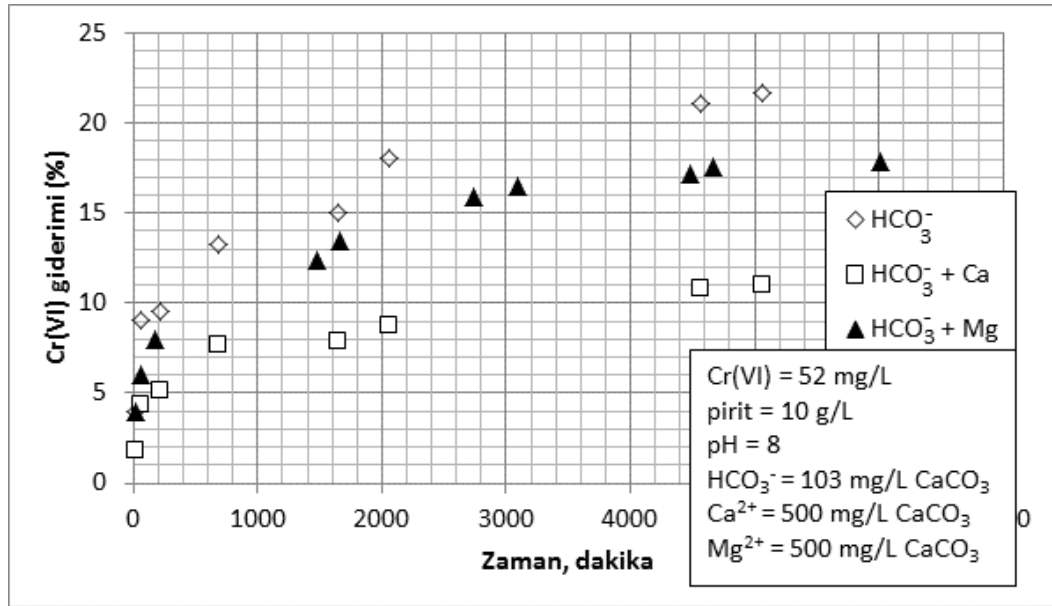


Şekil 4.4. Farklı HCO₃⁻ derişimlerinde pirit ile Cr(VI) arıtım sürecinde çözelti pH değerlerinde meydana gelen değişim

*Bu deneylerde çözelti başlangıç pH değeri 8'e ayarlanmıştır

4.2.3. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- 'ın pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine birleşik etkisi

Şekil 4.5'te pirit ile Cr(VI) arıtım verimine suda bulunan Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- iyonlarının birleşik etkisi görülmektedir. pH 8'de yapılan bu deneylerde tek HCO_3^- lı sisteme oranla Ca^{2+} ve Mg^{2+} ilavesinin pirit ile Cr(VI) giderim veriminde azalmalara neden olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Ca^{2+} 'nın CaCO_3 ve Mg^{2+} 'un ise MgCO_3 ve/veya Mg(OH)_2 olarak çökelerek pirit yüzeyini kaplamasıdır. Pirit yüzeyinde oluşan bu çökelek pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferini kesmekte ve dolayısıyla indirgenme reaksiyonunu sekteye uğratmaktadır. Sıfır değerli demir ile yapılan çalışmalar HCO_3^- ihtiva eden sistemlere Ca^{2+} ilavesinin Cr(VI) indirgenme veriminde azalmalara neden olduğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2009). Bu araştırmacılara göre yüzeyde oluşan CaCO_3 çökeleği yüzeyi kaplayarak pasivizasyona neden olmaktadır. Benzer şekilde Lo ve ark. (2006) ve Karvonen (2004) Ca-karbonat sertliğinin yüzeyde tortu oluşumundan ötürü Fe^0 ile Cr(VI) giderim veriminde azalmalara neden olduğunu raporlamaktadır.

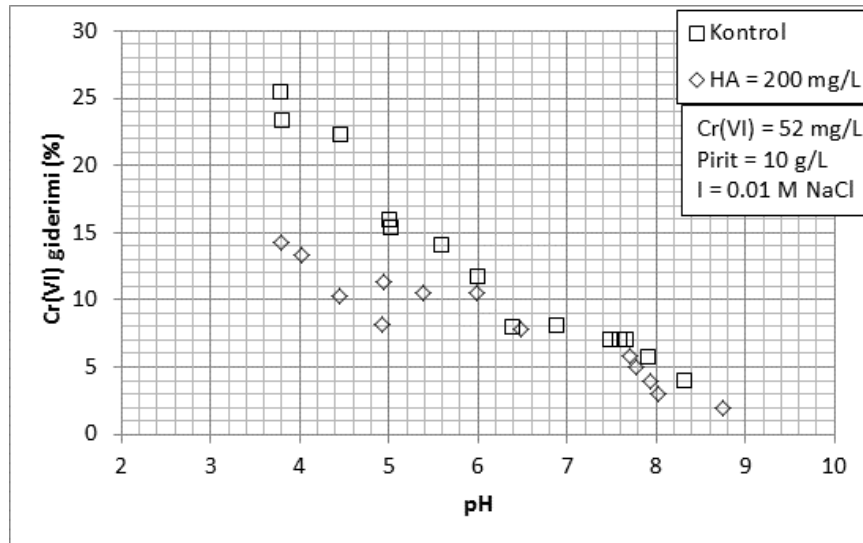


Şekil 4.5. Alkali koşullar altında birleşik Ca^{2+} HCO_3^- ve Mg^{2+} HCO_3^- ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım verimine/hızına etkisi

4.2.4. Hümk asidin pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi

Hümk asidin pH'a bağlı pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim verimine etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu deneylerde reaksiyon süresi 48 saat olarak tutulmuştur. Görüleceği

üzere artan pH'a bağlı olarak pirit ile Cr(VI) giderim yüzdesi azalmıştır. Artan pH'a bağlı olarak giderim veriminde gözlemlenen bu azalma; indirgenme reaksiyonun protona ihtiyaç duyması (Reaksiyon 1.12) ve alkali koşullar altında pirit yüzeyinde oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_{3(k)}$, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_{3(k)}$ tortularının pirit yüzeyini kaplaması ile ilgilidir (Kantar ve ark., 2015a, b). Bilindiği üzere pirit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyonu hem doğrudan pirit yüzeyinde hem de çözelti fazında gerçekleşmektedir (Lin ve Huang, 2008). Reaksiyon sonucunda Cr(VI) iyonları Cr(III) iyonlarına dönüşürken yüzeyde ve/veya çözeltide mevcut Fe(II) iyonları Fe(III) iyonlarına ve disülfid (S_2^{2-}) ise sülfat (SO_4^{2-}) iyonuna oksitlenmektedir. Artan pH ile birlikte Cr(III) ve Fe(III) çözünürlüğü azalmakta ve dolayısıyla pirit yüzeyinde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve/veya $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OOH})_{(k)}$ tortularının oluşumu artmaktadır. Bu tortular pirit yüzeyini kaplayarak pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferini kesmektedir. Çalışmada elde edilen bu bilgiler literatürde verilen çalışmalar ile birebir benzerlik arz etmektedir (Benincasa ve ark., 2002; Doyle ve ark., 2004; Chon ve ark., 2006; Demoisson ve ark., 2007; Houda ve ark., 2007; Mullet ve ark., 2007; Lin ve Huang, 2008; Kantar ve ark., 2015a, b).

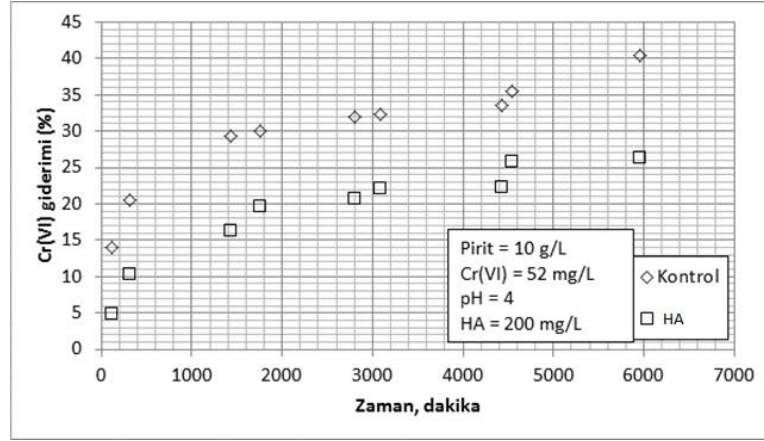


Şekil 4.6. pH'a bağlı humik asit (HA) ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım verimine etkisi

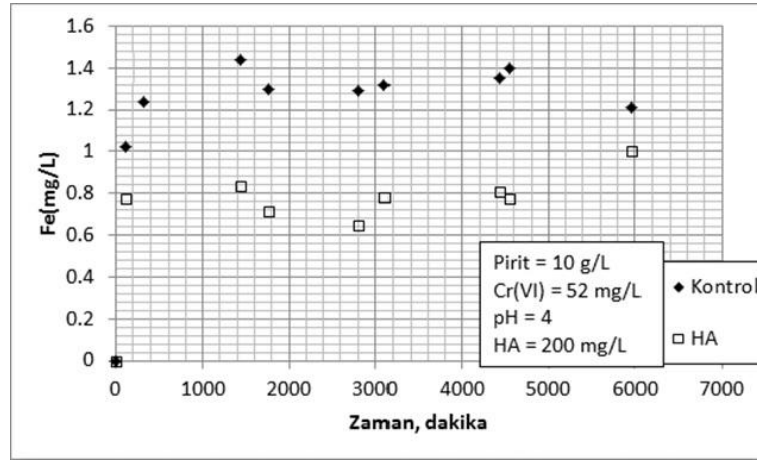
Şekil 4.6'da görüleceği üzere humik asit ilavesi ile birlikte pirit ile Cr(VI) arıtım veriminde azalma gözlemlenmektedir. Özellikle $\text{pH} < 7$ koşullarında humik asidin Cr(VI) giderim verimine olan olumsuz etkisi belirgin bir şekilde açığa çıkmaktadır. Humik asit ile Cr(VI) giderim verimindeki azalmanın ana nedeni humik asidin pirit yüzeyine adsorbe

olarak piritin elektrostatik yüzey özelliklerini değiştirmesidir. Bilindiği üzere asidik koşullar altında pirit yüzeyi pozitif yüklü iken artan pH'a bağlı olarak yüzeydeki negatif yüklerin miktarı artış göstermektedir. Pirit için belirlenmiş izoelektrik pH (pH_{pzc}) değeri 2'ler civarındadır (Fornasiero ve ark., 1992; Doyle ve ark., 2004; Lin ve Huang, 2008). Hümik asidin adsorpsiyonu ile birlikte pirit yüzey negatifliği doğru kaymakta ve dolayısıyla elektrostatik itme kuvvetleri artmaktadır. Pirit yüzey negatifliğinin artmasının ana nedeni hümik asitte bulunan karboksilik ($COOH$) gibi fonksiyonel grupların pH 3'ün üstünde iyonlaşarak karboksilata (COO^-) dönüşmesidir (Kantar, 2007; Çetin ve ark., 2009). Ayrıca, hümik asit pirit yüzeyine adsorbe olarak yüzeydeki fonksiyonel grupları doldurmaktadır. Bunun sonucu olarak CrO_4^{2-} 'ın pirit ile temas edebileceği yüzey fonksiyonel grup sayısı azalmaktadır. Literatürde hümik asidin proton nötrilizasyon, elektrostatik çekme ve spesifik etkileşimlere bağlı olarak sıfır değerli demir ve demir oksitlere adsorplandığına dair bir çok çalışma bulunmaktadır (Liu ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011).

pH 4'te yapılan deneylerde hümik asidin pirit ile $Cr(VI)$ giderim hızına etkisi Şekil 4.7'de verilmiştir. Görüleceği üzere hümik asit ilavesi pirit ile $Cr(VI)$ giderim verimi ve hızında kontrol deneyine göre çok büyük azalmalara neden olmuştur. Yukarıda belirtildiği gibi azalmanın ana nedeni hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olarak pirit ile CrO_4^{2-} arasında elektrostatik itme şiddetini arttırmasıdır. Hümik asidin piritten demir (Fe) çözünürlüğüne etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Çözünen Fe 'in tamamı $Fe(III)$ formunda olup, kontrol deneylerinde 1.4 mg/L seviyelerine çıkarken hümik asit varlığında ilk başta 1.4 mg/L seviyelerine çıkmış ve artan zamana bağlı olarak 0.8 mg/L seviyelerine gerilemiştir. İstatiksel açıdan çok belirgin olmasa bile hümik asit varlığında piritten Fe çözünürlüğünün kontrol deney sonuçlarına göre daha az oluşu çözünen Fe 'nin hümik asit ile beraber çökelek/agrega şeklinde çökmesidir. Liu ve ark. (2009) sıfır değerli demirden çözünen Fe 'nin hümik asit ile agrega şeklinde çökeldiğini raporlamıştır.



