

196052

**ELEMENTEL DEMİR ÜZERİNDE
KROM (VI)'NİN İNDİRGENMESİ
VE YÜZEY OKSİTLERİNİN
REAKSİYON HIZINA ETKİLERİ**

Serpil ŞENTÖREGİL
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Nisan 2003

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen AÜAF 01 02 64 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serpil ŞENTÖREGİL'in "Elementel Demir Üzerinde Cr(VI)'nın İndirgenmesi ve Yüzey Oksitlerinin Reaksiyon Hızına Etkileri" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi...09.04...2003...tarikhinde, aşğıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Yrd. Doç.Dr. Sibel ULUDAĞ DEMİRER

Üye :Yrd. Doç.Dr.A. Savaş KOPARAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...22.04...2003...tarikh ve.....13./16.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mehmet ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi

ÖNSÖZ

“Elementel Demir Üzerinde Cr(VI)’nın İndirgenmesi ve Yüzey Oksitlerinin Reaksiyon Hızına Etkileri ” başlıklı bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmamın başlangıç aşamasından beri her konuda bilgi, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen, deneyim ve önerileriyle çalışmalarına destek olan, değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Sibel ULUDAĞ DEMİRER’e,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını gördüğüm XRD Laboratuvar Teknikeri Havva ÜNLÜCE’ye

Yardıma ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Filiz BAYRAKÇI, Öğr. Gör. Emine Esra GEREK, Araş. Gör. Evren BAYRAM, Öğr. Gör. Ömer ARIÖZ, Araş. Gör. Serdar GÖNCÜ, Okutman Yusuf YAVUZ, Araş. Gör. Ebru ÖNDER ve diğer bölüm elemanlarına,

Bugüne kadar tüm yaşantımda maddi ve manevi açıdan yanımda olan, sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olacaklarına inandığım sevgili aileme, arkadaşım Mustafa TEKİN’e ve tüm sevdiklerime,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Serpil ŞENTÖREGİL

Nisan 2003

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEMENTEL DEMİR ÜZERİNDE KROM (VI)'NİN İNDİRGENMESİ VE YÜZEY OKSİTLERİNİN REAKSİYON HIZINA ETKİLERİ

SERPİL ŞENTÖREGİL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel ULUDAĞ DEMİRER

2003, 72 sayfa

Bu çalışmada, tipik yeraltı suyu koşullarında elementel demir (Fe^0) kullanılarak Cr(VI)'nın giderimi çalışılmıştır. İyonik gücün, çözünmüş oksijenin, Fe^0 yüzey pasifleşmesinin ve Fe^0 parçacıklarının yükseltgenmesiyle oluşan Fe(II)'nin Cr(VI) giderim hızına etkileri, kirletilmiş yeraltı suyundan Cr(VI)'nın arıtımı için tasarlanmış Fe^0 dolgulu reaktif bariyerin performansını anlamak için araştırılmıştır. Sonuçlar, Cr(VI) gideriminde Fe^0 kadar Fe(II)'nin de etkili bir indirgeyici madde olduğunu ve Cr(VI) giderilme hızını iyonik gücün arttırdığını, çözünmüş oksijenin yavaşlattığını, Fe^0 yüzey pasifleşmesinin ise etkilemediğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Krom (VI), Elementel Demir, Ferro demir (Fe(II)), Reaksiyon Kinetiği, İndirgenme Reaksiyonu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REDUCTION OF CHROMIUM (VI) ON ELEMENTAL IRON AND THE EFFECTS OF SURFACE OXIDES ON REACTION RATE

SERPİL ŞENTÖREGİL

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Program

Supervisor: Assist.Prof. Sibel ULUDAĞ DEMİRER

2003, 72 pages

In this study, the removal of Cr(VI) by using elemental iron (Fe^0) has been studied in typical groundwater conditions. The effects of ionic strength, dissolved oxygen, surface passivation of Fe^0 and the presence of Fe(II) as a result of the oxidation of the Fe^0 particles on the removal rate of Cr(VI) have been investigated to understand the performance of a Fe^0 packed reactive barrier installed to treat Cr(VI) contaminated groundwater. The results showed that Fe^0 as well as Fe(II) are both effective reducing agents in the removal of Cr(VI) and it has been determined that the removal of Cr(VI) has increased in the solutions with ionic strength of 0,01 M, slowed down in the presence of dissolved oxygen and the passivation of Fe^0 surface has not affected the removal of Cr(VI) in the conditions as specified in this study.

Keywords: Chromium (VI), Elemental Iron, Ferrous Iron (Fe(II)), Reaction Kinetics, Reduction Reactions

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Reaktif Bariyer Teknolojisi	1
1.2. Krom Kirlilik Kaynakları ve Kromun Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	6
1.3. Kromun Sucul Sistemlerde Davranışı ve Kimyası.....	8
1.3.1. Hidroliz reaksiyonları.....	9
1.3.2. Çökelme reaksiyonları.....	10
1.3.3. Redox reaksiyonları.....	11
1.3.4. Adsorpsiyon reaksiyonları.....	12
1.4. Krom (VI)'nın Elementel ve Ferro Demir ile İndirgenmesi.....	13
1.5. Çalışmanın Amacı	17
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
2.1. Materyal.....	19
2.2. Analitik Metotlar.....	20
2.2.1. Toplam demir ve ferro demir tayini.....	20
2.2.2. Krom (VI) tayini.....	21
2.2.3. Ölçülebilen minimum konsantrasyonunun (ÖMK) belirlenmesi.....	23
2.2.4. Elementel demirin yüzey analizi.....	24
2.3. Deneysel Düzenek.....	24
2.3.1. Elementel demirin çözünürlüğü.....	24
2.3.2. Elementel demir kullanılarak Cr(VI)'nın giderilmesi.....	25
2.3.3. Ferro demir kullanılarak Cr(VI)'nın giderilmesi.....	26

3. DENEYSEL BULGULAR	29
3.1. Elementel Demirin Çözünürlüğü.....	29
3.1.1. Havaya doygun (aerobik) ortamda Fe ⁰ 'in çözünürlüğü.....	29
3.1.2. Oksijensiz (anaerobik) ortamda Fe ⁰ çözünürlüğü.....	32
3.2. Krom (VI)'nın Elementel Demir ile Giderimi.....	37
3.2.1. Havaya doygun (aerobik) ortamda Cr(VI) giderimi.....	37
3.2.2. Oksijensiz (anaerobik) ortamda Cr(VI) giderimi.....	43
3.3. Krom (VI)'nın Ferro demir (Fe(II)) ile İndirgenmesi.....	52
3.3.1. Havaya doygun (aerobik) reaktörlerde Cr(VI) giderimi.....	52
3.3.2. Oksijensiz (anaerobik) reaktörlerde Cr(VI) giderimi.....	55
4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI.....	60
4.1. Elementel Demirin Çözünürlüğü İçin Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması.....	60
4.2. Krom (VI)'nın Elementel Demir ile Giderimi için Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması.....	61
4.3. Krom (VI)'nın Ferro Demir (Fe(II)) Kullanılarak İndirgenmesi için Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması.....	61
5. ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	64
EKLER.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Reaktif bariyer teknolojisinin (RBT) yeraltı suyunu iyileştirmede uygulaması	2
1.2. Fe(II) ve Fe(III) oksitlerin Cr(VI) giderimindeki rolleri.....	5
1.3. Sulu çözeltilerde Cr(VI) türlerinin dağılımı.....	9
1.4. Sulu çözeltilerde Cr(III) türlerinin dağılımı.....	10
1.5. Cr(OH) _{3(s)} 'nin çözünürlük eğrisi.....	10
1.6. Kromun yeraltı suyu ortamında girebileceği fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar.....	13
2.1. Reaksiyona girmemiş Fe ⁰ tozu yüzey karakterizasyonu.....	19
2.2. Toplam ve ferro demir absorpsiyon spektrumu.....	21
2.3. Toplam demir ve ferro demir ölçümü kalibrasyon eğrisi.....	22
2.4. Krom (VI) absorpsiyon spektrumu.....	22
2.5. Krom (VI) ölçümü kalibrasyon eğrisi.....	23
2.6a. Aerobik Reaktör Tipi.....	27
2.6b. Aerobik Reaktör Tipi.....	28
3.1. Havaya doygun (aerobik) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünürlüğü (I=0,00 M).....	30
3.2. Havaya doygun (aerobik) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünmesine bağlı olarak pH değişimi.....	31
3.3. Havaya doygun (aerobik) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünürlüğü (I=0,01 M).....	32
3.4. Oksijensiz (Na ₂ SO ₃) ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünürlüğü (I=0,00 M).....	33
3.5. Oksijensiz (Na ₂ SO ₃) ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünmesine bağlı olarak pH değişimi.....	34
3.6. Oksijensiz (N _{2(g)}) ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünürlüğü (I=0,00 M).....	35
3.7. Oksijensiz (Na ₂ SO ₃) ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe ⁰ tozlarının çözünürlüğü (I=0,01 M).....	36

3.8. Oksijensiz ($N_{2(g)}$) ile havasızlaştırılmış ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü ($I=0,01$ M).....	36
3.9. Cr(VI)'nın Fe° üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi (Aerobik ortam) .	38
3.10. Cr(VI)'nın aerobik ortamda gideriminin ortamın pH'ına etkisi.....	39
3.11. Havaya doygun (Aerobik) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,00$ M).....	41
3.12. Havaya doygun (Aerobik) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,01$ M).....	42
3.13. a. Cr(VI) ile kirletilmiş ortamda toplam demir bazında Fe° tozlarının çözünürlüğü (Aerobik).....	44
3.13. b. Cr(VI) ile kirletilmiş ortamda ferro demir bazında Fe° tozlarının çözünürlüğü (Aerobik).....	44
3.14. Cr(VI)'nın Fe° üzerinde iki farklı iyonik güçte. giderimi (Anaerobik ortam).....	45
3.15. Anaerobik (Na_2SO_3) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,00$ M).....	46
3.16. Anaerobik (Na_2SO_3) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,01$ M).....	47
3.17. a. Cr(VI) ile kirletilmiş ortamda toplam demir bazında Fe° tozlarının çözünürlüğü (Anaerobik (Na_2SO_3)).....	48
3.17. b. Cr(VI) ile kirletilmiş ortamda ferro demir bazında Fe° tozlarının çözünürlüğü (Anaerobik (Na_2SO_3)).....	49
3.18. Cr(VI)'nın Fe° üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi (Anaerobik ($N_{2(g)}$) ortam).....	50
3.19. Anaerobik ($N_{2(g)}$) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,00$ M).....	51
3.20. Anaerobik ($N_{2(g)}$) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,01$ M).....	51
3.21. Cr(VI)'nın oksijene doygun (aerobik) ortamda $Fe(II)$ üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi.....	53

3.22. Cr(VI)'nin oksijene doygun (aerobik) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte gideriminin pH'a bağlı grafiği.....	54
3.23. Cr(VI)'nin oksijensiz (Na ₂ SO ₃ ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi.....	56
3.24. Cr(VI)'nin oksijensiz (Na ₂ SO ₃ ile kavasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte gideriminin pH'a bağlı değişimi.....	58
3.25. Cr(VI)'nin oksijensiz (N _{2(g)} ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Endüstriyel atıksularda krom türü ve konsantrasyonu.....	7
1.2. Sınıflandırılmış su sistemleri için krom standartları.....	7
2.1. Çalışmada ölçümü yapılan parametreler, kullanılan analitik metotlar (Greenberg ve ark. 1990) ve ölçülebilen minimum konsantrasyonlar.....	24
2.2. Elementel demir çözünürlük deneylerinin başlangıç koşulları.....	25
2.3. Elementel demir ile Cr(VI) giderimi deneylerinde başlangıç koşulları.....	26
2.4. Ferro demir kullanılarak Cr(VI) giderilme deneylerinde başlangıç koşulları.....	27
4.1. Sistemin verimini etkileyen parametreler ve bu parametrelerin reaksiyon hızına etkileri.....	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Cr(VI)	: Altı yüklü krom
Cr(III)	: Üç yüklü krom
Cl	: Klorür
ÇO	: Çözünmüş oksijen
Fe ⁰	: Elementel demir
Fe ⁺²	: Ferro demir
Fe ⁺³	: Ferrik demir
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
FeCO ₃	: Siderit
FeH	: Demir hidrit
KCl	: Potasyum klorür
M	: Molarite
Ni ⁰	: Nikel
NO ₃	: Nitrat
N _{2(g)}	: Azot gazı
Na ₂ SO ₃	: Sodyum sülfid
NaOH	: Kostik soda
ÖMK	: Ölçülebilen minimum konsantrasyon değeri
Pb ⁰	: Kurşun
RBT	: Reaktif Bariyer Teknolojisi
TKE	: Trikloroetilen
XRD	: X ışınları kırılım cihazı
6	: Teta açısı
3-Fe ₂ O ₃	: Maghemit

Alt ve Üst İndisler

Göz. : Gözlenen

1. GİRİŞ

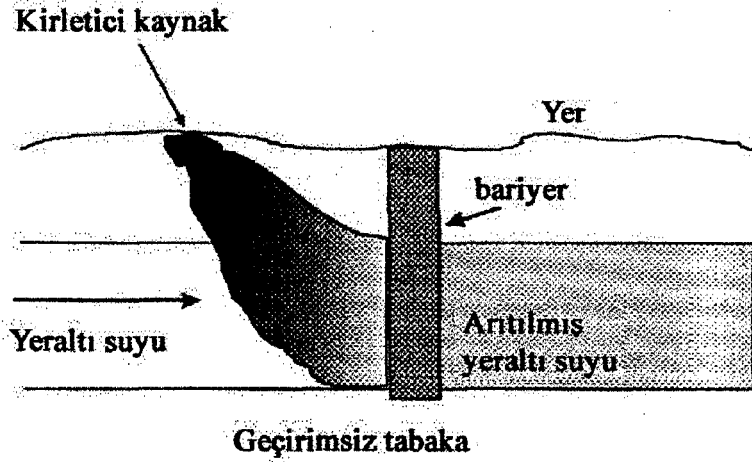
1.1. Reaktif Bariyer Teknolojisi (RBT)

Yeraltı su kaynaklarını ve toprağı iyileştirme (remediation) teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar, kirletilmiş suyun ve toprağın yerinden uzaklaştırılarak (ex-situ) yerüstü proses ve süreçlerinde arıtılmasının pahalı bir alternatif olduğunu saptamıştır. Bu nedenle daha ucuz olabilecek yerinde iyileştirme teknolojilerinin (yakma, ısıl desorpsiyon, biyolojik teknolojiler, kirletilmiş gaz fazının vakumla çekilmesi, reaktif bariyer teknolojisi gibi) geliştirilmesi çalışmaları hız kazanmıştır. Yerinde iyileştirme teknolojilerinin kirletilmiş alanda kurulmaları için gereken inşaat çalışmaları ilk maliyeti oluşturur. Ancak iyileştirme teknolojilerindeki asıl gider işletim sırasında kullanılan enerji, onarım/bakım ve düzenli kontrol ile belirlendiğinden, yerinde iyileştirme teknolojileri arasında özellikle reaktif bariyer teknolojisi (RBT) inşaa edilmesinden sonra enerji kullanımı ve onarım/bakım gerektirmediğinden maliyeti düşük ve işletim masrafi olmayan bir alternatif olarak büyük ilgi çekmiştir.

Reaktif bariyer teknolojisi (RBT) yerinde iyileştirme (in-situ remediation) teknolojisi olup, kullanılan dolgu malzemesine göre (elementel metal, aktif karbon, biyofiltre gibi) farklı kirleticilerin (organik veya inorganik) bulunduğu ortamda giderilmesini hedefler. Reaktif bariyer teknolojisinin (RBT) yeraltı sularının iyileştirilmesinde kullanımı oldukça basit bir mekanizma ile gerçekleşir. Reaktif bir malzeme ile doldurularak yeraltı akış yönüne dik olarak inşaa edilen bariyerden kirletilmiş yeraltı suyu geçerken, kirletici ve bariyerdeki reaktif madde temas eder ve reaksiyona girerler. Reaksiyon sonucu daha az zararlı veya zararsız maddeler yeraltı suyu ile birlikte bariyerden ayrılır (Şekil 1.1) ve arıtılmış yeraltı suyu istenilen standartlara uygunluğu tespit edildikten sonra kullanılabilir.

Reaktif bariyer teknolojisinde (RBT) kullanılan dolgu malzemesi kirleticinin türüne göre belirlenir. Örneğin; halojenli organik maddeler (perkloroetilen, trikloroetilen), nitrat (NO_3^-), altı yüklü krom (Cr(VI)) ile kirletilmiş yeraltı suları için genellikle elementel metaller (demir (Fe^0), nikel (Ni^0) ve kurşun (Pb^0) gibi) kullanılırken, organik kirliliğın gideriminde bariyer biyolojik

filtre veya aktif karbon dolgulu kolon şeklinde de tasarlanabilmektedir. Elementel metaller arasında demir (Fe^0) hem ekonomik hem de toprakta alüminyumdan sonra en bol bulunan ikinci metal olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır (Cotton ve Wilkinson 1988).



Şekil 1.1. Reaktif bariyer teknolojisinin (RBT) yeraltı suyunu iyileştirmede uygulaması

Bugüne kadar Fe^0 'in halojenli organik maddeler (Gillham ve O'Hannesin 1994), nitrat (NO_3^-) (Siantar ve ark. 1996) ve $Cr(VI)$ (Gould 1982; Bowers ve ark. 1986; Puls ve ark. 1999; Astrup ve ark. 2000; Melitas ve ark. 2001) gideriminde etkili olduğu pek çok çalışma tarafından gösterilmiştir. Reaksiyon sırasında elektron verici madde olan Fe^0 , ferro (Fe^{+2}) veya ferrik (Fe^{+3}) demire yükseltgenirken, kirlenici madde indirgenerek zararsız maddelere dönüşür.

Örneğin halojenli organik madde için:

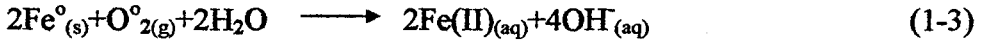


X= Halojen, R=Organik maddenin geri kalan kısmı

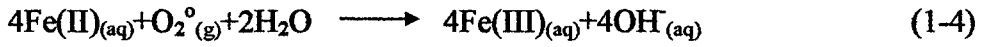
Metal için:



Kirletici maddelerin Fe° ile indirgenmesi bir yüzey reaksiyonudur. Bu nedenle Fe° yüzeyinin kimyasal kompozisyonu reaksiyon kinetiğini belirleyen önemli bir faktördür. Elementel demir çok reaktif bir metal olduğundan nemin ve oksijenin bulunduğu ortamda yüzey hızla paslanır, yani pasifleşir (Uhlig ve Revie 1985) (Denklem 1-3).



Yeterli oksijenin bulunduğu koşullarında Fe(II), Fe(III)'e yükseltgenir (Uhlig ve Revie 1985) (Denklem 1-4).



