



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MAGNEZYUM VE PİRİT KOMBİNASYONU İLE SENTETİK  
ATIKSULARDA KROMUN ARITILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KADİR PEHLİVAN**

**Tez Danışmanı**

**PROF. DR. ÖNDER AYYILDIZ**

**ÇANAKKALE – 2024**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MAGNEZYUM VE PİRİT KOMBİNASYONU İLE SENTETİK ATIKSULARDA  
KROMUN ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADİR PEHLİVAN

Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE – 2024



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Kadir PEHLİVAN tarafından Prof. Önder AYYILDIZ yönetiminde hazırlanan ve 25/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Magnezyum ve Pirit Kombinasyonu ile Sentetik Atıksularda Kromun Arıtılması**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği **Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

..... Jüri Üyeleri	İmza	.....
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ (Danışman)	.....	
Prof. Dr. Çetin KANTAR	.....	
Prof. Dr. Fatih KARADAĞLI	.....	

Tez No : 10613692

Tez Savunma Tarihi : 25/01/2024

.....  
Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL  
Enstitü Müdürü

.././2024

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Kadir PEHLİVAN

25/01/2024

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Önder AYYILDIZ'a ve bölümümdeki diğer hocalarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde bana her anlamda destek olan sevgili babam Yaşar PEHLİVAN, sevgili annem Sevil PEHLİVAN'a ve adını anmadan asla geçemeyeceğim çok sevdiğim arkadaşım şelale KIZILKOCA'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Kadir PEHLİVAN  
anakkale, Ocak 2024

## ÖZET

# MAGNEZYUM VE PİRİT KOMBİNASYONU İLE SENTETİK ATIKSULARDA KROMUN ARITILMASI YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kadir PEHLİVAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

25/01/2024, 43

Pirit ve metalik magnezyumun ( $Mg^0$ ) tekli ve ikili uygulamaları ile sentetik atıksularda Cr(VI) giderimi pH kontrolsüz olarak araştırılmıştır. pH'ın kontrol edilmediği koşullarda  $Mg^0$  partikülleri suda çabuk oksitlendiği için kromun ancak %25'i giderilebilmiştir. Piritin kullanıldığı deneylerde ise %96 gibi yüksek bir oranda krom giderimi sağlanmıştır. Pirit ve magnezyumun eş zamanlı (pirit/ $Mg^0$ ) ve ardışık (pirit +  $Mg^0$ ) kombinasyonları krom gideriminde test edilmiştir. Optimum dozlarda eş zamanlı pirit/ $Mg^0$ 'un Cr(VI) giderim hızı bu metotların tekli uygulamalarından hesaplanan kümülatif giderim hızından iki kat daha yüksek bulunmuştur. Eş zamanlı kombinasyon ile kromun nihai arıtımı (> %99) ancak yüksek pirit ve magnezyum dozlarında ( $\geq 5$  g/L) mümkün olmuştur. Pirit ve magnezyumun ikili uygulaması ardışık olarak gerçekleştirildiğinde ise hedeflenen krom giderim verimi (> %99) magnezyumun çok daha düşük dozlarında (0.25–0.5 g/L) sağlanmıştır. Ardışık sistemde kromun nihai artımının sağlanabilmesi için piritin yüksek dozlarda ( $\geq 5$  g/L) uygulanması gerekmektedir. Pirit-magnezyum ile Cr(VI) giderim verimi doğrudan piritten kaynaklanan asidite miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Pirit dozu arttıkça suya daha fazla asit salındığı için magnezyumun reaktifliği artmış ve bunun sonucu olarak da daha fazla miktarda krom giderilmiştir. Araştırma kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon testleri sonucunda pirit/ $Mg^0$  ile Cr(VI)'nın Cr(III) indirgenmesi ve oluşan bu ürünün de artan pH ile birlikte krom hidroksite dönüştüğü belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Krom (VI), Pirit, Magnezyum, pH, kimyasal indirgenme

## ABSTRACT

### COMBINED EFFECTS OF MAGNESIUM AND PYRITE FOR REMOVAL OF CHROMIUM FROM SYNTHETIC WASTEWASTERS

Kadir PEHLIVAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Advisor: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

25/01/2024, 43

The removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) by pyrite, zerovalent magnesium ( $Mg^0$ ), and their simultaneous (pyrite/ $Mg^0$ ) and sequential (pyrite +  $Mg^0$ ) combinations were examined without pH control. Because metallic magnesium particles are quickly oxidized in water, the percent removal of Cr(VI) was found to be insufficient (<25%) even at high  $Mg^0$  doses. In comparison with  $Mg^0$ , Cr(VI) was effectively removed by pyrite. About 96% of chromium was removed within 60 min using 10 g/L of pyrite. At optimum doses, the removal rate of Cr(VI) by combined pyrite and  $Mg^0$  was about two-times greater than the sum of rates from individual treatments. High dosages of pyrite and magnesium particles (> 5 g/L) were required to attain more 99% chromium removal efficiency. When pyrite and  $Mg^0$  were combined sequentially, the targeted chromium removal efficiency (> 99%) was achieved after 60 min with using much lower magnesium doses (0.25–0.5 g/L). However, such a high removal efficiency by sequential method could be only achieved at high pyrite doses ( $\geq 5$  g/L). The success of pyrite- $Mg^0$  treatment has been attributed to the acidity of pyrite. With increasing pyrite dose  $Mg^0$  became more activated due to increasing acidity that paved the way for high removal of Cr(VI). Finally, results from adsorption-desorption tests indicated that the removal of Cr(VI) by pyrite/ $Mg^0$  was due to oxidative-reductive reactions in which Cr(VI) is reduced to Cr(III) whereas  $Mg^0$  is oxidized to  $Mg^{2+}$ . Both  $Cr^{3+}$  and  $Mg^{2+}$  are subsequently precipitated to chromium and magnesium hydroxides under alkaline conditions.

**Keywords:** Cr(VI), Pyrite, Magnesium, pH, Chemical Reduction

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x

### BİRİNCİ BÖLÜM

#### GİRİŞ

	2
1.1. Su Kirliliği.....	2
1.2. Ağır Metaller.....	4
1.2.1. Ağır Metallerin Toksik Etkileri .....	4
1.2.2. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri .....	5
1.2.3. Ağır Metalleri Azaltma Stratejileri .....	6
1.3. Krom .....	6
1.3.1. Kromun Toksikite Mekanizması ve Kansorejenliği.....	7
1.3.2. Krom Arıtım Yöntemleri .....	8
1.4. Metalik Magnezyum (Mg <sup>0</sup> ).....	9
1.5. Pirit.....	10

<b>İKİNCİ BÖLÜM</b>	
<b>KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b>	
2.1. Önceki Çalışmalar.....	11
<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM</b>	
<b>ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM</b>	
3.1. Materyal.....	16
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	16
3.2. Makine Teçhizat.....	16
3.3. Yöntem.....	17
3.3.1. Cr(VI) Çözeltilisinin Hazırlanması.....	17
3.3.2. Difenil Karbazitin Hazırlanması.....	17
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM</b>	
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI</b>	
4.1. Pirit ile Cr(VI) Arıtımı.....	19
4.2. Metalik Magnezyum ile Cr(VI) Arıtımı.....	21
4.3. Metalik Magnezyum ve Pirit ile Cr(VI)'nın Eş Zamanlı Arıtımı.....	22
4.3.1. Pirit ve Mg <sup>0</sup> ile Cr(VI) Arıtımında pH'ın Değişimi.....	25
4.3.2. Pirit/Mg <sup>0</sup> ile Kromun Arıtımında Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Etkisi...	27
4.3.3. Pirit/Mg <sup>0</sup> Partiküllerin Cr(VI) Gideriminde Tekrarlı Kullanımı.....	28
4.4. Ardışık Pirit ve Mg <sup>0</sup> ile Cr(VI) Arıtımı.....	29
4.4.1. Ardışık Pirit ve Mg <sup>0</sup> ile Cr(VI) Arıtımı için Reuse Deneyleri.....	31
4.5. Pirit/Mg <sup>0</sup> ile Kromun Arıtımında Arıtma Mekanizmasının Belirlenmesi.....	33
<b>BEŞİNCİ BÖLÜM</b>	
<b>SONUÇ ve ÖNERİLER</b>	
5.1. Sonuç ve Öneriler .....	35
KAYNAKÇA .....	38
ÖZGEÇMİŞ .....	I

## SİMGELER VE KISALTMALAR

%	Yüzde
Cr (III)	Üç değerlikli krom
Cr (VI)	Altı değerlikli krom
Cr	Krom
Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Krom iki hidroksit
Cr(OH) <sub>3</sub>	Krom üç hidroksit
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Dikromat
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Kromat
Fe <sup>0</sup>	Sıfır değerlikli demir
FeSO <sub>4</sub>	Demir (II) sülfat
FeS <sub>2</sub>	Pirit
H <sub>2</sub> O	Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfirik asit
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hidrojen kromat
k	Reaksiyon hız katsayısı
Mg <sup>0</sup>	Sıfır değerlikli magnezyum
Mg(OH) <sub>2</sub>	Magnezyum hidroksit
Mg <sup>2+</sup>	Magnezyum iyonu
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sülfat
t	Reaksiyon süresi

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Su kaynaklarının Dünya’da genel dağılımı .....	3
<b>Tablo 2</b>	Magnezyumun özellikleri.....	10



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Pirit ile Cr(VI) arıtımında partikül dozun (g/L) etkisi ( $C_o = 50$ mg/L-Cr).....	19
Şekil 2	Metalik magnezyum ile Cr(VI) gideriminde $Mg^0$ partikül dozun etkisi.....	21
Şekil 3	Metalik magnezyum ve piritin eşzamanlı uygulaması ile Cr(VI) arıtımı ( $C_o = 50$ mg/L-Cr. A $\equiv$ Düşük partikül dozu (1.25 g/L), B $\equiv$ Yüksek partikül dozu (5 g/L).....	23
Şekil 4	Metalik magnezyum ( $Mg^0$ ) ve pirit (P) eş zamanlı uygulaması ile Cr(VI)'nin arıtımında pirit dozunun etkisi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ( $C_o$ ) = 50 mg/L-Cr, Magnezyum dozu = 5 g/L). A $\equiv$ Eşzamanlı $Mg^0$ /pirit , B $\equiv$ Additif $Mg^0$ /pirit.....	24
Şekil 5	Pirit ve metalik magnezyumun ( $Mg(0)$ ) tekli ve eşli uygulamaları ile Cr(VI) arıtımında pH'ın zamana bağlı değişimi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L, Pirit ve $Mg(0)$ dozu = 10 g/L).....	26
Şekil 6	Pirit/ $Mg^0$ ile Cr(VI) arıtımında başlangıç krom konsantrasyonun etkisi (Pirit doz = 10 g/L, $Mg^0$ doz = 10 g/L.....	27
Şekil 7	Eş zamanlı pirit/ $Mg^0$ ile Krom (VI) gideriminde partiküllerin arıtmada yeniden kullanılması (Pirit ve $Mg^0$ doz = 10 g/L, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ( $C_o$ ) = 50 mg/L).....	28
Şekil 8	Ardışık pirit ve metalik magnezyum metotları ile Cr(VI) giderimi ( $C_o = 50$ mg/L-Cr). A $\equiv$ 2.5 g/L pirit + 0.5 ve 1 g/L $Mg^0$ , B $\equiv$ 5 g/L-pirit + 0.25, 0.5 ve 1 g/L $Mg^0$ ).....	30
Şekil 9	Eş zamanlı pirit/ $Mg^0$ ile Krom (VI) gideriminde partiküllerin arıtmada yeniden kullanılması (Pirit ve $Mg^0$ dozları = 10 g/L, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L).....	32
Şekil 10	Pirit/ $Mg^0$ ile Cr(VI)'nin adsorpsiyon ve desorpsiyonu (Pirit ve $Mg^0$ dozları = 10 g/L, $C_o = 50$ mg/L-Cr (2 ml sodyum hidroksit (1 M) 60'ncı dakikada ilave edilmiştir.).....	34

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

Krom (VI) kirliliği çevresel ve halk sağlığı endişeleri yaratan ciddi bir konudur. Krom (VI) veya diğer adıyla altı değerlikli krom, toksik ve kanserojen ağır bir metaldir. Endüstriyel ve imalat ortamlarının yanı sıra toprak ve yeraltı suyu gibi doğal kaynaklarda da yaygın olarak bulunur. Krom (VI) kirliliği, endüstriyel tesislerin ve imalat tesislerinin işlemlerinde krom bileşikleri kullanması ve bu işlemlerin atıklarının uygun şekilde işlenmemesi veya bertaraf edilmemesi sonucunda oluşabilir. Kromun çevreye salınmasıyla neden olabilir ve toprak, yeraltı suyu ve yüzey suyunu kirletebilir (Frazer, 2006; USEPA, 1998).

Krom ve krom bileşikleri sanayide hammadde olarak kullanılır. Döküm, metalürji ve kimya endüstrileri kromun en fazla kullanıldığı endüstrilerdir. Sanayi devrimi ile birlikte krom özellikle çelik alaşımları ve krom kaplama proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kromun sıklıkla kullanıldığı bir başka endüstri dalı ise deri işleme endüstrisidir. Deri fabrikalarında krom çözeltisi ( $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ ) tabaklama işlemlerine uygulanmaktadır (Alloway, 1995). Krom tuzları, korozyon engelleyici göreviyle soğutma sistemlerinde de kullanılır. Krom ve bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı diğer önemli endüstri dalları ise Matbaacılık ve Boya imalat endüstrileridir (Leena vd., 2015) Ayrıca kayaçların ve toprağın yağmur suları ile aşınması neticesinde krom doğal yollarla çevreye yayılabilir. ABD Çevre Koruma Örgütü tarafından yürütülen bir araştırmada, kromun kurşundan sonra doğada en fazla rastlanan ağır metal olduğu rapor edilmiştir (USEPA, 2000). Su ve atıksulardan krom gideriminde genellikle fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır.

Krom (VI) ile temas, solunum sorunları, cilt tahrişi ve akciğer kanseri riskinde artış gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir. Fazla miktarda krom yutmak veya solumak böbrek ve karaciğer hasarına neden olabilir ve ciddi durumlarda ölüme bile yol açabilir. Krom (VI) kirliliği ile ilişkili çevresel endişeler de vardır. Altı değerlikli krom, su yaşamını zararlı etkileyerek bütün ekosistemlerin bozulmasına yol açabilir. Ayrıca tarım ürünlerini ve gıda kaynaklarını kirletip insan ve hayvan sağlığına risk oluşturabilir (Frazer, 2006; Paustenbach vd., 2003).

Krom (VI) kirliliğini ele almak ve çevre ve halk sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için endüstriyel tesislerin ve üretim tesislerinin uygun atık yönetimi ve işleme uygulamalarını benimsemeleri önemlidir. Bu, krom bileşiklerine daha güvenli alternatifler kullanmak, kirliliği önleme önlemleri uygulamak ve atık malzemeleri uygun şekilde bertaraf etmek de dahil olabilir. Ayrıca düzenleyici kurumların altı değerlikli krom kirliliği ile ilgili düzenlemeleri izlemesi ve uygulaması, çevreyi ve halk sağlığını korumak için önemlidir. Toprak ve su kaynaklarındaki krom (VI) kirliliği ile mücadele etmek için kullanılacak birkaç giderim yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler:

1. **Kimyasal indirgeme:** Kontamine suya veya toprağa demir (II) sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) veya sodyum bisülfid ( $\text{NaHSO}_3$ ) gibi bir indirgeyici ajan ekleyerek Krom (VI) daha az toksik olan Krom (III)'e dönüştürür. Ancak, bu yöntem pahalı olabilir ve büyük miktarda kimyasal madde gerektirebilir (Field vd., 2013).
2. **Çökeltme:** Bu, kontamine suya veya toprağa kireç veya demir (III) klorür gibi bir kimyasal madde ekleyerek kromun çökmesine sağlayan bir yöntemdir. Bu, temizlenebilecek hale gelmiş kromun biriktirilmesine yol açar. Ancak, bu yöntem düşük seviyelerde kirlilik için etkili olmayabilir ve büyük miktarda çamur üretebilir (Esmaili vd., 2005).
3. **İyon değişimi:** Kirlenmiş suyu, krom iyonlarını başka iyonlarla değiştiren bir reçine kullanılarak iyonları değiştirilir. Ancak, bu yöntem pahalı olabilir ve yüksek seviyelerde kirlilik için etkili olmayabilir (Rakhimov vd., 2004).
4. **Membran Filtrasyonu:** Arıtılacak suyun bir membran aracılığıyla geçirilmesini ve krom iyonlarının yakalanmasını, temiz suyun geçmesine izin verilmesi ile gerçekleşir. Fakat, bu yöntem pahalı olabilir ve sık bakım gerektirebilir (Sharma vd., 2008).