Şekil 4.7. pH 4'te hümik asit (HA) ilavesinin pirit ile Cr(VI) arıtım hızına etkisi

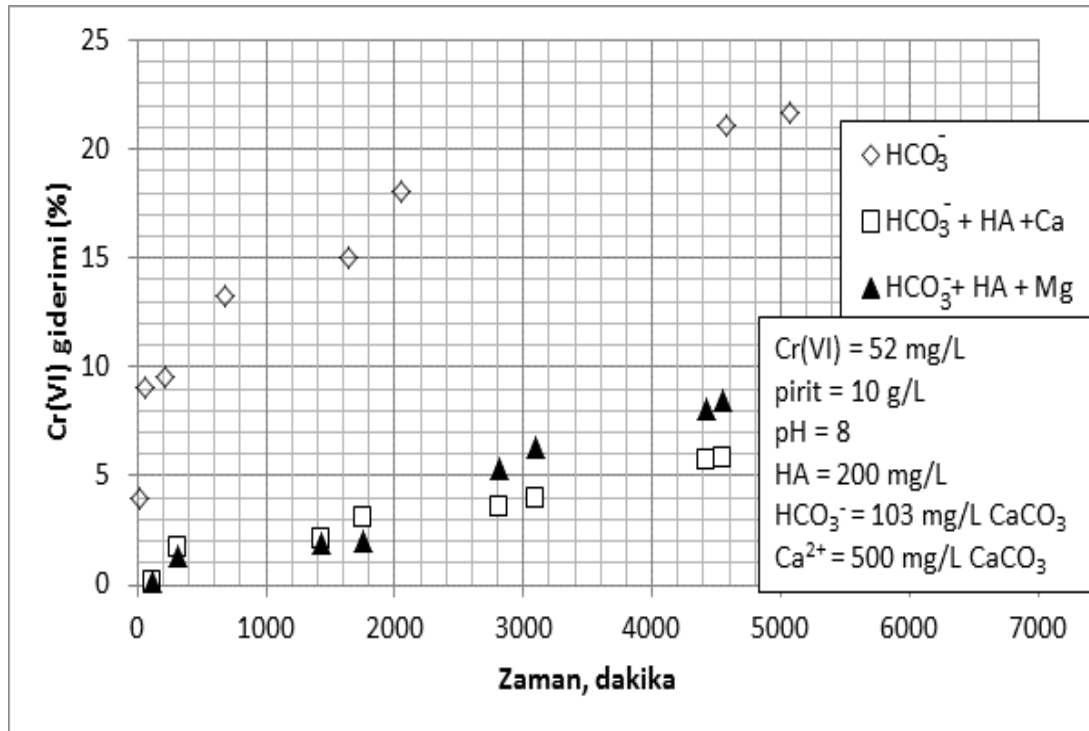


Şekil 4.8. pH 4'te hümik asit (HA) ilavesinin piritten demir çözünürlüğüne etkisi

4.2.5. Hümik asidin Ca ve Mg varlığında pirit ile Cr(VI) indirgenme/giderim hızına/verimine etkisi

pH 8'de hümik asit ilavesinin Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- varlığında pirit ile Cr(VI) giderim hızına etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Görüleceği üzere Ca^{2+} veya Mg^{2+} ihtiva eden sistemlere hümik asit ilavesi Cr(VI) giderim veriminde büyük oranda azalmara neden olmuştur. Sadece HCO_3^- ihtiva eden kontrol sistemlerinde Cr(VI) arıtım hız kinetiği doğrusal olmayan bir eğilim gösterirken, Ca^{2+} veya Mg^{2+} varlığında ise lineere yakın bir eğilim göstermektedir. Liu ve ark. (2008, 2009) ve Liu ve Lo (2011) tarafından yapılan çalışmalar Ca^{2+} veya Mg^{2+} varlığında hümik asidin agrega şeklinde topaklandığını göstermektedir. Oluşan bu agrega çökerek mineral yüzeyini kaplamakta ve dolayısıyla pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferi kesilmektedir. Hümik asit yapısında katyonlar

ile kompleks kurabilecek farklı fonksiyonel gruplar (karboksilik, fenolik, hidroksilik vs.) bulundurmaktadır (Kantar, 2007). Liu ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışma Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonların köprü görevi görerek hümik asidin Fe^0 yüzeyine adsorpsiyonunu arttırdığı ve bunun sonucu olarak Fe^0 ile Cr(VI) indirgenme veriminde azalmalara neden olduğunu göstermiştir. Oluşan Ca-hümate veya Mg-hümate kompleksi elektrostatik itmeyi azaltarak negative yüklü yüzeylere hümik asit adsorpsiyonunu arttırdığı gibi hümik asidin agrega şeklinde topaklanmasına olanak sağlamaktadır (Lenhart ve Honeyman, 1999; Kantar, 2007). Yapılan kesikli deneylerde hümik asidin Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında agrega şeklinde topaklandığı net bir şekilde gözlemlenebilmiştir. Hümik asit çökerek üstte nispeten berrak bir su tabakası oluşturmuştur. Liu ve ark. (2009) ve Liu ve Lo (2011) tarafından Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında hümik asit agrega oluşumu; Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile hümik asit üzerindeki net yükün nötrleşmesi şeklinde izah edilmektedir. Hümik asit yüzey yükünün nötrleşmesi ile molekül içi itme kuvvetleri azalmaktadır. Bir başka çalışma ise Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'un köprü görevi görerek hümik asidin Fe(oksi)hidroksi kolloidleri ile birlikte agrega şeklinde çökmesini tetiklediğini belirlemiştir (Liu ve ark., 2009).

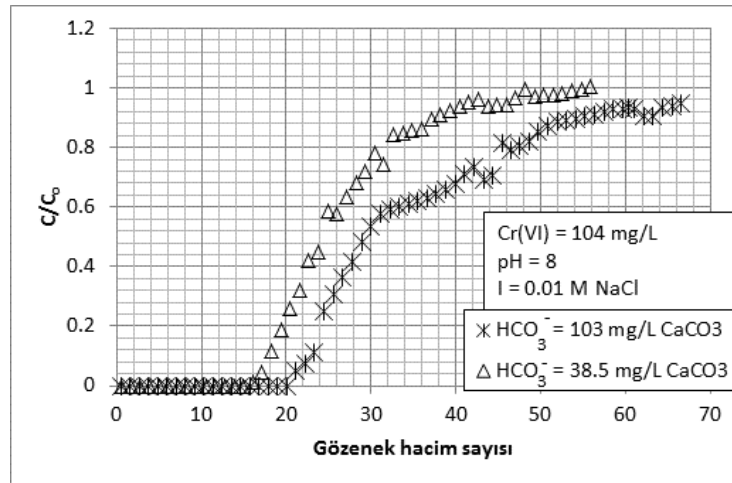


Şekil 4.9. pH 8'te hümik asit (HA) ilavesinin Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- varlığında pirit ile Cr(VI) arıtım hızına etkisi

4.3. Kolon Deneyleri

4.3.1. Ca, Mg ve HCO_3^- 'in pirit dolu kolonda Cr(VI) arıtımına etkisi

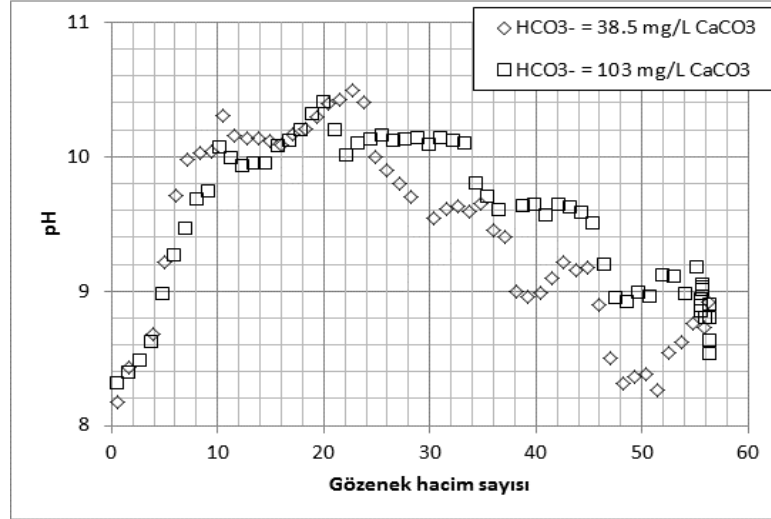
HCO_3^- 'in pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi Şekil 4.10'da verilmiştir. Kesikli deneylerde olduğu gibi pirit dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi giriş suyundaki HCO_3^- konsantrasyonuna bağlılık göstermektedir. HCO_3^- konsantrasyonu arttıkça Cr(VI) mobilitesi azalmakta ve Cr(VI) kolondan çok daha geç çıkmaktadır. HCO_3^- konsantrasyonuna bağlı Cr(VI) mobilitesinde meydana gelen değişimi daha iyi izah edebilmek için kolon çıkış su pH değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere kolon çıkış suyunda pH değerleri pH 8'den başlayarak zamanla pH 10.4 seviyelerine kadar yükselmiş ve bir süre bu seviyelerde tutunduktan sonra tekrar düşüş trendine girmiştir. Başlangıçta kolon çıkış suyunda pH değerlerinin yükselmesi kolon içerisinde gerçekleşen reaksiyonda çok miktarda proton harcandığı ve buna karşılık suya bol miktarda OH^- iyonu salındığı anlamına gelmektedir. Kolon deneyleri Reaksiyon (1.12) ile uyumluluk göstererek kolonda temel arıtım prosesinin Cr(VI) indirgenmesinden kaynaklandığına işaret etmektedir (Kantar ve ark., 2015 a, b). Belli bir süre sonra kolon çıkış pH değerlerinin düşmesi kolona giren Cr(VI)'nın arıtılmadan dışarı çıkmasıdır. Şekil 4.10'da görüleceği üzere pH değerlerinin düşüşe geçtiği nokta kolondan Cr(VI)'nın ilk çıkmaya başladığı nokta ile birebir örtüşmektedir.



Şekil 4.10. HCO_3^- konsantrasyonunun pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi

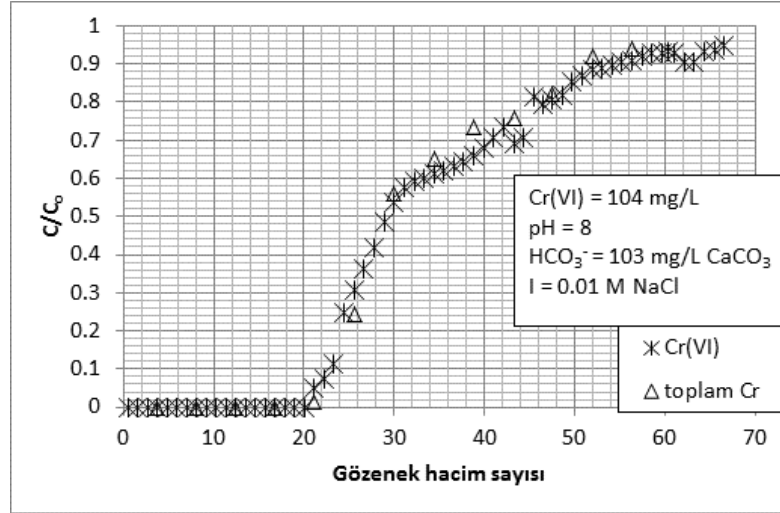
Şekil 4.11'den anlaşılabacağı üzere 103 mg/L HCO_3^- konsantrasyonuna oranla 38.5 mg/L HCO_3^- konsantrasyonunda kolon çıkış pH değeri daha hızlı yükselme eğilimine

girmiştir. Düşük konsantrasyonda HCO_3^- 'ın pH tamponlama kapasitesinin daha düşük oluşundan ötürü pH aniden yükselmiş ve dolayısıyla Cr(VI) indirgenme reaksiyonu (Reaksiyon 1.12) sekteye uğramıştır.