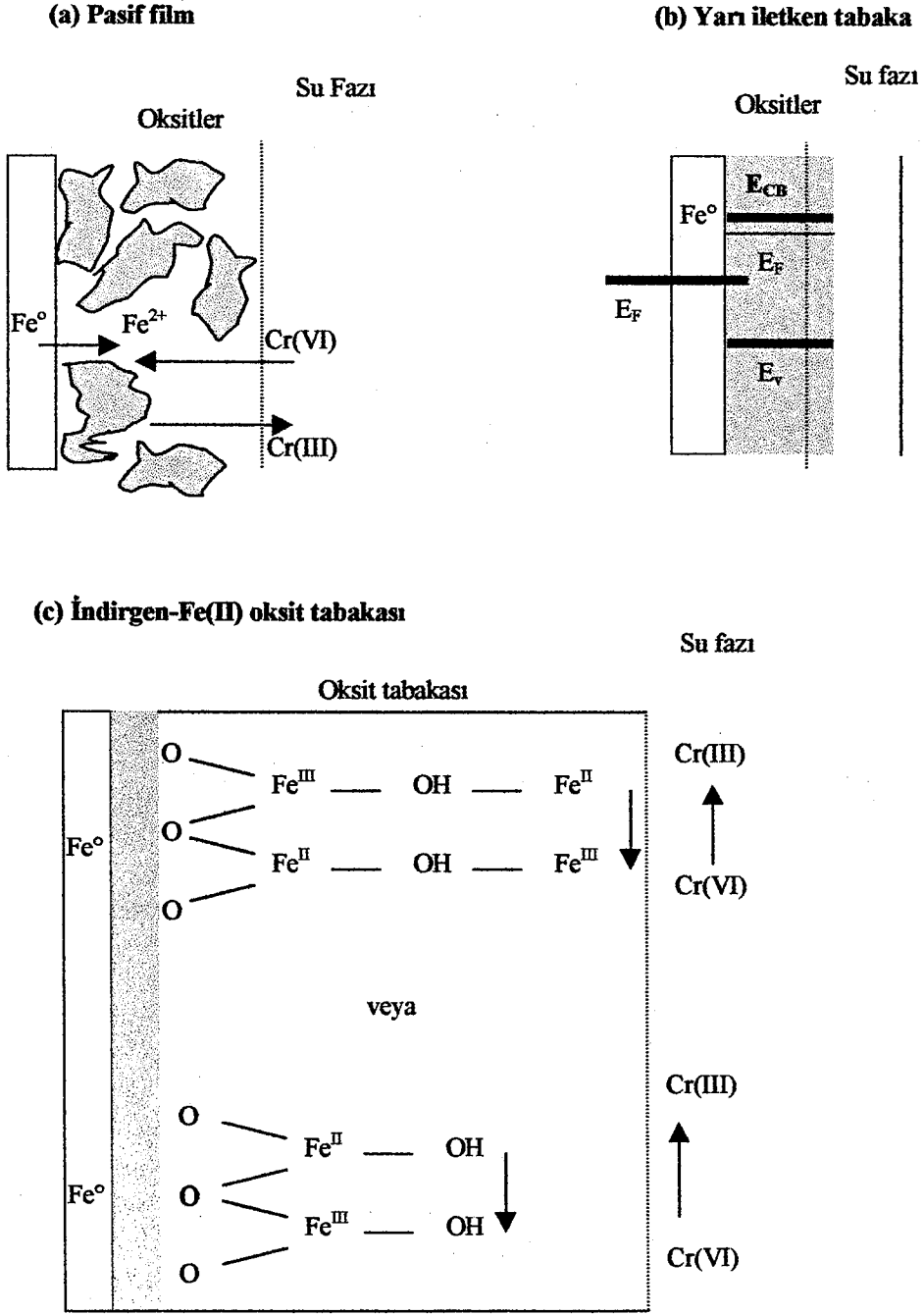
Elementel demirin yükseltgenme reaksiyonları ortamın pH değerini arttırdığından, bazik ortamda çözünürlüğü düşük olan Fe(II) ve Fe(III) hidroksitler oluşarak Fe° yüzeyini kaplar. Fe(II) ve Fe(III) hidroksitler zamanla yaşlanarak demir oksitlere, oksit tuzlarına ve kompleks yapıları olan mineral tuzlarına dönüşebilir. Demir yüzeyinin oksitlerle kaplanması sonucu kirleticinin Fe° ile fiziksel teması kesilir ve kirleticinin giderilme hızı maddenin pasif filmdeki difüzyon hızı tarafından kontrol edilebilir. Demir yüzeyinin oksitlerle kaplanmasının bir diğer olumsuz etkisi, reaktif bariyerin geçirgenliğini (porozite) zamana bağlı olarak değiştirmesi, yani azaltmasıdır. İnşaa edilen reaktif bariyerin geçirgenlik katsayısı, yeraltı suyunun akışını kontrol etmek için bulunduğu ortamın geçirgenlik katsayısından daha yüksek tutulur, ancak geçirgenliğin zamanla azalması yeraltı suyunun akış rejimini değiştirerek bariyeri işlevsiz hale getirebilir.

Elementel demirin paslanma reaksiyonları aslında oldukça karışıktır. Reaksiyon sonucu oluşan oksitlerin türleri ve miktarları Fe°'in maruz kaldığı ortam koşullarına göre değişeceğinden, ürünler hakkında genelleme yapmak mümkün değildir. Örneğin, temiz atmosfere maruz kalmış olan Fe° üzerinde oluşan pasif filmin iç kısımlarında manyetit (Fe₃O₄), dış kısımlarında maghemit (3-Fe₂O₃) olduğu gözlenmiştir (Uhlig and Revie 1985). Organiklerle kirletilmiş,

anaerobik (oksijensiz) yeraltı suyunda uzun süre bekletilen Fe^0 partiküllerinin yüzeyinde ise manyetit, siderit ($FeCO_3$) ve yeşil pastan oluşan pasif film oluştuğu gözlenmiştir (Erbs ve ark. 1998).

Pasif filmin kompozisyonunu bilmek ve kirleticilerin gideriminde etkili rollerinin olup olmadığını saptamak reaksiyon mekanizmasını ve reaksiyonun sistem bütününde hızını doğru belirlemek açısından önemli, ancak oldukça zordur. Pasif filmin kompozisyonuna bağlı olarak kirletici ve pasif film yüzeyi farklı mekanizmalarla etkileşirler. Pasif filmin sadece fiziksel bariyer olarak etkili olduğu durumda kirleticinin reaktif Fe^0 yüzeyine transferinde ek bir rezistansın oluşacağı ve dolayısıyla reaksiyon hızını düşürebileceğini tahmin etmek mümkündür. (Şekil 1.2.a). Yüzeyi kısmi olarak oksitle kaplı ve temiz olan Fe^0 üzerinde, çözülmüş trikloroetilenin (TKE) giderilme hızları Su ve Puls (1999) ile Uludağ-Demirer ve Bowers (2003) tarafından yapılan çalışmalarda karşılaştırılmış ve TKE giderim hızlarının spesifik koşullarda ciddi boyutlarda değişmediği gözlenmiştir. Ancak her iki çalışmada da Fe^0 yüzey analizleri yapılmamıştır. Bir başka çalışmada ise demir oksitlerin etkisini demir ile kompleks yapan ligandlar yardımıyla ortadan kaldırmak üzere sisteme askorbat, EDTA ve asetat eklenmiş ve ligandların karbontetraklorürün indirgenmesini engellediği gözlenirken, klorürün (Cl^-) pasif filmi parçalayabildiği ve reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir (Scherer ve ark. 1998).

Pasif filmi oluşturan kimi demir oksitlerin (manyetit, maghemit ve demir hidroksitler) yarı geçirgenlik özelliği bulunmaktadır. Bu durumda kirletici ve Fe^0 arasındaki elektron transferi yarı geçirgen olan pasif film aracılığıyla da gerçekleşebilir (Şekil 1.2.b). Böylece demir oksitlerin oluşumundan kaynaklanabilecek kütle transferine rezistans hafifleyebilir. Elektron transferinin gerçekleştirilebilmesi için Fe^0 tarafından sisteme verilen elektronların enerji seviyesinin pasif filmdeki elektronların enerji seviyesinden daha indirgeyici (daha negatif) olması gereklidir. Ancak Fe^0 ve pasif film arasında potansiyel bariyerin olduğu, yani Fe^0 tarafından sisteme verilen elektron enerji seviyesinin daha az negatif olduğu Scherer ve ark. (1998) tarafından tespit edilmiştir.



Şekil 1.2. Fe(II) ve Fe(III) oksitlerin Cr(VI) giderimindeki rolleri

(a) Pasif film olarak,

(b) Yarıiletken tabaka olarak,

(c) Aktif indirgen olarak.

E_F = Fermi enerjisi, E_{CB} = İletkenlik enerjisi, E_V = Yük enerjisi

Ferro demir (Fe(II)) içeren oksitlerin pasif filmde bulunması durumunda ise kirleticinin pasif film içinde de indirgenebileceği (Şekil 1.2.c) kimi çalışmalarda gösterilmiştir (Haderlein ve Pecher 1998; Scherer ve ark. 1998; Klausen ve ark. 1995).

Pasif filme tutunmuş Fe(II)-oksitlerin çözünmeleri sonucu suda artan Fe(II) konsantrasyonu veya Fe⁰'in yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan Fe(II), kirletici maddenin gideriminde etkili olabilecek bir diğer indirgen maddedir. Aslında suda çözülmüş Fe(II)'in [(Fe(II).aq)] pek çok kirletici maddeyi (Cr(VI), halojenli organik maddeler gibi) indirgeyerek zararsız maddelere dönüştürdüğü çeşitli çalışmalarda tespit edilmiştir. Örneğin, Fe(II) kullanılarak tampon gücü düşük ve pH'ı 4'den fazla olan çözeltilerde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi (Buerge ve Hug 1997; Sedlak ve Chan 1997; Pettine ve ark. 1998), araştırılmış ve sonuçlar Fe(II)'nin etkili bir indirgeyici olduğunu göstermiştir.

1.2. Krom Kirlilik Kaynakları ve Kromun Canlılar Üzerindeki Etkileri

Endüstriyel atıksularda bulunan krom türü ve konsantrasyonu endüstriyel proseslerde kullanılan kromun özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Metal kaplama, deri ve tekstil endüstrilerinden kaynaklanan krom türü ve konsantrasyonları Çizelge 1.1'de verilmiştir. A.B.D. Çevre Koruma Örgütü (U.S.EPA) verilerine göre krom ve kromlu bileşikler insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eden 17 kimyasaldan biridir. Özellikle Cr(VI) yükseltgen bir madde olup toksik etkisi Cr (III)'ün yaklaşık yüz katı fazladır. Krom (III) ise canlıların yaşamsal aktiviteleri için gerekli bir iz elementtir. Örneğin, memelilerde glukoz ve lipid kontrolünden sorumludur. Krom (VI)'nın toksik özelliği hücre membranlarına difüzyonu ve oksidasyon potansiyelinin güçlü olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 1.1. Endüstriyel atıksularda krom türü ve konsantrasyonu (WHO&UNEP, 1982)

Krom Türü	Endüstri	Konsantrasyon
Cr(VI)	Krom Kaplama	50-100 mg/L
Cr(VI)	Deri Sanayii	500 mg/L
Cr (VI)	Tekstil Endüstrisi	20-70 mg/L

Krom (VI) içeren maddelerin solunum yollarına girmesi sonucu astım, bronşit, zatürre, gırtlak iltihabı ve karaciğer rahatsızlıkları gibi hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Krom (VI) bileşiklerine deri teması sonucunda ise deri alerjileri görülmektedir. Krom (VI) vücutta fonksiyonu olan organik maddeleri indirgeyebilir ve yüksek dozlarda krom böbreklere zarar verir. Yetişkin vücutlarda bulunan toplam krom 5 mg dolayındadır. Yalnız toksisite olarak değil, kromun biyolojik kullanılabilirliği ve hareketliliği de kromun türüne bağlıdır. Bu yüzden krom türlerinin su, toprak ve atmosferdeki dağılımı ve döngüsü kadar bu ortamlardaki kimyasal dönüşümü de önemlidir (Kotas ve Stasicka 2000).

T.C. Çevre Kanunu, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği kalitelerine göre sınıflandırılmış su ortamlarında bulunması gereken maksimum krom konsantrasyonunu belirlemiştir (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2. Sınıflandırılmış su sistemleri için krom standartları (S.K.K.Y. 1988)

	Sınıf I (Yüksek kaliteli su)	Sınıf II (Az kaliteli su)	Sınıf III (Kirli su)	Sınıf IV (Çok kirlenmiş su)
Krom ($\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{lt}$)	Ölçülemeyecek kadar az	20	50	>50
Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr}/\text{lt}$)	20	50	200	>200

Çizelge 1.2'de verilen Cr(VI) veya toplam krom konsantrasyon değerleri sınıflandırılmış su sistemlerinde bulunması gereken maksimum Cr(VI) veya toplam krom konsantrasyonu hakkında bilgi vermekte olup, Cr(VI) konsantrasyonunun çok düşük seviyelere indirilmesi gerektiğini de

göstermektedir. İçme suyu standartlarına göre müsaade edilebilir maksimum Cr(VI) konsantrasyonu ise 0.05 mg/L olarak belirlenmiştir (TSE 266).

Kromun endüstriyel atıksudan uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Bu metotta Cr(VI), Cr(III)'e kimyasal bir madde (ferro sülfat, sodyum metabisülfid ve kükürtdioksit gibi) yardımıyla indirgenir ve bunu takiben Cr(III) çözünürlüğü bazik ortamlarda düşük olan $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ ($K_{sp}= 7.8 \times 10^{-9}$, (Lanoutte 1977b), $K_{sp}= 1.2 \times 10^{-7}$ (Rai ve ark.1987)) formunda çöktürülerek sudan uzaklaştırılır. Ferro sülfat ve sodyum metabisülfid reaktöre kuru halde veya çözelti halinde beslenebilir. Kükürtdioksit (SO_2), ise sisteme doğrudan doğruya gaz silindirlerinden difüze edilerek verilir. Krom gidermede kullanılan ferro sülfat çeşitli endüstriyel proseslerde yan ürün olarak elde edilebildiğinden ucuz bir indirgendir. Bu indirgen maddenin en önemli dezavantajı, Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucu oluşan çamur miktarının diğer maddelere göre daha fazla olmasıdır. Sülfidler, bisülfidler, metabisülfidler ve serbest kükürt dioksit kullanımında ise daha az çamur oluştuğu bilinmektedir (Şengül 1991). Çöktürme işleminde $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ taneciklerinin topaklaşmasına yardım etmek ve hızlandırmak amacıyla kimi yardımcı kimyasal maddeler ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılır ve gerektiğinde pH'ı bazik seviyeye çıkarmak için suya kireç veya kostik soda (NaOH) eklenir. Bu işlemten sonra gerekiyorsa pH deşarj öncesi normal seviyelere indirilmelidir.

Metal kirliliğini önlemede bir diğer etkili yol ileri arıtım teknolojileri yardımıyla geri kazanımlarıdır. Bu teknolojiler arasında en yaygın olanlar ters osmoz prosesi, karbon adsorpsiyonu, buharlaştırma, iyon değıştirme, kristalizasyon, elektrodializ prosesidir (EPA/625/4-87/018 1987).

1.3. Kromun Sucul Sistemlerde Davranışı ve Kimyası

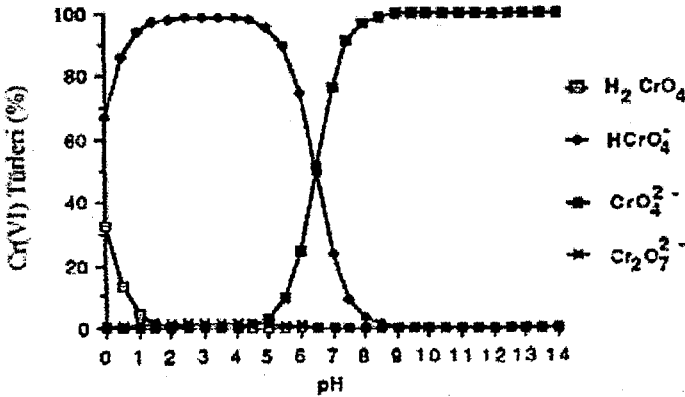
Krom periyodik cetvelde Grup 6A'ya ait geçiş metallere birisi olup, doğal ortamlarda en düşük (-2) en yüksek (+6) yüke sahiptir. Ancak sucul ortamlarda krom yaygın olarak +3 ve +6 yük taşıdığı bileşikleri halinde bulunur.

1.3.1. Hidroliz reaksiyonları:

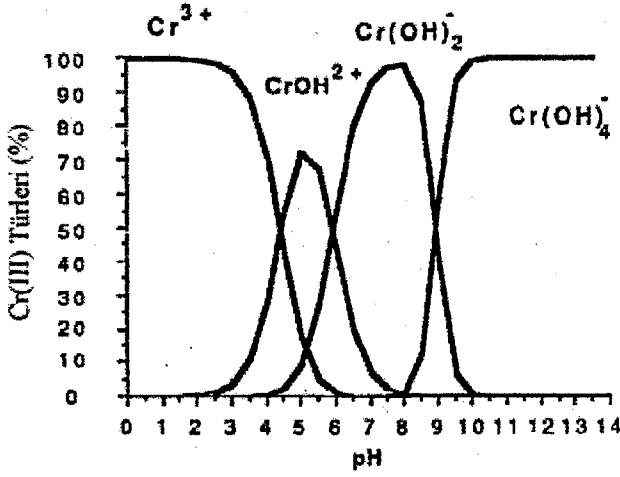
Cr(VI) suda hidroliz reaksiyonlarına girer ve suda nötral ve anyonik türleri (H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ gibi) halinde bulunur. Bu türlerin sudaki konsantrasyonları pH tarafından kontrol edilmekte olup, sucul ortamlarda sıkça rastlanan Cr(VI) türlerinin pH'a bağlı olarak dağılımı Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

Cr(III) ise serbest krom (Cr^{3+}) veya altı su molekülü ile kompleksleşmiş ($Cr(H_2O)_6^{3+}$) olarak bulunur. Serbest Cr(III) su ile seri olarak hidrolize olur ve amfoterik kompleksler oluşturur. Bu kompleks maddelerin pH'a bağlı olarak dağılımı (% cinsinden) Şekil 1.4'de verilmiştir.

Hidroksil iyonu (OH^-) metal iyonların birbirine bağlanması ile birden fazla metal içeren komplekslerin ($Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$, $Cr_6(OH)_{12}^{6+}$, $Cr_{12}(OH)_3^{6+}$) oluşumuna neden olur. Ancak birden fazla Cr(III) içeren komplekslerin oluşum kinetiği yavaş olduğundan ve denge sabitleri (25 °C) oldukça düşük olduğundan doğal sucul ortamlarda bu tip maddelere rastlanmamaktadır.