### 1.1. Su Kirliliği

Su, insanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürmek ve ihtiyaçlarını karşılamak için gereklidir. Ancak su sadece bir yaşam kaynağı değil, aynı zamanda bir yaşam alanıdır. Bu nedenle, suyun kalitesi yüksek standartlara uygun olmalıdır çünkü hayati bir öneme sahiptir. Ne yazık ki, artan nüfus ve endüstrileşme gibi faktörler nedeniyle, yeraltı ve yüzey su

kaynakları ciddi bir şekilde kirlenmektedir. Bu durum özellikle nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde önemli bir sorundur. İnsanlar, doğal kaynakları bilinçsizce kullanarak çevre kirliliğinin zararlı etkilerini göz ardı etmektedirler. Bu nedenle, en çok zarar gören doğal kaynaklarımızdan biri de su kaynaklarıdır. Dünya su kaynaklarının genel dağılımı Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Su kaynaklarının Dünya’da genel dağılımı (Gleick, 1996)

<b>Su Kaynakları</b>	<b>Hacim (km<sup>3</sup>)</b>	<b>Tatlı Su (%)</b>	<b>Toplam Su (%)</b>
Okyanuslar-denizler	1,338.000.000	-	96.5
Buzullar	24,064.000	68.7	1.74
Yeraltı Suları	23,400.000		1.7
Tatlı	10,530.000	30.1	0.76
Tuzlu	12,870.000		0.94
Toprak Nemi	16,500	0.05	0.001
Donmuş Toprak	300,000	0.86	0.022
Göller	176,400		0.013
Tatlı	91,000	0.26	0.007
Tuzlu	85,400		0.006
Atmosfer	12,900	0.04	0.001
Bataklık	11,470	0.03	0.0008
Nehirler	2,120	0.006	0.0002
Biyolojik Su	1,120	0.003	0.0001
Toplam	1,316.000.000	-	100

Dünya’da Dünya su kaynaklarının %96,5’i tuzlu, %3,5’i ise tatlı sudan oluşmaktadır. Bu nedenle, mevcut su kaynaklarımızın yalnızca çok küçük bir kısmı içme suyu olarak kullanılabilir. Ayrıca, tatlı su kaynaklarının da sadece belli bir kısmı ulaşılabilir ve kullanılabilir durumdadır (Akın, 2005; Sekin, 2013). Bu nedenle, dünya genelinde tatlı su kaynaklarının ne kadar sınırlı olduğu açıkça görülmektedir. Su kirliliği kaynakları çeşitli olmakla birlikte, yerleşim alanları, sanayi ve tarım faaliyetleri gibi genel kaynaklar belirlenebilir. Yetersiz altyapı ve vahşi atık depolama faaliyetleri nedeniyle yeraltı suları, deniz, göl ve akarsu gibi yüzeysel sular kirlenmektedir. Zirai atıklar ise tarımsal ilaçlama ve hayvansal atıkların neden

olduğu su kirliliğine yol açmaktadır. Son olarak, endüstriyel faaliyetler nedeniyle oluşan atıksular ve katı atıklar su kaynaklarını kirletmektedir. Endüstriyel atıksular krom kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Su kirliliği kontrolü için, dünya genelinde ve ülkemizde belirli standartlar oluşturulmuştur. Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) ile su kaynakları dört farklı sınıfa (I, II, III ve IV) ayrılmıştır. I. Sınıf sular her türlü amaç için kullanılabilen nitelikte olan sulardır. II ve III. Sınıf sular ise arıtılarak kullanıma sunulabilecek suları, IV sınıf sular ise hiçbir şekilde kullanılmayacak nitelikte olan suları ifade eder.

## 1.2. Ağır Metaller

Ağır metaller, suyun yoğunluğunun en az beş katı olan yüksek atom ağırlığına sahip doğal olarak oluşan elementlerdir. Başlıca ağır metaller arasında kurşun, cıva, arsenik, kadmiyum, krom ve nikel bulunmaktadır. Bu metaller, iz miktarlarda faydalı olsa da, yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunda toksik olabilirler. Ağır metallerin toksisitesi ve çevresel etkileri, biyobirikim, biyolojik olarak paralanamama ve oksidatif stres oluşturma yetenekleri gibi çeşitli faktörlere bağlanabilir (Jarup, 2003).

### 1.2.1. Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metal toksisitesi, insanlar, hayvanlar ve bitkilerde çeşitli sağlık problemlerine yol açabilir. Sorunların şiddeti, konsantrasyona, maruz kalma süresine ve etkilenen spesifik metale bağlıdır. Ağır metal zehirlenmesinin yaygın belirtileri şunlardır (Tchounwou vd., 2014):

- **Nörolojik problemler:** Kurşun, cıva ve alüminyum gibi ağır metaller, sinir sistemine zarar vererek bilişsel bozukluklara, hafıza kaybına ve davranış değişikliklerine neden olabilir.
- **Böbrek hasarı:** Kadmiyum, kurşun ve cıva böbreklerde birikebilir ve böbrek disfonksiyona veya hatta böbrek yetmezliğine yol açabilir.
- **Karaciğer hasarı:** Arsenik ve bakır gibi ağır metaller karaciğer hasarına neden olarak vücudun kendini detoksifiye etme yeteneğini bozar ve çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilir.

- **Gastrointestinal problemler:** Ağır metallerin tüketilmesi mide bulantısına, kusmaya, ishale ve karın ağrısına neden olabilir.
- **Kardiyovasküler sorunlar:** Kurşun ve kadmiyum gibi bazı ağır metaller, kan basıncını artırarak ve kan damarlarına zarar vererek kardiyovasküler hastalıklara katkıda bulunabilir.
- **Gelişimsel sorunlar:** Ağır metaller, hamilelik sırasında düzgün fetal gelişmeyi engelleyerek doğum kusurlarına ve gelişimsel gecikmelere neden olabilir.

### 1.2.2. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Ağır metaller çevre için de önemli bir tehdit oluşturabilir. Doğal süreçlerle (kayaçların aşındırılması ve volkanik patlamalar gibi) veya insan kaynaklı faaliyetlerle (madencilik, endüstriyel süreçler, tarım ve atık bertarafı gibi) çevreye salınabilirler. Bazı çevresel etkiler şunlardır (Barbier vd., 2005; Das vd., 2008; Jarup, 2003).

**Toprak kirliliği:** Ağır metaller toprakta birikebilir ve bitkilerin büyümesini ve verimliliğini etkileyebilir. Bu, mahsul veriminde azalmaya ve gıda kalitesinin düşmesine yol açabilir.

**Su kirliliği:** Ağır metaller yeraltı sularına sızabilir veya yüzey sularıyla nehirlere, göllere ve okyanuslara taşınabilir. Bu, besin zincirini bozarak, biyoçeşitliliği azaltarak ve toksik alg çiçeklenmelerine neden olarak sucul ekosistemlere zarar verebilir (USEPA, 1995).

**Biyobirikim:** Ağır metaller bitkiler ve hayvanlar tarafından emilebilir ve dokularında birikir. Bu organizmalar başkaları tarafından tüketildikçe, ağır metallerin konsantrasyonu besin zinciri boyunca artabilir ve en üst düzey yırtıcılara, insanlar dahil, daha büyük riskler oluşturabilir.

**Hava kirliliği:** Ağır metaller endüstriyel emisyonlar yoluyla atmosfere salınabilir ve insanlar ve yaban hayatı için solunum problemlerine ve diğer sağlık sorunlarına yol açabilir.

### 1.2.3. Ağır Metalleri Azaltma Stratejileri:

Ağır metallerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkisini azaltmak için çeşitli önlemler alınabilir:

- Düzenleyici kontroller: Ağır metal emisyonlarını sınırlamak için endüstrilere ve atık bertaraf uygulamalarına yönelik daha sıkı düzenlemelerin uygulanması ve uygulanmasını sağlama.
- İyileştirme teknikleri: Kirlenmiş alanları temizlemek için fitoremediasyon (ağır metalleri topraktan çıkarmak için bitkilerin kullanılması) veya biyoremediasyon (ağır metalleri parçalamak için mikroorganizmaların kullanılması) gibi yöntemlerin kullanılması.
- Atık yönetimi: Ağır metallerin çevreye salınımını en aza indirmek için uygun atık bertarafı ve geri dönüşümün teşvik edilmesi.
- Eğitim ve farkındalık: Ağır metal maruziyetinin kaynakları, tehlikeleri ve önlenmesi konusunda kamuoyu bilincini artırma.

Bu stratejileri uygulayarak ağır metallerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek mümkündür (Sharma vd., 2005).

### 1.3. Krom

Krom (Cr), yer yüzünde doğal olarak bulunan bir element olup, krom (II) ile krom (VI) arasında değişen oksidasyon halleri (veya valans halleri) mevcuttur. Krom bileşikleri üç değerlikli Cr(III) formda kararlıdır ve doğada ferrokromit gibi cevherlerde bu formda bulunur. Altı değerlikli Cr(VI) form, ikinci en kararlı formdur. Elementsel krom Cr(0) doğada doğal olarak bulunmaz. Krom, çeşitli çevresel ortamlara (hava, su ve toprak) endüstriyel tesislerden gelen büyük salınımın yanı sıra doğal ve insan kaynaklı çeşitli kaynaklardan girer. Krom salınımına en fazla sebep olan endüstriler arasında metal işleme, deri işleme tesisleri, kromat üretimi, paslanmaz çelik kaynak ve ferrokrom ve krom pigment üretimi yer alır. Kromun

çevresel konsantrasyonlarındaki artış, başta metalurjik, refrakter ve kimya endüstrilerinden kaynaklanan kromlu hava ve atık su salınımlarıyla ilişkilendirilmiştir. Antropojenik etkinliklerden kaynaklanan çevreye salınan krom, başlıca altı değerlikli formda Cr(VI) bulunur. Altı değerlikli krom Cr(VI), birkaç düzenleyici ve düzenleyici olmayan kurum tarafından insan kanserojeni olarak sınıflandırılan toksik bir endüstriyel kirleticidir. Kroma maruz kalma ile bağlantılı sağlık tehlikesi, metal formun düşük toksisitesinden altı değerlikli formun yüksek toksisitesine kadar değişen oksidasyon haline bağlıdır. Tüm Cr(VI) içeren bileşiklerin bir zamanlar yapay olduğu düşünülürken, sadece Cr(III) doğal olarak hava, su, toprak ve biyolojik materyallerde yaygın olarak bulunmaktadır. Ancak, son zamanlarda doğal olarak oluşan Cr(VI), Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suyu için belirlediği 50 µg Cr(VI)/L sınırını aşan yeraltı ve yüzey sularında bulunmuştur. Krom, çok sayıda endüstriyel süreçte yaygın olarak kullanıldığı için birçok çevresel sistemin kirleticisi haline gelmiştir. Ticari olarak krom bileşikleri, endüstriyel kaynak, krom kaplama, boyalar ve pigmentler, deri tabaklama ve ağaç koruma işlemlerinde kullanılır. Krom, aynı zamanda, yemek sistemleri ve kazanlarda pas önleyici olarak da kullanılır (Leena vd., 2015; Tchounwou vd., 2014).

### **1.3.1. Kromun Toksikite Mekanizması ve Kansorejenliği**

Krom bileşiklerinin toksisitesini yöneten başlıca faktörler oksidasyon hali ve çözünürlüktür. Güçlü oksitleyici ajanlar olan ve bu nedenle tahriş edici ve aşındırıcı eğilimli olan Cr(VI) bileşikleri, benzer miktar ve çözünürlükteki Cr(III) bileşiklerinden sistemik olarak çok daha toksik görünmektedir. Biyolojik etkileşim mekanizmaları belirsiz olsa da, toksisite değişikliği, Cr(VI) molekülünün hücre zarlarından geçme kolaylığı ve ardından hücre içinde reaktif ara ürünlere indirgenmesi ile ilgili olabilir. Cr(III), herhangi bir yolla zayıf emilime sahip olduğundan, kromun toksisitesi esas olarak Cr(VI) formuna bağlıdır. Akciğer ve gastrointestinal sistem tarafından absorbe edilebilir ve hatta bütünlüğü korunan cilt tarafından da belirli ölçüde absorbe edilebilir. Cr(VI) indirgenmesi, toksik veya genotoksik etkinin hedef noktasından uzaktaysa detoksifikasyon süreci olarak kabul edilirken, hedef organların hücre çekirdeği içinde veya yakınında gerçekleşirse, Cr(VI) indirgenmesi krom toksisitesini aktive etmeye hizmet edebilir. Eğer Cr(VI), hücre dışında Cr(III) formuna indirgenirse, bu metal formu hücrelere kolayca taşınmaz ve bu nedenle toksisite gözlenmez. Hücre dışındaki Cr(VI) ile hücre içindeki Cr(III) arasındaki denge, Cr(VI) molekülünün hücrelere ne kadar ve ne hızda girebileceğini ve toksik etkilerini ne şekilde ortaya koyacağını belirler (Dayan vd., 2001; Tchounwou vd., 2014).

### 1.3.2. Krom Arıtım Yöntemleri

Kromun su kaynaklarından uzaklaştırılması, krom kirliliği ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için önemlidir. Su ve atıksulardan krom gideriminde genellikle fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Fiziksel prosesler ile krom arıtımı genelde faz ayırımına dayalı gerçekleşir. Kromun sudan çıkarılması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları:

- **Kimyasal Çöktürme:** Sudaki krom iyonlarının çözünmeyen bileşikler oluşturarak çökertilmesidir. Bu süreçte, genellikle sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit veya sodyum sülfür gibi kimyasal çöktürücüler kullanılır. Oluşan çökelti daha sonra süzülür ve kromlu su temizlenir (Fu vd., 2011).
- **İyon değişimi:** İyon değişimi süreci, suyun bir iyon değişim reçinesi yatağından geçirilerek kromun ve diğer iyonların reçine ile değiştirilmesidir. Bu yöntem, düşük konsantrasyonlarda krom iyonlarını etkili bir şekilde arıtabilir (Fu vd., 2011).
- **Adsorpsiyon:** Suyun içindeki krom iyonları yüzeyde biriken ve çevreyle etkileşime giren bir adsorbent malzeme ile tutulur. Aktif karbon, zeolit, seramik, demir oksit gibi doğal ve sentetik adsorbanlar kullanılabilir (Kurniawan vd., 2006).
- **Ters ozmoz:** Ters ozmoz yöntemi, suyun yarı geçirgen bir membran üzerinden basınç altında sıkıştırılarak, krom ve diğer istenmeyen maddelerin sudan ayrıştırılmasını sağlar. Bu teknik, küçük molekül boyutlarındaki maddeleri etkili bir şekilde arıtmada başarılıdır (Tripathi ve Dwivedi, 2012).
- **Elektrokoagülasyon:** Elektrokoagülasyon yöntemi, elektrik akımı kullanarak sudaki krom iyonlarını çökeltir. Bu işlemde, elektrik akımı bir elektrot çifti arasında iletilir ve sudaki krom iyonları, çözünmeyen hidroksit tuzları oluşturarak çökeler. Bu çökeltiler daha sonra süzülerek suyun temizlenmesi sağlanır (Golder vd., 2007).
- **Biyosorpsiyon:** Biyosorpsiyon, canlı veya ölü biyolojik malzemelerin sudaki krom ve diğer kirleticileri absorbe etme ve adsorbe etme özelliğini kullanır. Algler, mantarlar,

bakteriler ve bitki malzemeleri gibi biyosorbentler olarak kullanılabilir (Wang vd., 2009).

Yukarıda belirtilen yöntemlerin her biri, kromun su kaynaklarından giderilmesinde farklı derecelerde etkilidir. Krom atıksularının kimyasal arıtımında genellikle çöktürme ve elektrokimyasal indirgeme metotları kullanılır. Kimyasal presipitasyon işleminde, pH kireç ilavesi ile yükseltilerek Cr(III) iyonları Cr(OH)<sub>3</sub> şeklinde çöktürülür. Ancak kimyasal presipitasyon yöntem ile Cr<sup>6+</sup> iyonları doğrudan çöktürülemez, bunun için öncelikli olarak güçlü bir indirgeyici ajan aracılığı ile Cr<sup>6+</sup>'nın Cr<sup>3+</sup>'ya indirgenmesi ve akabinde baz ilavesi ile pH yükseltilerek krom Cr<sup>3+</sup> şeklinde çöktürülür (Chen vd., 2021).