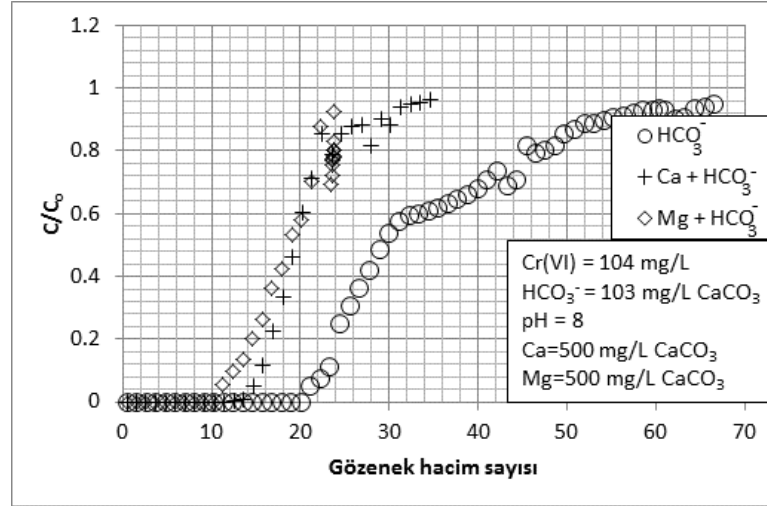
Şekil 4.11. HCO_3^- konsantrasyonunun pirit ile dolu kolonda çıkış suyu pH değerlerine etkisi

Kolondan çıkan kromun hangi formda olduğunu tespit etmek için toplam Cr analizleri yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Görüleceği üzere kolondan çıkan Cr’un tamamı Cr(VI) formundadır. Bu sonuç indirgenme sonucu açığa çıkan Cr(III)’ün tamamıyla çökelek formunda kolon içinde biriktiğine işaret etmektedir. Bilindiği üzere Cr(III)’ün çözünürlüğü düşük olduğu için $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve/veya $(\text{Cr,Fe})(\text{oksi})\text{hidroksit}$ olarak çökelmektedir (Eary ve Rai, 1988; Lin ve Huang, 2008; Kantar ve ark., 2015a, b). Kantar ve ark. (2015a,b) tarafından yapılan iki çalışma Cr(III)’ün çözünürlüğünün düşük oluşundan ötürü çökelek şeklinde kolon içinde biriktiği ve bununla hem Cr(VI) arıtımını hem de kolon hidrolik özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir. Hidroksitli bileşiklere ilaveten HCO_3^- varlığında Cr(III)’ün Cr-CO_3 formunda çökelek oluşturması da ihtimal dahilindedir.



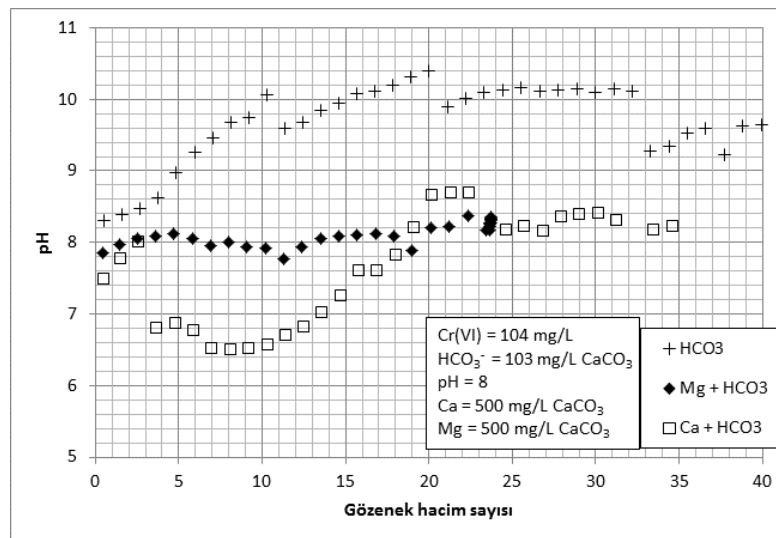
Şekil 4.12. HCO_3^- in kolon çıkış Cr türlerine etkisi

Şekil 4.13’de pirit ile dolu kolonda Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- ’in Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere HCO_3^- ihtiva eden sisteme Ca^{2+} veya Mg^{2+} ilavesi piritin Cr(VI) giderim kapasitesini azaltmış ve sadece HCO_3^- ’lı sisteme oranla Cr(VI) kolondan çok daha önce çıkmıştır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında Cr(VI)’nın kolondan erken çıkması pirit yüzeyinin karbonatlı ve/veya hidroksitli çökelekler ile kaplanması ile izah edilebilir. Ca varlığında başlangıç Cr(VI) çıkışı 10. gözenek hacminde gerçekleşirken Mg varlığında ise 12. gözenek hacminde gerçekleşmiştir. İstatiksel olarak farklılık göstermese bile bu aradaki fark CaCO_3 ($K_{sp} = 2.8 \times 10^{-9}$) and MgCO_3 ’ın ($K_{sp} = 3.5 \times 10^{-8}$) çözünürlük değerlerinin (K_{sp}) farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. CaCO_3 ’ın çözünürlüğünün düşük oluşu kolon içerisinde çok daha fazla miktarda katı madde birikiminin olacağına işaret etmektedir. Kolon deneylerinden elde ettiğimiz bulgular bunu doğrular niteliktedir. Özellikle Ca varlığında zamanla kolon tıkanmış ve dolayısıyla kolon içerisinde aşırı basınç yükselmesi gözlemlenmiştir.



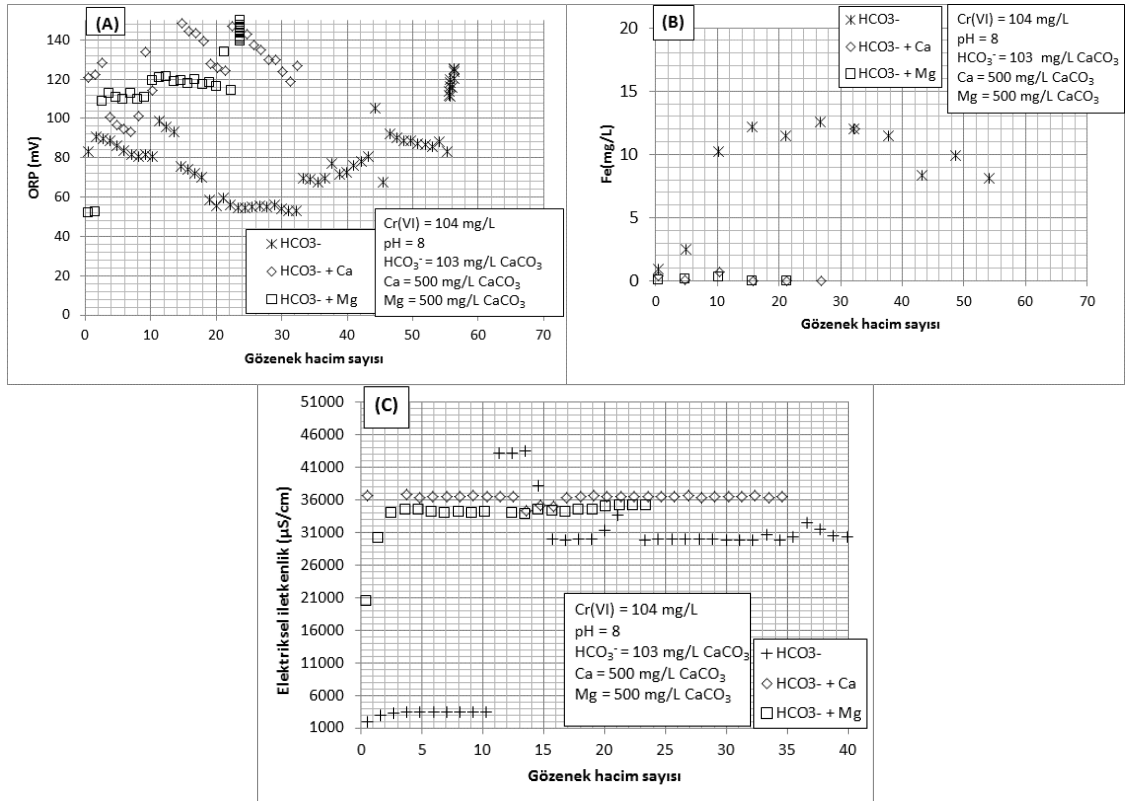
Şekil 4.13. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi

Şekil 4.14'te Ca^{2+} ve Mg^{2+} ilavesinin kolon çıkış pH değerine etkisi verilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi sadece HCO_3^- ihtiva eden sistemde kolon çıkış pH değerleri 10.4'e kadar çıkarken Ca ilavesi ile zıttı yönde bir seyir gözlemlenmiştir. Kolon çıkış değeri zamanla azalarak pH 6.5 seviyelerine kadar düşmüş ve daha sonra kolondan Cr(VI)'nın çıkışı ile birlikte pH 8'ler seviyesine yükselmiştir. Ca varlığında pH'da gözlemlenen bu düşüş Ca'un CaCO_3 şeklinde çökelediğine işaret etmektedir. Mg varlığında 12.gözenek hacim sayında çok az bir düşüş gözlemlense bile deney sonuna kadar sabit bir seyir takip etmiştir.



Şekil 4.14. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin pirit ile dolu kolonda çıkış suyu pH değerlerine etkisi

Şekil 4.15’de Ca^{2+} ve Mg^{2+} ilavesinin kolon çıkış ORP, Fe ve elektriksel iletkenlik değerlerine etkisi verilmiştir. ORP değerleri Şekil 4.14’te verilen kolon çıkış pH değerlerinin zıttı yönde bir seyir takip etmiştir. Görüleceği üzere ORP değerleri sertlik türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir (Şekil 4.15A). Sadece HCO_3^- ihtiva eden sistemlerde ORP düşerek 20. ve 32.gözenek hacim sayıları arası minimum seviyeye inmiş ve daha sonra tekrar artmıştır. Minimum ORP değerinin gözlemlendiği 20.gözenek hacim sayısı kolondan ilk Cr(VI)’nın çıkışı ile birebir örtüşmektedir (Şekil 4.13). Buna karşılık Ca veya Mg ihtiva eden sistemlerde artan zamana bağlı olarak ORP değerleri yükselmiş ve Cr(VI)’nın kolondan ilk çıktığı gözenek hacim sayılarında ulaşabileceği maksimum seviyeye ulaşmıştır. Mg’a oranla Ca varlığında ORP değerindeki yükselme çok daha fazla olmuştur. Kolon çıkış Fe değerleri Şekil 4.15B’de verilmiştir. Kolondan Fe çıkışı sadece içerisinde bir tek HCO_3^- ihtiva eden sistemlerde gözlemlenmiştir. Kolondan çıkan Fe’in tamamı Fe(III) formundadır. Ca ve Mg varlığında kolon çıkışında Fe’ye rastlanmaması Fe’in Ca veya Mg ile beraber çöktüğü anlamına gelmektedir.



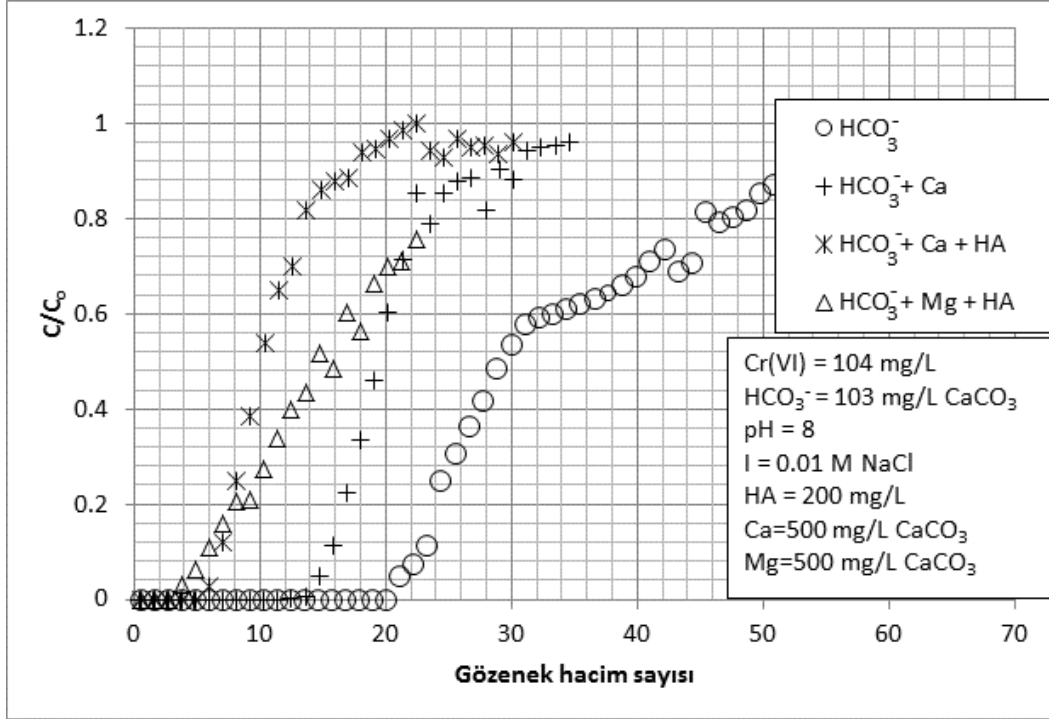
Şekil 4.15. Ca^{2+} ve Mg^{2+} ’nın pirit ile dolu kolonda çıkış suyu A) ORP, B) Fe ve C) elektriksel iletkenlik değerlerine etkisi

Şekil 4.15C’de kolon çıkış elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Sadece HCO_3^- ihtiva eden sistemlerde iletkenlik değeri 10.gözenek hacim sayısından itibaren yükselmeye başlarken Ca ve Mg varlığında ise çok daha önce yükselerek çıkabileceği maksimum seviyeye ulaşmış ve deney sonuna kadar bu seviyelerde kalmaya devam etmiştir.