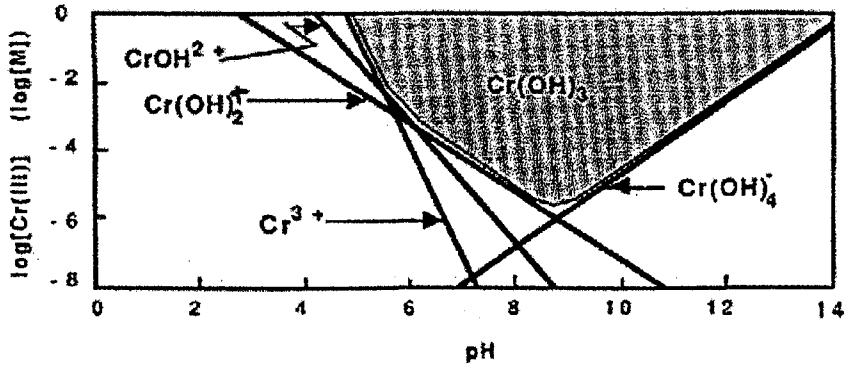
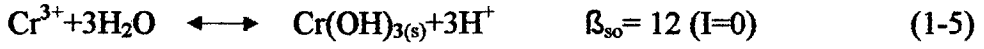
Şekil 1.3. Sulu çözeltilerde Cr(VI) türlerinin dağılımı; Toplam Cr(VI) kons. 10^{-4} M (iyonik güç= 0,1 M)



Şekil 1.4. Sulu çözeltilerde Cr(III) türlerinin dağılımı; (iyonik güç= 0,1 M)

1.3.2. Çökelme reaksiyonları:

Cr(VI) doğal ortamlarda tamamen çözülmüş olarak bulunur. Ancak Cr(VI)'nın tersine, Cr(III) su ile reaksiyona girerek çözünürlüğü düşük krom (III) hidroksit oluşturur ($\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$) ve su ortamından çökerek uzaklaşır.

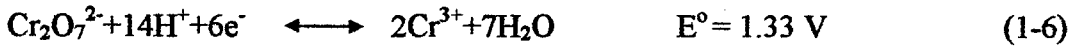


Şekil 1.5. $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ 'nin çözünürlük eğrisi ($T=25^\circ\text{C}$)

Krom (III) hidroksitin ortamın pH'ına bağı olarak çözünürlüğü Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Krom (III) hidroksitin çözünürlük grafiğinde görüldüğü üzere, Cr(III)'ün çöktürülerek uzaklaştırılmasında optimum pH değeri ~9 olmalıdır.

1.3.3. Redox reaksiyonları:

Krom (VI) içeren maddeler yükseltgeyici maddeler olup, reaksiyon sonunda Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir.



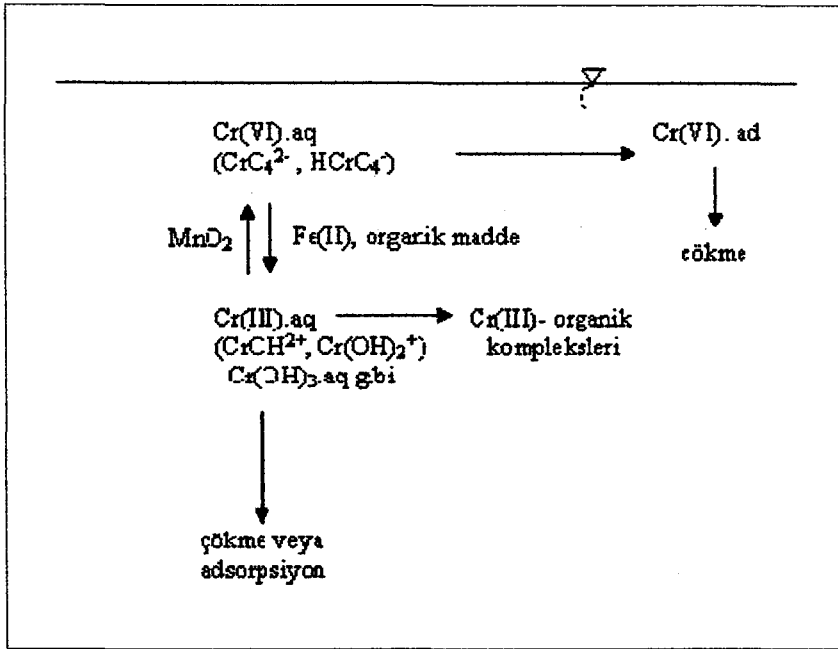
Krom (VI), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ içeren asidik çözeltilerde güçlü yükseltgeyicidir (Cotton ve Wilkinson 1976). Kararsız türler olan Cr(V) ve Cr(IV), Cr(VI)'nın indirgenmesi sırasında oluşabilir. Doğal sularda Cr(VI) ve Cr(III) konsantrasyonlarını belirleyen en önemli faktör suyun elektrik potansiyelidir. Ancak suyun potansiyelini belirleyen pek çok farklı parametre olduğundan, sadece elektrik potansiyeli (-log {e}) ve pH değerlerine bağı olarak Cr(VI) ve Cr(III) dağılımını tespit etmek zordur (Stumm ve Morgan 1981). Aşağıda konuyla ilgili yapılmış çalışmaların özeti verilmiştir.

1. Çözünmüş oksijen (ÇO) ve mangan oksit Cr(III)'ü Cr(VI)'ya yükseltgeyen ve doğal sularda bulunan en önemli iki yükseltgeyicidir. Ancak ÇO'nin Cr(III)'ü Cr(VI)'yı yükseltgeme kinetiği oldukça yavaştır (Sibley ve Morgan 1975).
2. Atmosferik oksijene doymun ve kirletilmemiş nehir sularında krom, Cr(VI) formunda bulunur (Canter ve Gloyna 1967).
3. Anaerobik koşullar altında, Cr(III)'ün mangan oksitle Cr(VI)'ya yükseltgenmesi mangan oksitin anaerobik ortamda kararsız oluşu nedeniyle gözlenmez (Bartlett ve Kimble 1976a).
4. Organik maddelerin bulunması Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinde önemli rol oynar (Bartlett ve Kimble 1976a).

1.3.4. Adsorpsiyon reaksiyonları:

Kromun yeraltı suyundaki konsantrasyonunu etkileyen bir diğer mekanizma adsorpsiyon reaksiyonlarıdır. Hidroliz reaksiyonları sonucunda pozitif yüklü iyonları formunda olan Cr(III), pH'ın düşük olduğu ortamlarda (pH <5,5) kil, Fe ve Mn oksitler tarafından hızla adsorbe edilir (Bartlett ve Kimble 1976a) veya humik asit gibi makromolekül yapıdaki organik maddelerce tutulur (pH=2,7-4,5) (James 1996). Bu tür reaksiyonlar Cr(III)'ün çözünürlüğünü etkilemekte ve suda Cr(III) konsantrasyonunu düşürmektedir. Diğer yandan Cr(III)'ün sitrik asit, dietilentriaminpentaasetik asit ve fulvik asit ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları çözünürlüğünü artırır (Bartlett ve Kimble 1976b). Toprağın redoks potansiyelinin Cr(III)'ün adsorpsiyonunu etkilemediği yapılan çalışmalar sonucu bulunmuştur (Masscheleyn ve ark. 1992).

Suda genellikle CrO_4^{2-} ve HCrO_4^- gibi anyonik formlarda bulunan Cr(VI)'nın düşük miktarlarda toprağa adsorbe olduğu saptanmıştır. Cr(VI)'nin adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörler toprağın minerolojik yapısı ve pH değeridir. Nötr veya alkali ortamlarda kararlı tür olan CrO_4^{2-} (kromat) iyonu, asidik ortamlarda yüzeyi pozitif olan Fe, Al oksitler ve diğer toprak taneleri (kolloid) tarafından adsorbe edilirken (James ve Bartlett 1983b; James ve Bartlett 1988; Richard ve Bourg 1991), asidik ortamlarda kararlı Cr(VI) türü olan HCrO_4^- (bikromat) pek çok toprak minerali tarafından adsorbe edilerek Cr(VI)'nin toprakta hareketliliğini yavaşlatır (James ve Bartlett, 1983b). Ancak yeraltı suyunda yaygın olarak bulunan Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- gibi anyonlar, Cr(VI) adsorpsiyonunu etkiler ve Cr(VI)'nin çoğunlukla suda kalmasını sağlarlar (Delaune ve ark. 1998). Cr(III)'den farklı olarak, toprağın redoks potansiyeli de Cr(VI)'nin adsorpsiyonunu etkilemektedir. Yükseltgen veya orta şiddette indirgen redoks potansiyeline (+500 - + 100 mV) sahip bir ortamda, Cr(VI) adsorpsiyon ve indirgenme reaksiyonları, kromun kimyasını belirleyen mekanizmalardır. İndirgen redoks potansiyeline sahip topraklarda ise Cr(VI)'nin indirgenme reaksiyonları baskın olan mekanizmadır (Masscheleyn ve ark. 1992). Kromun yeraltı suyu ortamında girebileceği fiziksel, kimyasal reaksiyonların bir özeti şematik olarak Şekil 1.6'da verilmiştir.

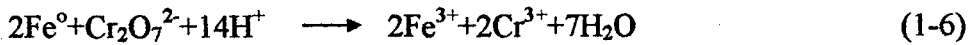


Şekil 1.6. Kromun yeraltı suyu ortamında girebileceği fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar

1.4. Krom (VI)'nın Elementel ve Ferro Demir ile İndirgenmesi

Krom (VI)'nın elementel demir (Fe^0) kullanılarak Cr(III)'e indirgenmesi üzerine günümüze kadar yapılan çalışmalar bu metodun Cr(VI)'nın sudan uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermiştir. (Gould 1982; Melitas ve ark. 2001; Astrup ve ark. 2000; Puls ve ark. 1999).

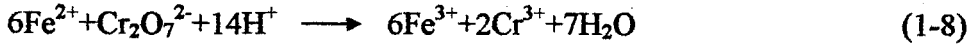
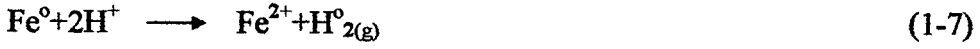
Krom (VI)'nın Fe^0 bulunan ortamlarda indirgenmesi reaksiyonu farklı mekanizmalarla gerçekleşebilir. Örneğin çözünmüş oksijenin (ÇO) bulunmadığı (anaerobik) koşullarda, Cr(VI) Fe^0 'i aşağıdaki gibi bir mekanizma ile oksitleyebilir:



Bu reaksiyon heterojen olup Cr(VI)'nın indirgenmesi Fe^0 yüzeyinde gerçekleşir ve hem Fe^0 yüzeyinin hem de sucul ortamın pH değerini yükseltir.

Yine ÇO gibi kuvvetli bir yükseltgen maddenin olmadığı durumlarda gözlenebilecek bir diğer mekanizmada ise Fe^0 , H_2O tarafından (yani proton

tarafından ferro demire yükseltgenir ve Cr(VI)'nın indirgenmesi ferro demir (Fe²⁺) tarafından gerçekleşir.



Bu mekanizmada Cr(VI)'nın indirgenmesi aşaması homojen bir reaksiyon olup, 1 mol Cr(VI)'nın indirgenmesi için 3 mol Fe⁰'in kullanımı gereklidir. Bu mekanizma ortamdaki pH değerini ilk mekanizmaya (Reaksiyon 1-6) göre daha hızlı artırır.

Eğer ortamda Cr(VI)'ya ek olarak ÇO gibi güçlü bir oksidant da bulunuyorsa, Fe⁰'in yükseltgenmesi ÇO'nin Fe⁰'i Fe(II)'ye yükseltmesi ile başlar ve Cr(VI)'nın indirgenmesinde suda çözülmüş halde bulunan Fe(II) etkili olur (Reaksiyon 1-9 ve 1-8).



Elementel demir kullanılarak Cr(VI) giderim mekanizmalarının hepsinde bulunan ortak özellik asidik ortamlarda gerçekleşmeleridir. Koşullardan bağımsız olarak, aynı ortamda Cr(VI) birden fazla mekanizma ile sudan giderilebilir. Krom (VI)'nın Fe⁰ ile indirgenmesi reaksiyon stokiyometrisi çok yaygın olarak çalışılmamıştır, ancak Gould (1982) tarafından yapılan çalışmada farklı reaksiyon mekanizmalarının (Reaksiyon 1-6, 1-7 ve 1-8) aynı ortamda aynı anda Cr(VI)'nın gideriminde etkili olduğu gösterilmiştir.

Krom (VI)'nın Fe⁰ ile indirgenme hızı farklı araştırma grupları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen bulgular burada kısaca özetlenmiştir. Konuyla ilgili detaylı çalışmalardan birini yapan Gould (1982), Cr(VI) konsantrasyonunun zamana bağlı azalımının Cr(VI) ([Cr(VI)]) ve proton konsantrasyonuna [H⁺] göre 0,5, Fe⁰ yüzey alanına (A) göre 1. dereceden denklem (Denklem 1-10) ile ifade etmiştir:

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k[\text{Cr(VI)}]^{0.5}[\text{H}^+]^{0.5} \text{ (A)} \quad (1-10)$$

Denklem 1-10'daki reaksiyon hız sabiti (k) karışımın 379 devir/dakika ve $I > 0,1 \text{ M}$ ($I = 0,165 \text{ M}$) olduğu koşullarda $5,45 \times 10^{-5} \text{ L/cm}^2 \cdot \text{min}$ olarak bulunmuştur. ($A = 20,78 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Suda çözünmüş Cr(VI)'nın Fe^0 ile indirgenmesi bazı çalışmalarda sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği ile ifade edilmiştir (Denklem 1-11) (Bowers ve ark. 1986; Melitas ve ark. 2001).

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k_0 \quad (1-11)$$

Denklem 1-11'de k_0 (Molarite (M) / Zaman), sıfırıncı dereceden reaksiyon hız katsayısını göstermektedir. Melitas ve ark. (2001) çalışmalarında k_0 değerinin Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonu arttıkça ($100-5000 \mu\text{g/L}$) azaldığını saptanmış ve bu durum yüksek Cr(VI) konsantrasyonuna maruz kalan Fe^0 'in paslanma hızının azalması ile açıklanmıştır. Krom (VI)'nın Fe^0 ile giderimini sıfır dereceden reaksiyon kinetiği ile açıklayan bir başka çalışmada (Bowers ve ark. 1986) ise k_0 değerinin asidik ortamlarda ($\text{pH} < 7,0$) pH değerindeki azalmaya bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Ponder ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise Cr(VI)'nın nano büyüklükteki Fe^0 tozları kullanılarak giderimi birinci derece reaksiyon hız denklemi ile ifade edilmiştir (Denklem 1-12).

$$\ln \frac{[\text{Cr(VI)}]}{[\text{Cr(VI)}]_0} = -k_{göz} t \quad (1-12)$$

Denklem 1-12'deki $k_{göz}$ (zaman^{-1}) birinci dereceden reaksiyon hız katsayısını göstermektedir. Diğer semboller daha önce tanımlandığı gibidir. Çalışmada başlangıç konsantrasyonu farklı olan Cr(VI) çözeltilerine aynı miktarda Fe^0 eklenmiş ve konsantrasyon arttıkça $k_{göz}$ değerinin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları sabit olan çözeltilere, farklı miktarlarda Fe^0

eklendiğinde, Fe⁰ miktarı arttıkça Cr(VI)'nın giderilme hızının arttığı tespit edilmiştir.

Krom (VI)'nın indirgenmesinde bir diğer etkili madde ise ferro demirdir (Fe(II)). Ferro demir, Fe⁰'in bulunduğu ortamlarda Fe⁰'in yükseltgenmesi sonucu oluşabilir (Reaksiyon 1-7 ve 1-9). Krom (VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenmesi pek çok araştırmacı grup tarafından çalışılmış ve özellikle nötr pH değerine sahip koşullarda reaksiyon hızının çok hızlı olduğu saptanmıştır (Eary ve Rai 1988, 1989; Fendorf ve Li 1996; Buerge ve Hug 1997; Sedlak ve Chan 1997).

Ancak Cr(VI)'nın Fe(II) ile reaksiyonun hızı ile ilgili çalışmalar arasında bazı çelişkiler de bulunmaktadır. Bu çelişkilerin kaynağı olarak deneysel koşullar (başlangıç konsantrasyonları, Cr(VI) ile Fe(II)'nin stokiyometrik oranları, iyonik güç, sıcaklık, pH gibi) kadar, sabit pH koşulunu sağlamak için kullanılan tampon çözeltiler ve çözünmüş oksijen de önemlidir. Örneğin Fe(II)'nin Cr(VI)'yı indirgemesi için sabit pH koşullarında çalışmak için tampon çözeltiler kullanılmış (Buerge ve Hug 1997; Sedlak ve Chan 1997) veya çözeltilere direkt baz eklenmiştir (Eary ve Rai 1988). Bu iki metottan tampon çözelti kullanmak araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmiştir, çünkü asit/baz ekleyerek pH'ı homojen olarak sabit tutmak zor olup, çözeltide farklı pH değerlerine sahip lokal alanlar oluşabilir. Son dönemde yapılan çalışmalardan birinde (Schlautman ve Han 2001) pH'ı zayıf tampon çözelti ile sabitlenmiş ortamlarda Fe(II) kullanılarak Cr(VI)'nın giderimi incelenmiş ve pH'ı yüksek olan ortamlarda reaksiyonun daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonun ilk dakikada çok hızlı olduğu tespit edilmiş ve bu dakikadan sonraki sürede Cr(VI)'nın indirgenme hızı ikinci dereceden reaksiyon hız denkleminde göre pH değeri 4'den yüksek olan sistemler için aşağıda verilen denklemle ifade edilmiştir (Denklem 1-13).

$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_{göz} [Fe(II)] [Cr(VI)] \quad (1-13)$$

Denklem 1-13'de Cr(VI)'nın indirgenme hızının Fe(II) ve Cr(VI) konsantrasyonlarına birinci dereceden bağlı olduğu gösterilmiştir. Denklemdeki reaksiyon hız katsayısının ortamın pH'ına bağlı olarak değiştiği Buerge ve Hug

(1997) tarafından tespit edilmiş ve $k_{göz}$ değerinin asidik ortamlarda pH azaldıkça, pH değeri 4'den büyük olan ortamlarda ise pH arttıkça arttığı gözlenmiştir. Ortamda bulunan CO_2 'nin ise $Cr(VI)$ 'nın $Fe(II)$ tarafından indirgenerek uzaklaştırılmasına etkisi gözardı edilebilecek kadar az bulunmuştur (Schlautman ve Han 2001). Ancak ortamın iyonik gücünün $Cr(VI)$ 'nın indirgenmesine etkisine dair bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

1.5. Çalışmanın Amacı

Krom, pek çok endüstriyel üretim prosesinde (paslanmaz çelik üretimi, elektrokaplama, deri, kimya ve tekstil endüstrileri gibi) kullanılan bazik bir metaldir. Günümüzde gelişmiş ülkelerde toprağın, yeraltı ve yüzey sularının ve atık depolama alanlarının $Cr(VI)$ ile kirletildiğine sıkça rastlanmaktadır (Calder 1988). Ülkemizde tehlikeli atık üretimi ve kirliliği ile ilgili yayınlanmış çalışma bulunmadığından, $Cr(VI)$ ile kirletilmiş kaynaklarımızın sayısı ve kirliliğin boyutları konusunda somut veriler elde etmek mümkün olmamıştır. Ancak ülkemizde bulunan pek çok endüstri dalında kromun ham madde veya yardımcı madde olarak kullanıldığı bilinmekte olup, $Cr(VI)$ karışmış evsel atıksular (Demirer 1991) ve Gediz nehir suyunda ölçülen yüksek $Cr(VI)$ konsantrasyonları (Akçay ve ark. 2001) ülkemizde krom kirliliğinin varlığını gösterir araştırmalar arasındadır.