Son yıllarda su ve atıksulardan krom arıtımında en fazla dikkat çeken metalik elementlerden birisi de sıfır değerlik magnezyumdur (Mg<sup>0</sup>). Magnezyum oksidasyon potansiyeli yüksek ve yoğunluğu oldukça düşük bir element olup doğada bol miktarda bulunmaktadır. Bu avantajlı özellikleri nedeniyle magnezyum su arıtımında diğerlerine (demir, çinko, alüminyum vb.) nazaran daha fazla ön plana çıkmaktadır (Ayyıldız vd., 2016; Kumar ve Chakraborty, 2006). Metalik magnezyum ile Cr(VI) arıtımı için özellikle asidik koşullarda yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Cr(VI) arıtımında test edilen bir başka önemli indirgeyici ajan pirit (FeS<sub>2</sub>) mineralidir.

#### **1.4. Metalik Magnezyum (Mg<sup>0</sup>)**

Periyodik tablonun IIA grubunda yer alan magnezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilen Tablo 2'de özetlenmiştir. Metalik magnezyum, Mg sembolü ve 12 atom numarası ile bir kimyasal elementtir. Parlak, gümüşü beyaz alkalin toprak metali olan magnezyum, diğer metallere nispeten yumuşak ve hafiftir. Magnezyum, Dünya'nın yer yüzeyindeki sekizinci en bol element ve Dünya'daki -dördüncü en yaygın elementtir ve gezegenin kütesinin yaklaşık %13'ünü oluşturur. Metalik magnezyumun hafifliği, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, reaktifliği, korozyon direnci, elektriksel ve termal iletkenliği bazı önemli özellikleridir (Eroğlu, 2022). Metalik magnezyum son yıllarda atıksuların arıtımında en fazla dikkat çeken elementlerden birisi olmuştur. Demir (Fe<sup>0</sup>), alüminyum (Al<sup>0</sup>), çinko (Zn<sup>0</sup>) vb. diğer metalik katalizörlerle karşılaştırıldığında, magnezyumun su arıtımında kullanılmasını ön plana çıkaracak pek çok önemli neden bulunmaktadır. Birincisi, çok yüksek standart

elektrokimyasal potansiyele sahip olmasıdır; şöyle ki metalik magnezyumun standart elektrokimyasal potansiyeli demir, çinko ve alüminyuma göre yaklaşık 5.4, 3.1 ve 1.4 kat daha fazladır (Acar, 2017).

Tablo 2. Magnezyumun özellikleri (Eroğlu, 2022)

<b>Magnezyumun Özellikleri</b>	
Yoğunluğu	1.738 g/cm <sup>3</sup>
Erime noktası	923 °K
Kaynama noktası	1363 °K
Atom ağırlığı	24.312 g/mol
Atom numarası	12
Buharlaştırma ısısı	128 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.869 J/(mol * K)
Elektrokimyasal potansiyel	2.37 volt

### 1.5. Pirit

Volkanik, metamorfik ve sediman kayalarda bulunan ve piriç-sarı renkte parlak metalik bir demir-kükürt (FeS<sub>2</sub>) minerali olan pirit, yerkürede en fazla bulunan kükürtlü mineral olup, bakır, kurşun, çinko ve kömür cevherlerinin işlenmesi sonucu yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye’de yaklaşık 10 milyon ton pirit rezervi bulunmakta, bu mineralin önemli bir ekonomik değeri olmamakla birlikte son yıllarda sülfürik asit üretiminde kullanıldığı ve atıksu arıtımında da test edildiği görülmektedir. Piritin krom arıtımında tekli veya diğer farklı indirgeyici ajanlar ile kombine edilmiş eşli uygulamaları mevcuttur (Demoisson vd., 2005; Kantar vd., 2015; Liu vd., 2019).

## İKİNCİ BÖLÜM

### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Önceki Çalışmalar

Evsel ve endüstriyel atıkların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi, yüzey ve yer altı sularında ağır metal kirliliğinin artmasına yol açmaktadır. Su kaynaklarına zarar veren ağır metal kirleticilerinden biri de krom (VI)'dır. Her yıl yaklaşık olarak 170.000 ton kromlu atık alıcı ortamlara boşaltılmaktadır. Örneğın, Amerika Birleşik Devletleri'nde öncelikli olarak temizlenmesi gereken kirlenmiş alanlarda tespit edilen 20 kirletici madde içinde krom (VI) da yer almaktadır. Krom ve krom bileşikleri sanayide hammadde olarak kullanılır. Döküm, metalürji ve kimya endüstrileri kromun en fazla kullanıldığı endüstrilerdir. Sanayi devrimi ile birlikte krom özellikle çelik alaşımları ve krom kaplama proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kromun sıklıkla kullanıldığı bir başka endüstri dalı ise deri işleme endüstrisidir. Deri fabrikalarında krom çözeltisi ( $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ ) tabaklama işlemlerine uygulanmaktadır (Alloway, 1995). Krom tuzları, korozyon önleyicisi olarak soğutma sistemlerinde de kullanılır. Krom ve bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı diğer önemli endüstri dalları ise Matbaacılık ve Boya imalat endüstrileridir (Leena ve Balasingh, 2015). Ayrıca kayaçların ve toprağın yağmur suları ile aşınması neticesinde krom doğal yollarla çevreye yayılabilir. ABD Çevre Koruma Örgütü tarafından yürütölen bir araştırmada, kromun kurşundan sonra doğada en fazla rastlanan ağır metal olduğu rapor edilmiştir (USEPA, 2000). Su ve atıksulardan krom gideriminde genellikle fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Fiziksel prosesler ile krom arıtımı genelde faz ayırımına dayalı gerçekleşir. Adsorpsiyon, çöktürme, iyon değıştirme ve membranlar krom arıtımında en sık kullanılan fiziksel proseslerdir (Imai ve Gloyna, 1990; Owlad vd., 2009; Peng ve Guo, 2020; Rengeraj vd., 2001).

Adsorpsiyon ile krom ve bileşikleri katı bir yüzeye tutundurularak atıksudan uzaklaştırılır (Bayuo vd., 2019). Adsorbentin rejenerasyonu ve nihai arıtımı yüksek maliyetli olduğu için bu yöntem krom arıtımında çok fazla tercih edilmez (Mortozavi vd., 2020). Krom atıksularının kimyasal arıtımında genellikle çöktürme ve elektrokimyasal indirgeme metotları kullanılır. Kimyasal presipitasyon işleminde, pH kireç ilavesi ile yükseltılarak  $\text{Cr}(\text{III})$  iyonları  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  şeklinde çöktürölür. Ancak kimyasal presipitasyon yöntem ile  $\text{Cr}^{6+}$

iyonları doğrudan çöktürülemez, bunun için öncelikli olarak güçlü bir indirgeyici ajan aracılığı ile  $Cr^{6+}$ 'nın  $Cr^{3+}$ 'ya indirgenmesi ve akabinde baz ilavesi ile pH yükseltilerek krom  $Cr^{3+}$  şeklinde çöktürülür (Peng ve Guo, 2020). Adsorpsiyon çalışmaları yapılmış fakat indirgenme maddeyi daha zararsız hale çevirdiği için indirgenme daha iyi bir seçenek olmakla beraber indirgenme çalışmalarına bakılmıştır.

Son yıllarda su ve atıksu arıtımında en fazla dikkat çeken metalik elementlerden birisi de sıfır değerlik magnezyumdur ( $Mg^0$ ). Magnezyum oksidasyon potansiyeli yüksek ve yoğunluğu oldukça düşük bir element olup doğada bol miktarda bulunmaktadır. Bu avantajlı özellikleri nedeniyle magnezyum su arıtımında diğerlerine (demir, çinko, alüminyum vb.) nazaran daha fazla ön plana çıkmaktadır (Ayyildiz vd., 2016; Ileri ve vd., 2015, Kumar ve Chakraborty, 2006). Metalik magnezyum ile Cr(VI) arıtımı için özellikle asidik koşullarda yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Siciliano vd., 2021). Ancak pH kontrollü asit ilavesi ile yapılan arıtma işlemlerinde hem asit ve magnezyum sarfiyatları ciddi anlamda artmakta hem de oluşan oksidasyon-redüksiyon ürünlerin ( $Cr^{3+}$  ve  $Mg^{2+}$ ) presipitasyonları için aşırı miktarda kireç ilavesi gerekmektedir (Ileri vd., 2015).

Artan kimyasal madde sarfiyatı ve oluşan çamurun bertarafı için ihtiyaç duyulan ilave yöntemler arıtmanın toplam maliyetini ciddi anlamda artırmaktadır. Asitlendirmeye alternatif olarak sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ile kromun arıtımında ultrasonik yöntem test edilmiştir. Ayyildiz vd. (2016) tarafından yürütülen bir araştırmada metalik magnezyum mikro-partikülleri ile Cr(VI) arıtımında ultrasesin etkisi araştırılmıştır. Ultrases güç yoğunluğu arttıkça magnezyumun kromu indirgeme potansiyeli artmış, ancak ultrases uygulamasından kaynaklanan yüksek enerji sarfiyatı nedeni ile yöntemin optimizasyonuna yönelik ilave çalışmaların yapılması gerektiği vurgulanmıştır. Yine asitlendirme ve ultrases yöntemlerine alternatif olarak atıksuların arıtımında magnezyum bimetalik partikülleri test edilmiştir. Ana magnezyum partikül yüzeyi çok daha az reaktif bakır (Cu), çinko (Zn), paladyum (Pd) vb. elementler ile kaplanarak yüzey oksitlenmesi minimize edilmiş ve bunun sonucunda elde edilen bimetalik partikülün kimyasal indirgeme potansiyeli artırılmıştır (Mortazavi vd., 2011; Khan vd., 2020; Patel ve Suresh, 2006). Ancak yine yapılan bu araştırmalarda magnezyum bimetalik partiküllerin de arıtma esnasında oksitlenmeye maruz kaldıkları vurgulanmaktadır. Cr(VI) giderimi üzerine yapılan bir başka çalışmada pH'nın Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiş ve başlangıç pH'nın

artmasıyla Cr(VI) giderim yüzdesinin azaldığı rapor edilmiştir. Cr(VI) için  $q_m$  değeri başlangıç pH 4'te 157.98 mg/g olarak hesaplanmıştır.  $SO_4^{2-}$ 'nin aynı anda bulunması, aktif adsorpsiyon siteleri için Cr(VI) oksidasyonları ile rekabet edebilmiş ve Cr(VI) adsorpsiyonunu engelleyebilmiştir. Ayrıca, adsorbent, pH 4'ün üzerinde yüksek kararlılık göstermekle kalmamış, aynı zamanda Cr(VI) uzaklaştırma işleminde tekrarlı kullanımı mümkün kılmiştir (Liu vd., 2022).

Yapılan bir araştırmada pirit-persülfat (PS) sisteminde, çözülmüş demirin ( $Fe^{2+}$ ), asit oranj 7 ( $AO_7$ ) azo boyar maddesini parçalanması ve Cr(VI)'nin indirgenmesinde oldukça önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir. Pirit yüzeylerindeki  $S^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$  rejenerasyonunu desteklemek için baskın elektron verici olarak kullanılmaktadır. Pirit-PS ile Cr(VI) ve asit oranj 7'nin eşzamanlı giderilmesi için asidik ortamın daha uygun olduğu belirtilmiştir.  $Fe^{2+}$ 'nin kullanımında PS aktivasyonu ve Cr(VI) azaltılması arasında rekabetçi bir ilişki mevcuttur. Reaksiyonun başlangıcında, sınırlı  $Fe^{2+}$ , Cr(VI)'yi azaltmaktan ziyade persülfatı aktive etmeyi tercih eder. Pirit-PS sisteminde  $AO_7$  ve Cr(VI)'nin eşzamanlı giderilmesi için optimum pH 2-3'tür ve 30 dakikada %100 giderme oranı elde edilmiştir. Pirit ve PS dozajı, Cr(VI) azaltma üzerindeki etkisi  $AO_7$  bozunmasından daha fazladır. Pirit dozunun artırılması, Cr(VI) giderim hızını artırmış olup aşırı PS ilavesinin Cr(VI) giderimi için faydalı olmadığı rapor edilmiştir (Li vd., 2020).

Cr(VI) arıtımında test edilen bir başka önemli indirgeyici ajan pirit ( $FeS_2$ ) mineralidir. Volkanik, metamorfik ve sediman kayalarda bulunan ve pirinç-sarı renkte parlak metalik bir demir-kükürt ( $FeS_2$ ) minerali olan pirit, yerkürede en fazla bulunan kükürtlü mineral olup, bakır, kurşun, çinko ve kömür cevherlerinin işlenmesi sonucu yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye'de yaklaşık 10 milyon ton pirit rezervi bulunmakta, bu mineralin önemli bir ekonomik değeri olmamakla birlikte son yıllarda sülfürik asit üretiminde kullanıldığı ve atıksu arıtımında da test edildiği görülmektedir (Öcal ve Kaynar, 1971).

Piritin krom arıtımında tekli veya diğer farklı indirgeyici ajanlar ile birlikte kombine edilmiş eşli uygulamaları mevcuttur (Cai vd., 2019; Demoisson vd., 2005, Kantar vd., 2015, Nie vd., 2022; Tang vd., 2021; Wang vd., 2019). Örneğin, Cai vd. (2019) yapmış olduğu bir araştırmada piritin sentezlenmiş nanokompozitleri ( $FeO_4/FeS_2$ ) ile Cr(VI)'nin asidik

çözeltilerde yüksek verimlerde giderildiği rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada Graham ve Bouwer (2012), kromun pirit ile gideriminde arıtma veriminin partikül yüzey alanı ile ilişkili olduğu vurgulamışlardır. Yapılan araştırmalarda hexapod benzeri pirit kümelerinin sadece Cr(VI) adsorpsiyonu için büyük yüzey alanı sağlamakla kalmadığı ayrıca adsorbe olan Cr(VI) için yüksek derecede reaktivitesini azaltıcı ajan olarak rol oynadığı rapor edilmiştir (Farooqi vd., 2021; Liu vd., 2019).

Başka bir çalışmada hexapod pirite benzeyen nanotablolu küme, daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olması ve daha fazla çözülmüş Fe(II) ve S(-II) salmasından dolayı mikroküresel yapıdan önemli ölçüde daha yüksek Cr(VI) uzaklaştırma verimliliğine sahip olduğu ileri sürülmüştür. Cr(VI) uzaklaştırma verimliliği başlangıç pH'sını 3.0 ila 11.0 arasında arttıkça azalmıştır. Sıcaklığın yükseltilmesi, sıcaklığın artmasının piritin çözünmesini hızlandırarak sulu Cr(VI)'yi Cr(III)'e indirmek için çözülmüş Fe(II) ve S(-II) salmasını önemli ölçüde teşvik edeceğinden Cr(VI) uzaklaştırma hızını artırmıştır. Pirit yüzeyine hızlı adsorpsiyon, ardından Cr(VI)'nin indirgenmesi ve Cr(III) hidroksit/oksidhidroksitlerinin çökmesi, Cr(VI) uzaklaştırılmasından sorumlu olduğu belirtilmiştir. Hexapod pirite benzeyen nanotablolu küme malzemesi yüksek kararlılık ve uzun ömre sahiptir ve 5 döngü sonrasında bile Cr(VI) uzaklaştırma verimliliği hala %100 olarak belirlenmiştir. Genel olarak, altı bacaklı nanotablolu yapı, pirit taneciklerinin bir araya gelmesini etkili bir şekilde önleyebilir ve bu nedenle Cr(VI) uzaklaştırma verimliliğini artırabilmiştir (Xin vd., 2022).

Farklı bir araştırmada persülfat ile aktive edilen piritin  $Fe^{2+}$  üretmesi sonucunda kromun ( $Cr^{6+}$ ) yüksek oranlarda indirgendiği rapor edilmiştir (He vd., 2021). Son olarak Chen vd. (2021) tarafından yapılan bir araştırmada manganez ve pirit kombinasyonu ile sentetik atıksularda krom (VI) gideriminin düşük pH'larda daha yüksek verimlerde gerçekleşmiştir. Yapılan bu araştırmalardan diğer metalik partiküllerde olduğu gibi pirit ile krom gideriminin de asidik koşullarda daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, pirit ve sıfır değerlikli magnezyumun özellikle düşük pH'larda krom arıtımında başarılı sonuçlar veren iki önemli indirgeyici ajan oldukları literatürde yapılan araştırmalardan açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Bu iki indirgeyici ajanın birlikte kullanılması sonucunda elde edilecek sinerji ile asit, tampon vb. yüzey çözücü kimyasal

maddeye ihtiyaç kalmadan yüksek oranlarda krom giderimi elde edilebilir. Magnezyum partikülleri ile Cr(VI)'nin indirgenmesinde ihtiyaç duyulan proton ( $H^+$ ) pirit mineralinden sağlanarak kromun yüksek verimlerde indirgenmesi mümkün olacaktır. Hidrojen protonu hem partikül yüzeyinde bulunan oksit formları zndrerek magnezyumun reaktivitesini artıracaktır, hem de kromun indirgenmesinde doğrudan tktilerek reaksiyonu hızlandıracaktır. Bu tez çalışmasında, magnezyum ve pirit karışımından oluşan kompozit mikro-partiküller Cr(VI) içerikli sentetik atıksu örneklerine uygun dozlarda ilave edilerek farklı deneysel koşullar (başlangıç kirletici konsantrasyonu, pirit ve magnezyum dozları vb.) için krom giderimi detaylı olarak araştırılmıştır.



## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. DeneYlerde Kullanılan Malzemeler

**Standart potasyum dikromat çözeltisi:** Uygun miktarlarda potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) tuzu saf su içerisinde çözdürülerek standart Cr(VI) çözeltisi hazırlanmıştır. Standart Cr(VI) çözeltisi saf su ile seyreltilerek istenilen başlangıç konsantrasyonlarında (10 – 100 mg/L) deneYlerde kullanılmıştır.

**Difenilkarbazit:** Cr(VI) analizlerinde kullanılan renk geliştiricidir.

**Magnezyum:** Magnezyum partikülleri %99.8 saflıkta olup ortalama partikül çapı yaklaşık 44 mikrondur (-325 mesh).

**Standard sülfürik asit çözeltisi:** Bu çözelti %10'luk olacak şekilde derişik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve saf su karışımından elde edilecektir.

#### 3.2. Makine Teçhizat

**DR5000 Hach-Lange Spektrofotometre:** Numunelerin Cr(VI) içeriği için absorbans ölçümleri için laboratuvarımızda mevcut olan DR5000 Hach-Lange model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

**Manyetik Karıştırıcı:** Manyetik balık yardımı ile çözeltilerin karışmasında kullanılmıştır.

**Orbital Çalkalayıcı:** Çoklu numunelerin karıştırılmasında yatay düzelme orbital hareketlerle karıştırma işlemi için kullanılmıştır.

**Orion 2-Star masa tipi pH/İyon ölçer:** Numunelerin pH ölçümü için kullanılmıştır.

**Hassas terazi:** Çözelti hazırlama ve katalizör tartımlarında (Sartorius Extend Model ED224S- PCE) markalı hassas terazi kullanılmıştır.

**Otomatik pipet:** Numune alımlarında marka 10 ml – 1 ml ve 0,1 ml'lik otomatik pipetler kullanılmıştır.

### 3.3. Yöntem

#### 3.3.1. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Krom(VI) çözeltisi potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken önce 1,41g  $K_2Cr_2O_7$  500ml saf su ile seyreltilerek stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 50 ppm konsantrasyonlara sahip çözeltiler ile çalışmalar yapılmıştır.

#### 3.3.2 Difenil Karbazitin Hazırlanması

Çalışmalarda Cr(VI)'nın renk tayini yapılabilmesi amacı ile difenil karbazit kullanılmıştır. Difenil karbazit hazırlanırken 250 mg 1,5-difenil karbazit 50 ml aseton içinde çözündürülmüştür. Renksiz olan bu çözelti kahverengi şişede şişelenmiştir. Kısa süreler içerisinde (kiremit rengine döndüğünde) etkisini kaybetmekte olup yenisinin hazırlanması gerekmektedir.

**%10'luk Sülfürik Asit:** Bu çözelti %10'luk olacak şekilde derişik sülfürik asit ( $H_2SO_4$  %95-97; Merck) ve saf su karışımından elde edilmiştir. Hazırlanan bu asit çözeltisi difenil karbazit renk geliştirici ile birlikte Cr(VI) örneklerine ilave edilerek spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır.

**Pirit Artıma Deneyleri:** 50 ppm konsantrasyona sahip Cr(VI) içerikli çözeltiler, 150-250 rpm de farklı gramlarda pirit ile arıtılmıştır. Çalışmada, belirli aralıklarla numune alınarak, Cr(VI) derişimleri spektrofotometre kullanılarak gerekli oranlarda seyreltilip difenil karbazit ve sülfirik asit yöntemi ile ölçülmüştür. Cr(VI) giderimi karıştırma yöntemiyle ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

**Magnezyum Arıtma Deneyleri:** 50 ppm konsantrasyona sahip Cr(VI) içerikli çözeltiler, 150-250 rpm de farklı gramlarda magnezyum ile arıtılmıştır. Çalışmada, belirli aralıklarla numune alınarak, Cr(VI) derişimleri spektrofotometre kullanılarak gerekli oranlarda seyreltilip difenil karbazit ve sülfirik asit yöntemi ile ölçülmüştür. Cr(VI) giderimi karıştırma yöntemiyle ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

**Pirit-Mg İkili ile Arıtma Deneyleri:** 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm konsantrasyonlarına sahip Cr(VI) içeren çözeltiler, 150-250 rpm de farklı gram eşlemeleri, farklı sıralarda eklenmeleri örneğin pirit ve magnezyumun aynı anda eklenmesi, önce pirit belli süre sonra magnezyum eklenmesi, önce magnezyum belli süre sonrasında pirit eklenmesi gibi kombinasyonlar denenmiştir. Çalışmada, belirli aralıklarla veya anlık numune alınması, sürekli pH ölçümleri, mevcut pirit asit ile yıkanarak reuse yapılması, desorbsiyon deneyi mevcuttur. Her bir yöntem sonrasında alınan numunelerle Cr(VI) derişimleri spektrofotometre kullanılarak gerekli oranlarda seyreltilip difenil karbazit ve sülfirik asit yöntemi ile ölçülmüştür.

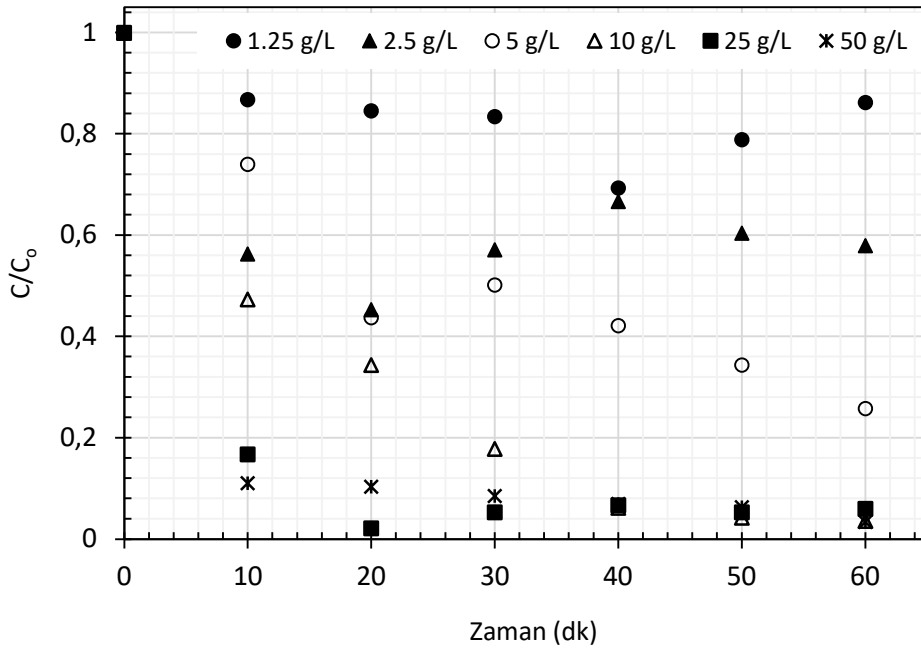


## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 4.1. Pirit ile Cr(VI) Arıtımı

Pirit partikülleri ile Cr(VI) giderimi farklı partikül dozları için kesikli reaktör düzeneğinde test edilmiştir. Deney süresince pH kontrolü için suya herhangi bir şekilde asit veya baz ilavesi yapılmamıştır. Şekil 1’de başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L-Cr olduğu çözeltilde, pirit partiküllerinin dozunun artırım verimine etkisi sunulmaktadır. Pirit partiküllerinin konsantrasyonu ile Cr(VI) giderim verimi lineer şekilde artmaktadır.



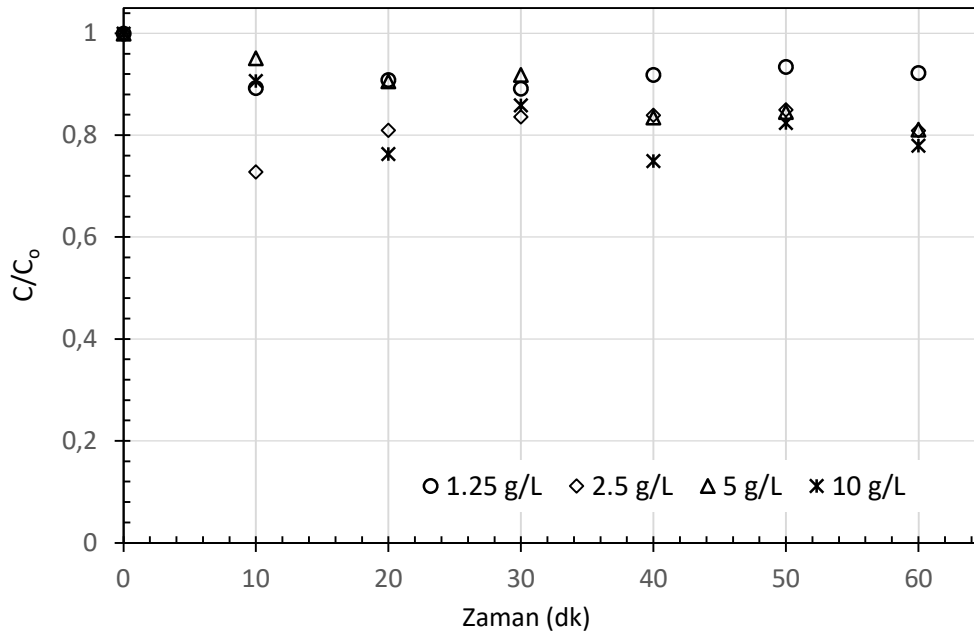
Şekil 1. Pirit ile Cr(VI) arıtımında partikül dozunun (g/L) etkisi ( $C_0 = 50$  mg/L-Cr)

Pirit partikül dozu 1.25 g/L olduğu durumda ilk 10 dk içerisinde kromun %15’i indirgenmiş, sonrasında indirgeme hızı oldukça yavaşlamış ve 50’inci dakikada verim %21’e ulaşmıştır, ancak 50’inci dakikada sonra verim azalmış ve 60 dakikalık artıma sonucunda ancak kromun %13’ü giderilebilmiştir. Pirit dozu iki katına çıkarıldığında (2.5 g/L), ilk 10 dakika sonunda Cr(VI)’nın %44’ü giderilmiş ve 20’inci dakikada verim %55 seviyesine ulaşmıştır, ancak sonrasında krom gideriminde azalma gözlemlenmiş ve 40’inci dakikada verim %33 seviyesine gerilemiştir. Arıtmanın son 20 dakikalık diliminde Cr(VI) gideriminde bir miktar

artış belirlenmiş ve 60 dk sonrasında verim %42 olarak tespit edilmiştir. Arıtma süresince krom giderim veriminde gözlenen inişli-çıkışlı trend kromun adsorpsiyon-desorpsiyonundan kaynaklanmış olabilir. Muhtemelen arıtma süresince pH'ın yükselmesi sonucunda pirit partikül yüzeyine adsorbe olan krom iyonları yüzeyden çözünerek suya karışmakta ve böylece Cr(VI) konsantrasyonunun su içerisinde yükselmesine neden olmaktadır. Pirit dozu 1.25'den 2.5 g/L'ye artırıldığında 60 dk sonunda Cr(VI) giderimi %13'den %42 seviyesine yükselmiştir. Pirit miktarı artırıldığında hem toplam partikül yüzey alanı hem de suyun asidik içeriği artmaktadır. Partikül yüzey alanı ve pH Cr(VI)'nın adsorpsiyonu ve kimyasal indirgenmesinde önem arz eden parametrelerdir. Yüzey alanı arttıkça kromun yüzeye tutunması için daha fazla aktif bölge oluşmakta ve böylece adsorpsiyon verimi artmaktadır. Diğer taraftan metalik partiküller ile Cr(VI) asidik koşullarda daha yüksek verimlerde partikül yüzeyine adsorbe olmakta ve akabinde daha hızlı bir şekilde Cr(III)'e indirgenmektedir. Nötr ve alkali pH koşullarında partikül yüzeyi genellikle negatif yüklüdür. pH'ın azalmasıyla birlikte pozitif yüklü hidrojen iyonları (H<sup>+</sup>) ile negatif yüklü partikül yüzeyi nötralize edilir ve böylece yine negatif yüklü Cr(VI) iyonlarının yüzeye tutunması kolaylaşır. Ayrıca asidik koşullarda partikül yüzey oksitlenmesi minimize edildiği için metalik partikülün kirleticiyi indirgemesi arıtma süresince kesintisiz devam eder. Pirit dozu 5, 10, 25 ve 50 g/L olarak Cr(VI) çözeltilerine uygulandığında, 60 dakika arıtma sonunda sırasıyla %74.21, 96.4, 96.98 ve 96.59 civarında krom giderimleri elde edilmiştir. Pirit dozu 10 g/L'ye kadar artırıldığında Cr(VI) giderim yüzdesinde belirgin bir artış olduğu gözlemlenmiş, ancak bu kritik dozun üzerinde yapılan pirit uygulamalarında krom gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlanamamıştır. Bu kapsamda Cr(VI)'nın pirit ile arıtımında optimum partikül dozu 10 g/L olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde yapılan diğer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla benzer niteliktedir. Örneğin, Kantar vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada pirit partikülleri ile Cr(VI)'nın giderimi için optimum partikül dozu 10 g/L olarak belirlenmiştir. Bir başka araştırma grubunun (Cai vd., 2019) yapmış olduğu çalışmada yine Cr(VI)'nın pirit partikülleri ile giderimi farklı deneysel koşullarda araştırılmış ve pirit dozu arttıkça krom giderim veriminin arttığı rapor edilmiştir. Pirit ile krom (VI)'nın arıtımında adsorpsiyon ve kimyasal indirgeme iki önemli mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır (Esthela vd., 2009). Yapılan çalışmalardan her iki mekanizmanın da krom gideriminde etkili olduğu, ancak nihai arıtımın Cr(VI)'nı Cr(III)'e indirgenmesi şeklinde olduğunu göstermektedir.

## 4.2. Metalik Magnezyum ile Cr(VI) Arıtımı

Başlangıçta 50 mg/L Cr (VI) içeren sentetik atıksu örneklerine magnezyum partikülleri farklı dozlarda ilave edilerek 60 dakika boyunca pH kontrolsüz olarak mekanik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 2’de başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L-Cr olduğu çözeltilerde, magnezyum partiküllerinin dozunun arıtım verimine etkisi sunulmaktadır. Magnezyum partiküllerinin konsantrasyonunun arttırılmasına karşılık, Cr(VI) giderim veriminde önemli bir artış görülmemektedir.