4.3.2. Hümik asidin Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- varlığında pirit dolu kolonda Cr(VI) arıtımına etkisi

Hümik asidin Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında pirit dolu kolonda Cr(VI)’nın mobilitesi ve arıtımına etkisi Şekil 4.16’de verilmiştir. Sadece HCO_3^- ihtiva eden sistemlerde kolondan başlangıç Cr(VI) çıkışı 20.gözenek hacim sayısında gerçekleşirken hümik asit ilavesi ile birlikte Cr(VI) mobilitesi artmış ve 10.gözenek hacim sayısında kolondan ilk çıkışını yapmıştır. Bulduğumuz bu deney sonuçları kesikli deney sonuçlarını desteklemektedir. Hümik asit varlığında kolonda Cr(VI) arıtım verimindeki düşüş hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olarak Cr(VI)’nın pirit yüzeyine erişimini engellemesi ile izah edilebilir. Ca ve Mg varlığında ise hümik asit Cr(VI) mobilitesini sadece hümik asitli sisteme oranla daha fazla arttırmıştır. Bu sonuç; hümik asidin Ca veya Mg ihtiva eden yeraltı sistemlerinde pirit malzemeli geçirgen reaktif bariyer performansını olumsuz yönde etkileyeceği anlamına gelmektedir. Bu amaçla inşa edilecek olan bariyer tasarımlarında hümik asit etkisinin dikkate alınması gerekmektedir. Sıfır değerli Fe ile yapılan bir çalışma Ca^{2+} varlığında hümik asidin Cr(VI) giderim verimini çok ciddi oranda azalttığını göstermiştir (Liu ve Lo, 2011). Özellikle, hümik asitli kolon deneylerinde kolon içerisinde hümik asidin agrega şeklinde çökmesi sonucu tıkanmalar olmuş ve kolonda aşırı miktarda basınç yükselmesi gerçekleşmiştir. Hümik asidin agrega şeklinde çökmesi pirit yüzey reaktifliğini olumsuz yönde etkilediği gibi kolon permeabilitesini de çok ciddi oranda azaltmıştır. Ca^{2+} varlığında Cr(VI) konsantrasyonu hızlı bir şekilde yükselirken Mg^{2+} varlığında ise daha yaygın seyir takip etmiştir. Bu sonuç, Mg’a oranla Ca varlığında hümik asidin çok daha fazla agrega oluşturup çökeldiği anlamına gelmektedir. Pirit yüzeyi çok daha çabuk çökelekler ile kaplandığından pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferi kesilmiş ve Cr(VI) arıtımı durma aşamasına gelmiştir. Mg varlığında agrega oluşumu daha yavaş veya daha az olduğu için pirit daha uzun bir süreyle Cr(VI)’yı indirgemeye devam etmiştir. Liu ve ark. (2008)’e göre hümik asidin Ca varlığında agrega şeklinde çökmesi Mg’a oranla daha erken safhalarda gerçekleşmiştir. Bunun sebebi Ca’un Mg’a oranla

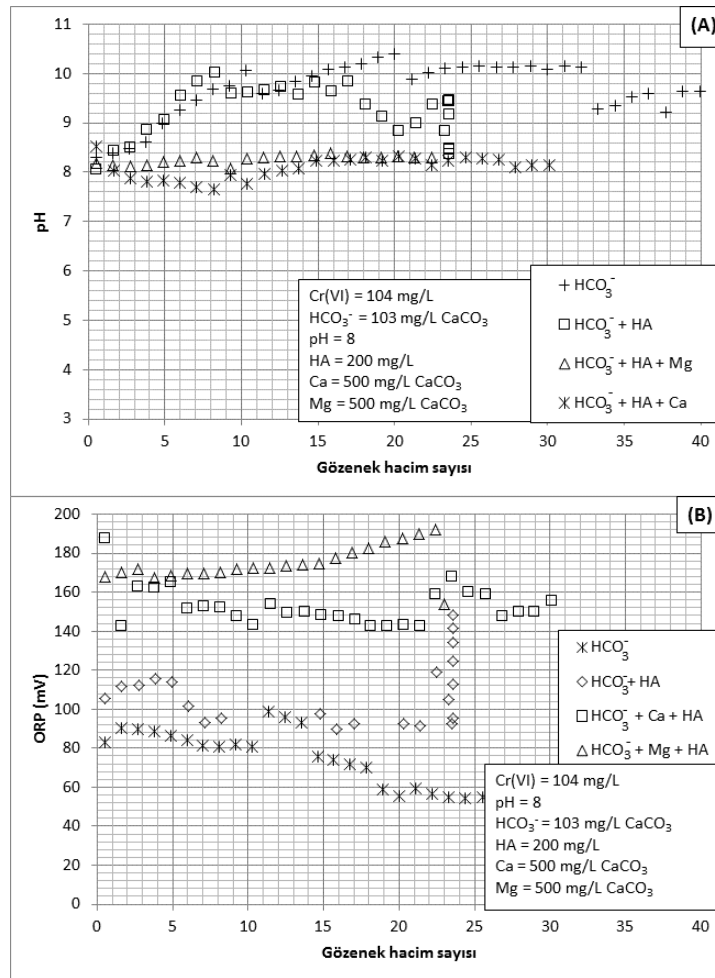
hümik asitle kompleks yapma kapasitesinin daha fazla oluşudur. Benzer şekilde Wall ve Choppin (2003) tarafından yapılan bir çalışma hümik asidin Ca^{2+} varlığında Mg^{2+} 'e oranla daha fazla agrega oluşturduğunu göstermiştir. Bu araştırmacılara göre bunun sebebi olarak Ca'un hidrasyon bileşiklerinin daha küçük iyonik çaplı oluşları gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Hümik asidin (HA) Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında pirit ile dolu kolonda Cr(VI) mobilitesi ve arıtımına etkisi

Hümik asit ilavesinin Ca ve Mg varlığında kolon çıkış pH değerlerine etkisi Şekil 4.17A'da verilmiştir. Sadece hümik asit ilavesi kontrol (sadece HCO_3^- içeren sistem) deneyine göre pH değerlerinde pek fazla bir fark yaratmamıştır. Sadece HCO_3^- kontrol deneyinde olduğu gibi hümik asit ve HCO_3^- 'li sistemde de pH zamana bağlı olarak 10.4 seviyelerine kadar yükselmiş ve bir süre bu seviyede kaldıktan sonra kolondan Cr(VI) çıkışı ile birlikte azalarak pH 8'ler seviyesine gerilemiştir. Ca varlığında ise pH çok az bir miktar düşerek pH 7.6 seviyelerine inmiş ve tekrar yükselerek pH 8 seviyesine çıkmıştır. Mg varlığında ise kolon çıkış pH değerleri sabit seyir izlemiştir. Ca varlığında pH'nın çok az bir düşüş göstermesi eklenen Ca'un çok az bir kısmının CaCO_3 olarak çökelmesini fakat büyük bir kısmının ise agrega şeklinde hümik asit ile beraber çökelmesi anlamına gelmektedir. Şekil 4.14'te görüldüğü üzere hümik asit ihtiva etmeyen Ca- HCO_3^- sisteminde

kolon çıkış pH değeri pH 6.5 seviyelerine inmektedir. Bu karşılaştırma hümik asidin büyük oranda Ca 'un CaCO_3 çökmesini engellediği anlamına gelmektedir. Ayrıca, oluşan agregalar pirit yüzeyini kapladığı için pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferi kesilmiş ve Cr(VI) indirgenme reaksiyonu (Reaksiyon 1.12) sekteye uğramıştır. Reaksiyon durduğu için çok fazla proton tüketimi gerçekleşmemiştir. Kolon çıkış ORP değerleri Şekil 4.17B'de verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere hümik asit ilavesi ORP değerini arttırmıştır. Özellikle Ca ve Mg varlığında ORP daha yüksek değerlere çıkmıştır. Sistemlere göre ORP değerlerindeki azalma büyükten küçüğe doğru: hümik asit- Mg^{2+} - $\text{HCO}_3^- \approx$ hümik asit- Ca^{2+} - $\text{HCO}_3^- >$ hümik asit- $\text{HCO}_3^- >$ HCO_3^- şeklinde sıralanabilir. Hümik asit ve Ca/Mg varlığında ORP'nin yüksek oluşu bu deneylerde oksitleyici koşulların hakim olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.17. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin pirit ile dolu kolonda çıkış suyu

*A) pH ve B) ORP değerlerine etkisi

4.4. Spektroskopik Analizler

4.4.1. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Pirit ile Cr(VI) indirgenme sürecinde Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- ve hümik asidin pirit yüzey reaksiyonlarına etkileri XPS analizleriyle araştırılmıştır. Her bir numune üzerinde yapılan kısmi ve genel tarama sonucunda elde edilen Ca, Mg, Fe, Cr, O, C ve S elementlerine ait pikler değerlendirilerek elementlerin yükseltgenme ve bileşik formları tespit edilmiştir.

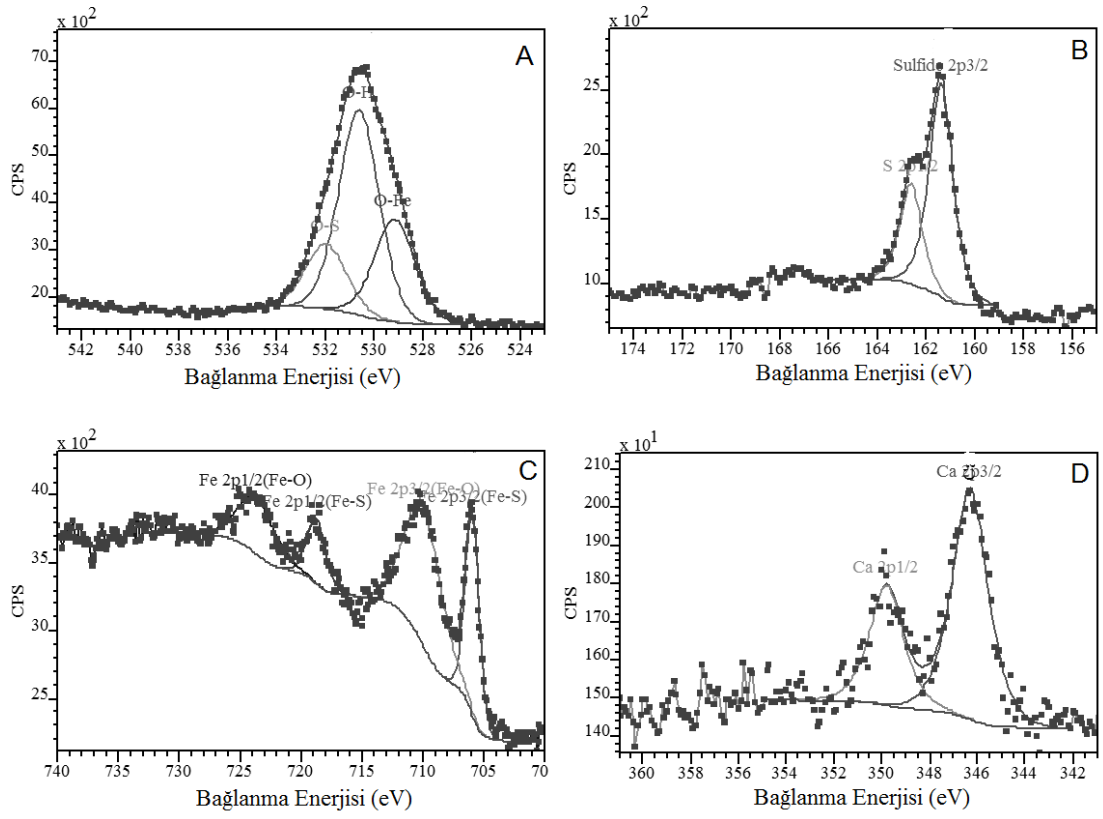
4.4.1.1. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve HCO_3^- 'ün pirit yüzey reaksiyonlarına etkisi