Kromun oksidasyon değeri toksik etkilerini, fizikokimyasal özelliklerini ve doğadaki davranışını (hareketlilik, taşınım gibi) belirlediğinden, kromun olumsuz etkilerini önlemenin en yaygın yolu $Cr(VI)$ 'nın $Cr(III)$ 'e bir indirgeyici madde yardımıyla (sülfürlü maddeler, ferro demir, elementel demir gibi) indirgenmesidir.

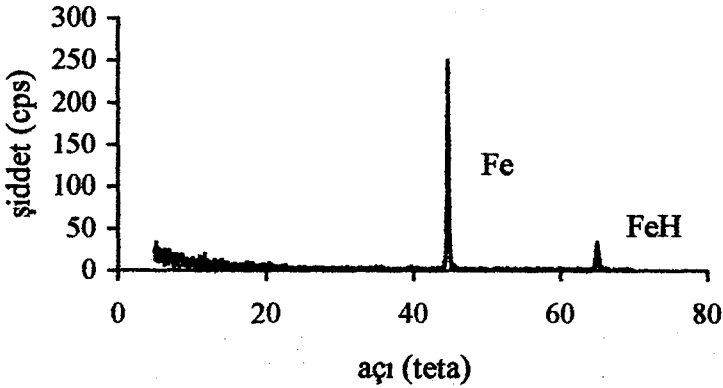
Bu çalışmada, $Cr(VI)$ 'nın $Cr(III)$ 'e indirgenme reaksiyonları yeraltı suyu koşullarına benzer ortamlarda Fe^0 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında $Cr(VI)$ 'nın $Cr(III)$ 'e indirgenmesi reaksiyonlarına çözülmüş oksijenin, Fe^0 yüzeyinde oluşan oksitlerin ve iyonik gücün etkisi araştırılmıştır. Elementel demir ve oluşan demir oksitlerin çalışılan ortamlarda çözünürlüğü göz önünde tutularak, çözülmüş $Fe(II)$ 'nin $Cr(VI)$ 'nın giderilmesindeki etkileri

incelenmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular ile Cr(VI) giderimi için tasarlanmış reaktif bariyerlerin çalışma ömrünü belirleyen faktörlerden çözünmüş oksijenin, Fe⁰ yüzeyinin aktivitesindeki azalmanın ve iyonik gücün reaktif bariyer tasarımını hangi yönde etkilediği tartışılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

Tüm deneylerde Fe^0 tozu (% 97 saflık, Carlo Erba-451377) ön yıkama veya temizleme işlemi yapılmaksızın alındığı gibi kullanılmıştır. Fe^0 tozunun yüzey karakterizasyonu reaksiyona girmeden önce Rigaku Rint 2000 model XRD cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Reaksiyona girmemiş Fe^0 tozu yüzey karakterizasyonu (XRD analizi)

XRD ile yapılan analizde teta (θ) açısı 5-70 aralığında değiştirilerek yüzey taranmış ve yüzeyde tespit edilen belirgin kristalleşmiş yapının elementel demire (Fe^0) ait olduğu ($\theta=44^\circ$), ancak bir miktar demir hidritin de (FeH) ($\theta=65^\circ$) mevcut olduğu saptanmıştır (Şekil 2.1).

Krom (VI) ile kirletilmiş sentetik atıksuyun hazırlanmasında potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Acros-A014980801) kullanılmıştır. Sudaki çözülmüş oksijenin (ÇO) giderimi için sodyum sülfid (Na_2SO_3) (Carlo Erba-376008), suya iyonik güç sağlamak için potasyum klorür (KCl) (Merck-312TA459635) kullanılmıştır. Krom (VI)'nın suda çözülmüş $Fe(II)$ ile indirgenerek gideriminin araştırıldığı deneylerde ferro sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (Carlo Erba-344957) kullanılmıştır. Sodyum sülfid ile eklenen iyonik gücün ($\sim 1,5 \times 10^{-3}$ M) veya iyonların (Na^+ , SO_4^{2-}), $Cr(VI)$ 'nın indirgenmesindeki etkisini saptamak amacıyla

iyonik gücü 0,01 M olan ortamlarda yapılan deneyler çözünmüş oksijeni (ÇO) $N_2(g)$ ile giderilen veya eser miktarlara düşürülen ortamlarda tekrarlanmıştır. KCl eklenerek sağlanmış 0,01 M'lık iyonik güç ve Na_2SO_3 ile havasızlaştırılan suda Na_2SO_3 'den gelen $1,5 \times 10^{-3}$ M'lık ek iyonik gücün hesaplanma yöntemi Ek 3'de açıklanmıştır.

2.2. Analitik Metotlar

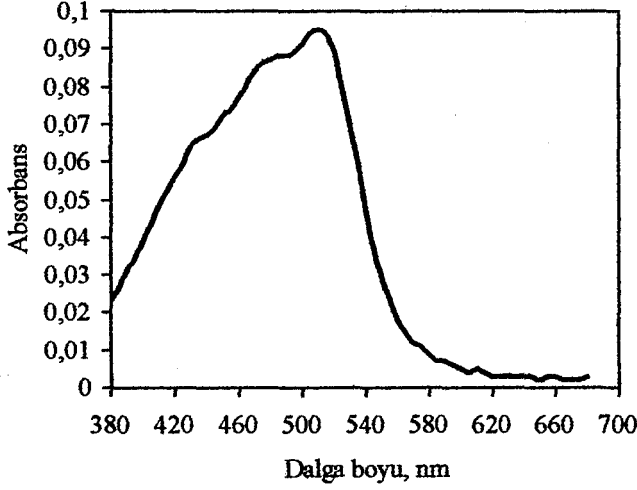
DeneySEL çalışmalar kapsamında suda çözünmüş toplam demir (Fe(II)+Fe(III)), ferro demir (Fe(II)) ve krom (+6) (Cr(VI)) konsantrasyonları belli zaman aralıklarında ölçülmüştür. Tüm deneylerde reaksiyon başlamadan önce kullanılan suyun ÇO konsantrasyonu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan analitik ölçümler için Su ve Atıksu Analizinde Standart Metotlar El Kitabı'nda (Greenberg ve ark. 1992) önerilen metotlar kullanılmıştır. Kullanılan analitik metodların ölçebileceği minimum konsantrasyon (ÖMK) değeri ise U.S.EPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) tarafından önerilen prosedür (U.S. EPA 1982) izlenerek belirlenmiştir. Bu prosedür Ek 1'de kısaca açıklanmıştır.

2.2.1. Toplam demir ve ferro demir tayini:

Çözünmüş toplam demir ve ferro demir tayini fenantrolin metodu (Greenberg ve ark. 1992) ile yapılmıştır. İlk olarak absorpsiyonun ölçüleceği optimum dalga boyu tespiti için, 4×10^{-5} M toplam demir içeren standart çözeltinin absorpsiyonu Dr. Lange marka Cadas 100 spektrofotometre kullanılarak 380-680 nm dalga boyları arasında ölçülmüş ve maksimum absorpsiyonun 510 nm'de elde edildiği saptanmıştır (Şekil 2.2).

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında, $2,0 \times 10^{-6}$ - $8,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında toplam demir içeren beş farklı standart çözelti kullanılmış ve hazırlanan standart çözeltiler şahitli çalışılmıştır. Kalibrasyon eğrisi belirtilen konsantrasyon aralığında lineer bulunmuştur (Şekil 2.3). Fenantrolin metoduyla toplam demir tayininde elde edilen konsantrasyon değerleri ferro demir konsantrasyon

değerlerine ait olduğundan ferro demir için ayrıca bir kalibrasyon eğrisi çizilmesine gerek duyulmamıştır. Grafikte gösterilen veri noktaları beş kez tekrarlanan ölçümlerin ortalama değerlerini göstermekte ve standart sapma değerleri de veri noktaları üzerinde verilmektedir.

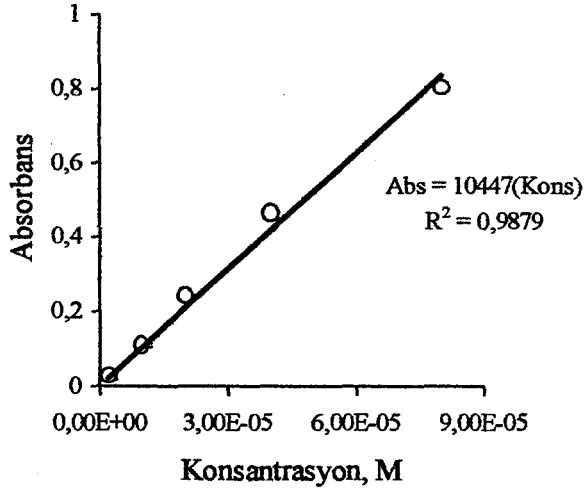


Şekil 2.2. Toplam ve ferro demir absorpsiyon spektrumu

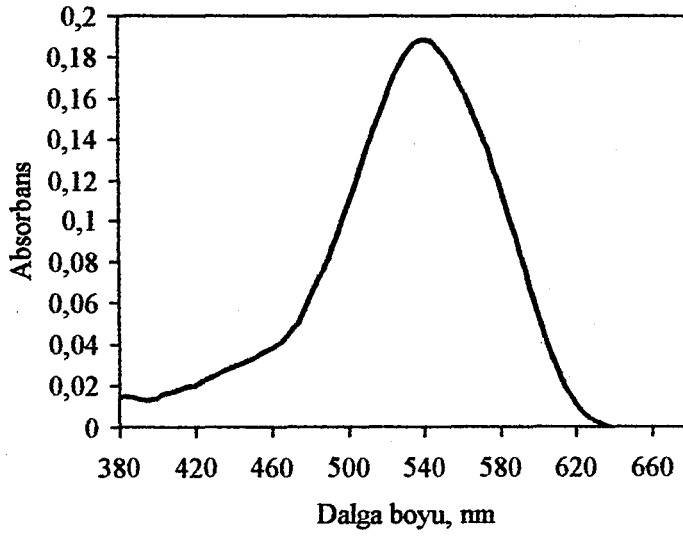
Standart sapma değerlerini hesaplamada izlenen yol Ek 2’de verilmiştir. Konsantrasyon ve absorbans arasındaki bağlantı, lineer regrasyon yardımıyla orijini sıfırdan geçen lineer denklem formunda ifade edilmiştir. Denklem Şekil 2.3’de verilmiştir.

2.2.2. Krom (VI) tayini:

Çözünmüş Cr(VI) konsantrasyonunun tayini difenil karbazit metodu ile yapılmıştır (Greenberg ve ark. 1992). Ölçümlerin yapılacağı optimum dalga boyunu tespit etmek amacıyla $4,8 \times 10^{-6}$ M Cr(VI) içeren çözelti hazırlanmış ve 380-680 nm dalga boyları arasında absorbans ölçümleri alınmıştır. Maksimum absorpsiyonun ölçüldüğü dalga boyu 540 nm optimum dalga boyu olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.4).

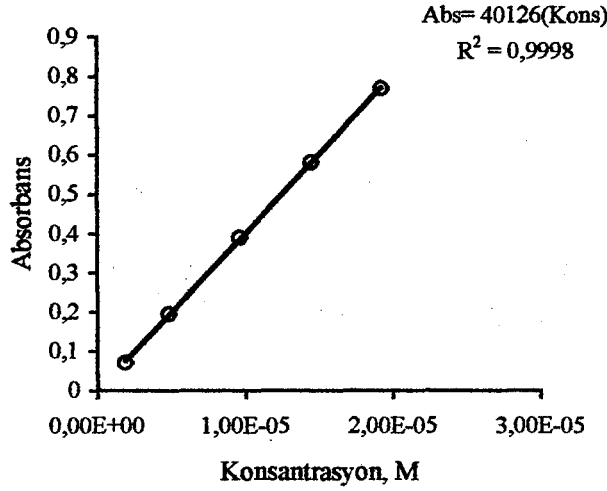


Şekil 2.3. Toplam demir ve ferro demir ölçümü kalibrasyon eğrisi



Şekil 2.4. Krom (VI) absorpsiyon spektrumu

Belirlenen optimum dalga boyunda Cr(VI) konsantrasyonu $1,9 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen beş farklı standart çözelti ile Cr(VI) analizi için kalibrasyon eğrisi çalışılmıştır. Hazırlanan konsantrasyonlar şahitlidir. Krom (VI) ölçümünde kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 2.5’de de gösterildiği gibi, çalışılan konsantrasyon aralığında orijini sıfırdan geçen lineer bir denklemle lineer regrasyon kullanılarak ifade edilmiştir. Grafikte gösterilen veriler tekrarlanan analizlerin ortalama değerleridir. Herbir ölçümde gözlenen standart sapma veri noktaları üzerinde Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Krom (VI) ölçümü kalibrasyon eğrisi

2.2.3. Ölçülebilen minimum konsantrasyonun (ÖMK) belirlenmesi:

Bu çalışma kapsamında rutin olarak yapılan analizler için uygun metotlar belirlendikten sonra, her metodun ölçebileceği minimum konsantrasyon (ÖMK), U.S.EPA tarafından önerilen metot (U.S.EPA, 1982) ile bulunmuştur. Bu metodun kısa bir açıklaması EK 1’de verilmiştir. Yapılan analizler için uygulanan metot ve ÖMK değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmada ölçümü yapılan parametreler, kullanılan analitik metotlar (Greenberg ve ark. 1990) ve ölçülebilen minimum konsantrasyonlar

Parametre	Metot	ÖMK
Toplam Demir	Fenantrolin	4.88×10^{-7} M
Ferro Demir	Fenantrolin	8.80×10^{-7} M
Cr(VI)	Difenil karbazid	1.18×10^{-7} M

2.2.4. Elementel demirin yüzey analizi:

Reaksiyon süresi sonunda reaktörlerden alınan Fe^0 ağızı kapalı bir kaptaki 1 saat süreyle $105\text{ }^{\circ}C$ 'de P-SELECTA etüvde kurutulmuş ve XRD (Rigaku Rint 2000 model) ile analizi yapılmaya kadar yüzeyin hava ile temasını önlemek amacıyla aseton içinde saklanmıştır.

2.3. Deneysel Düzenek

2.3.1. Elementel demirin çözünürlüğü

Çalışmanın bu kısmında içinde $6,0\text{ g } Fe^0/L$ bulunan cam reaktörlerde, CO konsantrasyonu ve iyonik güç miktarı farklı olan koşullarda, Fe^0 'in çözünürlüğü toplam demir ve ferro demir konsantrasyonu izlenerek zamana bağlı araştırılmıştır. Elementel demirin çözünürlüğü, akvaryum pompaları ile havaya doygunlaştırılmış (aerobik) veya Na_2SO_3 ve $N_2(g)$ eklenerek oksijeni $1,00\text{ mg/L}$ altına indirilmiş olan saf suda (anaerobik) ve iki farklı iyonik güçte ($I=0,00\text{ M}$ ve $0,01\text{ M}$) çalışılmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu Winkler metodu (Greenberg ve ark. 1992) ile tesbit edilmiştir. İyonik gücün $0,01\text{ M}$ olduğu ortam, $I<0,1\text{ M}$ olduğu yeraltı suyu koşullarını sağlamak amacıyla seçilmiştir (Stumm ve Morgan 1981). Reaktörlere $0,01\text{ M}$ seviyesinde iyonik güç sağlamak için $0,7456\text{ gr KCl/L}$ eklenmiştir. Deneyle ilgili ortamın başlangıç koşulları Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir. Başlangıç koşulları sağlanan reaktörler MS 300 Model magnetik karıştırıcı ile yaklaşık üç saat boyunca sürekli karıştırılmış ve reaktörlerden belli aralıklarla alınan örneklerde (10 mL) toplam demir ve ferro

demir tayinleri yapılmıştır. Her örnek alımından sonra hacmin değiştiği konsantrasyon hesaplamalarında gözönünde tutulmuştur. Paralel olarak çalıştırılan bir diğer reaktörde ise reaksiyon ortamının pH değeri WTW marka pH 330i/set model pH metre ile sürekli olarak izlenmiştir. Elementel demirin çözünürlük deneyleri en az iki kez tekrar edilmiştir. Çalışmada kullanılan Fe^o tozlarının çözünürlüğüne Na₂SO₃'ün etkisi olup olmadığını araştırmak için, çözünürlük deneyleri N_{2(g)} kullanılarak ÇO konsantrasyonu eser miktarlara düşürülmüş olan ortamda tekrar edilmiştir.

Çizelge 2.2. Elementel demir çözünürlük deneylerinin başlangıç koşulları

	Aerobik Koşullar (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (Na ₂ SO ₃) (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (N ₂ gazı) (T=26°C)	
	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01 M
Fe ^o	6,0 gr/L	6,0 gr/L	6,0 gr/L	6,0 gr/L	6,0 gr/L	6,0 gr/L
Na ₂ SO ₃	-	-	0,0645 gr/L	0,0645 gr/L	-	-
ÇO	7,10 mg/L	7,13 mg/L	0,00 mg/L	0,00 mg/L	0,98 mg/L	0,98 mg/L
KCl	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr /L

2.3.2. Elementel demir kullanılarak Cr(VI)'nın giderilmesi

Çalışmanın bu bölümünde 3,0 gr Fe^o/L ve 1,0x10⁻⁵ M Cr(VI) (1,414 gr K₂Cr₂O₇/L) içeren ve sürekli karıştırılan ağzı kapaklı cam reaktörlerde Cr(VI)'nın indirgenerek giderilmesi çalışılmıştır. Başlangıç koşulları (Çizelge 2.3), Fe^o'in çözünürlük deneylerine benzer biçimde hazırlanan reaktörlerden belli zaman aralıklarında alınan örneklerde çözünmüş Cr(VI), toplam demir ve ferro demir analizleri yapılmıştır. Nitrojen gazı ile çözünmüş oksijeni (ÇO) giderilen reaktörler dışında, Cr(VI)'nın indirgenmesi benzer koşullara sahip reaktörlerde en az iki kez test edilmiştir. Paralel olarak hazırlanan reaktörlerde pH değişimi reaksiyon süresi (3,5 saat) boyunca izlenmiştir. Reaksiyon süresi Cr(VI) konsantrasyonunun değişmediği veya ölçülebilen minimum konsantrasyon seviyesinin altına düştüğü zaman olarak belirlenmiştir. Çözünmüş oksijen gideriminde Na₂SO₃ kullanılan reaktörlere ek olarak, N₂^o(g) kullanılarak çözünmüş oksijen konsantrasyonu eser miktarlara düşürülen sistemlerde

Cr(VI)'nın giderimi çalışılmış ve ortama Na₂SO₃ ile eklenen iyonik gücün (1,5x10⁻³ M) veya Na⁺, SO₄²⁻ gibi iyonların Cr(VI) gideriminde etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Nitrojen ile havasızlaştırılan saf suya N₂^o(g) 1 L/dakika hızla verilmiş ve yaklaşık 1 saatlik süre sonunda ÇO konsantrasyonu 1 mg/L'nin altına düşürülmüştür.