Şekil 2. Metalik magnezyum ile Cr(VI) gideriminde Mg<sup>0</sup> partikül dozunun etkisi

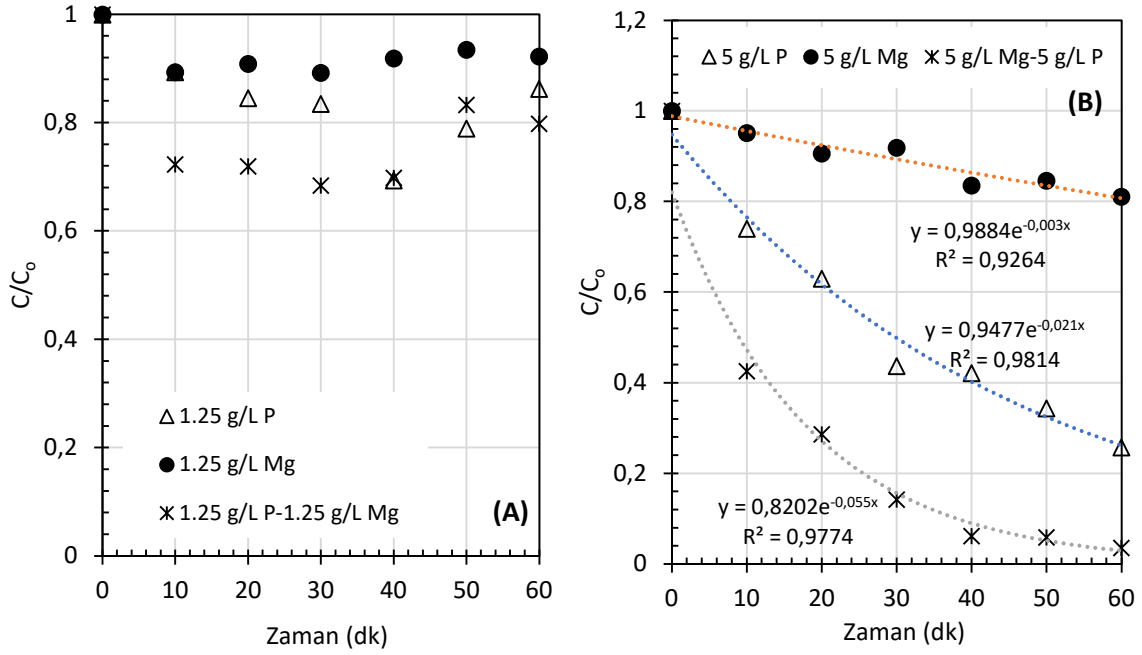
Yapılan bütün Mg<sup>0</sup> doz uygulamalarında arıtmanın ilk 10 dakikasında Cr(VI) konsantrasyonu bir miktar azalmış, ancak sonrasında krom gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlanamamıştır. Mg<sup>0</sup> partikülleri 1.25, 2.5, 5 ve 10 g/L olarak krom çözeltilerine uygulandığında 60 dk sonunda sırasıyla %7.76, %19.05, %18.89 ve %22.02 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Ayyıldız vd. (2016) tarafından yürütülen bir araştırmada Cr(VI)'nın ultrasonik ortamda magnezyum partikülleri pH kontrolsüz giderimi araştırılmıştır. Ultrases uygulanmadığı durumda sadece magnezyum partikülleri (5 g/L ve 10 g/L) ile 1 saat sürdürülen arıtma sonucunda Cr(VI) giderimi maksimum %25 civarında belirlenmiştir. Benzer özelliklere sahip magnezyum partiküllerin kullanıldığı araştırmada pH

kontROLSÜZ ortamda krom gideriminin düşük olması  $Mg^0$  partiküllerin oksitlenmesi ile ilişkilendirilmiştir. Magnezyum partikülleri suya ilave edildiğinde pH hızlıca yükselmiş ( $pH > 10$ ) ve magnezyum iyonlarının ( $Mg^{2+}$ ) hidroksit ( $OH^-$ ) iyonları ile presipitasyonu sonucu oluşan magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ) metalik  $Mg^0$  partikül yüzeylerinde birikerek oksitlenmelerine neden olduğu rapor edilmiştir. İlgili çalışmada partikül yüzey oksidasyonu ayrıca SEM-EDS ve XRD analizleri ile de teyit edilmiştir. Ayrıca suda mevcut olan çözülmüş oksijenin metalik magnezyum ile reaksiyonu sonucunda partiküllerin oksitlenme süreci hızlandırılmış olabilir. Kantar vd. (2016) tarafından yürütülen bir başka araştırmada metalik magnezyum ile Cr(VI) gideriminde pH'ın etkisi araştırılmıştır. pH azaldıkça metalik magnezyumun Cr(VI) indirgeme potansiyeli artmıştır. pH azaldıkça oksit bileşik ( $Mg(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$  vb.) oluşumu azaldığı için  $Mg^0$  partiküllerin yüzey oksidasyonu minimize edilmiştir. Asit ilavesi ile pH'ın düşürülmesi magnezyumun reaktifliğini artırmış olsa da suyun asit türevleriyle kirletilmesi, aşırı magnezyum sarfiyatı vb. sebeplerden ötürü asitlendirme yöntemi arıtmada çok fazla tercih edilmemektedir. Asitlendirme ile ilgili benzer olumsuz değerlendirmeler magnezyum dışında demir, çinko, alüminyum vb. metalik partiküllerin su arıtımına yönelik uygulamaları için de yapılmıştır (Ngah ve Hanafiah, 2008). Son yıllarda, metalik partiküllerin arıtma verimlerinin iyileştirilmesinde asitlendirme yöntemine alternatif olarak ultrases, kimyasal oksit çözücüler, kompozit metalik partiküller sıklıkla test edilmektedir. Ultrases yöntemi kimyasal madde ilavesi gerektirmeden partikül yüzeylerinin yoğun ultrasonik dalgalar ile temizlenmesine olanak sağlamaktadır. Ancak ultrasesin yüksek güç kapasitelerinde ve uzun süreli uygulamaları işletim maliyetini artırmaktadır.

#### **4.3. Metalik Magnezyum ve Pirit ile Cr(VI)'nın Eş Zamanlı Arıtımı**

Cr(VI)'nın magnezyum ( $Mg^0$ ), pirit ve eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit ile arıtımı sonucunda zamana bağlı fraksiyonel konsantrasyon değişimi Şekil 3'te sunulmuştur. Arıtma süresince herhangi bir şekilde asit veya baz ilavesi ile pH kontrolü yapılmamıştır. Arıtmaya tabi tutulan tüm sentetik krom çözeltilerinde başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'dir. Her bir arıtma metodu için partikül dozu 1.25 g/L olarak uygulandığında sadece  $Mg^0$ , sadece pirit ve eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit ile 60 dk sonunda sırasıyla %7.76, %13.76 ve %20.19 oranlarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 3A). Pirit ve magnezyum partikülleri 1.25 g/L dozlarda eş zamanlı kullanıldığında Cr(VI) giderim oranı ancak %20 seviyelerine kadar

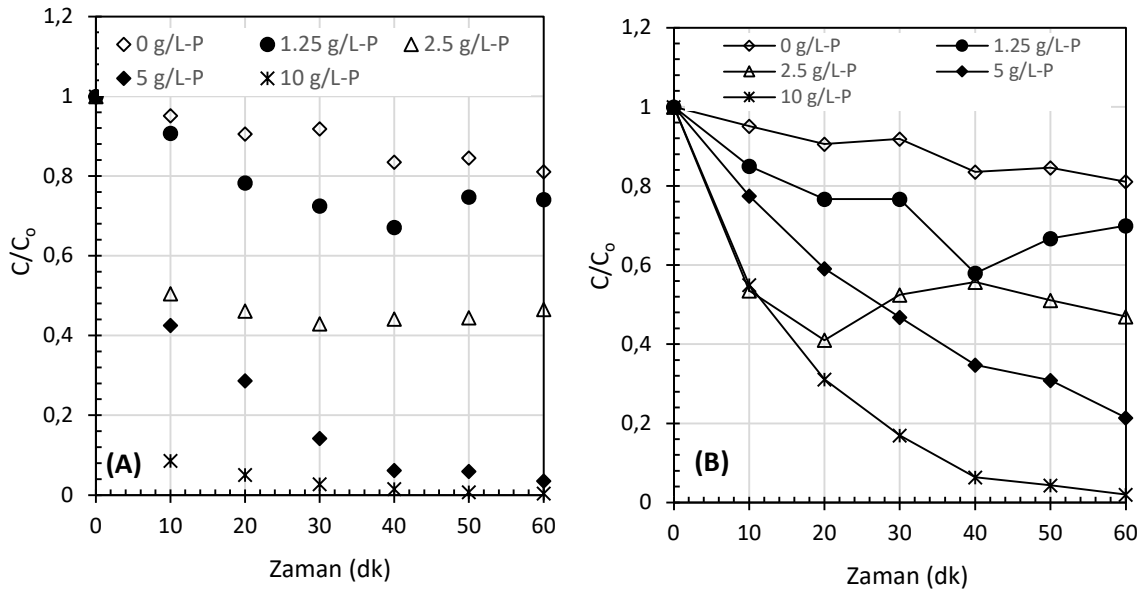
yükseltilebilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere 1.25 g/L dozlarda eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit ile krom giderimi sinerjik olmayıp additiftir. Araştırmanın ana hipotezinde de ifade edildiği üzere pirit ile suyun asiditesi artırılarak magnezyum partiküllerin kromu daha yüksek verimlerde indirgemesi amaçlanmıştır. Ancak düşük pirit dozunda beklenen bu sinerjik etkinin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Metalik magnezyum ve piritin eşzamanlı uygulaması ile Cr(VI) artımı ( $C_0 = 50$  mg/L-Cr. A ≡ Düşük partikül dozu (1.25 g/L), B ≡ Yüksek partikül dozu (5 g/L)

Eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit uygulaması daha yüksek dozlarda gerçekleştirildiğinde bu iki metodun Cr(VI) gideriminde sinerjik bir etkiye neden olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, pirit ve magnezyum partikülleri 5 g/L dozlarda atıksuya ilave edildiğinde sadece  $Mg^0$ , sadece pirit ve eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit ile 60 dk sonunda sırasıyla kromun %18.89, %74.21 ve %96.43'ü giderilmiştir (Şekil 3B). Cr(VI)'nın zamana bağlı gideriminin özellikle pirit ve  $Mg^0$ /pirit uygulamalarında 1.dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu olduğu görülmektedir. Birinci dereceden krom giderim hız katsayıları  $Mg^0$  ( $k_1$ ), pirit ( $k_2$ ) ve pirit/ $Mg^0$  ( $k_3$ ) için sırasıyla 0.003, 0.021 ve 0.055  $dk^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Pirit ve magnezyumun ikili uygulamasında krom giderimi için additif giderim hız katsayısı ( $k_1 + k_2$ ) 0.024  $dk^{-1}$  iken bu metodların eşzamanlı uygulaması ile giderim hız katsayısı ( $k_3$ ) yaklaşık 2.3 kat artarak 0.055  $dk^{-1}$

seviyesine yükselmiştir. Pirit yüksek dozda kullanıldığında suya salınan asit miktarı arttığı için  $Mg^0$ 'un krom indirgeme potansiyeli de artmıştır. Ayrıca magnezyum partikül dozunun yüksek olması krom giderimindeki sinerjik etkinin daha net bir şekilde izlenmesine olanak sağlamıştır. Kısaca pirit ve magnezyum partikül dozları artırıldığında  $Mg^0$ /pirit ile Cr(VI) giderimi kayda değer oranda artmıştır. Bu sinerjik etkiyi daha net bir şekilde ortaya çıkarabilmek için katalizörlerden birinin partikül dozu sabit tutularak diğerinin doz değişimine bağlı olarak Cr(VI) giderimi irdelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle  $Mg^0$  partikül dozu sabit (5 g/L) tutularak pirit (P) partikül dozundaki değişime bağlı olarak Cr(VI) giderimi incelenmiştir (Şekil 4).



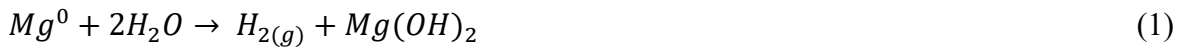
Şekil 4. Metalik magnezyum ( $Mg^0$ ) ve pirit (P) eş zamanlı uygulaması ile Cr(VI)'nın arıtımında pirit dozunun etkisi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ( $C_0$ ) = 50 mg/L-Cr, Magnezyum dozu = 5 g/L). A  $\equiv$  Eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit , B  $\equiv$  Additif  $Mg^0$ /pirit

5 g/L  $Mg^0$  partikülleri içeren krom çözeltilerine pirit 0, 1.25, 2.5, 5 ve 10 g/L dozlarda ilave edilip karıştırma işlemi uygulandığında 60 dk sonunda sırasıyla %18.89, %25.83, %53.43, %96.43 ve %99.61 oranlarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4A). Magnezyum dozu sabit tutularak pirit dozunu artırdıkça Cr(VI) gideriminin de arttığı görülmektedir. Özellikle pirit dozu 2.5 g/L'nin üzerinde uygulandığında eşzamanlı  $Mg^0$ /pirit ile krom giderimi ciddi anlamda artmaktadır. Şekil 4B'de magnezyum ve piritin krom

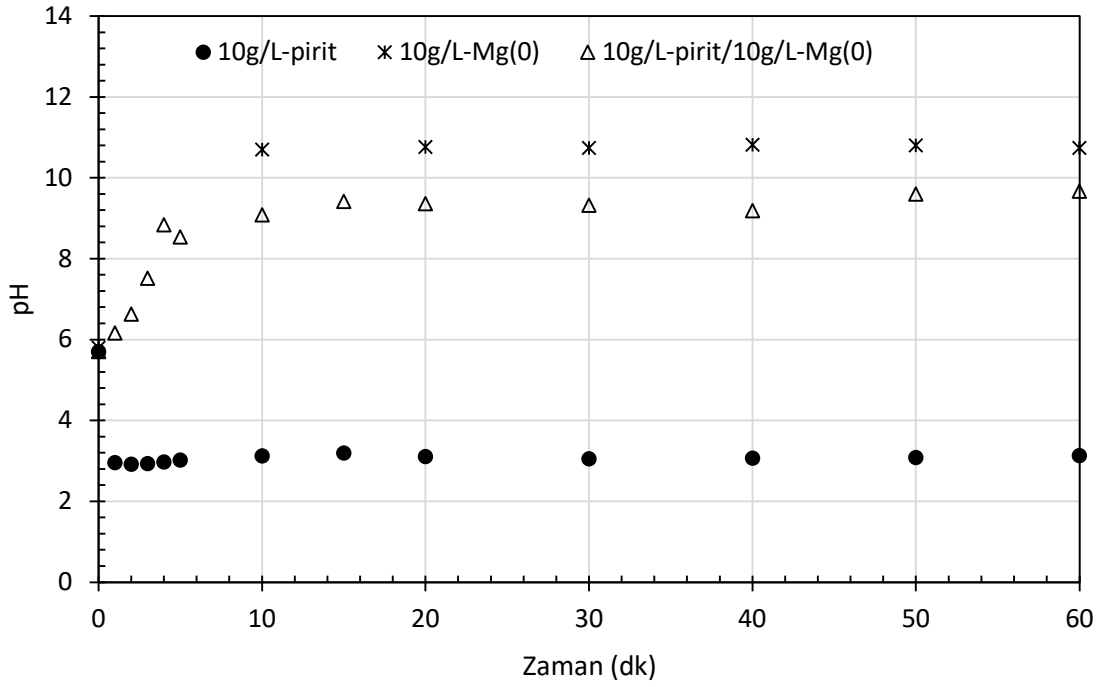
giderimindeki additif etkisi gösterilmiştir. Şekil 4B’de her bir zamana karşılık gelen additif krom giderim oranı magnezyum ve piritin tekli uygulamalarından elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır. Magnezyum dozu 5 g/L’de sabit tutulduğunda, 0, 1.25, 2.5, 5 ve 10 g/L pirit ilavesi ile 60 dk sonunda additif Cr(VI) giderimleri sırasıyla %18.89, %30.05, %53, %78.57 ve %97.87 olarak hesaplanmıştır. Diğer dozlarda yürütülen deneysel testlerden farklı olarak piritin 2.5 g/L dozda uygulandığı deneysel çalışmada kromun 20’inci dakikadan sonra bir miktar desorbe olması sonucunda konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Bu kritik pirit dozunda asitlendirme yeterli olmadığı için ilk 20 dk içerisinde adsorpsiyon ile giderilen Cr(VI)’nın bir kısmı partikül yüzeyinden çözünerek suya karışmıştır. Kritik değer üzerinde uygulanan pirit dozlarında (5 ve 10 g/L) piritten kaynaklanan asitlendirme yeterli olduğu için kromun partikül yüzeyinden desorpsiyonu gerçekleşmemiştir. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere eş zamanlı pirit-magnezyum uygulaması ile 1.25 ve 2.5 g/L pirit dozları için Cr(VI) giderimi additif, fakat 5 ve 10 g/L pirit dozlarında krom giderimi sinerjiktir. Pirit 5 g/L ve üzeri dozlarda uygulandığı durumlarda magnezyumun kromu indirgeme hızı kayda değer ölçüde artmaktadır. Bu değerlendirmeler magnezyumun 5 g/L dozda uygulandığı durum için geçerlidir. Farklı bir magnezyum dozunda sinerjik etkiyi sağlayacak kritik pirit dozu değişebilir.

#### 4.3.1. Pirit ve Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) Arıtımında pH’ın Değişimi

Yüksek reaktifliği nedeniyle magnezyum partikülü doğrudan su ile reaksiyona girerek artan pH ile birlikte magnezyum hidroksiti oluşturmakta ve bu da metalik partikülün oksitlenmesine neden olmaktadır:



Pirit, Mg<sup>0</sup> ve eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile kromun arıtımında pH’ın zamana bağlı değişimi Şekil 5’de sunulmuştur. Başlangıç pH değeri 5.6-5.7 civarında olan Cr(VI) çözeltisine sadece pirit partikülleri ilave edildiğinde pH’ın hızlı bir şekilde 3’ün altına düştüğü ve 60 dakikalık arıtma süresince çok fazla değişmeyerek 2.9–3 aralığında sabit kaldığı görülmüştür.