Ca^{2+} ve HCO_3^- ilavesinin pirit yüzey bileşiklerine olan etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir. Numune hazırlamada 52 mg/L Cr(VI), 500 mg/L Ca^{2+} (CaCO_3 olarak) ve 103 mg/L HCO_3^- (CaCO_3 olarak) kullanılmış ve deneyler pH 8'de gerçekleştirilmiştir. O 1s, S 2p, Fe 2p ve Ca 2p XPS spektraları Şekil 4.18'de verilmiştir. O 1s spektrumu (Şekil 4.18A) incelendiğinde 530.6 eV bağlanma enerjisinde O-H piki, 531.97 eV bağlanma enerjisinde O-S piki ve 529.14 eV bağlanma enerjisinde ise O-Fe pikine rastlanılmıştır. Evangelou ve ark. (1998) tarafından yapılan bir çalışma O-H pikinin pirit yüzeyindeki Fe ve/veya yüzeye adsorbe olmuş su molekülü ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Fe 2p spektrumu (Şekil 4.18C) incelendiğinde ise yüzeyde 723.6 eV ve 709.96 eV bağlanma enerjilerinde Fe-O pikine ve 705 eV ile 708 eV bağlanma enerjilerinde ise Fe(II)-S pikine rastlanılmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından yüzeyde Fe-O pikinin mevcudiyeti $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve (Fe, Cr) (oksi)hidroksit gibi oksitlenmiş Fe(III)-O bileşiklerinin varlığına işaret etmektedir (Kantar ve ark., 2015a, b). Yüzeyde Fe(II)-S pikinin varlığı ise deney koşullarında Fe(II)'nin tamamıyla oksitlenmediği ve/veya yüzeyde yeni Fe(II) reaktif grupların oluştuğu anlamına gelmektedir. Bilindiği üzere piritin Cr(VI)'yı indirgemesi (Reaksiyon 1.12) sonucu açığa çıkan Fe^{3+} pirit yüzeyini tekrar oksitleyerek (Reaksiyon 1.13) yüzeyde Fe(II)-S reaktif grupların oluşumuna olanak sağlamaktadır. S 2p spektrumu (Şekil 4.17B) yüzeyde 162.36 eV ve 723.6 eV bağlanma enerjilerinde disülfid (S_2^{2-}) reaktif grubunun varlığına işaret etmektedir. Yüzeyde disülfidin bulunması pirit yüzeyinin tamamen oksitlenmediği anlamına gelmektedir. Pirit yüzeyinde oksitlenmiş S bileşiklerinin (SO_4^{2-}) bulunmayışı numunenin hazırlandığı pH değerinde (pH 8) sülfatın çok hızlı desorbe olmasından kaynaklanmaktadır (Kantar ve ark., 2015a). Bilindiği üzere sülfat gibi anyonların alkali koşullar altında katı yüzeyinden desorpsiyonu çok yüksektir (Zachara ve ark., 1987). Şekil 4.18D'de Ca için çekilmiş Ca 2p spektrumu verilmektedir. Görüleceği

üzere 346.3 eV ve 349.8 eV olmak üzere spektrumda 2 farklı pike rastlanılmıştır. Bu pikler Ca'un pirit yüzeyinde CaCO_3 şeklinde çökelek oluşturduğunu belirtmektedir. CaCO_3 çökeleği pirit yüzeyini kaplayarak zamanla pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferini kesmekte ve yüzey reaksiyonları sekteye uğramaktadır. XPS'ten elde ettiğimiz bu veriler kesikli ve kolon deney sonuçlarını (Şekil 4.5 ve 4.13) doğrular niteliktedir.

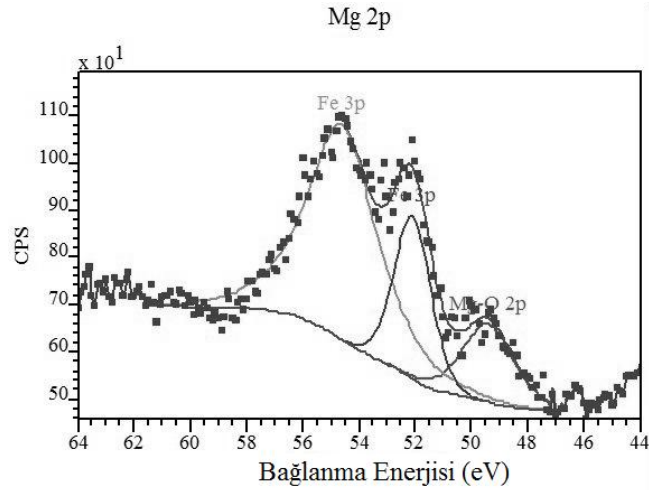
Mg'un etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu analizlerde Ca numune hazırlama yönteminde olduğu 52 mg/L Cr(VI), 500 mg/L Mg^{2+} (CaCO_3 olarak) ve 103 mg/L HCO_3^- (CaCO_3 olarak) kullanılmış ve deneyler pH 8'de gerçekleştirilmiştir. O 1s, S 2p ve Fe 2p XPS spektralleri Ca ile benzer sonuçlar verdiği için bu kısımda tekrar verilmemiştir. Şekil 4.19'da verilen Mg 2p spectrum incelendiğinde Mg'un 49.4 eV'de sadece bir pik verdiği görülmektedir. Bazı araştırmacılar tarafından bu pikin varlığı yüzeyde Mg'un $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökeleği ve/veya oksitlenmiş yüzeye adsorbe olmuş Mg bileşiği olarak yorumlanmıştır (Song ve ark., 2008). Ancak, Fe-oksitler ile çökelek oluşturmuş Mg'un varlığı da gözardı edilemez. Kalsiyumda olduğu gibi pirit yüzeyinde biriken $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pirit ile Cr(VI) arasında bir bariyer görevi görüp, Cr(VI)'nın yüzeye erişimini engellemektedir. Böylece pirit ile Cr(VI) giderimi sekteye uğramaktadır (Şekil 4.5 ve Şekil 4.13).

Pirit yüzeyinde Cr'un hangi formda olduğunu belirlemek için yapılan XPS analizlerinde hem Mg varlığında hem de Ca varlığında yüzeyde sadece Cr(III) bileşiklerine rastlanılmıştır (Şekil 4.11). Cr(III) pirit yüzeyinde çökelek şeklinde ($\text{Cr}(\text{OH})_{3(k)}$, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_{3(k)}$ / $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OO}(\text{OH})_{3(k)}$) bulunabileceği gibi oksitlenmiş pirit yüzeyine adsorbe olmuş formda da bulunabilmektedir (Doyle ve ark., 2004; Mullet ve ark., 2007; Demoisson ve ark., 2005, 2007; Lin ve Huang, 2008; Kantar ve ark., 2015a, b). Pirit yüzeyinde Cr(VI) bulunmayışının nedeni CrO_4^{2-} 'in deneyin yapıldığı pH değerinde (pH 8) pirit yüzeyine adsorbe olamayışdır (Zachara ve ark., 1987).

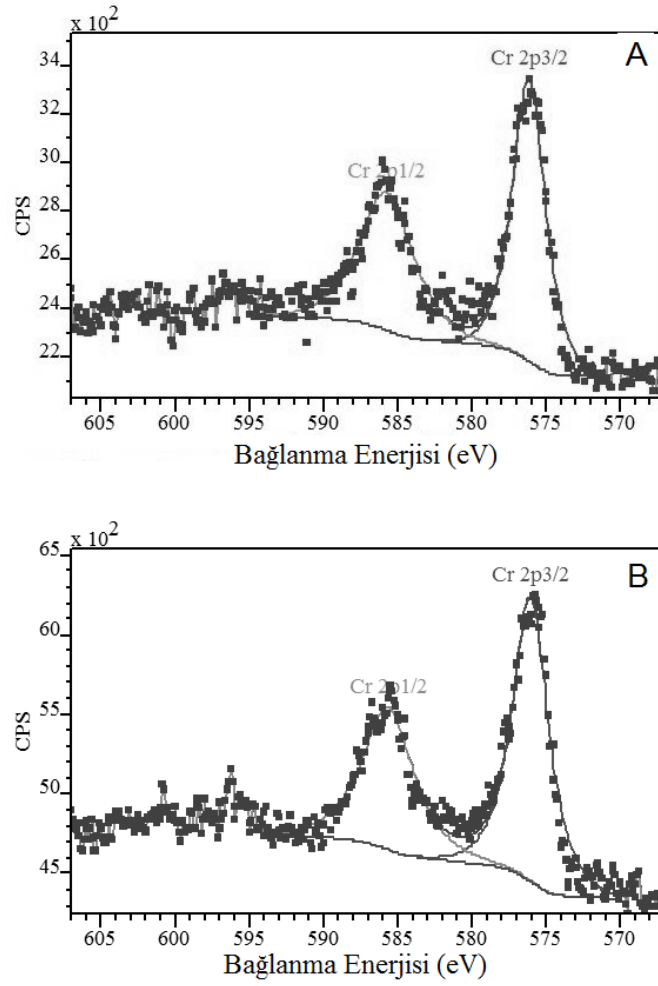


Şekil 4.18. pH 8’de Ca^{2+} , Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında XPS spektrumları

*A) O 1s, B) S 2p, C) Fe 2p ve D) Ca 2p



Şekil 4.19. pH 8’de Mg^{2+} , Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında Mg 2p XPS spektrumu



Şekil 4.20. pH 8’de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Cr(VI) ve HCO_3^- varlığında Cr 2p XPS spektrumu

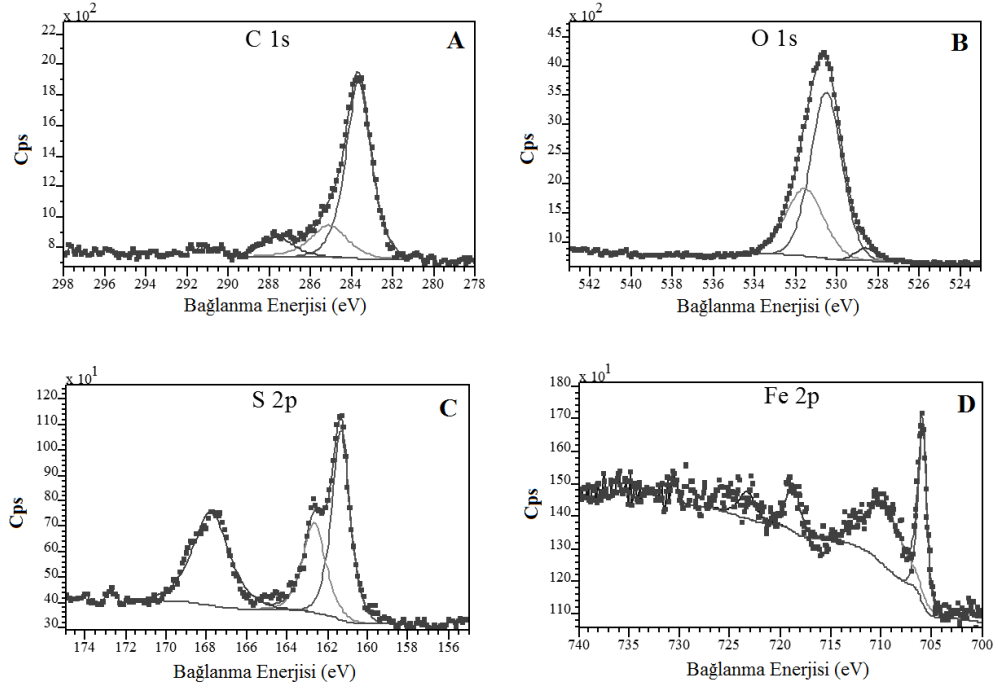
*A) Ca^{2+} varlığında B) Mg^{2+} varlığında

4.4.1.2. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve hümik asidin’in pirit yüzey reaksiyonlarına etkisi

Hümik asit ilavesinin pirit ile Cr(VI) indirgenme sürecinde yüzey reaksiyonlarına etkisini tespit etmek için XPS analizleri yapılmıştır. XPS için numune hazırlama işlemi pH 3’te ve 52 mg/L Cr(VI) ile 200 mg/L hümik asit varlığında yapılmıştır. C 1s, O 1s, S 2p ve Fe 2p XPS spektraları Şekil 4.21’de verilmiştir. C 1s spektrumu (Şekil 4.21A) incelendiğinde 283.65 eV bağlanma enerjisinde C piki, 285.08 eV bağlanma enerjisinde C-S piki ve 287.59 eV bağlanma enerjisinde ise karboksilik pikine rastlanılmıştır. Pirit yüzeyinde karboksil gibi C piklerine rastlanılması hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olduğunu kanıtlamaktadır. Benzer şekilde O 1s spektrumu (Şekil 4.21B) incelendiğinde 530.5 eV’de O-H piki, 531.55 eV’de O-S piki ve 528.6 eV’de ise O-Fe pikine