Çizelge 2.3. Elementel demir ile Cr(VI) giderimi deneylerinde başlangıç koşulları

	Aerobik Koşullar (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (Na ₂ SO ₃) (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (N ₂ gazı) (T=26°C)	
	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01 M
Fe ^o	3,0 gr/L	3,0 gr/L	3,0 gr/L	3,0 gr/L	3,0 gr/L	3,0 gr/L
Na ₂ SO ₃	-	-	0,0645 gr/L	0,0645 gr/L	-	-
ÇO	7,55mg/L	7,56 mg/L	0,00 mg/L	0,00 M mg/L	0,88 mg/L	0,95 mg/L
KCl	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr/L

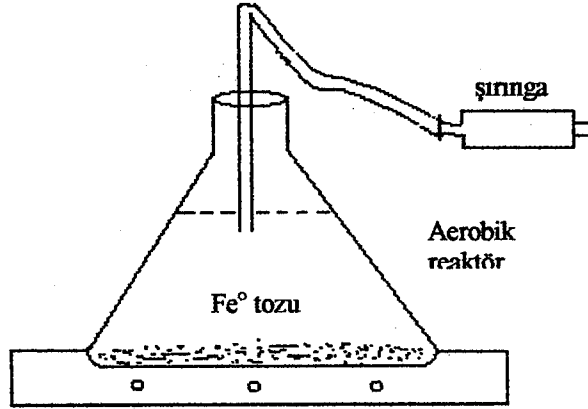
2.3.3. Ferro demir kullanılarak Cr(VI)'nın giderilmesi

Bu aşamada, başlangıçta 1,0x10⁻⁵ M Cr(VI) ve 3,0x10⁻⁵ M Fe(II) içeren reaktörlerde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme hızı çalışılmıştır. Başlangıç Cr(VI) ve Fe(II) konsantrasyonları sabit tutularak, Cr(VI)'nın Fe(II) ile indirgenmesine iyonik gücün ve ÇO'in etkisi test edilmiştir (Çizelge 2.4). Reaktörler magnetik karıştırıcıda test boyunca sürekli karıştırılmış ve Cr(VI) tayini için belli zaman aralıklarında örnek alınmıştır. Suda ÇO'nin giderilmesi için Na₂SO₃ kullanılmış, ancak Na₂SO₃ eklendiğinde ortama verilen ek iyonik gücün (I=1,5x10⁻³ M) etkisini test etmek amacıyla Cr(VI)'nın giderimi N₂^o(g) gazı ile havasızlaştırılmış (1lt N₂^o(g)/dak) ortamda da test edilmiştir.

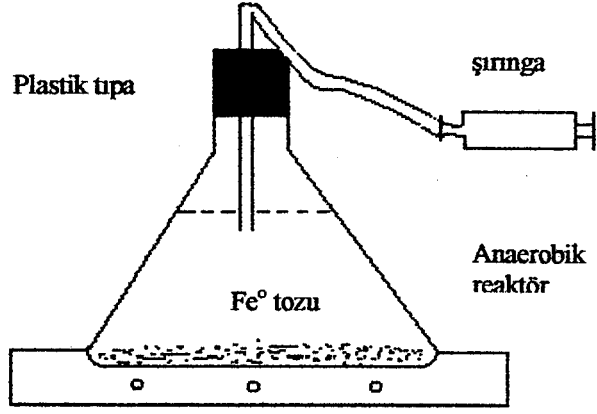
Çizelge 2.4 Ferro demir kullanılarak Cr(VI) giderilme deneylerinde başlangıç koşulları

	Aerobik Koşullar (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (Na ₂ SO ₃) (T=26°C)		Anaerobik Koşullar (N ₂ gazı) (T=26°C)	
	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01 M	I=0,00 M	I=0,01M
Fe (II)	3,0x10 ⁻⁵ M	3,0x10 ⁻⁵ M	3,0x10 ⁻⁵ M	3,0x10 ⁻⁵ M	3,0x10 ⁻⁵ M	3,0x10 ⁻⁵ M
Na ₂ SO ₃	-	-	0,0645 gr/L	0,0645 gr/L	-	-
ÇO	8,4 mg/L	8,3 mg/L	0,00 mg/L	0,00 mg/L	0,77mg/L	0,96 mg/L
KCl	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr /L	-	0,7456 gr/L

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan aerobik ve anaerobik reaktör tipleri sırasıyla, Şekil 2.6a ve Şekil 2.6b’de verilmektedir.



Şekil 2.6.a. Aerobik reaktör tipi



Şekil 2.6.b. Anaerobik reaktör tipi

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1 . Elementel Demirin Çözünürlüğü

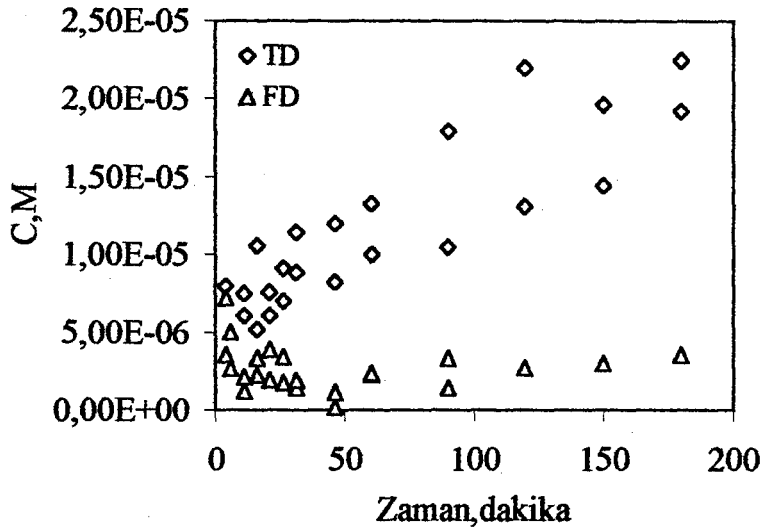
Krom (VI)'nın (Cr(VI)) elementel demir (Fe⁰) kullanılarak krom (III)'e (Cr(III)) indirgendiği ortamlarda, indirgeyici madde, Fe⁰, Cr(VI)'ya ek olarak çözülmüş oksijen (ÇO) ve suyun kendisi tarafından da yükseltgenir. Bu nedenle çalışmada kullanılan Fe⁰ tozunun çözünürlüğü, havaya doymun (aerobik), oksijensiz (anaerobik) ve iki farklı iyonik güce sahip ortamlarda toplam ve ferro demir (Fe(II)) konsantrasyonları ile belirlenmiştir.

3.1.1. Havaya doymun (aerobik) ortamda Fe⁰'in çözünürlüğü

Başlangıçta distile suda (T=26 °C) bulunan 6,55 mg ÇO/L, akvaryum havalandırma pompaları ile havalandırma sonucu 7,10 mg/L seviyesine çıkarılmıştır. Bu konsantrasyonda denge koşullarının sağlandığı tespit edildikten sonra, Fe⁰ tozlarının çözünürlüğü iki farklı iyonik güçte (I=0,00 M ve 0,01 M) üç saat boyunca izlenmiştir. Her çözünürlük testi en az iki kez tekrarlanmıştır.

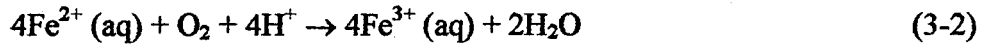
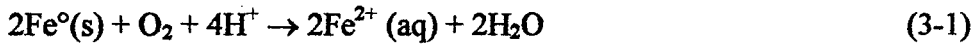
Başlangıç çözülmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu 7,10 mg/L ve I=0,00 M olan ortamda Fe⁰ tozlarının çözünmesi sonucu çözülmüş toplam demir (TD) ve ferro demir (FD) konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Toplam demir konsantrasyonu Fe⁰ tozları eklendikten hemen sonra (~60 saniye sonra) alınan ilk örnekte çok yüksek bulunmuştur. Ölçülen bu yüksek konsantrasyonun, çok küçük Fe⁰ ve demir oksit tozlarının hızla çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmüş ve Şekil 3.1'de gösterilmemiştir. Toplam demir konsantrasyonu toplam test süresinin (~3 saat) ilk elli dakikası boyunca hızlı bir artış göstermiş, bu hız ilk elli dakikadan sonra yavaşlamaya başlamıştır (Şekil 3.1).



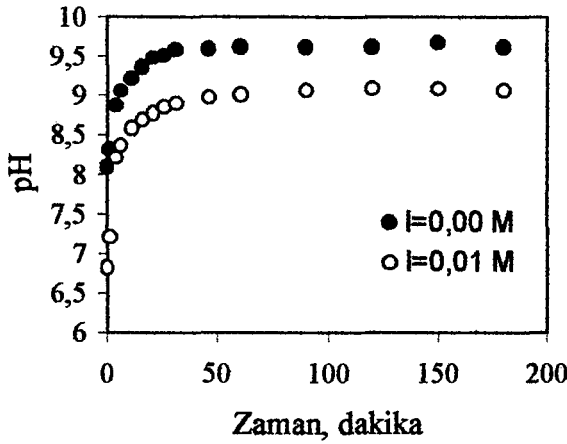
Şekil 3.1. Havaya doygun (aerobik) ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü (I=0,00 M)

Çözünme hızında zamana bağlı gözlenen düşüş, ortamın pH değerinin ilk elli dakikadan sonra 9,5 seviyesine çıkarak (Şekil 3.2) o seviyede sabit kalması ve bazik ortamlarda Fe° yüzey karakteristiğinin değişmesiyle açıklanabilir. Aerobik ortamda Fe°'in çözünmesi veya paslanması reaksiyonu sonucunda reaksiyon 3-1 ve 3-2'de de gösterildiği gibi pH'ın arttığı bilinmektedir (Uhlig ve Revie 1985).



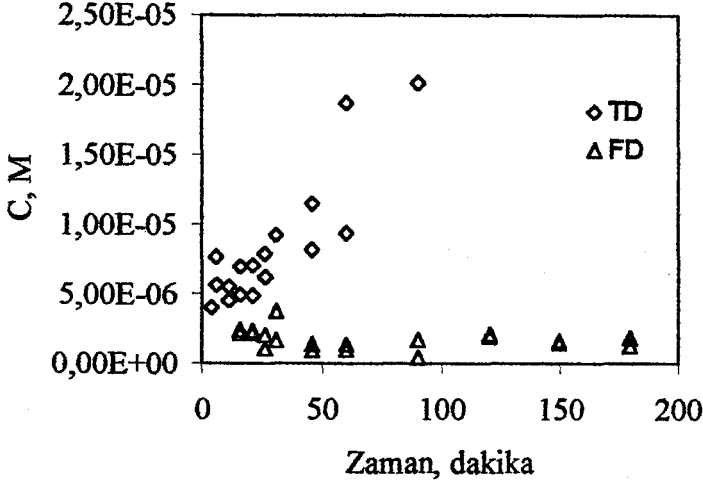
Reaksiyonun yaklaşık ilk elli dakikası boyunca FD konsantrasyonu azalmış, son iki saati boyunca FD konsantrasyonu $2,5 \times 10^{-6}$ M seviyesinde seyretmiştir (Şekil 3.1). Ferro demir konsantrasyonunda gözlenen düşüş, Fe(II)'nin ÇO tarafından Fe(III)'e yükseltgenmesi sonucu olabilir. Aynı reaktörde zamana bağlı yapılan pH ölçümleri (Şekil 3.2) yaklaşık ilk elli dakika sonra pH değerinin 9,5'a ulaştığını göstermektedir. Ferro demir konsantrasyonunun ilk elli dakika boyunca Fe(III)'e yükseltgenmesi sonucu düşüşü ortamın pH değerindeki

değişimle bağlantılı olarak açıklanabilir. Ferro demirin ÇO tarafından yükseltgenme hızının ortamın bazik özelliği ile orantılı olarak arttığı bilinmektedir (Singer ve Stumm 1970). Ayrıca Fe(II)'in ÇO tarafından yükseltgenme hızı Fe(II) konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığından (Singer ve Stumm, 1970), Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenme hızının başlangıçta hızlı olup daha sonra yavaşlaması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 3.2. Havaya doymun (Aerobik) ortamda Fe° tozlarının çözünmesine bağlı olarak pH değişimi

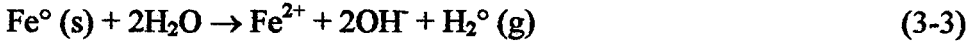
Bu çalışmada iyonik güç konsantrasyonu yeraltı suyunun tipik iyonik gücünü temsilen 0,01 M olarak seçilmiş ve Fe° çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. İyonik gücün 0,01 M olduğu ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Fe°'in çözünürlüğünün özellikle aerobik koşullarda iyonik güç ile birlikte arttığı bilinmektedir (Stumm 1992). Ortamın iyonik gücü arttıkça lokal (bölgesel) korozyonu artıran iyonların, örneğin Cl⁻'un, bulunması pasif filmin oluşumunu engeller veya bu filmin çözünürlüğünü artırır. Test süresince TD konsantrasyonu sürekli artmış ve FD konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-6}$ M'da sabit kalmıştır. Test edilen her iki iyonik güçte (I=0,00 M ve I=0,01 M) Fe° çözünürlüğü benzer reaksiyon sürelerinde benzer miktarlarda bulunmuştur.



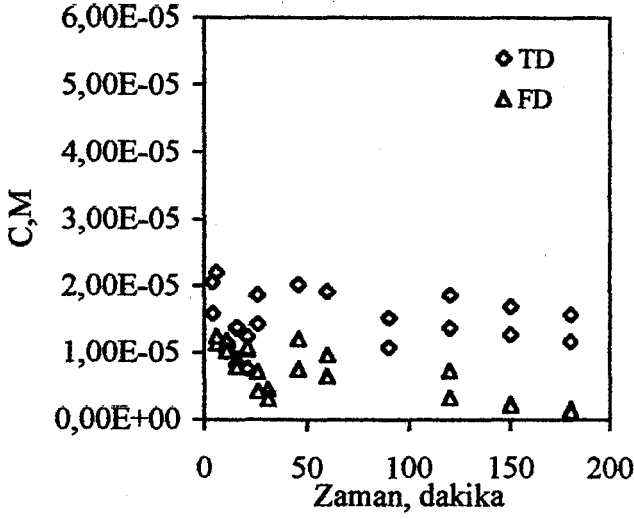
Şekil 3.3. Havaya doymun (aerobik) ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü (I=0,01 M)

3.1.2. Oksijensiz (anaerobik) ortamda Fe° çözünürlüğü

Fe°'in çözünürlüğü anaerobik ortamlarda suyun Fe°'i Fe(II)'ye yükseltgemesi yoluyla gerçekleşir (Reaksiyon 3-3) (Uhlig ve Revie 1985).



Anaerobik koşullarda paslanan Fe° yüzeyi reaksiyon ilerledikçe artan OH⁻ konsantrasyonu nedeniyle suyun kompozisyonuna bağlı olarak Fe(OH)₂, FeCO₃, CaCO₃, MgCO₃ gibi çözünürlüğü düşük katı maddeler tarafından kaplanabilir ve Fe° çözünürlüğü farklı bir hızda gözlenebilir. Bu çalışmada kullanılan Fe° tozlarının sodyum sülfid (Na₂SO₃) kullanılarak oksijeni giderilen ortamdaki çözünürlükleri Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.4'de de gösterildiği gibi TD konsantrasyonu 3 saat boyunca ortalama $\sim 1,5 \times 10^{-5}$ M seviyesinde iken, FD konsantrasyonu ilk elli dakikada azalmış, kalan sürede ise $\sim 5,0 \times 10^{-6}$ M civarında seyretmiştir.

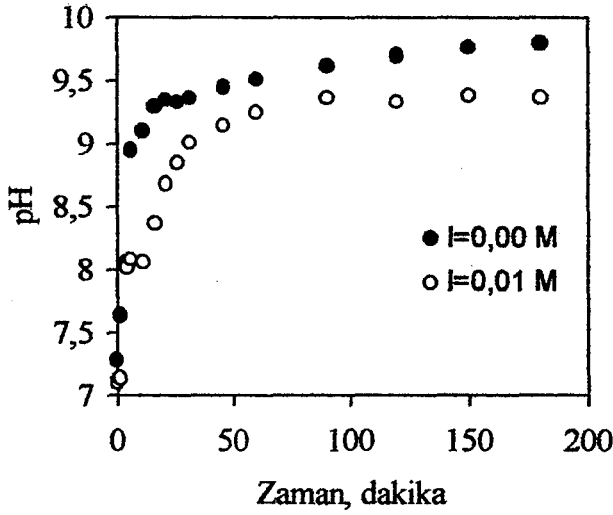


Şekil 3.4. Oksijensiz (Na_2SO_3 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe^0 tozlarının çözünürlüğü ($I=0,00 \text{ M}$)

Anaerobik koşullarda pH değerinin 4-10 arasında olduğu ortamlarda Fe^0 'in çözünme hızının reaksiyon ilerledikçe gözlemlenen pH değeri artışından çok ortamın kompozisyonundan etkilendiği daha önceki çalışmalarda gözlenmiştir (Reardon 1995). Ancak reaksiyon ilerledikçe pH'ın artışı (Şekil 3.5) Fe(II) konsantrasyonunu etkilemiş ve pH'ın sabitleştiği zamandan sonra FD konsantrasyonu aynı kalmıştır. Toplam demir konsantrasyonunun havaya doymun olan ortama göre daha düşük olması, oksijenin Fe^0 'in çözünmesinde suya göre daha güçlü oksidant olduğunu göstermektedir. Ferro demir konsantrasyonu ise oksijene doymun sisteme göre daha yüksektir. Bunun nedeni ferro demirin oksijenin olmadığı ortamlarda kararlı kalabilmesidir.