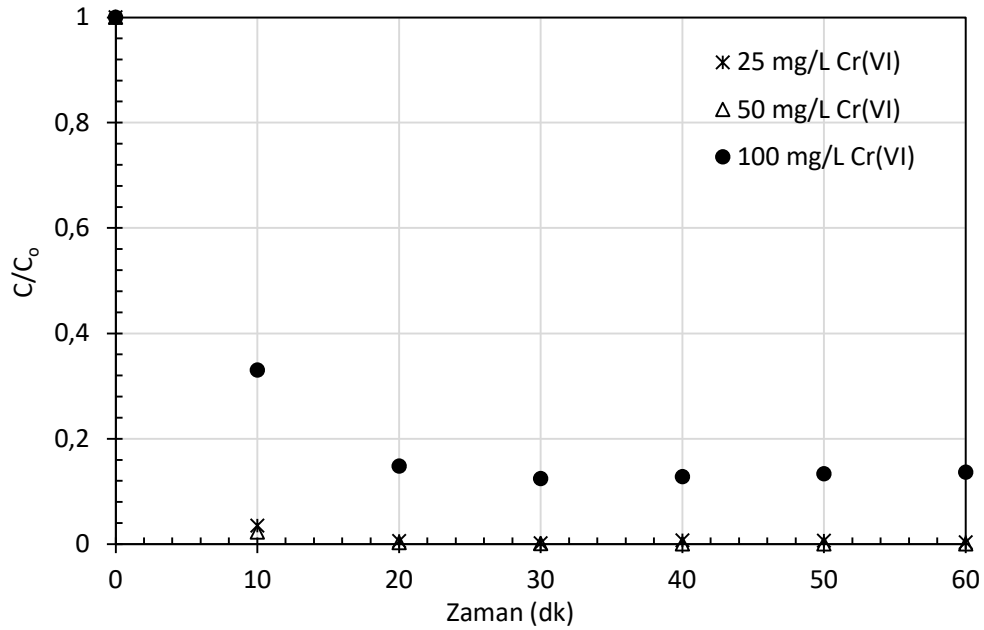
Şekil 5. Pirit ve metalik magnezyumun (Mg(0)) tekli ve eşli uygulamaları ile Cr(VI) arıtımında pH'ın zamana bağlı değişimi: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L, Pirit ve Mg(0) dozu = 10 g/L'

Pirit ilavesi sonucunda krom çözeltisi önemli ölçüde asitlendirilmiştir. Diğer taraftan başlangıç pH'ı 5.7 olan krom çözeltisine sadece magnezyum partikülleri ilave edildiğinde pH hızlı bir şekilde yükselerek birkaç dakika içerisinde 10.7 seviyesine ulaşarak arıtma süresince bu değerini muhafaza etmiştir. Bu kritik pH aynı zamanda magnezyum hidroksit (Mg(OH)<sub>2</sub>) katısının oluşmaya başladığı pH'tır. Magnezyum hidroksit sıfır değerlik magnezyum partiküllerin yüzeyinde birikerek oksitlenmesine neden olmaktadır. Bu nedenle sadece magnezyum partiküllerin kullanıldığı arıtma deneylerinde oldukça düşük oranda (< 20%) krom giderimi elde edilebilmiştir. İleri vd. (2015) tarafından nitrat giderimi üzerine yürütülen bir araştırmada Mg<sup>0</sup> ile nitrat gideriminin oldukça sınırlı düzeyde gerçekleştiği vurgulanmış ve arıtma süresince pH'ın 10.5–10.8 aralığında sabit kaldığı belirlenmiştir. Magnezyum ve pirit partiküllerin eş zamanlı krom çözeltisine ilave edildiği durumda pH ilk 15 dk içerisinde artarak 9.4 seviyesine ulaşmış sonraki 20-25 dk diliminde bir miktar azalmış ve daha sonra tekrar yükselerek arıtma sonunda 9.6 seviyesine ulaşmıştır. Eş zamanlı pirit-magnezyum uygulamasında gözlenen hızlı pH artışının doğrudan Mg<sup>0</sup> partiküllerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan piritten kaynaklanan asidite pH artışını bir

miktar yavaşlatmıştır. Pirit aracılığı ile pH'taki yükselişin azaltılması sonucunda magnezyum partikülerin kromu indirgeme kapasitesi artmıştır. Eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) gideriminde özellikle yüksek dozlarda gözlenen sinerjik etki piritin magnezyum reaktivitesini iyileştirmesi sonucunda gerçekleşmiştir. Pirit dozu arttıkça suyun asiditesi ve buna bağlı olarak magnezyumun reaktivitesi artmış ve böylece pirit/Mg<sup>0</sup> ile daha yüksek oranlarda Cr(VI) giderimi elde edilmiştir.

#### 4.3.2. Pirit/Mg<sup>0</sup> ile Kromun Arıtımında Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Etkisi

Pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) arıtımında başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır (Şekil 6). Bu kapsamda 25, 50 ve 100 mg/L Cr(VI) içeren sentetik krom çözeltilerine pirit ve magnezyum partikülleri dozları 10 g/L olacak şekilde ilave edilerek yaklaşık 1 saat boyunca mekanik karıştırmaya tabi tutulmuştur.



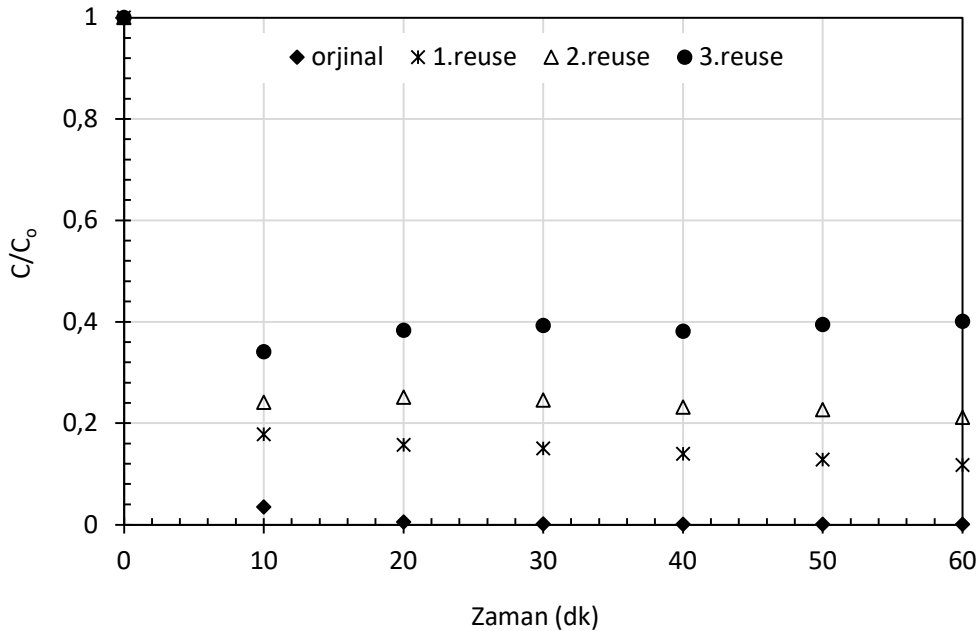
Şekil 6. Pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) arıtımında başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi (Pirit doz = 10 g/L, Mg<sup>0</sup> doz = 10 g/L)

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 25 mg/L olan çözeltinin pirit/Mg<sup>0</sup> ile 60 dk süre ile arıtılması sonucunda kromun %99,7'si giderilmiştir. Benzer uygulama başlangıç krom konsantrasyonu 50 mg/L olan çözelti için gerçekleştirildiğinde Cr(VI) giderim verimi %99,8 olarak belirlenmiştir. Pirit ve Mg<sup>0</sup> partikülleri yüksek dozlarda uygulandığı için her iki

başlangıç konsantrasyonlarında da krom adsorpsiyonu için yeterli yüzey alanı mevcut olduğundan giderim verimi değişmemiştir. Ancak Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L'ye yükseltildiğinde krom giderim verimi (%86.31) azalmıştır. Yüksek krom (VI) konsantrasyonlarında birim partikül yüzey alanına adsorbe olan krom molekül sayısı kritik değerin üzerine çıktığı için giderim verimi azalmıştır.

#### 4.3.3. Pirit/Mg<sup>0</sup> Partiküllerin Cr(VI) Gideriminde Tekrarlı Kullanımı

Başlangıçta 50 mg/L Cr(VI) içeren çözeltiye dozları 10 g/L olacak şekilde magnezyum ve pirit partikülleri eş zamanlı olarak ilave edilerek 60 dk süreyle karıştırma işlemi uygulanmıştır. Arıtma sonrasında partiküller polimer ilavesi ile çöktürülerek duru faz pipet ile tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra yine başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L olan sentetik çözelti aynı hacimde (200 ml) partiküllerin bulunduğu kaba ilave edilerek 60 dk süreyle karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 1.reuse olarak isimlendirilmiştir. Benzer prosedür ile 2 ve 3.reuse testler yapılmıştır. Her bir reuse testi için ara örnekleme 60 dk süre boyunca 10'ar dakika arayla yapılmıştır. Eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) giderimi için gerçekleştirilen reuse test sonuçları Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. Eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile Krom (VI) gideriminde partiküllerin arıtmada yeniden kullanılması (Pirit ve Mg<sup>0</sup> doz = 10 g/L, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C<sub>0</sub> = 50 mg/L)

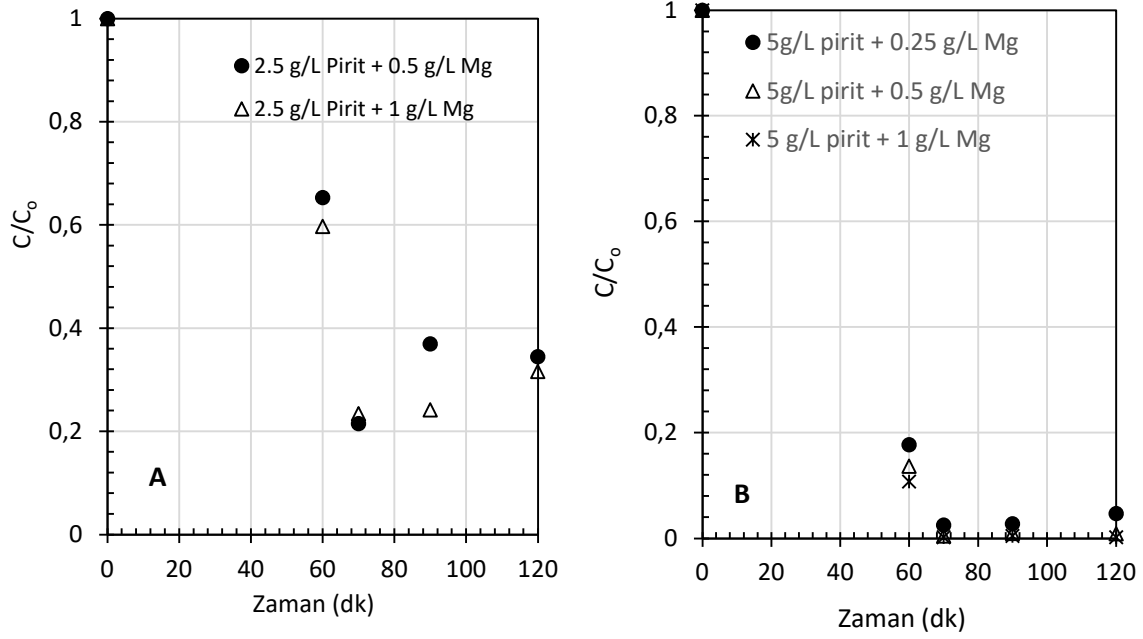
Pirit ve  $Mg^0$  partiküllerin ilk kullanımında (orijinal) 60 dk sonunda %99.95 gibi yüksek bir oranda krom giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan her biri 60 dk süreyle uygulanan 1, 2 ve 3.reuse testleri sonucunda Cr(VI) giderim verimleri sırasıyla %88.25, %78.82 ve %59.90 olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlardan da görüleceği üzere eş zamanlı pirit/ $Mg^0$  ile en yüksek oranda krom giderimi partiküllerin ilk defa kullanıldığı durumda elde edilmiş olup tekrarlı kullanımlarda verim azalmıştır. Tekrarlı kullanımlarda verimin düşmesinin nedeni piritten kaynaklanan asiditenin ilk kullanımında tüketilmiş olmasıdır. Şekil 5'den de görüleceği üzere pirit/ $Mg^0$  ile kromlu çözeltinin ilk arıtımında pH hızlıca yükselerek ( $pH > 10.5$ )  $Mg^0$  partiküllerin oksitlenmesine neden olmuştur. Dolayısıyla oksitlenen  $Mg^0$  partikülleri tekrarlı arıtlarda Cr(VI) giderimine önemli bir katkı sağlayamamıştır. Bu sonuca göre tekrarlı arıtlarda elde edilen krom gideriminin pirit partiküllerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

#### **4.4. Ardışık Pirit ve $Mg^0$ ile Cr(VI) Arıtımı**

Pirit ve metalik magnezyumun Cr(VI) gideriminde eş zamanlı kullanımı detaylı olarak araştırıldıktan sonra bu metotların benzer amaçlı ardışık kullanımı da ayrıca çalışma kapsamında test edilmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak Cr(VI)'nın pirit ile arıtımı gerçekleştirildi. Pirit arıtımında sonra çözeltiliye magnezyum partikülleri ilave edilerek krom giderim veriminin iyileştirilmesi amaçlandı. Ardışık arıtma sistemi sadece pirit + magnezyum şeklinde yapıldı. Magnezyum + pirit ardışık sistemi bu çalışma kapsamında test edilmedi. Magnezyum partikülleri suda çabuk oksitlenerek pH'ın yükselmesine ve dolayısıyla krom indirgeme veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ardışık arıtma sisteminde öncelikli olarak pirit kullanılarak Cr(VI) konsantrasyonunun mümkün olduğunca azaltılması amaçlandı. Pirit nedeniyle asitlenen çözeltide bakiye kromun magnezyum ile daha yüksek verimlerde indirgenmesi hedeflendi.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltiliye pirit partikülleri dozu 2.5 g/L olacak şekilde ilave edilip 60 dk karıştırıldığında %34.78 civarında krom giderimi elde edilmiştir (Şekil 8). Pirit ile yapılan arıtma işleminin 60'ncı dakikasında çözeltiliye  $Mg^0$  partikülleri 0.5 g/L dozda ilave edilip ilave 1 saat süre karıştırma işlemi uygulandığında krom giderimi artarak %65.53 seviyesine ulaşmıştır.



Şekil 8. Ardışık pirit ve metalik magnezyum metotları ile Cr(VI) giderimi ( $C_0 = 50 \text{ mg/L-Cr}$ ). A  $\equiv 2.5 \text{ g/L pirit} + 0.5 \text{ ve } 1 \text{ g/L Mg}^0$ , B  $\equiv 5 \text{ g/L-pirit} + 0.25, 0.5 \text{ ve } 1 \text{ g/L Mg}^0$

Pirit ile yapılan arıtma işleminin 60'ıncı dakikasında  $\text{Mg}^0$  partikülleri 1 g/L dozda ilave edilip 1 saat boyunca karıştırıldığında ise kromun ancak %68.38'i giderilebilmiştir. Magnezyum ilavesi yapıldıktan sonra ilave krom gideriminin ilk birkaç dakika içerisinde gerçekleştiği, ancak sonrasında giderim veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı ve hatta bir miktar azaldığı görülmektedir. Ardışık arıtma sisteminde magnezyum dozunun iki katına çıkarılması Cr(VI) gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlamamıştır. Düşük dozda uygulanan pirit partikülleri (2.5 g/L) çözeltiye yeterli asitlendirme sağlayamadığı için  $\text{Mg}^0$  partiküllerin kromu indirgeme kapasitesi sınırlı oranda gerçekleşmiştir. Diğer bir ifade ile piritin sağlamış olduğu asitlendirmeye eşdeğer magnezyum partikülü reaktif olarak Cr(VI) gideriminde rol almış ve geri kalan  $\text{Mg}^0$  partikülü oksitlenerek krom giderimine herhangi bir katkı sağlamamıştır.