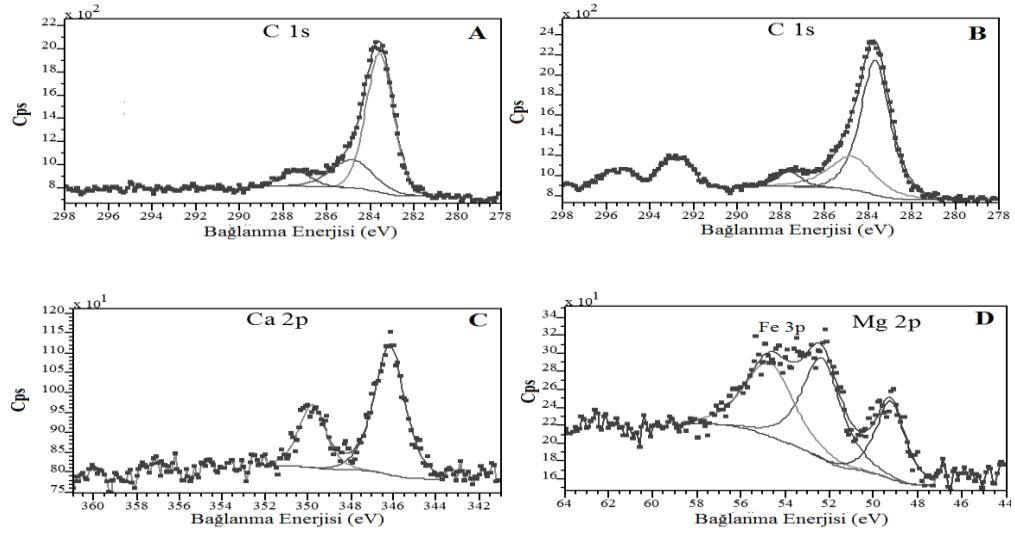
rastlanılmaktadır. Bu piklerin bulunması pirit yüzeyinde adsorbe olmuş su molekülüne ilaveten hidrolize Fe ve Cr bileşiklerinin de bulunduğunu ima etmektedir. S 2p spektrumunda (Şekil 4.21C) 161.34 eV, 162.65 eV ve 167.77 eV bağlanma enerjilerinde üç farklı pik göze çarpmaktadır. Bu piklerin mevcudiyeti yüzeyde hem sülfat hem de disülfidin varlığına işaret etmektedir (Demoisson ve ark., 2007; Kantar ve ark., 2015a). Ayrıca, pirit yüzeyinde hem disülfidin hem de sülfatın bulunması disülfidin Cr(VI) indirgemedi doğrudan rol aldığına işaret etmektedir. Şekil 4.21D’de görüleceği üzere Fe 2p spektrumunda 705.9 eV, 718.74 eV, 709.75 eV ve 723.29 eV’de olmak üzere 4 farklı pike rastlanılmıştır. Bu pikler pirit yüzeyinde Fe(II)-S ve hidrolize Fe(III) bileşiklerinin bulunduğuna işaret etmektedir. Yüzey Fe(II) bileşikleri Fe(III)’e oksitlenirken Cr(VI)’ı Cr(III)’e indirgemektedir. Fe(III) bileşiklerinin çözünürlüğü düşük olduğu için çökelek şeklinde pirit yüzeyinde birikmektedir (Reaksiyon 1.16-1.18). Şekil 4.20’de olduğu gibi hümik asit varlığında yüzeyde Cr(III) bileşiklerine rastlanılması hümik asidin Cr(III) çözünürlüğünde fazla etkili olmadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 4.22’de hümik asit ihtiva eden sisteme Ca^{2+} veya Mg^{2+} ile birlikte HCO_3^- ilavesinin pirit yüzey bileşiklerine etkisi verilmiştir. Bu analizler için numune hazırlamada 52 mg/L Cr(VI), 500 mg/L Ca^{2+} (CaCO_3 olarak)/ 500 mg/L Mg^{2+} (CaCO_3 olarak), 200 mg/L hümik asit ve 103 mg/L HCO_3^- (CaCO_3 olarak) kullanılmış ve deneyler pH 8’de gerçekleştirilmiştir. Ca ihtiva eden sistemler için C1 s ve Ca 2p spektrumu sırasıyla Şekil 4.22A ve 4.22C’de verilmiştir. Görüleceği üzere C1 s (Şekil 4.22 A) spektrumunda 287.37 eV bağlanma enerjisinde karboksil pikine rastlanırken Ca 2p spektrumunda (Şekil 4.22C) 346.19 eV bağlanma enerjisinde CaCO_3 pikine rastlanılmaktadır. Bu pikler hümik asidin pirit yüzeyinde adsorbe ve/veya Ca ile agrega oluşturarak çökelek şeklinde topaklandığı anlamına gelmektedir (Liu ve ark., 2008). Benzer şekilde Mg varlığında C1 s ve Mg 2p spektrumları sırasıyla Şekil 4.22B ve Şekil 4.22D’de verilmiştir. C1 s spektrumunda 287.59 eV bağlanma enerjisinde karboksil piki bulunurken 49.23 eV’de Mg 2p spektrumunda ise Mg-O piki görülmektedir. Bu sonuçlar Ca’da olduğu gibi Mg ilavesi ile hümik asidin agrega şeklinde pirit yüzeyinde topaklandığına işaret etmektedir.



Şekil 4.21. pH 3'te hümik asit ve Cr(VI) varlığında XPS spektrumları

*A) C1 s B) O 1s, C) S 2p ve D) Fe 2p



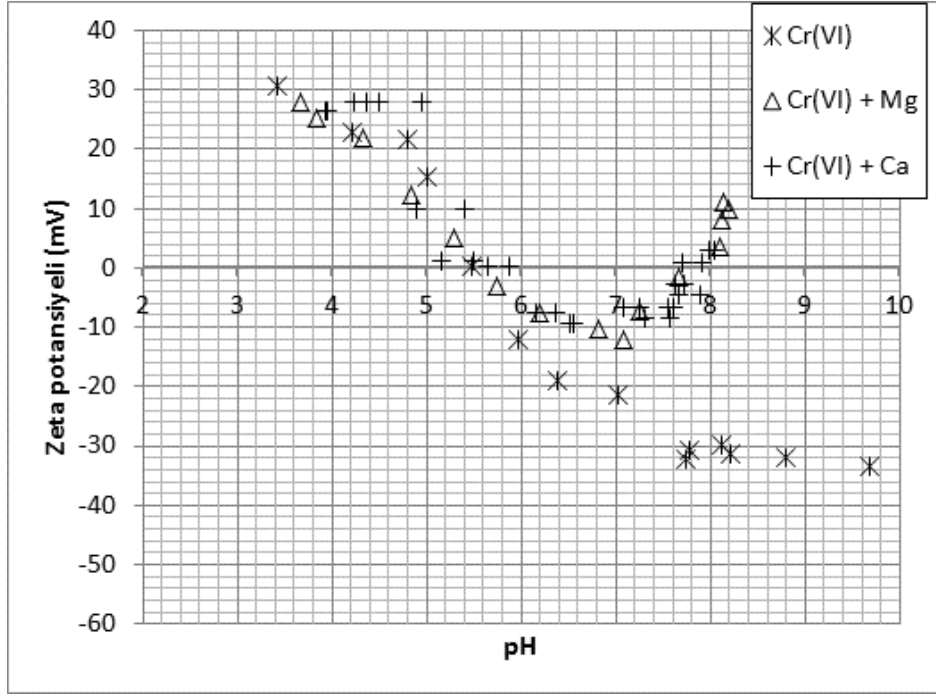
Şekil 4.22. pH 8'de Ca^{2+} , HCO_3^- , hümik asit ve Cr(VI) varlığında

*A) C1 s C) Ca 2p XPS spektrumları. pH 8'de Mg^{2+} , HCO_3^- , hümik asit ve Cr(VI) varlığında B) C 1s, D) Mg 2p XPS spektrumları

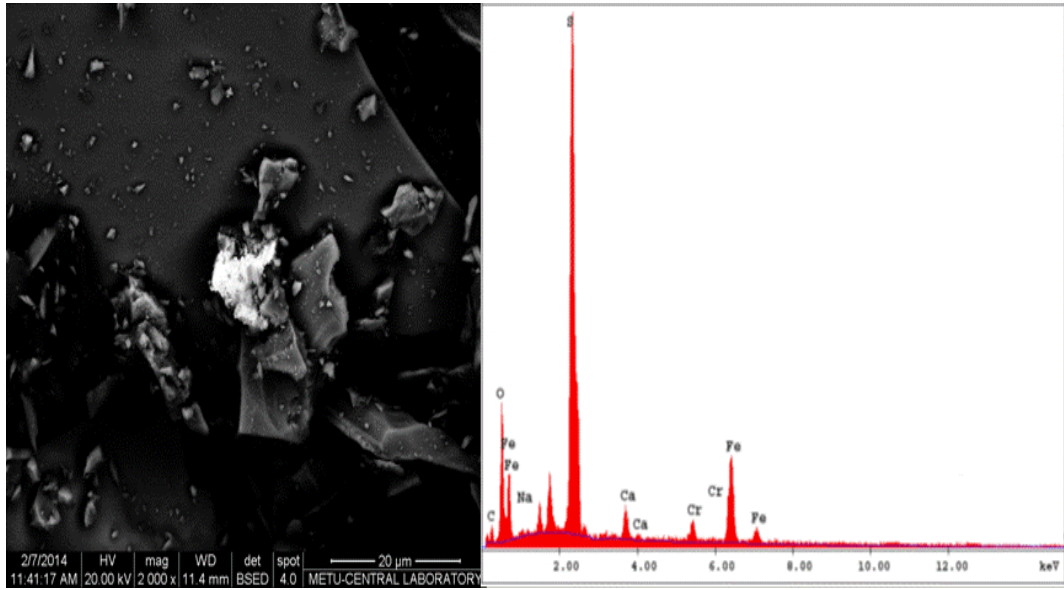
4.4.2. Zeta potansiyel analizleri

Pirit yüzey reaksiyonlarının daha iyi anlaşılması için XPS analizlerine ilaveten zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyel; pirit-su arafazının kopuş düzleminde belirlenen potansiyel değeri olup, tanecik yüzey yüküne ve ortam koşullarına bağlılık göstermektedir. Şekil 4.23'te Ca veya Mg'un Cr(VI) varlığında pirit yüzey zeta potansiyeline etkileri verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere sadece Cr(VI) varlığında $\text{pH} < 6$ koşullarında pirit yüzeyi pozitif yüklü iken $\text{pH} = 6$ 'da nötr ve $\text{pH} > 6$ koşullarında ise negatif yüklüdür. Cr(VI) varlığında pirit yüzey zeta potansiyel değerlerinin bu şekilde çıkması pirit yüzeyinin Cr(VI) tarafından oksitlendiği ve yüzeyde hidrolize metal bileşiklerinin ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $(\text{Fe-Cr})(\text{OH})_3$) toplandığı anlamına gelmektedir (Lin ve Huang, 2008; Kantar ve ark., 2015a, b). Pirit yüzeyi için tespit edilen bu özellik metal oksitler için belirlenen zeta potansiyel ölçümleri ile birebir benzerlik göstermektedir (Davis ve Kent, 1990).

Şekil 4.23'te görüleceği üzere asidik koşullar altında Ca ve Mg ilavesinin zeta potansiyel değerlerinde sadece Cr(VI) içeren sistemlere göre herhangi bir farklılık yaratmamıştır. Bu sonuç Şekil 4.2'de verilen Cr(VI) giderim verisi ile birebir örtüşmektedir. Ancak Ca ve Mg ilavesi ile birlikte $\text{pH} > 6$ koşullarında zeta potansiyel değerleri artmaya başlamış ve $\text{pH} > 8$ koşullarında pozitif değerlere ulaşmıştır. Alkali koşullarda zeta potansiyel değerlerinin pozitif değerlere ulaşması pirit yüzeyinde CaCO_3 ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gibi çökeleklerin oluştuğuna işaret etmektedir. Bilindiği üzere kalsit (CaCO_3) ve burisit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) gibi mineraller için literatürde belirlenen izoelektrik pH değerleri (pH_{pzc}) 10'dan daha yüksektir (Kosmulski, 2009). Bu veri $\text{pH} < 10$ koşullarında mineral yüzeylerinin pozitif olacağı anlamına gelmektedir. Pirit yüzeyinde CaCO_3 birikimini ıspatlamak için taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile fotoğraflar çekilmiş ve EDX ile de yüzeyin element içeriği araştırılmıştır. Şekil 4.24'te $\text{pH} 8$ 'de 52 mg/L Cr(VI), 500 mg/L (CaCO_3 olarak) Ca^{2+} ve 103 mg/L HCO_3^- (CaCO_3 olarak) varlığında hazırlanmış pirit numunesi için çekilmiş SEM-EDX fotoğrafı ve spektrumu verilmiştir. Görüleceği gibi pirit yüzeyinde hem Cr hem de Ca bulunmaktadır. XPS ananlizlerinde (Şekil 4.20) tespit edildiği gibi yüzeydeki Cr çökelek ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Fe-Cr})(\text{OH})_3$) şeklinde bulunurken Ca ise CaCO_3 şeklinde yüzeyde çökelek oluşturmuştur.