Sodyum sülfite eklenerek CO 'i giderme esnasında ortama eklenen yaklaşık $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık ek iyonik gücün Fe^0 tozlarının çözünmesindeki etkisini araştırmak amacıyla, $\text{N}_2(\text{g})$ kullanılarak CO konsantrasyonu 0,88-0,98 mg/L seviyesine indirilen ortamda yapılan Fe^0 çözünürlük deneyinin sonuçları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu test havasızlaştırma sonunda eser miktarda da olsa benzer CO konsantrasyonu elde etmek zor olduğundan tekrar edilememiştir. Yapılan deneyin sonuçlarına göre çok küçük boyutlu Fe^0 veya demir oksit tozları başlangıçta eser miktarda bulunan CO 'nin de etkisi ile hızla çözüldükten sonra reaksiyon süresi boyunca TD konsantrasyonu sürekli azalmıştır. Test süresi boyunca TD

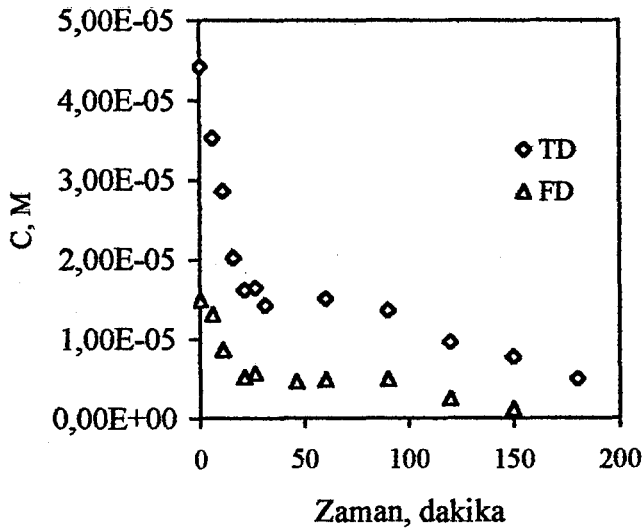
konsantrasyonu sabit bir değere ulaşmamış, ancak benzer reaksiyon sürelerinde ölçülen TD konsantrasyonları karşılaştırıldığında, $N_{2(g)}$ doygun ortamda Fe° çözünürlüğünün Na_2SO_3 ile oksijeni giderilen ortamdaki çözünürlüğe benzer olduğu tespit edilmiştir. Ferro demir konsantrasyonu ise yirmi dakika sonra $\sim 5,0 \times 10^{-6}$ M seviyesinde sabit kalmıştır. Sodyum sülfid eklenerek ÇO'nin giderildiği ortamda Fe° tozlarının çözünmesine ilişkin elde edilen sonuçlara benzer sonuçların $N_{2(g)}$ ile havasızlaştırılan ortamda elde edilmesi, Na_2SO_3 'in miktarından kaynaklanan iyonik gücün veya Na^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının Fe° çözünürlüğüne etkisinin olmadığını göstermektedir.



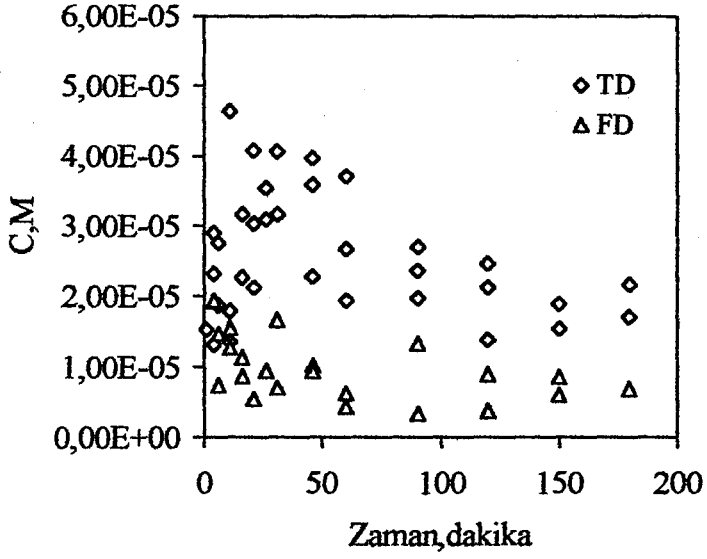
Şekil 3.5. Oksijensiz (Na_2SO_3 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe° tozlarının çözünmesine bağlı olarak pH değişimi

Anaerobik koşullarda Fe° 'in çözünürlüğüne iyonik gücün etkisini araştırmak amacıyla hem Na_2SO_3 eklenerek hem de $N_{2(g)}$ ile havasızlaştırılan ortamın iyonik gücü KCl kullanılarak 0,01 M artırılmıştır. Sodyum sülfid eklenerek havasızlaştırılan suda TD konsantrasyonu testin ilk elli dakikası boyunca hızla azalmış (Şekil 3.7) ve testin geri kalan süresinde düşmeye başlamış ve $\sim 2,00 \times 10^{-5}$ M'da dengede kalmıştır. Ferro demir konsantrasyonu ise testin başlangıcından sonuna kadar $\sim 7 \times 10^{-6}$ M'da dengede kalmıştır. Anaerobik koşullarda iyonik gücün artışıyla birlikte Fe° 'in çözünürlüğü çok az miktarda

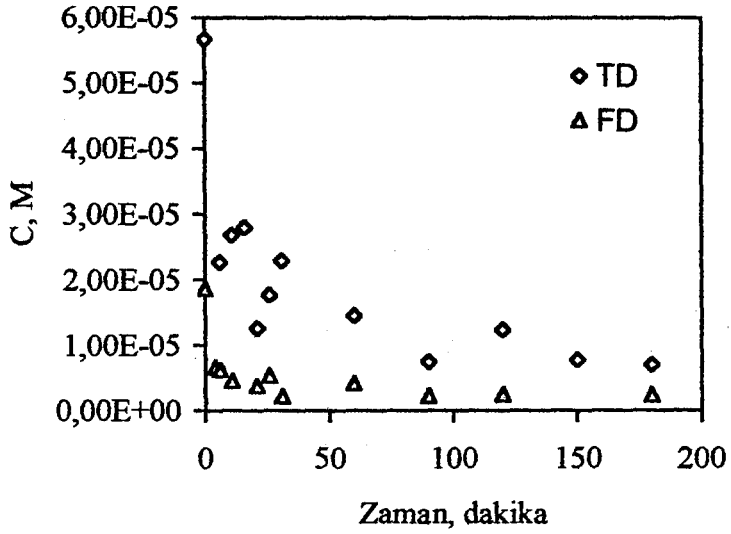
artmıştır. Benzer iyonik güce sahip olan ve $N_2(g)$ ile CO konsantrasyonu eser miktarlara düşürülen ortamda Fe^0 çözünürlüğü ilk elli dakika sonunda $\sim 1,00 \times 10^{-5}$ M olarak ölçülmüştür (Şekil 3.8). Ferro demir konsantrasyonu ise test süresince $\sim 3,5 \times 10^{-6}$ M seviyesinde sabit kalmıştır. Elde edilen sonuçlara göre $N_2(g)$ ile oksijeni azaltılmaya çalışılmış ortamda Fe^0 'in çözünürlüğü Na_2SO_3 ile oksijeni giderilen ortama göre yarı yarıya azalmıştır. Ancak bu konuda genelleme yapmak elde edilen sonuçlara göre zor olduğundan, deneyler farklı iyonik güç içeren ortamlarda yapılmalıdır. Bu çalışmada elde edilen bulgular Na_2SO_3 'ün Fe^0 çözünürlüğünü iyonik güçten bağımsız olarak ciddi boyutlarda etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 3.6. Oksijensiz ($N_2(g)$ ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe^0 tozlarının çözünürlüğü ($I=0,00$ M)



Şekil 3.7. Oksijensiz (Na_2SO_3 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü ($I=0,01 M$)



Şekil 3.8. Oksijensiz (N_{2g} ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe° tozlarının çözünürlüğü ($I=0,01 M$)

3.2. Krom (VI)'nin Elementel Demir İle Giderimi

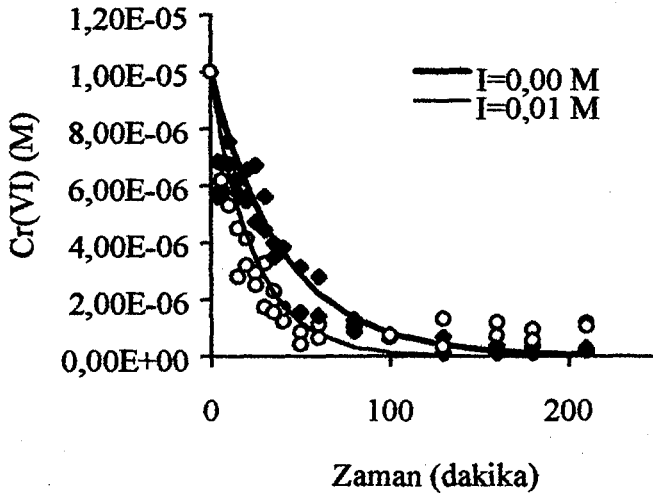
Çalışmanın bu bölümünde elementel demir (Fe^0) kullanılarak Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi araştırılmıştır. Krom (III)'ün çözünürlüğü düşük $Cr(OH)_3(s)$ 'in oluşturularak çöktürme yoluyla sudan uzaklaştırılması bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur. Krom (VI)'nin indirgenmesinde kullanılan Fe^0 'in reaksiyon sonunda yüzey karakterizasyonu yapılarak, yüzeyde biriken minerallerin karakterizasyonu yapılmaya çalışılmış ve bu minerallerin Cr(VI)'nin giderimindeki rolleri araştırılmıştır. Elementel demir kullanılarak hem aerobik hem de anaerobik koşullarda Cr(VI) giderimi test edilmiş ve Cr(VI)'nin giderim hızına iyonik gücün etkisi araştırılmıştır.

3.2.1. Havaya doymun (aerobik) ortamda Cr(VI) giderimi

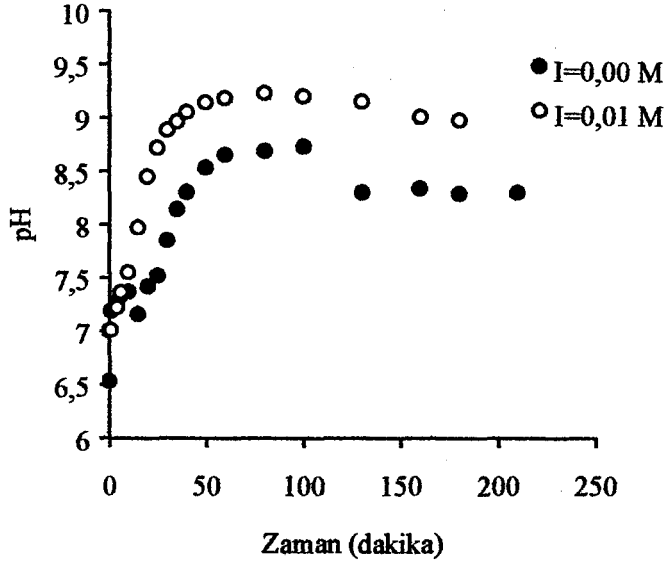
Krom (VI)'nin havaya doymunlaştırılarak çözülmüş oksijen (CO) konsantrasyonu 6,55 mg/L'den 7,55 mg/L'ye çıkarılan ortamda Fe^0 kullanılarak giderimi, belli aralıklarla alınan örneklerde Cr(VI) konsantrasyonu ölçülerek, takip edilmiştir. Zamana bağlı olarak Cr(VI) konsantrasyonunda gözlenen azalış test edilen iki farklı iyonik güç ortamı için Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Reaksiyonun ilk yüz dakikasında Cr(VI) konsantrasyonu sürekli azalmış, testin geri kalan süresi boyunca $\sim 1 \times 10^{-6}$ M seviyesinde kalmıştır. Test süresi bitiminde erişilen %90'lık Cr(VI) gideriminin artırılması, reaktöre ek Fe^0 tozlarının eklenmesi veya reaksiyon süresinin uzatılması ile sağlanabilir. Ancak bu çalışma kapsamında Cr(VI) konsantrasyonunun içme suyu standartlarında verilen konsantrasyon ($\sim 1 \times 10^{-6}$ M) seviyesine düşmesi yeterli bulunmuştur. İyonik gücü 0,01 M olan aerobik ortamdaki Cr(VI) giderimi, saf suda gözlenen Cr(VI) gideriminden daha hızlı gerçekleşmiş, ancak maksimum Cr(VI) giderimi (%90) her iki sistem için yaklaşık olarak aynı seviyede kalmıştır. Test süresi sonunda Cr (VI) konsantrasyonunun her iki ortamda da benzer seviyede kalmasının nedenleri arasında, aynı miktarda Fe^0 tozunun kullanılmış olması, saf suda kullanılan Fe^0 yüzeyinde biriken hidroksitlerin veya oksitlerin reaktif nokta sayısını çok fazla

etkilememesi ve reaksiyonun ilk 100 dakikasından sonra pH'ın 8,5-9,0 arasında sabit kalması (bakınız Şekil 3.10) ve dolayısıyla Fe⁰'in, yükseltgeyici maddenin (ÇO ve Cr(VI)) konsantrasyonundan bağımsız olarak, oksitlenmesinin de yavaşlaması sayılabilir. Reaksiyon süresi (~3,5 saat) Cr(VI) konsantrasyonunun minimum değere ulaştığı süre olarak saptanmıştır.

Şekil 3.9'da görüldüğü üzere, Cr(VI)'nın indirgenerek sudan uzaklaştırılma hızı saf olmayan suda (I=0.01 M) daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedenleri arasında, bu çalışmanın ilk bölümünde çok net olarak gözlenmemiş de olsa, Fe⁰'in çözünürlüğünün iyonik gücü yüksek olan sularda daha fazla olması ve dolayısıyla Cr(VI) ÇO ve su ile reaksiyona girerek pasifleşen Fe⁰ yüzeyinin sürekli yenilenmesi (Stumm 1992) olabilir. Ayrıca çalışmada suya iyonik gücü eklemek için kullanılan KCl'dan kaynaklanan Cl⁻ iyonları Fe⁰ üzerindeki oksit tabakasının çözünürlüğünü artırarak (Stumm 1992) Fe⁰ yüzeyinin aktif kalmasını sağlayabilir.



Şekil 3.9. Cr(VI)'nın Fe⁰ üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi (Aerobik ortam)



Şekil 3.10. Cr(VI)'nın aerobik ortamda gideriminin ortamın pH'ına etkisi

Cr(VI)'nın giderimine iyonik gücün etkisi kinetik verilerin birinci dereceden reaksiyon denklemi ile modellenmesinde de görülmektedir. Cr(VI)'nın indirgenmesi kinetiği integral metodu ile incelenmiş ve verilerin en iyi birinci derece reaksiyon denklemine (Denklem 3-1) uyum gösterdiği bulunmuştur.

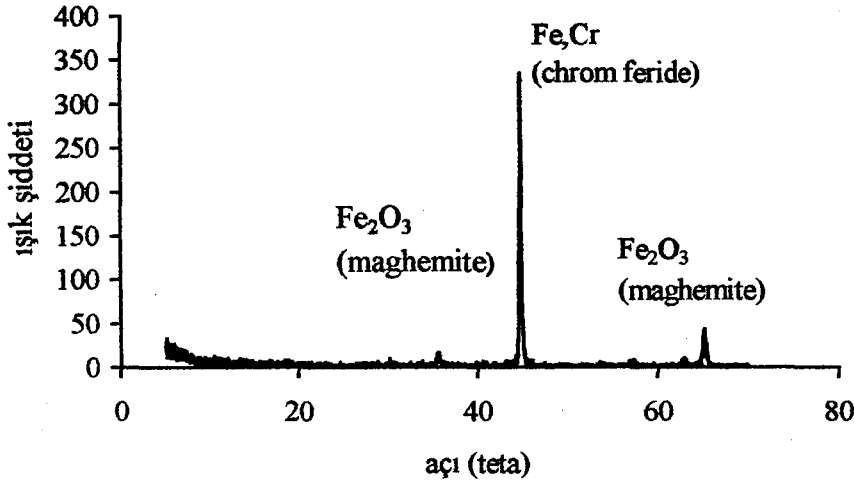
$$[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(VI)}]_0 e^{-kt} \quad (3-1)$$

Denklem 3-1'de, $[\text{Cr(VI)}]$ ve $[\text{Cr(VI)}]_0$ sırasıyla suda kalan ve başlangıçta eklenen Cr(VI) konsantrasyonunu (M), t reaksiyon zamanını (dakika) ve k reaksiyon hız sabitini (dakika^{-1}) temsil etmektedir. Denklem 3-1 yardımıyla k değerlerinin hesaplanması için $(\ln C)$ değerlerine karşılık (t) değerlerinin grafiği çizilmiş ve elde edilen doğrunun eğimi yardımıyla reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Lineer regrasyon kullanılarak yapılan eğim hesapları sonucunda reaksiyon hız sabit değerleri

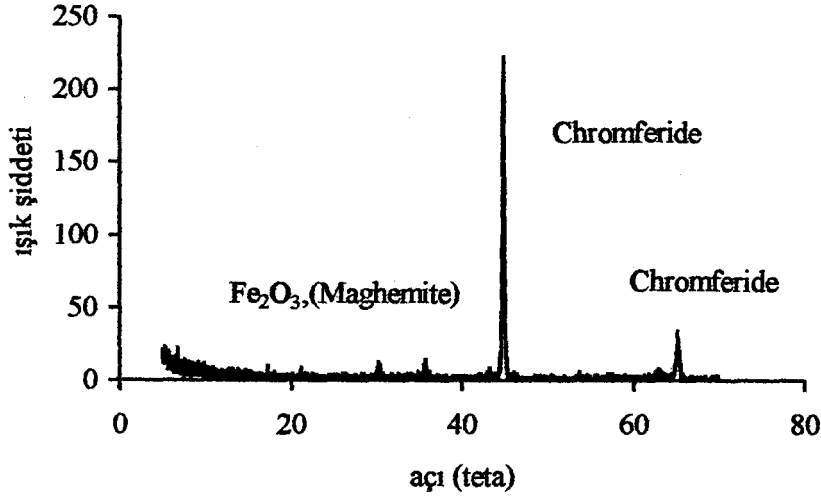
I=0,00 M ve I=0,01 M olan ortamlar için sırasıyla 0,0252 ve 0,0458 dak⁻¹ olarak bulunmuştur. Yüzey reaksiyonları için farklı koşullarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri genellikle birim yüzey alanına göre normalize edilerek karşılaştırılır. Ancak bu çalışmada kullanılan Fe⁰ tozlarının spesifik yüzey alan ölçümü yapılmadığından, gözlenen, yani yüzey alana göre normalize edilmemiş, birinci dereceden reaksiyon katsayısı kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışmada hesaplanan gözlenen Cr(VI) indirgenme hız katsayıları Ponder ve ark., (2000)'nin çalışmasında nano büyüklüğündeki Fe⁰ tozları ile yapılan testlerde Cr(VI)'nın indirgenme hız katsayısından (0,0193 dak⁻¹) yüksek fakat aynı mertebede bulunmuştur. Gould (1982) tarafından çalışılan krom (VI)'nın Fe⁰ kullanılarak indirgenmesi reaksiyonunun ilk 37 dakikalık kısmı birinci dereceden kinetik denklemi ile tanımlanmış ve reaksiyon hız sabiti 0,0347 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Gould (1982) yaptığı çalışmada, Cr(VI) giderilme hızını, reaksiyon süresince (70 dakika) toplanan veriler ile Cr(VI) konsantrasyonuna 0,5'nci dereceden bağlı olarak daha doğru ifade etmiştir. Krom (VI)'nın Fe⁰ ile giderimini Cr(VI) konsantrasyonuna sıfırıncı dereceden bağlayan reaksiyon hız denklemi ile ifade etmiş çalışmalar da bulunmaktadır (Bowers ve ark. 1986; Melitas ve ark. 2001). Reaksiyon hızını Cr(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak birinci dereceden farklı saptayan bu çalışmaların ortak noktası, Cr(VI) giderimini sabit pH koşullarında yapmış olmaları ve reaksiyon kinetiğini çok iyi tanımlanmış koşullar için saptamış olmalarıdır. Bu çalışmada ve Ponder ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise ortamın pH değeri tampon çözeltilerle veya asit/baz eklenerek sabit tutulmamıştır.