Ardışık arıtımın yüksek pirit dozunda (5 g/L) yürütüldüğü deneysel çalışmada piritin sağlamış olduğu yüksek asidite nedeniyle  $\text{Mg}^0$  partikülün krom indirgeme hızı artmıştır (Şekil 8B). Şekil 8B'den görüleceği üzere pirit partikülleri 5 g/L dozda krom çözeltisine ilave edilerek 60 dk karıştırıldığında %82.26 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Pirit

ile yapılan arıtımın 60'ıncı dakikasında  $Mg^0$  partikülleri 0.25, 0,5 veya 1 g/L dozda ilave edilerek yürütülen ilave 60 dk karıştırma işlemi sonucunda sırasıyla %95.29, %99.11 ve %99.80 oranlarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Yine grafiklerden de görüleceği üzere  $Mg^0$  ile krom giderimi ağırlıklı olarak magnezyum ilavesinden hemen sonra gerçekleşmiştir.

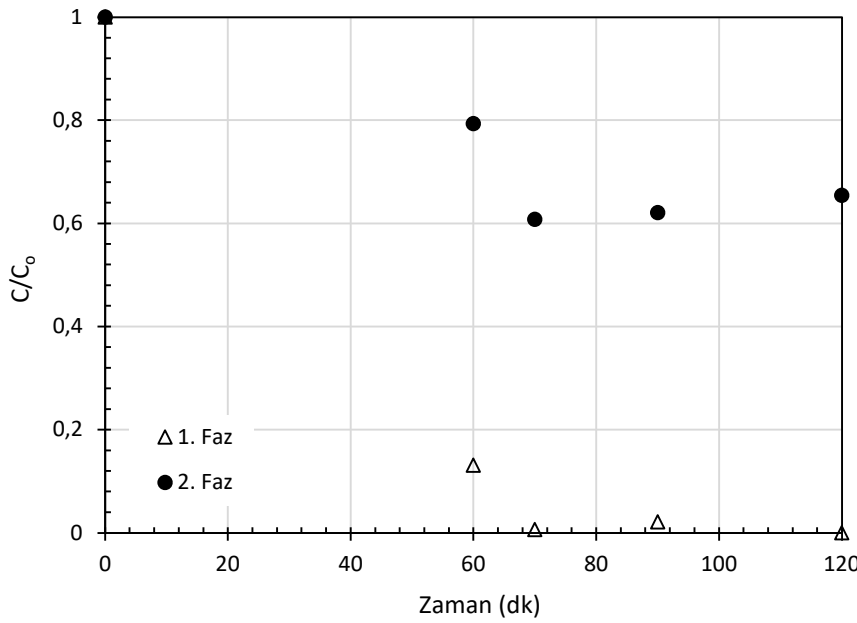
Metalik magnezyum yüksek reaktiviteye sahip bir katalizördür ve kimyasal maddeleri genellikle proton ( $H^+$ ) tüketerek indirger. Magnezyumun protonu ( $H^+$ ) tüketmesi sonucunda pH yükselir ve oluşan alkali koşullarda  $Mg^0$  partikülü oksitlenerek reaktivitesini kaybeder (Ayyıldız vd., 2016). Bu reaksiyonlar suda çok hızlı gerçekleştiği için kirletici maddelerin  $Mg^0$  ile indirgenmesi ağırlıklı olarak magnezyum partikülünün suya ilave edilmesinden sonraki birkaç dakika içerisinde gerçekleşir. Bu araştırma kapsamında  $Mg^0$  partikülünün kullanıldığı tüm deneysel testlerde bu sonuç gözlemlenmiştir.

Eş zamanlı pirit/ $Mg^0$  arıtımı ile kıyaslandığında, ardışık sistem (pirit +  $Mg^0$ ) ile çok daha düşük magnezyum partikül dozlarında benzer Cr(VI) giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin, 5 g/L-pirit ve 5 g/L- $Mg^0$  ile eş zamanlı yürütülen 60 dakikalık arıtma işlemi sonucunda %96.43 civarında Cr(VI) giderimi elde edilirken 5 g/L-pirit ve sadece 0.25 g/L  $Mg^0$  ardışık arıtma sistemi ile benzer sürede %97.51 civarında krom giderimi elde edilmiştir. Diğer bir ifade ile ardışık sistemde magnezyum dozu eş zamanlı arıtıma kıyaslan 20 kat daha az kullanılarak benzer oranlarda krom giderimi elde edilmiştir. Ardışık sistemde  $Mg^0$  dozu 0.5 g/L'ye yükseltildiğinde kromun neredeyse tamamı giderilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere pirit-magnezyum ile Cr(VI) arıtımının eş zamanlı değil de ardışık pirit +  $Mg^0$  şeklinde yapılması daha uygun olacaktır.

#### **4.4.1 Ardışık Pirit ve $Mg^0$ ile Cr(VI) Arıtımı için Reuse Deneyleri**

Ardışık pirit-magnezyum arıtma sistemi için pirit partiküllerin arıtma sonrası geri kazanımı ve krom arıtımında yeniden kullanılabilirliği bu çalışma kapsamında detaylı olarak irdelenmiştir. Bu kapsamda öncelikli olarak pirit partikülleri Cr(VI) içerikli çözeltiliye ilave edilerek 1 saat karıştırılmış ve hemen akabinde Cr(VI) konsantrasyonu ölçüldükten sonra aynı çözeltiliye magnezyum partikülleri uygun dozda ilave edilerek tekrar 1 saat daha karıştırma işlemi uygulanmıştır. İkinci periyotta ( $Mg^0$  ilavesinden sonra) uygun zaman

aralıklarında ara örnekler alınarak Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir. Yürütülen bu ilk ardışık arıtma sisteminden (1.Faz) sonra çözelti içerisindeki partiküller polimer yardımıyla çöktürülerek duru faz pipet kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Bu noktada, 200 ml yeni bir Cr(VI) çözeltisi partiküllerin (5 g/L-pirit ve 0.5 g/L Mg<sup>0</sup>) bulunduğu reaktöre ilave edilerek 60 dk süreyle karıştırma ve akabinde düşük dozda Mg<sup>0</sup> partikülü (0.5 g/L) ilave edilerek tekrar 60 dk daha karıştırma işlemleri uygulanmıştır (2. Faz). Eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile krom (VI) giderimi için test edilen reuse deney sonuçları Şekil 9'da sunulmuştur.



Şekil 9. Eş zamanlı pirit/Mg<sup>0</sup> ile Krom (VI) gideriminde partiküllerin arıtmada yeniden kullanılması (Pirit ve Mg<sup>0</sup> dozları = 10 g/L, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L)

1. Faz olarak isimlendirilen ardışık arıtma işleminde pirit ile 60 dk sonunda kromun yaklaşık %87'si giderilmiştir. 60'ıncı dk sonunda Mg<sup>0</sup> partikülleri çözeltilere dozu 0.5 g/L olacak şekilde ilave edilmiş ve 70'inci dakikada kromun kümülatif giderim oranı %99.3 seviyesine yükselmiştir. 90'nıncı dakikada kümülatif Cr(VI) giderim yüzdesi bir miktar azalmış ancak arıtmanın sonunda neredeyse kromun tamamı (>99.8) indirgenmiştir.

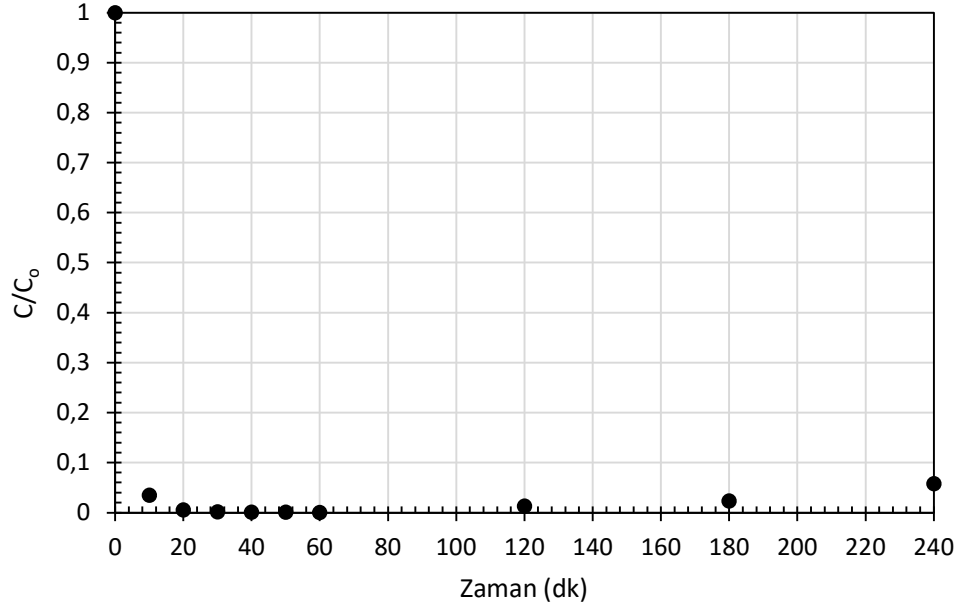
2. Faz olarak isimlendirilen ardışık arıtma sisteminde pirit-magnezyum partiküllerin krom arıtımında yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu kapsamda 1.Fazda arıtımı yapılan krom çözeltisine polimer ilave edilerek partiküller çöktürülmüş ve sonrasında

reaktöre yeni bir krom çözeltisi eklenerek 60 dk karıştırma işlemi uygulanmıştır. 60'ncı dakikada kromun sadece %21'i giderilebilmiştir. 1.Fazda pirit ile yapılan arıtma ile kıyaslandığında (%87), 2.Fazda pirit ile Cr(VI) gideriminin (%21) ciddi anlamda azaldığı görülmektedir. Daha sonra yine 2.Fazda 60'ncı dakikada Mg<sup>0</sup> partikülü ilave edildiğinde 70, 90 ve 120 dk sonunda sırasıyla kümülatif Cr(VI) giderimi %39, %38 ve % 34.5 olarak belirlenmiştir. Magnezyum ilavesinden sonra ilk 10 dk içerisinde Cr(VI) giderim verimi bir miktar artmış, fakat sonrasında giderim yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamıştır. 1 ve 2. Faz deneylerinden elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere ardışık pirit-magnezyum arıtma sisteminde gerek pirit gerekse magnezyum partikülleri ilk arıtmadan sonra etkinliklerini kaybetmektedir. Bunun en önemli nedeni magnezyumun oksidasyonu sonucunda pH'ın yükselmesidir. Artan pH ile birlikte Mg<sup>2+</sup> iyonları Mg(OH)<sub>2(k)</sub> şeklinde çökelerek pirit ve Mg<sup>0</sup> partikül yüzeylerinde oksit tabakalar oluşturmaktadır. Yüzey oksitlenmesi sonucunda hem pirit hem de Mg<sup>0</sup> partikülleri inaktive olarak 2.fazda Cr(VI) giderimine önemli bir katkı sağlayamamışlardır.

#### **4.5. Pirit/Mg<sup>0</sup> ile Kromun Arıtımında Arıtma Mekanizmasının Belirlenmesi**

Pirit ve metalik magnezyum partikülleri ile Cr(VI)'nin arıtımında önem arz eden arıtma mekanizmalarının açıklığa kavuşturulması için adsorpsiyon desorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda öncelikli olarak 50 mg/L-Cr(VI) çözeltisine pirit ve Mg<sup>0</sup> partikülleri 10 g/L dozlarda ilave edilerek 60 dk süreyle karıştırma işlemi uygulanmıştır. Arıtma sonucunda Cr(VI) konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülerek krom giderim verimi belirlenmiştir. Daha sonra arıtılan çözeltiliye 1 M NaOH çözeltisinden 2 ml ilave edilerek 1 saat boyunca yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır. Alkali koşullarda yürütülen bu işlem partikül yüzeyine adsorbe olan Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu için gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deney sonunda pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) gideriminde adsorpsiyonun hangi oranda arıtma katkı sağladığı tespit edilmiştir. Pirit/Mg<sup>0</sup> kombinasyonu ile 60 dk sonunda Cr(VI) %99.5 gibi yüksek bir oranda sudan uzaklaştırılmıştır (Şekil 10). 60 dk sonunda arıtılan suyun sodyum hidroksit ile muamele edilmesi sonrasında geçen 3 saat süre içerisinde suyun Cr(VI) konsantrasyonu sadece 1.15 mg/L değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI) gideriminin doğrudan adsorpsiyon mekanizmasından kaynaklanmadığını açıkça göstermektedir. Aslında Cr(V) iyonları öncelikli olarak partikül yüzeyine adsorbe edilir, fakat sonrasında yüzeyde Cr(VI) iyonu Cr(III)'e indirgenir. Krom

(VI) indirgenildiğinde oluşan Cr(III) iyonları magnezyumdan dolayı artan pH sonucunda krom hidroksite ( $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{k})$ ) dönüşür. Arıtmada oluşan krom hidroksit hem pirit-magnezyum partiküllerin yüzeylerinde hem de suda askıda koloidal madde olarak bulunur.



Şekil 10. Pirit/Mg<sup>0</sup> ile Cr(VI)'nın adsorpsiyon ve desorpsiyonu (Pirit ve Mg<sup>0</sup> dozları = 10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 mg/L-Cr (2 ml sodyum hidroksit (1 M) 60'ıncı dakikada ilave edilmiştir.)

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1. Sonuç ve Öneriler

Kimyasal indirgeyici özelliği yanında asit oluşturma potansiyeli nedeniyle pirit farklı metalik katalizörler ile kombine edilerek su arıtımında daha verimli bir şekilde kullanılabilir. Bu hipotezden yola çıkılarak pirit-magnezyum kombinasyonu ile atıksularda bulunan Cr(VI) ağır metalinin daha yüksek verimlerde arıtımı hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda pirit ve sıfır değerlikli magnezyumun ( $Mg^0$ ) tekli ve eşzamanlı/ardışık ikili uygulamaları pH kontrolsüz olarak Cr(VI) arıtımında test edilmiştir. Suya güçlü bir asit ilave edildiğinde açığa çıkan protonun ( $H^+$ ) metalik magnezyum ile reaksiyon oluşturarak aşırı miktarda  $Mg^0$  tüketimine neden olmaktadır. Pirit ve  $Mg^0$  partikülleri ile Cr(VI)'nın asidik ortamda indirgenmesi sonucunda oluşan  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  gibi metalik iyonların sudan uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, filtrasyon vb. ilave yöntemlerin kullanılması gerekecektir. Bu nedenlerden ötürü her iki katalizörün de kullanıldığı deneysel çalışmalar pH kontrolsüz yürütülmüştür. pH kontrolsüz yapılan arıtmada magnezyumun oksidasyonu neticesinde pH yükseldiği için eş zamanlı olarak bu metalik iyonların da presipitasyonları kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Deneysel araştırmalar kapsamında öncelikli olarak sadece pirit partikülü ile Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. Pirit partikül dozunun 1.25–50 g/L arasında kullanıldığı deneysel testlerde Cr(VI) giderimi için optimum pirit dozu 10 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum dozda yürütülen 60 dk süreli arıtma sonunda %96 civarında krom giderimi elde edilmiştir. Piritin daha yüksek dozlarda kullanılması krom giderimine önemli bir katkı sağlamamıştır. Doz belli bir kritik değerin üzerine çıkartıldığında partiküller birbirlerine çok daha yakın hareket ettiklerinden krom moleküllerinin adsorpsiyonu için etkili yüzey alanı sınırlanmaktadır. Pirit ile kromun arıtıldığı 60 dakikalık periyotta atıksuyun pH'ı 3 civarında sabit kalmıştır. Demir ve sülfür bileşiminden oluşan piritin su ile reaksiyonu sonucunda sülfürik asit açığa çıktığı için suyun pH'ı azalmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında metalik magnezyum ( $Mg^0$ ) partikülleri ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz giderimi araştırılmıştır. Magnezyumun 1.25–10 g/L arasında uygulandığı tüm dozlarda oldukça düşük oranlarda ( $< \%25$ ) krom giderimi elde edilmiştir. Reaktif sıfır değerlikli magnezyumun su ile reaksiyonu sonucunda hidrojen gazı ( $H_2$ ) ve hidroksit iyonu ( $OH^-$ ) oluşmaktadır. Açığa çıkan hidroksit iyonları teorik olarak suyun pH değerini yükseltir. Metalik magnezyum ile kromun arıtıldığı deneysel çalışmada arıtma süresince ölçülen pH değerleri bu sonucu teyit etmektedir. Sentetik krom çözeltisine  $Mg^0$  partikülleri ilave edildiğinde pH hızlı bir şekilde yükselerek 10 seviyesinin üzerine çıkmış ve arıtmanın sonuna kadar bu değerini muhafaza etmiştir. Alkali koşullarda, iki değerlikli magnezyum ( $Mg^{2+}$ ) hidroksit iyonları ( $OH^-$ ) ile birleşerek magnezyum hidroksiti ( $Mg(OH)_2(k)$ ) oluşturmuştur. Magnezyum hidroksit arıtmanın başlangıcında oluştuğu için sıfır değerlikli magnezyum partikülleri çabuk oksitlenmiş ve bu nedenle Cr(VI) giderimi oldukça sınırlı oranda gerçekleşmiştir.