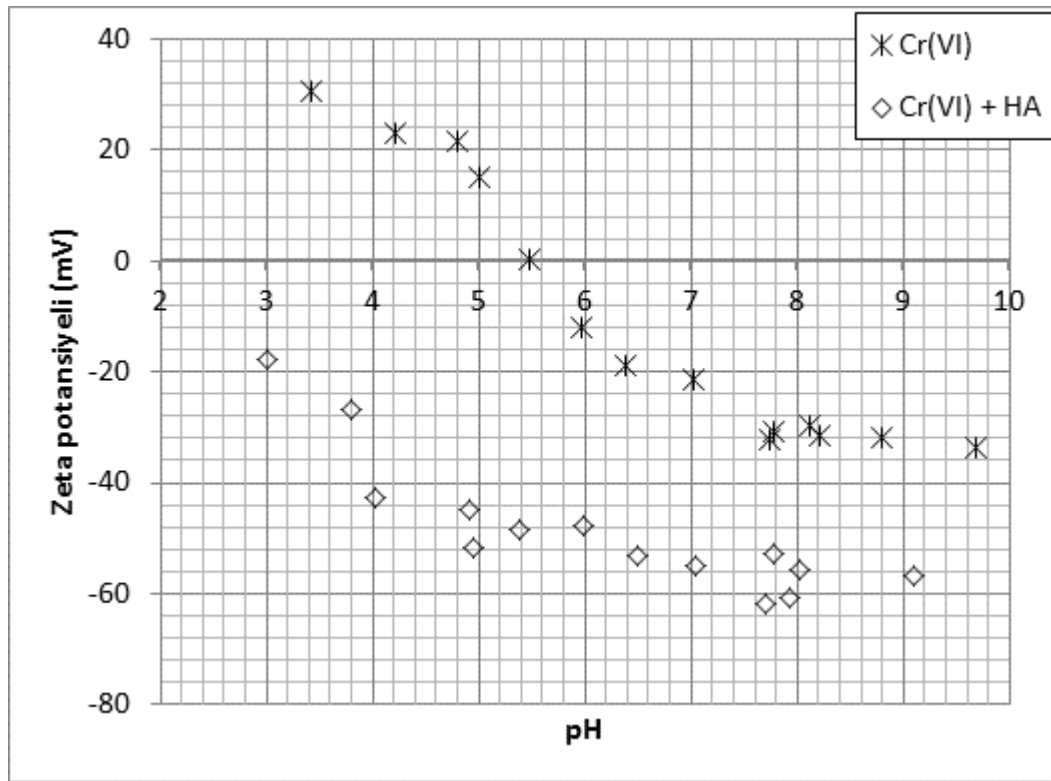
Şekil 4.23. Farklı pH değerlerinde 10 g/L pirit yüzeyinde ölçülen zeta potansiyel değerleri. Cr(VI) = 52 mg/L; Ca^{2+} = 500 mg/L CaCO_3 ; Mg^{2+} = 500 mg/L CaCO_3



Şekil 4.24. Pirit numunelerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları. pH = 8; Cr(VI) = 52 mg/L; Ca^{2+} = 500 mg/L CaCO_3 ; HCO_3^- = 103 mg/L CaCO_3

Hümik asit ilavesinin pirit yüzey potansiyel değerleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Görüleceği üzere hümik asit ilavesi ile birlikte zeta potansiyel değerleri çalışılan bütün pH

değerlerinde negatif değerlerde kalmıştır. Bu sonuç hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olarak pirit yüzey elektrostatik özelliklerini değiştirdiği anlamına gelmektedir. Pirit yüzeyi negatif olduğu için pirit ile Cr(VI) arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri artmakta ve dolayısıyla Cr(VI)'nın pirit yüzeyine erişimi engellenmektedir. Zeta potansiyel ölçümleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.9'de verilen kesikli indirgenme ve Şekil 4.15'de verilen kolon deney sonuçlarını doğrular niteliktedir. Ayrıca, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilen XPS sonuçları da hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olduğuna dair benzer spektroskopik bulgular üretmiştir.



Şekil 4.25. Farklı pH değerlerinde ve hümik asit(HA) varlığında 10 g/L pirit yüzeyinde ölçülen zeta potansiyel değerleri Cr(VI)=52 mg/L; HA=200 mg/L

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Geçtiğimiz yıllarda krom (VI) gibi toksit ve kanserojen maddeler ile kirli yeraltı suları ve atıksuların arıtımında özellikle sıfır değerli demir ve pirit gibi demir içeren mineraller kullanılmıştır. Düşük maliyetli olmalarından dolayı yeraltı sularının arıtımında pirit ve sıfır değerli demir geçirgen reaktif bariyerlerde tercih edilmektedir. Toksik ve kanserojen özelliğe sahip Cr(VI) iyonları indirgenerek çözünürlüğü düşük ve sağlık için zararsız Cr(III) iyonlarına dönüştürülmektedir. Yöntemin işleyişi tamamıyla yeraltı suyunun kimyasal içeriğine bağlıdır. Ancak, atıksular gibi yeraltı suları da son derece kompleks bir yapıya sahip olup, içeriğinde farklı türde inorganik ve organik iyonlar/maddeler ihtiva etmektedir. Bu maddeler/iyonlar arasında suya sertlik veren Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonu ile hümit maddeler başta gelmektedir. Pirit ile Cr(VI) arıtım yönteminin en etkin ve verimli bir şekilde uygulanabilmesi veya en doğru şekilde tasarlanabilmeleri için suda mevcut iyonların yöntem üzerine olan etkilerinin tam olarak anlaşılmasına bağlıdır. Bu araştırma da istenilen hedefe ulaşmak için çalışmada kesikli Cr(VI) indirgenme/arıtım, 1-D kolon deneyleri ve spektroskopik yüzey analizleri yapılmıştır. Kesikli indirgenme deneyleri reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması maksadıyla yapılırken, kolon deneyleri ise geçirgen reaktif bariyer gibi sürekli akım koşullarında pirit arıtım yönteminin işlevliğini tespit etmek için yapılmıştır. Bu deneylere ilaveten yapılan spektroskopik analizler ise yüzey reaksiyonlarının daha iyi anlaşılması için yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ışığında temel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Asidik koşullarda ($\text{pH} < 7$) sisteme ilave edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının pirit ile Cr(VI) arıtım yönteminin işleyişi üzerine herhangi bir olumsuz etkisi olmamıştır.
- Alkali koşullarda ($\text{pH} > 7$) ilave edilen HCO_3^- iyonu pirit ile Cr(VI) arıtım yöntem verimi arttırmıştır. HCO_3^- konsantrasyonuna bağlı olarak pirit ile Cr(VI) arıtım veriminin artması HCO_3^- iyonunun tamponlanma kapasitesinden kaynaklanmaktadır. HCO_3^- iyonu Cr(VI) indirgenme sürecinde çözelti pH değerinin aşırı derecede değişkenlik göstermesini engelleyerek pirit yönteminin verimliliğini arttırmıştır.
- HCO_3^- gibi anyonların bolca bulunduğu yeraltısularında Ca^{2+} veya Mg^{2+} gibi sertlik iyonlarının bulunması pirit ile Cr(VI) arıtım yöntemi üzerine olumsuz etki yaratmıştır. Bunun nedeni Ca^{2+} 'ın CaCO_3 ve Mg^{2+} iyonun ise Mg(OH)_2 şekline dönüşerek

pirit yüzeyini kaplamasıdır. Sonuç olarak Cr(VI) pirit yüzeyine tam olarak tutunamadığı için pirit ile Cr(VI) arasındaki elektron transferi azalmıştır.

- Benzer şekilde yeraltısularında hümik asit gibi organik maddelerin bulunması pirit ile Cr(VI) arıtım yöntemi üzerine olumsuz etki yaratmıştır. Hümik asit pirit yüzeyine adsorbe olarak piritin yüzey elektrostatik özelliklerini değiştirmiştir. Bunun sonucunda pirit yüzeyi daha çok negatif yükü kaplandığı için pirit ile Cr(VI) arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri artmış bunun sonucunda Cr(VI)'nın pirit yüzeyine erişimi engellenmiştir.

- Hümik asit ile birlikte suda Ca^{2+} ve/veya Mg^{2+} iyonlarının olması durumunda ise pirit ile Cr(VI) arıtım yöntemini büyük ölçüde sekteye uğratmıştır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları hümik asit ile kompleks yaparak hümik asidin agrega şeklinde çökmesine neden olmuştur. Çökelen hümik asit agregası pirit yüzeyini kaplayarak piritin işlevliğini azaltmış hem de kolon içerisinde boş gözenekleri tıkayarak kolon hidrolik özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Özellikle kolon içerisinde permeabilitenin azalması ile birlikte aşırı derece basınç yükselmesi gözlemlenmiştir.

- Yapılan spektroskopik analizler (XPS, SEM ve zeta potansiyel ölçümü) Ca^{2+} ve/veya Mg^{2+} ilavesinin alkali koşullar altında pirit yüzeyinde tortu oluşumuna neden olduğunu ispatlanmıştır.

- Benzer şekilde XPS ve zeta potansiyel analizleri hümik asidin pirit yüzeyine adsorbe olarak piritin yüzey özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir. Ayrıca yüzey analizleri vasıtasıyla Ca^{2+} ve/veya Mg^{2+} iyonları varlığında hümik asidin agrega şeklinde çökerek pirit yüzeyini kapladığı net bir şekilde izlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, pirit yönetiminin Cr(VI) ile kirli atıksu ve yeraltısularının arıtılmasında etkin bir yöntem olduğu, ancak suda bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi inorganik iyonlar ile hümik asit gibi organik moleküllerin yöntem üzerinde olumsuz etkilerinin olabileceği anlaşılmıştır. Yapılan bu deneyler doğrultusunda pirit ile Cr(VI) arıtımının etkin bir yöntem olduğu ortaya çıkmıştır. Fakat bu yöntem kullanılırken kullanılacak suyun kimyasal özellikleri incelenmelidir. Eğer içinde sertlik yapan maddeler Ca^{2+} ve/veya Mg^{2+} iyonları ile birlikte hümik asit gibi organik asitlerin varlığı mevcutsa yan etkileri iyice değerlendirilmelidir. Pirit ile Cr(VI) arıtımında küçük ölçekli arazi çalışmaları ve/veya pilot ölçekli reaktörlerde çalışmalar yapılması şarttır.

KAYNAKLAR

- Aksu Z., Kutsal T., 1990. A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metals Ions with *C. Vulgaris*. *Environmental Technology*, 11: 979-987.
- Aksu Z., Gönen F., Demircan Z., 2002. Biosorption of Chromium (VI) Ions by Motiwal B30H Resin Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Comparison with Granular Activated Carbon, *Process Biochem.*, 38: 175-186.
- Arslan P., Beltrame M., Tomasi A., 1987. Intracellular Chromium Reduction, *Biochem. Biophys. Acta* 931 (1): 10–15.
- Baran A., Bıçak E., Hamarat-Baysal Ş., Önal S., 2006, Comparative Studies on the Adsorption of Cr(VI) Ions on to Various Sorbents, *Bioresource Technol.*, 98: 661-665.
- Bargar J.R., Reitmeyer R., Davis J.A. 1999. Spectroscopic confirmation of Uranium(VI)-Carbonato adsorption complexes on hematite, *Environ. Sci. Technol.* 33(14), 2481-2484.
- Benedetti A., 1998. Defining Soil Quality: Introduction to Round Table, in: S. De Bertoldi, F. Pinzari (Eds.), COST Actions 831, Joint WCs Meeting, *Biotechnology of Soil: Monitoring Conservation and Remediation*, pp 29–33.
- Benincasa E., Brigatti M. F., Franchini G., Malferrari D., Medici L., Poppi L., Tonelli M. 2002. Reactions between Cr(VI) solutions and pyrite: Chemical and surface studies, *Geologica Carpathica*, 53: 79-85.
- Beszedits S., 1983. Heavy Metals Removal From Wastewaters. *Engineering Digest*. March, 18-25.
- Bielicka A., Bojanowska I., Wiśniewski A., 2005. Two Faces of Chromium – Pollutant and Bioelement, *Polish J. Environ. Stud.*, 14 (1): 5–10.
- Blowes D.W., Ptacek C. J., Jambor J. L., 1997. In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies, *Environmental Science and Technology*, 31(12): 3348-3356.