Test bittikten sonra reaksiyona girmiş Fe⁰ tozlarından alınan örnekler XRD ile analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, aerobik ve Cr(VI) ile kirletilmiş olan ve iyonik gücü 0,00 M ve 0,01 M olan suda yaklaşık 3,5 saat süreyle tutulan Fe⁰ yüzeyinde maghemit (γ -Fe₂O₃) oluşumu ve krom birikimi tesbit edilmiştir (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). Ancak krom içeren ve kristal yapıya sahip herhangi bir madde tanımlanamamıştır. Konsantre Cr(VI) çözeltilerinde ([Cr(VI)]>0,1 mM) bekletilerek korozyona karşı direnci arttırılan Fe⁰ yüzeyinde toplanan krom ve kromlu yüzey bileşikleri hakkında özellikle malzeme bilimi literatüründe pek çok çalışmaya

rastlamak mümkündür. Bu çalışmalar Cr(VI)'nın Fe° üzerinde oluşan pasif filme adsorpsiyonunun çok az olduğunu ve yüzeyde biriken kromun Cr(III) olduğunu göstermişler ve kompozisyonunda Cr(III) olan kristalleşmiş bir madde tanımlayamamışlardır (Isaacs ve ark. 2002). Bir başka çalışmada krom ile kirletilmiş yeraltı suyunda 20 ay bekletilen Fe° yüzeyinde, daha çok doğal koşullar altında oluşumu gözlenen Cr(OH)₃ veya Cr-Fe hidroksit (Fe_xCr_(1-x)(OH)₃) oluşumu tahmini yapılmıştır (Puls ve ark. 1999). Bu çalışmada kullanılan Fe° tozlarının yüzeyinde tespit edilen maghemit (γ -Fe₂O₃) çözünürlüğü düşük bir mineral olup (Lindsay 1979), içerdiği Fe(III)'ün Cr(VI)'yı indirgemediği de bilinmektedir (Kendelewicz ve ark. 2000). Maghemit Fe(III) içeren en kararlı oksitlerden olup, zamana bağlı olarak değişimi de (transformasyon) mümkün değildir (White ve Peterson 1996). Bu nedenle reaksiyon süresi uzatılarak yüzey kompozisyonunda değişimin Cr(VI)'nın giderimine etkisini araştırmaya gerek duyulmamıştır.



Şekil 3.11. Havaya doymun (aerobik) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe° tozunun yüzey karakterizasyonu (I=0,00 M)



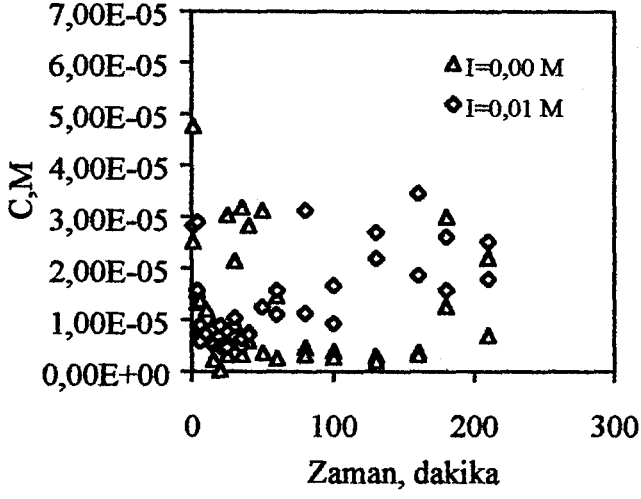
Şekil 3.12. Havaya doygun (Aerobik) ortamda reaksiyona giren Fe° tozlarının yüzey karakterizasyonu ($I=0,01 M$)

Havalandırılmış suda Fe° kullanılarak $Cr(VI)$ giderimi testlerinde zamana bağlı olarak sudaki toplam demir ve ferro demir konsantrasyonları belli aralıklarla ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.13a ve 3.13b'de gösterilmiştir. Şekil 3.13a'da görüldüğü üzere, TD konsantrasyonu $\sim 2,5 \times 10^{-5} M$ seyretmiş ve reaksiyon süresince bu değere yakın TD konsantrasyonları ölçülmüştür. Toplam demir konsantrasyonu reaktörde bulunan Fe° tozu miktarına göre normalize edildiğinde Fe° tozunun çözünürlüğü $4,7 \times 10^{-4} g TD/g Fe^{\circ}$ olarak hesaplanabilir. Hesaplanan bu değer $Cr(VI)$ 'nın bulunmadığı aerobik ortamda gözlenen maksimum TD konsantrasyonundan daha yüksek bir değere karşılık gelmektedir. Çözünmüş oksijene ek olarak $Cr(VI)$ 'nın da yükseltgen madde olarak bulunması Fe° tozlarının çözünürlüğünü arttıracığından böylesi bir sonuç şaşırtıcı değildir. İyonik gücü olan ortamda saf suya göre $Cr(VI)$ giderimi daha hızlı gerçekleşmişse de, Fe° çözünürlüğü her iki ortamda da birbirinden çok farklı bulunmamıştır. Şekil 3.13b'de görüldüğü gibi ve FD konsantrasyonlarında sistematik bir değişim gözlenememiştir. Ferro demir konsantrasyonu değişiminde zamana bağlı sistematik bir değişimin olmayışında ortamda $Fe(II)$ 'i yükseltgeyen maddelerin birden fazla olması (CO ve $Cr(VI)$),

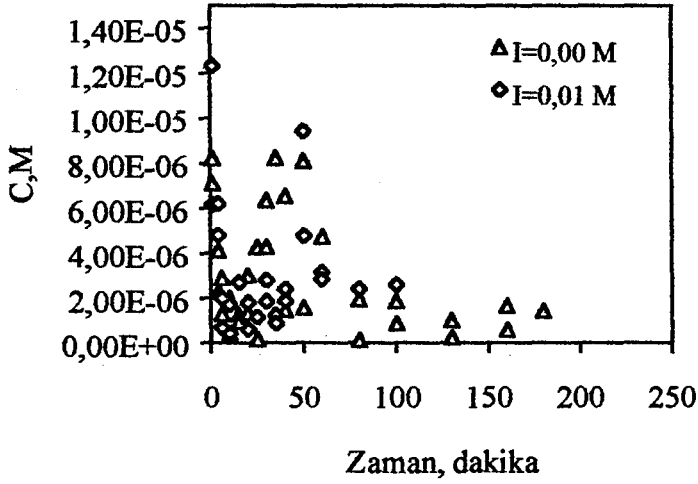
ortamın pH değerinin zamana bağlı olarak sürekli değişimi (Şekil 3.10) ve Fe⁰ yüzeyi kompozisyonunun bu parametrelere bağlı olarak sürekli farklılaşması etkili olan faktörler arasında sayılabilir. Ancak reaksiyonun ilk 100 dakikasından sonra FD konsantrasyonu $\sim 1,00 \times 10^{-6}$ M'da dengeye gelmiş ve bu değer reaktörde bulunan Fe⁰ miktarına göre normalize edildiğinde Fe⁰'in FD cinsinden çözünürlüğü $1,8 \times 10^{-5}$ g FD/g Fe⁰ olarak hesaplanmıştır. Bu değer Cr(VI)'nın bulunmadığı aerobik ortamda Fe⁰ tozlarının FD cinsinden çözünürlük değerine ($2,3 \times 10^{-5}$ g FD/g Fe⁰) yakın bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Fe(II)'nin Cr(VI)'nin indirgenmesindeki rolünü ne yazık ki açıkça göstermemektedir. Ancak aerobik koşullarda Fe(II)'nin Cr(VI)'yı indirgediği çalışmanın son bölümünde gösterilmiştir.

3.2.2. Oksijensiz (anaerobik) ortamda Cr(VI) giderimi

Bu reaktörlerde saf suya Na₂SO₃ eklenerek (0,0645 g/L) ÇO konsantrasyonu eser miktarlara düşürülmüş ve Cr(VI) giderimi belli aralıklarla alınan örneklerde Cr(VI) konsantrasyonunun ölçülmesiyle izlenmiştir. Krom (VI)'nin Fe⁰ tozları kullanılarak iki farklı iyonik güç ortamında giderimi zamana bağlı olarak Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Reaksiyon başlatıldıktan yaklaşık bir saat sonra her iki reaktörde de Cr(VI) konsantrasyonu minimum seviyeye ulaşmış ($1,0 \times 10^{-6}$ M) ve test sonuna kadar bu seviyede kalmıştır. Şekil 3.14'de de görüldüğü üzere, saf suda ve iyonik gücü 0,01 M olan suda Cr(VI) giderimi test sonunda %90-95 arasında gözlenmiştir. Anaerobik ortamda Cr(VI) giderimi birinci dereceden reaksiyon denklemi (Denklemler 3-1) ile ifade edilmiştir. Lineer regresyon kullanılarak hesaplanan hız sabitleri iyonik gücün 0,00 ve 0,01 M olduğu ortamlarda sırasıyla 0,0316 ve 0,0722 dak⁻¹ olarak bulunmuştur. Anaerobik ortamda gerçekleşen reaksiyonların hız sabitleri aerobik ortamda benzer koşullarda gerçekleşen reaksiyonların hız sabitlerinden daha yüksek bulunmuştur.



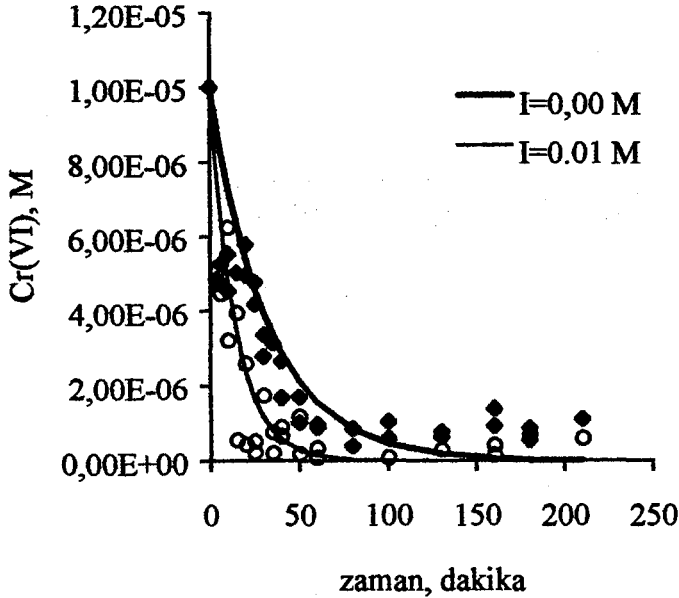
Şekil 3.13.a. Cr(VI) ile kirlenmiş ortamda toplam demir bazında Fe^0 tozlarının çözünürlüğü (Aerobik)



Şekil 3.13.b. Cr(VI) ile kirlenmiş ortamda ferro demir bazında Fe^0 tozlarının çözünürlüğü (Aerobik)

Bunun en büyük nedenlerinden birisi ortamda çözülmüş oksijen (ÇO) gibi Fe° 'i agresif olarak oksitleyen bir maddenin bulunmayışıdır. İyonik gücün reaksiyon hızını anaerobik ortamda da yaklaşık 2 kez arttırdığı gözlenmiştir. Ortama KCl ile eklenen Cl^- iyonlarının Fe° yüzeyinin pasifleşmesini engellemesi ve dolayısıyla Cr(VI) giderimini daha da hızlandırdığı anaerobik ortamda da gözlenmiştir (Stumm 1992).

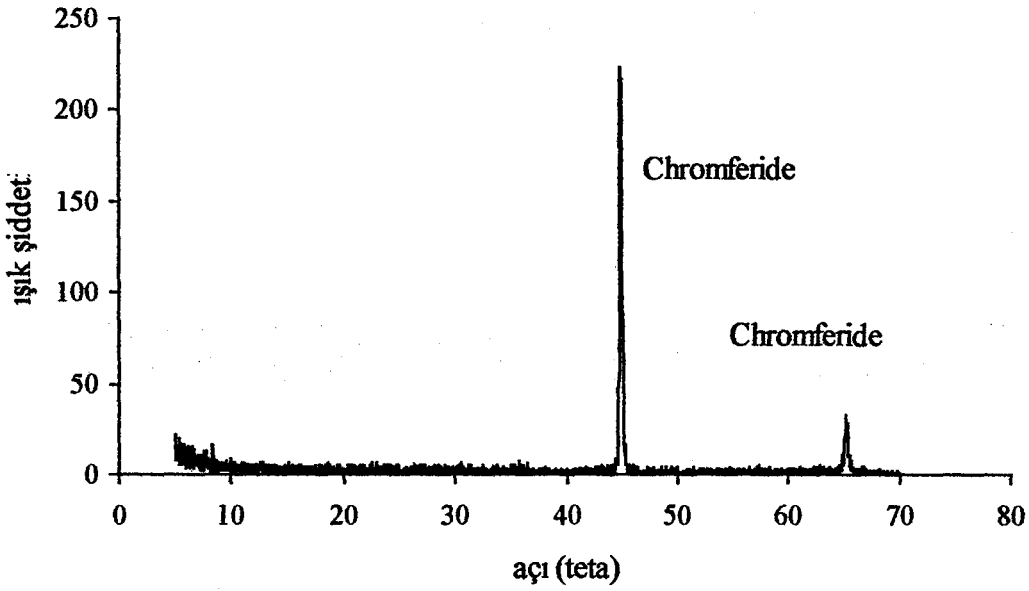
Testlerde kullanılan Fe° tozlarının yüzey karakterizasyonu XRD ile yapılmış ve herhangi bir Fe(II) ve Fe(III) içeren oksit oluşumuna rastlanmamıştır. Anaerobik ortamda Cr(VI)'ya maruz kalan Fe° yüzeyinde krom birikimi tesbit edilmiş (Şekil 3.15 ve Şekil 3.16), ancak kristalleşmiş yapıda olan ve krom içeren herhangi bir madde tanımı yapılamamıştır.



Şekil 3.14. Cr(VI)'nın Fe° üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi (Anaerobik ortam)

Anaerobik ortamda kullanılan Fe° tozlarının yüzeyinde herhangi bir demir oksit oluşumunun gözlenmeyişi, Cr(VI)'nın havaya doymun suya göre bu ortamda daha hızlı giderilmesini destekleyen gözlemlerden birisidir.

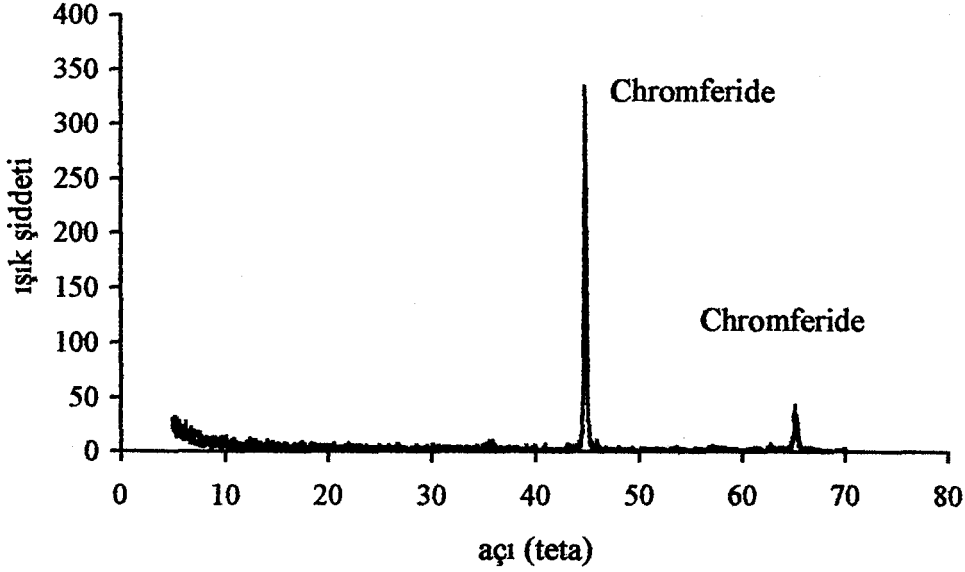
Krom (VI) ile kirlenmiş anaerobik ortamlarda Fe^0 tozlarının çözünürlüğü belli aralıklarla alınan su örneklerinde yapılan TD ve FD analizleri ile takip edilmiştir. Yapılan analizlerin sonuçları Şekil 3.17a ve 3.17b'de iki farklı iyonik güç için ve TD ve FD için ayrı ayrı gösterilmiştir. Her iki iyonik güçte de TD konsantrasyonu Cr(VI)'nın hızla giderildiği ilk 50 dakikada hızla azalmış ve Cr(VI) giderimi dengeye geldikten sonra TD konsantrasyonu da dengelenmiştir. ($1,0 \times 10^{-5}$ M) (Şekil 3.17a).



Şekil 3.15. Anaerobik (Na_2SO_3) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe^0 tozunun yüzey karakterizasyonu ($I=0,00$ M)

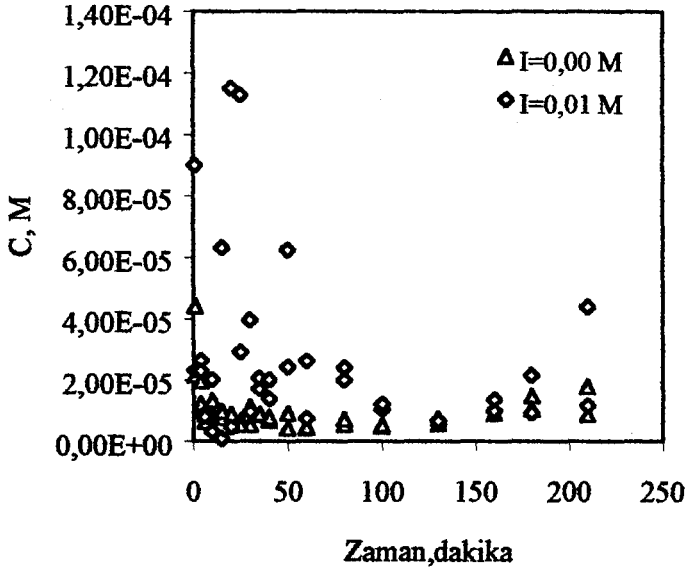
Denge halinden sonra gözlenen TD konsantrasyonundaki hafif artış Fe^0 'in H_2O tarafından oksitlenmesi sonucu olabilir, ancak bu saptamayı doğrulamak için daha uzun süreli deneylerin yapılması gereklidir. Reaktörde kullanılan Fe^0 miktarına göre Fe^0 tozlarının çözünürlüğü TD baz alınarak normalize edildiğinde, ($1,9 \times 10^{-4}$ g TD/g Fe^0) anaerobik ortamda Cr(VI)'nın bulunmasının Fe^0 tozlarının çözünürlüğünü önemli boyutlarda etkilemediği görülmektedir. İyonik gücün etkisini açıkça

gözleyemediğimiz Fe⁰ tozlarının çözünürlüğü anaerobik koşullarda aerobik koşullara göre ($4,7 \times 10^{-4}$ g TD/g Fe⁰) daha düşük bulunmuştur.