Deneysel çalışmaların üçüncü aşamasında pirit ve magnezyumun eşzamanlı ve ardışık uygulamaları ile Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. Piritten kaynaklanan asiditeden faydalanılarak hem magnezyum ile krom indirgeme kapasitesinin iyileştirilmesi hem de hibrit uygulama ile pirit tüketiminin minimize edilmesi amaçlanmıştır. Pirit ve metalik magnezyumun eşzamanlı (pirit/ $Mg^0$ ) kombinasyonu ile özellikle yüksek partikül doz uygulamalarında ( $> 2.5$  g/L) Cr(VI) giderim verimi artmıştır. Örneğin, 5 g/L pirit ve 5 g/L  $Mg^0$ 'ın tekli uygulamalarından elde edilen birinci derece krom giderim hız katsayılarının kümülatif toplamı ( $k_1 + k_2$ )  $0.024 dk^{-1}$  iken bu iki metodun benzer dozlarda eşzamanlı uygulaması ile krom giderim hızı yaklaşık iki kat ( $k_3= 0.055$ ) artmıştır. Ancak düşük partikül dozlarında bu sinerjik etkinin azaldığı gözlemlenmiştir. Sadece pirit kullanıldığı durumda arıtma süresince Cr(VI) konsantrasyonu lineer bir trend ile azalırken magnezyum ile birlikte kullanıldığı durumda krom konsantrasyonu arıtmanın başlangıcında hızlı bir şekilde azalmış, sonrasında pirit uygulamasında gözlenen trende yaklaşmıştır. Benzer krom giderim verimleri için pirit artımına magnezyum eşlik ettiğinde arıtma süresi kısalmıştır. Arıtmanın başlangıcında pirit ve magnezyumun Cr(VI) giderimine sağladıkları sinerji kayda değerdir, ancak sonrasında  $Mg^0$  partiküllerin oksitlenmesinden ötürü bu sinerji giderek azalmıştır. Piritten kaynaklanan sınırlı miktardaki asidite ancak belli miktarda  $Mg^0$  partikülünü reaktif edebildiği için yüksek dozda magnezyumun pirit ile eşzamanlı krom arıtımında kullanılmasının çok da fizibil olmayacağı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara istinaden

Cr(VI) arıtımının eşzamanlı değil de pirit + magnezyum şeklinde ardışık yapılması ile magnezyum dozunun ciddi ölçüde azaltılabileceği düşünülmüştür. Nitekim pirit ve  $Mg^0$  partikülleri ardışık olarak çözeltilmeye ilave edildiğinde çok daha düşük dozda  $Mg^0$  partikülü (0.25–0.5 g/L) ilavesiyle Cr(VI) iyonu %100'e yakın bir oranda arıtılmıştır. Ardışık arıtma sisteminde öncelikle pirit ile Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'den 6 – 10 mg/L'ye indirilmiş ve sonrasında düşük doz magnezyum ilavesi ile bakiye kromun neredeyse tamamı kısa bir süre içerisinde giderilmiştir. Çok daha düşük magnezyum ilavesi gerektirdiği için ardışık sistemin daha avantajlı olduğu söylenebilir. Ancak pirit ve magnezyum yüksek dozlarda eşzamanlı kullanılarak arıtma süresi kısaltılabilir.

Pirit ve  $Mg^0$  kombinasyonu ile Cr(VI)'nın arıtımında adsorpsiyonun nihai bir arıtma mekanizması olup olmadığı test edildi. Arıtma sonrasında çözeltinin pH'ı sodyum hidroksit ile yükselttilerek partikül yüzeylerine olası adsorbe olmuş Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu sağlandı. Ancak yapılan bu kimyasal şartlandırma işlemi sonucunda sudaki Cr(VI) miktarında kayda değer bir artış gözlemlenmedi. Buna göre Cr(VI)'nın nihai arıtımı adsorpsiyon ile değil kimyasal indirgenme-yükseltgenme ile gerçekleştiği sonucuna varıldı.  $Cr^{6+}$  pirit ve  $Mg^0$  ile  $Cr^{3+}$  iyonuna indirgenerek oluşan alkali koşullarda krom hidroksit ( $Cr(OH)_3(k)$ ) şeklinde çökelmiştir.

Pirit/ $Mg^0$  arıtma sisteminde partiküllerin arıtmada yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. İlk arıtmada pH'ın yükselmesi sonucunda özellikle  $Mg^0$  partikülleri oksitlendiği için sonraki tekrarlı kullanımlarda krom giderim verimi ciddi anlamda azalmıştır. Benzer sonuçlar ardışık pirit-magnezyum deneylerinde de gözlemlenmiştir. Pirit ve magnezyumun eşzamanlı veya ardışık kombinasyonu ile yapılan arıtma proseslerinde partiküllerin geri kazanılarak ilave işlemsiz arıtmada tekrar kullanılması mümkün olmadığı için krom gideriminin düşük partikül dozlarında gerçekleştirilmesi yöntemin pratik uygulamaları açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu bağlamda, ardışık pirit ve magnezyum arıtma sisteminde magnezyum partikül dozu minimize edildiği için bu hibrit yöntem ile kromun indirgenmesi az miktarda magnezyum sarfiyatı gerektirecektir. Önerilen yöntemin dezavantajlı tarafı pirit sarfiyatının yüksek olmasıdır. Pirit sarfiyatının minimize edilmesine yönelik ilave araştırmaların yürütülmesi faydalı olacaktır.

## KAYNAKÇA

- Acar, E. (2017). Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum İle Krom (VI) İçerikli Suların pH Kontrolsüz Artımı. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Akın, G. (2005). "Suyun insan sağlığı için önemi ve su kirliliği". *Antropoloji*, 21, 31-57.
- Alloway, B. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Chapman and Hall, London, UK..
- Ayyildiz, O., Acar, E. ve Ileri, B. (2016). "Sonocatalytic reduction of hexavalent chromium by metallic magnesium particles". *Water Air and Soil Pollution*, 227, 363.
- Barbier, O., Jacquillet, G., Tauc, M., Cougnon, M. ve Poujeol, P. (2005). "Effect of Heavy Metals on, and Handling by, the Kidney". *Nephron Physiology*, 99(4), 105-110.
- Bayuo, J., Pelig-ba, K. B. ve Abukari, M. A. (2019). "Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution unto groundnut shell". *Applied Water science*, 9, 107.
- Cai, W., Fu, F., Zhu, L. ve Tang, B. (2019). "Simultaneous removal of chromium(VI) and phosphate from water using easily separable magnetite/pyrite nanocomposite". *Journal of Alloys and Compounds*, 803, 118-125.
- Chen, Y., Gan, M., He, P., Zhang, K., Wang, X., Zhu, J., Liu, M., Chen, F., Zhu, J. ve Xiao, N. (2021). "Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution by natural pyrite/rhodochrosite derived materials: Performance, kinetic and mechanism". *Advanced Powder Technology*, 32(10), 3814-3825.
- Das, N., Vimala, R. ve Karthika, P. (2008). "Biosorption of heavy metals-An overview". *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159-169.
- Dayan, A. D. ve Paine, A. J. (2001). "Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000". *Human & Experimental Toxicology*, 20(9), 439-451.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E. ve Ozkan, T. (2004). "Adsorption kinetics for removal of chromium (IV) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes". *Water SA*, (30), 533-539.

- Demoisson, F., Mullet, M. ve Humbert, B. (2005). "Pyrite oxidation by hexavalent chromium: Investigation of the chemical processes by monitoring of aqueous metal species". *Environmental Science and Technology*, 39, 8747-8752.
- Eroğlu, G. (2022). *Dünyada ve Türkiye’de Magnezyum*. Maden Tetkik ve Arama. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara.
- Esmaili, A., Mesdaghinia, A. ve Vazirinejad, R. (2005). "Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process". *American Journal of Applied Sciences*, 2(10), 1471-1473.
- Esthela, R. R., Norma, G. O., Cesar, C. S., Javier, Á. R. ve Rosalba, F. R. (2009). "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel anionic clays with Mg/ Al=7". *MRS Online Proceedings Library*, 1242, 423.
- Farooqi, Z. H., Akram, M. W., Begum, R., Wu, W. ve Irfan, A. (2021). "Inorganic nanoparticles for reduction of hexavalent chromium: Physicochemical aspects". *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123535.
- Field, E. K., Gerlach, R., Viamajala, S., Jennings, L. K., Peyton, B. M. ve Apel, W. A. (2013). "Hexavalent chromium reduction by *Cellulomonas* sp. strain ES6: the influence of carbon source, iron minerals, and electron shuttling compounds". *Biodegradation*, 24(3), 437-450.
- Frazer, L. (2006). "Shiny Science: A new substitute for hexavalent chromium". *Environmental Health Perspectives*, 114(8), A482-A485.
- Fu, F. ve Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters". *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Gleick, P. H. (1994). "Reducing the Risks of Conflict Over Fresh Water Resources in the Middle East", *Water and Peace in the Middle East*, Proceedings of the First Israeli-Palestinian International Academic Conference on Water, Studies in Environmental Science, 58, 41-54.
- Golder, A. K., Chanda, A. K., Samanta, A. N. ve Ray, S. (2007). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution: Electrocoagulation vs chemical coagulation". *Separation Science and Technology*, 42(10), 2177-2193.

- Graham, A. M. ve Bouwer, E. J. (2012). "Oxidative dissolution of pyrite surfaces by hexavalent chromium: Surface site saturation and surface renewal". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (83), 379-396.
- He, P., Zhu, J., Chen, Y., Chen, F., Zhu, J., Liu, M., Zhang, K. ve Gan, M. (2021). "Pyrite activated persulfate for simultaneous 2,4-DCPoxidation and Cr(VI) reduction". *Chemical Engineering Journal*, 406, 126758.
- Ileri, B., Ayyildiz, O. ve Apaydin, O. (2015). "Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: identification of reaction by-products and pathways". *Journal of Hazardous Materials*, 292, 1-8.
- Imai, A. ve Gloyna, E. F. (1990). "Effects of pH and oxidation state of chromium on the behaviour of chromium in the activated sludge process". *Water Research*, 24(9), 1143–1150.
- Jarup, L. (2003). "Hazards of heavy metal contamination". *British Medical Bulletin*, 68(1), 167-182.
- Kantar, C., Ari, C. ve Keskin, S. (2015). "Comparison of different chelating agents to enhance reductive Cr(VI) removal by pyrite treatment procedure". *Water Research*, 76, 66-75.
- Kantar, C. ve Bulbul, M. S. (2016). "Effect of pH-buffering on Cr(VI) reduction with pyrite in the presence of various organic acids: Continuous-flow experiments". *Chemical Engineering Journal*, 287, 173-180.
- Khan, S. R., Batool, M., Jamil, S., Bibi, S., Abid, S., Ramzan, B. ve Janjua, S. A. (2020). "Synthesis and characterization of Mg-Zn bimetallic nanoparticles: Selective hydrogenation of p-nitrophenol, degradation of reactive carbon black 5, and fuel additive". *Journal of Inorganic and Organometallic Polimers and Materials*, (30), 438-450.
- Kumar, M. ve Chakraborty, S. (2006). "Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder". *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 112-121.
- Kurniawan, T. A., Chan, G.Y.S., Lo, W. H. ve Babel, S. (2006). "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals". *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 409-426.

- Leena, K. ve Balasingh, A. (2015). "Biodegradation of hexavalent chromium, oil and grease in paper mill effluent using *Micrococcus luteus* and *Bacillus aquimaris* isolated from soil". *International Journal of Advance Research*, 3(12), 402-407.
- Li, W., Yang, S., Wang, W., Liu, Q., He, J., Li, B., Cai, Z., Chen, N., Fang, H. ve Sun, S. (2020). "Simultaneous removal of Cr(VI) and acid orange 7 from water in pyrite-persulfate system". *Environmental Research*, 189, 109876.
- Liu W., Jin, L., Xu, J., Liu, J., Li, Y., Zhou, P., Wang, C., Dahlgren, R. A. ve Wang, X. (2019). "Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>". *Chemical Engineering Journal*, 359, 564-571.
- Liu, B., Chen, C., Li, W., Liu, H., Liu, L., Deng, S. ve Li, Y. (2022). "Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution through adsorption and reduction by magnetic S-doped Fe-Cu-La trimetallic oxides". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107433.
- Mortazavi, S., Lai, C. W., Gan, S., Zamiri, G., Pivezhani, O. A. ve Johan, M. R. (2020). "Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater". *ACS Omega*, 5(33), 20684–20697.
- Mortazavi, S. B., Ramavandi, B. ve Moussavi, G. (2011). "Chemical reduction kinetics of nitrate in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles". *Environmental Technology*, 32(3), 251-260.
- Ngah, W. S. ve Hanafiah, M. A. (2008). "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review". *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-3948.
- Nie, X., Li, G., Wang, Y., Luo, Y., Song, L., Yang, S. ve Wan, Q. (2022). "Highly efficient removal of Cr(VI) by hexapod-like pyrite nanosheet clusters". *Journal of Hazardous Materials*, 424(B), 127504.
- Owlad, M. A., Aroua, M. K., Daud, W. A. ve Baroutian, S. (2009). "Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater. A review". *Water Air Soil Pollution*, 200, 59-77.

- Öcal, M. ve Kaynar, B. (1971). "Dünya kükürt yataklarına toplu bir bakış". *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 10(4), 51-56
- Öztürk, M. (2018). *Endüstriyel Atıksuda Siyanür ve Krom (VI) Giderimi*. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Patel, U. D. ve Suresh, S. (2006). "Dechlorination of chlorophenols using magnesium palladium bimetallic system". *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 431-438.
- Paustenbach, D., Finley, B., Mowat, F. ve Kerger, B (2003). "Human health risk and exposure assessment of chromium (VI) in tap water". *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 66(14), 1295-1339.
- Peng, H. ve Guo J. G. (2020). Removal of chromium from wastewater by membrane filtration chemical precipitation, ion exchange, adsorption, electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology. A review". *Environmental Chemistry Letters*, 18, 2055–2068.
- Rakhimov, R. R., Hwang, J. S., Prokofev, A. I., Alexandrov, I. A., Zelenetskii, A. N. ve Aleksandrov, A. I. (2004). "Paramagnetic properties of covalently linked mixed valence chromium complexes in polymers." *Journal of Applied Physics*, 95(11), 7342-7344.
- Rengeraj, S., Yeon, K. H. ve Moon, S. H. (2001). "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins". *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 273–287.
- Sekin, S. (2013). "Dünya tatlı su rezervlerinin coğrafi dağılımı". *Marmara Coğrafya Dergisi*, 1, 247-256.
- Sharma, R. K. ve Agrawal, M. (2005). "Biological effects of heavy metals: A overview". *Journal of Environmental Biology*, 26(2), 301-313.
- Sharma, S., Petrusovski, B. ve Amy, G. (2008). "Chromium removal from water: A review". *Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA*, 57(8), 541-553.
- Siciliano, A., Curcio, G. M. ve Limonti, C. (2021). "Hexavalent chromium reduction by zerovalent magnesium particles in column systems". *Journal of Environmental Management*, 293, 112905.

- Tang, J., Zhao, B., Lyu, H. ve Li, D. (2021). "Development of a novel pyrite/biochar composite (BM-FeS<sub>2</sub>@BC) by ball milling for aqueous Cr(VI) removal and its mechanisms". *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125415.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. ve Sutton, D. J. (2012). "Heavy Metals Toxicity and the Environment". *Exp Suppl*, 101, 133-164.
- Tripathi, A. ve Dwivedi, A. K. (2012). "Studies on recovery of chromium from tannery wastewater by reverse osmosis". *Journal of Industrial Pollution Control*, 28(1), 29-34.
- USEPA (1995). *National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table*. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- USEPA (1998). *Toxicological Review of Hexavalent Chromium*, Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- USEPA (2000.). *In-situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium*. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Wang, J. ve Chen, C. (2009). "Biosorbents for heavy metals removal and their future". *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226.
- Wang, T., Qian, T., Huo, L., Li, Y. ve Zhao, D. (2019). "Immobilization of hexavalent chromium in soil and groundwater using synthetic pyrite particles". *Environmental Pollution*, 225(1), 112992.