- Blowes Q.W., Puls R.W., Gilham R.W., Ptacek C.J., Bennett T.A., Bain J.G., Hanton-Fong C.J., Paul C.J., 1999. An in Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater: Performance Monitoring, Vol. 2, U.S. EPA/600/R-99/095b. Washington D.C.
- Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S., Gutierrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzman J.C., Moreno-Sanchez R., 2001. Interactions of Cr with Microorganisms and Plants, *FEMS Microbiology Reviews*, 25: 335–347.
- Chen J.M., Hao O.J., 1998. Microbial Chromium (VI) Reduction, *Cri. Rev. Environ. Sci. Technol.* 28 (3): 219–251.
- Chon C-M., Kim J. G., Moon H-S., 2006. Kinetics of Chromate Reduction by Pyrite and Biotite Under Acidic Conditions, *Applied Geochemistry*, 21: 1469-1481.
- Chrysochoou M., Johnston C.P., 2012. Reduction of Chromium (VI) in Saturated Zone Sediments by Calcium Polysulfide and Nanoscale Zerovalent Iron Derived From Green Tea Extract, In: R.D. Hryciw, A. Athanasopoulos-Zekkos, N. Yesiller (Eds.), *GeoCongress 2012: State of the Art and Practice in Geotechnical Engineering*, pp.3959–3967.
- Cox P.A., 1995. The Elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment. New York: *Oxford University Press*, 287.
- Cetin Z., Kantar C., Alpaslan M. 2009. Interactions between uronic acids and Cr(III), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 1599-1608.
- Das A.P., Singh S., 2011. Occupational Health Assessment of Chromite Toxicity Among Indian Miners, *Indian J. Occup. Environ. Med.* 15: 6–13.
- Daulton T.L., Little B.J., Meehan J.J., Blom D.A., Allard L.F., 2007. Microbial Reduction of Chromium from the Hexavalent to Divalent State, *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 71(3): 556-565.
- Demoisson F., Mullet M., Humbert B., 2005. Pyrite Oxidation by Hexavalent Chromium: Investigation of the Chemical Processes by Monitoring of Aqueous Species, *Environ. Sci. Technol.* 39: 8747-8752.

- Demoisson, F., Mullet, M., Humbert, B. 2007. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 531-540.
- Dhal B., 2013. *Journal of Hazardous Materials*, 250– 251, 272– 291.
- Doğaroğlu Z.G., 2010. Pirit İle Cr(VI) Giderimine Sitrik Asidin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Türkiye.
- Downing J.H., Deeley P.D., Fichte R., 2000. Chromium and Chromium Alloys. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Doyle C.S., Kendelewicz T., Bostick B.C., Brown Jr G.E., 2004. Soft X-Ray Spectroscopic Studies of the Reaction of Fractured Pyrite Surfaces with Cr(VI)-Containing Aqueous Solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (21): 4287-4299.
- Eary L.E., Rai D., 1998. Chromate Removal From aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Iron, *Environ. Sci. Technol.* 22: 972–977.
- Elisabeth L. Hawley, Rula A. Deeb, Michael C. Kavanaugh, James Jacobs R.G., 2004. "Treatment Technologies for Chromium(VI)" 282-283.
- Erdem M., Tümen F., 1996. Cr(VI) Reduction in Aqueous Solutions by Using Pyrite, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 20: 363-370.
- Evangelou V.P., Seta A.K., Holt A. 1998. Potential role of bicarbonate during oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 32: 2084-2091.
- Fein J.B., Kemner K., Fowle D.A., Cahill J., Boyanov M., Bunker B., 2001. Nonmetabolic Reduction of Cr(VI) by Bacterial Surfaces under Nutrient-Absent Conditions, *Geomicrobiology Journal*, (in press).
- Fendorf S.E., 1995. Surface Reactions of Chromium in Soils and Waters, *Geoderma* (1–2):55–71.
- Fornasiero D., Eijt V., Ralston V. 1992. An electrokinetic study of pyrite oxidation, *Colloids Surf.* 62, 57-61.

- Gadd G.M., White C., 1993. Microbial Treatment of Metal Pollution. A Working Biotechnology Trends Biotechnol. 11:353–359.
- Graham A.M., Bouwer J. B. 2012. Oxidative dissolution of pyrite surfaces by hexavalent chromium: Surface site saturation and surface removal, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 83, 379-396.
- Göksu Z. L., 2003. *Su Kirliliği*, Nobel Kitabevi, Adana, 96s.
- Holdway D.A., 1988. The Toxicity of Chromium to Fish, *Chromium in the Natural and Human Environments*, (Editor: Nriagu, J. O. and Nieboer, E.), Wiley, Section 15:369-398.
- Houda Z., Wang Q., Wu Y., Xu, X.2007. Reduction remediation of hexavalent chromium by pyrite in the aqueous phase, *Journal of Applied Sciences*, 7 (11), 1522-1527.
- Kadiiska M.B., Xiang Q.H., Mason R.P., 1994. In Vivo Free Radical Generation by Chromium (VI): An Electron Spin Resonance Spin-Trapping Investigation, *Chem. Res. Toxicol.* 7: 800–805.
- Kanojia R.K., Junaid M., Murthy R.C., 1998. Embryo and Fetotoxicity of Hexavalent Chromium: A Long-Term; Study, *Toxicol. Lett.* 95: 165–172.
- Kantar C., Jeff G., Ruth Harper-A., Honeyman B.D., Arokiasamy J.F., 2005. Determination of Stability Constants of U(VI)-Fe(III)-Citrate Complexes, *Environmental Science and Technology*, 39: 2161-2168.
- Kantar, C., Cetin, Z., Demiray H., 2008. In situ stabilization of chromium(VI) in polluted soils using organic ligands: The role of galacturonic, glucuronic and alginic acids, *J. Hazard. Mater.* 159:287–293.
- Kantar, C., 2007. Heterogeneous processes affecting metal ion transport in the presence of organic ligands: Reactive transport modeling. *Earth Science Reviews*, 81, 3-4, 175-198.
- Kantar C., Ari C., Keskin S., Dagaroglu Z.G., Karadeniz A., Alten A., 2015a. Cr(VI) removal from aqueous systems using pyrite as the reducing agent: Batch, spectroscopic and column experiments, *Journal of Contaminant Hydrology*, 174, 28-

- Kantar C. Ari C. Keskin S. 2015b. Comparison of different chelating agents to enhance reductive Cr(VI) removal by pyrite treatment procedure, *Water Research*, 76, 66-75.
- Karvonen A. 2004. Cation effects on chromium removal in permeable reactive walls”, *Journal of Environmental Engineering*, 130 (8), 863-866.
- Kirk-Othmer 1971. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edition, Vol. 5, 451-472. Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- Labib M. E., Dukhin S.S., Schuring J., 2001. Development of Permeable Reactive Barriers for Chromium Residue Sites in New Jersey, Final Report, New Jersey Department of Environmental Protection, Division of Science, Research & Technology, Trenton, New Jersey, USA.
- Lan Y., Li C., Mao J., Sun J., 2008. Influence of Clay Minerals on The Reduction of Cr⁶⁺ by Citric Acid, *Chemosphere*, 71: 781-787.
- Latimer M.W., 1964. Oxidation Potential, Prentice-Hall. New York.
- Lawniczak S. L., Lecomte P., Ehrhardt J. J., 2001. Behavior of Hexavalent Chromium in a Polluted Groundwater: Redox Processes and Immobilization in Soils, *Environ. Sci. Technol.* 35: 1350-1357.
- Liu T., Rao P., Shi J., Lo I.M.C., 2009. Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron. *Science of the Total Environment*, 407: 3407-3414.
- Lin Y-T., Huang C-P., 2008. Reduction of Chromium (VI) by Pyrite in Dilute Aqueous Solutions, *Separation and Purification Technology*, 63: 191-199.
- Liu K.J., Jiang J.J., Shi X.L., Gabrys H., Walczak T., Swartz H.M., 1995. Low Frequency EPR Study of Chromium (V) Formation From Chromium (VI) in Living Plants, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 206: 829–834.

- Liu J., Wang C., Shi J., Liu H., Tong Y. 2009. Aqueous Cr(VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: Acceleration by organic matter, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (1): 370-375.
- Liu T., Lo I.M.C. 2011. Influences of humic acid on Cr(VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance, *Water Air Soil Pollut.* 216: 473-483.
- Lo I.M.C., Lam C.S.C., Lai K.C.K., 2006. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal, *Water Research*, 40: 595-605.
- McGrath S.P., Smith S., 1990. *Chromium and Nickel*. Heavy metals in Soils. (Alloway, B.J.)125-150, Wiley, New York.
- McLean J.S., Beveridge T.J., 1999. Chromate Removal From Contaminated Groundwater Using Indigenous Bacteria, in *Bioremediation of Metals and Inorganic Compounds*, Fifth International In-Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, CA, Battelle Press
- Metcalf ve Eddy, 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th ed, Mc Graw Hill, New York, 490.
- Moore J.M., Ramamoorthy S., 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*, 58-76, Springer-Verlag Co., New York.
- Morrison R.D., Murphy B.L., 2006. *Environmental Forensic Contaminant Specific Guide*, Elsevier Inc., USA, 579.
- MTA, 2012. <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=pirit>
- Muscat J., Hung A., Russo S., Yarovsky I., 2002. First-Principles Studies of the Structural and Electronic Properties of Pyrite FeS₂, *Physical Review B* 65 (5) Art. No. 054107.
- Mullet M., Demoisson F., Humbert B., Michot L. J., Vantelon D. 2007. "Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron", Raman and X-ray absorption spectroscopies, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 3257-3271.

- Nies D.H., 1999. Microbial heavy-metal resistance, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51: 730–750.
- Nyer E.K., 1992. *Groundwater Treatment Technology*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 224-225.
- Papp J.F., 2004. Chromium Use by Market in the United States, in: 10th International Ferroalloys Congress, Cape Town, South Africa, February 1-4, Proc: Marshalltown, South Africa, *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 770–778.
- Park D., Yun Y.-S., Lee H.W., Park J.M., 2008. Advanced Kinetic Model of the Cr (VI) Removal by Biomaterials at Various pHs and Temperatures. *Bioresource Technology*, 99: 1141–1147.
- Powell R.M., Blowes D.W., Gillham R.W., Schultz D., Sivavec T., Puls R.W., Vogan J. L., Powell P.D., Landis R., 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies For Contaminant Remediation, U.S. EPA/600/R-98/125. Washington DC.
- Powell R.M., Puls R.W., Hightower S.K., Sabatini D.A., 1995. Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation, *Environmental Science and Technology* 29:1913-1922.
- Priester J.H., Olson S.G., Webb S.M., Neu M.P., Hersman L.E., Holden P.A., 2006. Enhanced Exopolymer Production and Chromium Stabilization in *Pseudomonas Putida* Unsaturated Biofilms, *Applied and Environmental Microbiology*, 72(3): 1988-1996.
- Rai D., Sass B.M., Moore D.A., 1987. Chromium (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium (III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, 26: 345-349.
- Sağlam N., Cihangir N., 1995. Studies of Biological Processes, Biosorption of Heavy Metals, (in Turkish). *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Derg.*, 11: 157-161.
- Saha C.O., 2010. Biosorbents for Hexavalent Chromium Elimination From Industrial and Municipal Effluents, *Coord. Chem. Rev.* 254: 2959–2972.
- Schwertmann U., Gasser U., Sticher H., 1989. Chromium-for Iron Substitution in Synthetic Goethites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 1293–1297.

- Türkçe Bilgi, 2013. <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/pirit>
- USEPA, 1999. (United States Environmental Protection Agency) Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium (VI), National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.
- Wall, N. A., Choppin, G. R. 2003. Humic acids coagulation: influence of divalent cations, *Applied Geochemistry* 18: 1573-1582.
- Wang, Q., Cissoko, N., Zhou, M., Xu, X. 2011. Effects and mechanisms of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron (Fe⁰) nanoparticles, *Physics and Chemistry of the Earth*, 36: 442-446.
- Wikipedia, 2013b. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Pirit>
- Zayed A.M., Terry N., 2003. Chromium in the Environment: Factors Affecting Biological Remediation, *Plant Soil*. 249: 139–156.
- Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T. 1987. Chromate adsorption on amorphous oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions, *Environ.Sci.Technol.* 21, 589-594.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muhammet Samet BÜLBÜL

Doğum Yeri : MALATYA

Doğum Tarihi : 20.08.1991

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce (Intermediate), Almanca
(Elementary)

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

c)Katıldığı Projeler

TÜBİTAK 110Y293 Numaralı Proje, Bursiyer (Ekim 2013- Mart 2014)

TÜBİTAK 114Y024 Numaralı Proje, Bursiyer (Mayıs 2014- Mayıs 2015)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : mbulbul91@gmail.com