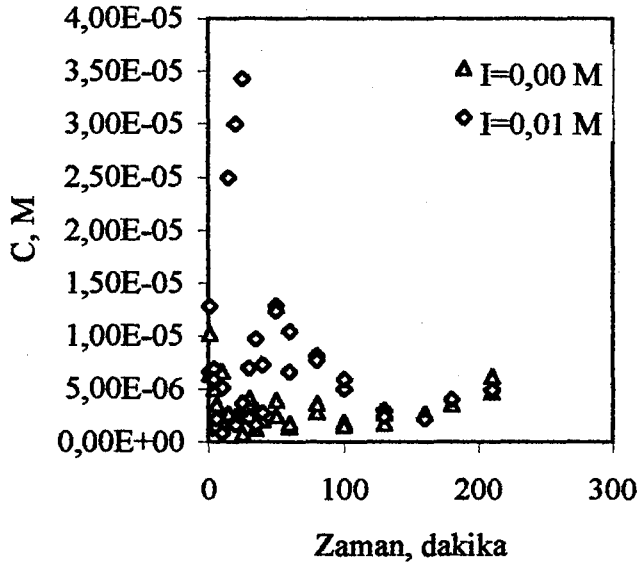
Şekil 3.16. Anaerobik (Na₂SO₃) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe⁰ tozlarının yüzey karakterizasyonu (I=0,01 M)

Bu sonuç ÇO'nin Cr(VI)'nın indirgenme hızını Fe⁰ yüzeyini oksitleyerek yavaşlattığını göstermektedir. Belli zaman aralıklarında alınan örneklerde ölçülen ferro demir konsantrasyonu her iki iyonik güç için Şekil 3.17b'de gösterilmiştir. Reaksiyonun ilk saatinde FD konsantrasyonu hızla azalmış ve testin kalan süresinde $\sim 2,5 \times 10^{-6}$ M'da dengede kalmıştır. Ferro demir konsantrasyonunda gözlenen azalma Fe(II)'nin Cr(VI)'yı indirgeyip Fe(III)'e yükseltgenmesinden kaynaklanabilir. Reaktörlerde kullanılan Fe⁰ tozu miktarına göre normalize edildiğinde Fe⁰ tozlarının çözünürlüğü FD baz alındığında $4,7 \times 10^{-5}$ g FD/g Fe⁰ olarak hesaplanmıştır. İyonik gücün ve Cr(VI)'nın FD konsantrasyonuna etkileri elde edilen sonuçlar yardımıyla açıkça gözlenememiş, ancak ÇO'nin bulunması ile FD konsantrasyonu azalmıştır.



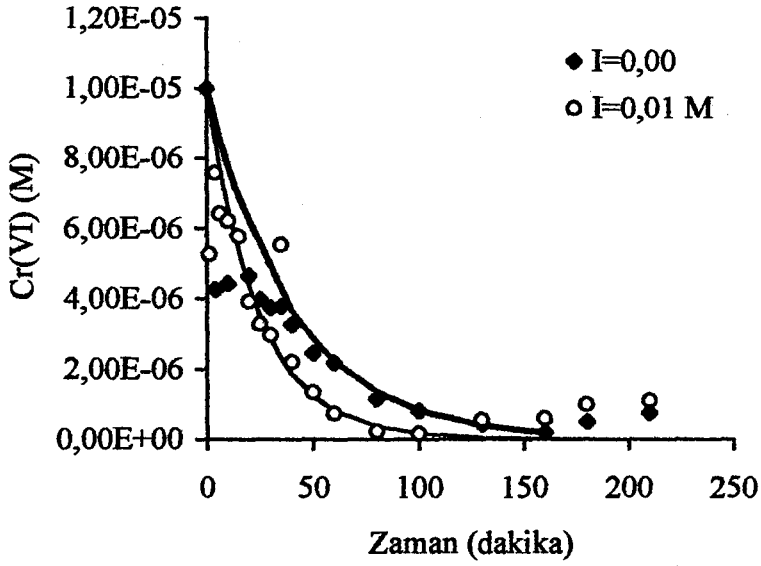
Şekil 3.17.a. Cr(VI) ile kirlenmiş ortamda toplam demir bazında Fe⁰ tozlarının çözünürlüğü
(Anaerobik (Na₂SO₃))

Sudaki ÇO'ni gidermek için eklenen Na₂SO₃'in ortama sağladığı ek iyonik güç ($I=1,5 \times 10^{-3}$ M) ve iyonların (Na⁺ ve SO₄²⁻) Cr(VI)'nın gideriminde faktör olup olmadığını test etmek amacıyla Cr(VI)'nın Fe⁰ üzerinde indirgenmesi deneyleri N₂(g) ile ÇO konsantrasyonu eser miktarlara düşürülmüş ortamlarda tekrar edilerek test edilmiştir. Distile edilerek saflaştırılmış suda bulunan çözünmüş oksijenin (ÇO) giderilmesi amacıyla, reaktörlerde kullanılacak suya 1 L/dak hızla ve bir saat süreyle N₂ gazı verilmiş ve ÇO konsantrasyonu 0,88 mg/L'ye indirilebilmiştir. N₂(g) ile ÇO'yi eser miktarlara düşürülmüş ortamda da I=0,00 ve I=0,01 M iken Cr(VI)'nın Fe⁰ ile giderimi test edilmiştir. Krom (VI) konsantrasyonunda zamana bağlı değişim Şekil 3.18'de iki farklı iyonik güç için gösterilmiş ve Cr(VI)'nın indirgenme kinetiği birinci dereceden reaksiyon kinetiği ile ifade edilmiştir.



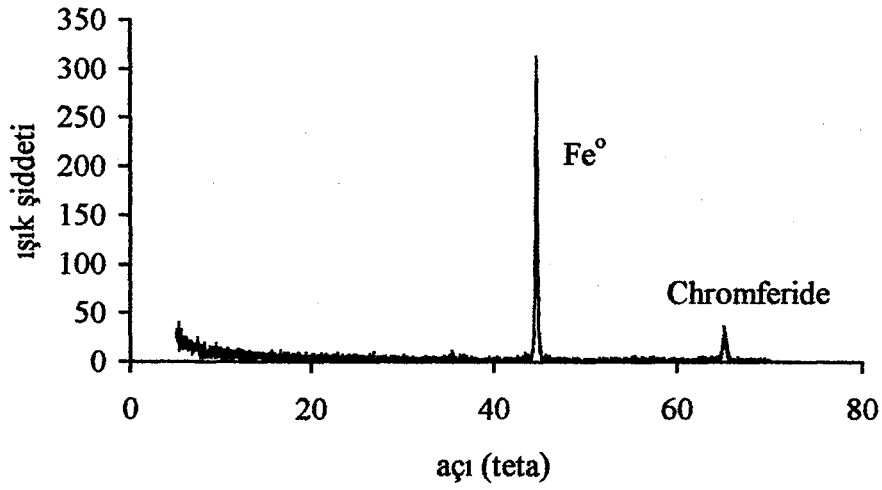
Şekil 17.b. Cr(VI) ile kirlenmiş ortamda ferro demir bazında Fe° tozlarının çözünürlüğü
(Anaerobik (Na₂SO₃))

Lineer regresyon yardımıyla reaksiyon hız sabitleri $I=0,00$ ve $I=0,01$ M olan ortamlar için sırasıyla $0,0250$ ve $0,0417$ dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler havaya doymuş ortamda benzer iyonik güçteki ortamlarda Cr(VI)'nın indirgenme hız sabitlerine çok yakın değerlerdir. Bu karşılaştırma ortamda bulunan ÇO'nin reaksiyon hızına etkisinin çok fazla olmayıp, iyonik gücün etkisinin reaksiyon kinetiğini daha fazla etkilediğini göstermektedir. Bu sonuç Cr(VI)'nın Fe° tarafından indirgenmesini farklı iyonik güçlerde test eden ve reaksiyon hızının $I>0,1-0,2$ M olan ortamlarda sabit kaldığını gözleyen Gould (1982) tarafından da rapor edilmiştir. Ancak Gould (1982) çalışmasında reaksiyon hız sabitinin $I<0,1$ M olan ortamda, iyonik güç azaldıkça arttığını tespit etmiştir. İki çalışma arasındaki farklılık suya iyonik gücün farklı kimyasallar (KCl (bu çalışma), Na₂SO₄ (Gould 1982)) kullanılarak sağlanmasıdır, ancak bu konuyla ilgili daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gereklidir. Nitrojen kullanılarak oksijeni giderilmeye çalışılan bu ortamda Cr(VI)'nın Fe° ile indirgenmesi sırasında TD ve FD analizleri yapılamamıştır.

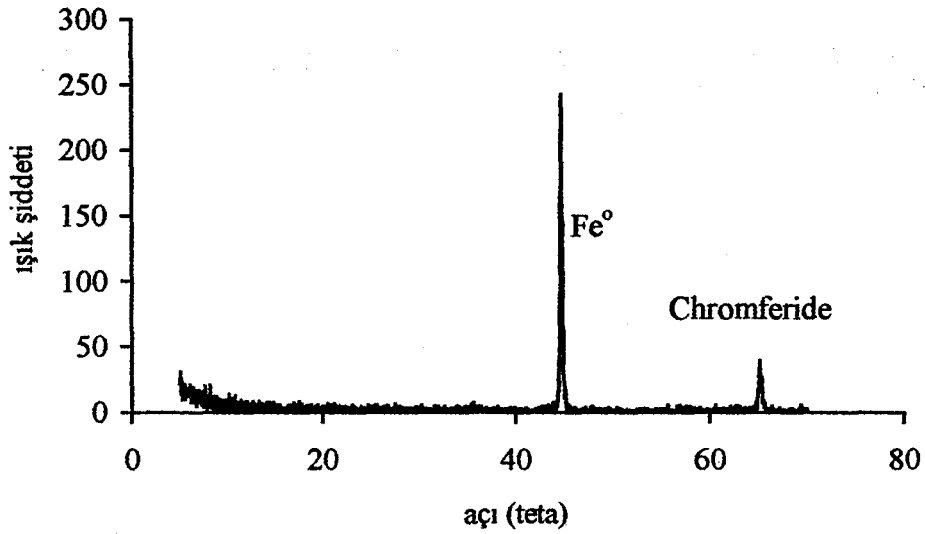


Şekil 3.18. Cr(VI)'nın Fe⁰ üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi (Anaerobik (N_{2(g)}) ortam)

N_{2(g)} ile havasızlaştırılan deney setlerinde kullanılan Fe⁰ tozlarının yüzey karakterizasyonu yapılmış ve Cr(VI)'ya maruz kalan Fe⁰ yüzeyinde herhangi bir kristalleşmiş krom birikimi tespit edilmemiştir (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20).



Şekil 3.19. Anaerobik ($N_{2(g)}$) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe^0 tozlarının yüzey karakterizasyonu ($I=0,00$ M)



Şekil 3.20. Anaerobik ($N_{2(g)}$) ortamda Cr(VI) ile reaksiyona giren Fe^0 tozlarının yüzey karakterizasyonu ($I=0,01$ M)

3.3. Krom (VI)'nın Ferro Demir (Fe(II)) ile İndirgenmesi

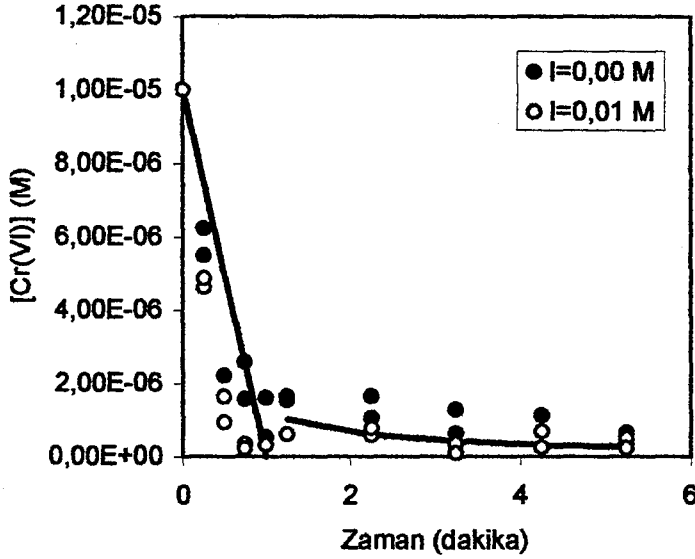
Elementel demir kullanılarak Cr(VI) gideriminin incelendiği kinetik çalışmalarda Fe⁰'in yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan Fe(II)'nin Cr(VI)'yı gidermedeki rolü ve etkisi genellikle gözardı edilmekte, Cr(VI)'nın hangi madde tarafından indirgenmiş olduğundan bağımsız olarak sudan giderimi bütünsel olarak hesaplanmaktadır. Bu durum çoğunlukla laboratuvarlarda kinetik çalışmalarda kullanılan kesikli reaktörlerde yapılan testlerde indirgeyici madde olarak Fe⁰'in performansının gerçek değerinden daha yüksek tahmin edilmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla kesikli reaktörlerden elde edilen kinetik verilerle Fe⁰ miktarı hesaplanan ve tasarımı yapılan reaktif bariyerlerin performansı tahmin edilenden daha düşük veya reaktif bariyerin çalışma ömrü tasarlanandan daha kısa olabilir.

Bu nedenle çalışmanın bu kısmında Cr(VI)'nın Fe⁰ üzerinde indirgenmesine Fe⁰'in yükseltgenmesinde ara bir ürün olarak ortaya çıkan Fe(II)'in etkisini saptamak amacıyla, Cr(VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenmesi ve reaksiyon hızı araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında Fe⁰ kullanılarak Cr(VI)'nın indirgenmesinin test edildiği koşullara benzer şekilde, Cr(VI)'nın Fe(II) ile indirgenmesine çözünmüş oksijenin (ÇO) etkisini saptamak amacıyla testler hem aerobik hem de anaerobik ortamlarda yapılmıştır. Ayrıca iyonik gücün Cr(VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenme hızına etkisini saptamak amacıyla, testler hem saf suda (I=0,00 M) hem de iyonik gücü 0,01 M olan çözeltide yapılmıştır. Tüm deneylerde Cr(VI) ve Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonları sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ M ve $3,0 \times 10^{-5}$ M olmak üzere sabit tutulmuş ve deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Havaya doygun (aerobik) reaktörlerde Cr(VI) giderimi

Distile suyun 6,55 mg/L olan ÇO konsantrasyonu akvaryum pompaları kullanılarak 8,40 mg/L'ye çıkarılmıştır. Krom(VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenmesi iyonik gücün 0,00 M ve 0,01 M olduğu havaya doygun ortamda oda sıcaklığında test edilmiştir. Test süresince belli aralıklarla alınan örneklerde Cr(VI) konsantrasyonu

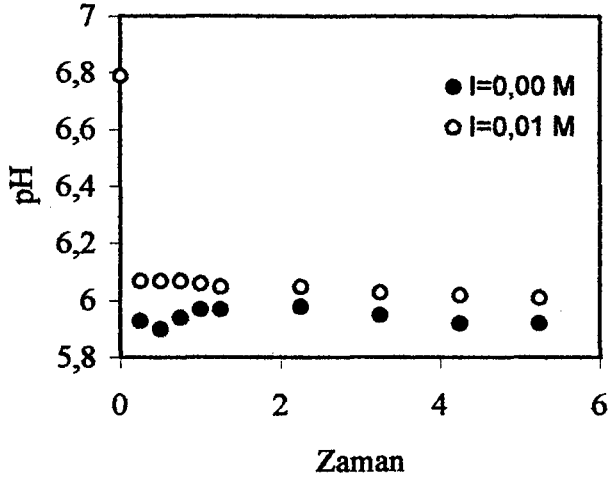
ölçülmüş ve her test en az iki kez tekrar edilmiştir. Yapılan analizlerin sonucu Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Şekil 3.21'deki veriler en az üç ölçümün ortalama değerleridir.



Şekil 3.21. Cr(VI)'nın oksijene doymun (aerobik) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi

Krom (VI) konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalması Şekil 3.21'de de gösterildiği üzere iki farklı hızda gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 1 dakikasında Cr(VI) konsantrasyonu hızla azalmış ve testin geri kalan süresinde ise Cr(VI) konsantrasyonu düşük bir hızla azalmaya devam etmiştir. İyonik gücü 0,00 M ve 0,01 M olan sistemlerde yapılan deneylerin sonuçları test edilen aralıkta iyonik gücün Cr(VI)'nın giderilmesinde test edilen aralıkta çok etkili olmadığını göstermektedir. Reaksiyonun ilk dakikasında gözlenen Cr(VI)'nın hızlı giderimi daha önce yapılan çalışmalarda da tespit edilmiş (Schlautman ve Han, 2001; Fendorf ve Li, 1996) olup, nedeni tam olarak bilinmemektedir. Ancak reaksiyonun stokiyometrisi gereği Fe(II) Cr(VI)'yı indirgedikçe ortamın pH değerinin azaldığı ve pH>4,0 olan sistemlerde pH azaldıkça reaksiyon hızının yavaşladığı bilinmektedir (Buerge ve Hug 1997). Reaksiyonun ilk dakikasında gözlenen hızlı giderim pH'ın başlangıçta en yüksek

değerde olması ile bağlantılı olabilir. Havaya doymun suda yapılan testlerde zamana bağlı olarak pH değerlerindeki sürekli azalış Şekil 3.22'de gösterilmektedir. Bu durum özellikle ilk dakikadan sonra reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olabilir.



Şekil 3.22. Cr(VI)'nın oksijene doymun (aerobik) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte gideriminin pH'a bağlı değişimi

Krom (VI)'nın gideriminde ilk dakikada gözlenen hızlı giderim sıfır dereceden reaksiyon hız denklemi (Denklem 3-2) ile ifade edilmiş ve hem saf suda hem de I=0,01 M olan suda reaksiyon hız katsayısı (k' , M.dak⁻¹) $\sim 1 \times 10^{-5}$ M.dak⁻¹ olarak lineer regrasyon yardımıyla hesaplanmıştır.

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k' \quad (3-2)$$

Bu çalışmada hesaplanan birinci dakika hız katsayısı Fendorf ve Li (1996) tarafından yapılmış çalışmada elde edilen değerlere ($4,68 \times 10^{-5}$ M.dak⁻¹) yakın bulunmuştur. Testin ilk dakikasından sonra gözlenen Cr(VI) giderimi ise ikinci dereceden

reaksiyon hız denklemleri (Denklemler 3-3) ile uyumlu bulunmuştur. Bu denklemlerde Cr(VI) giderimi Fe(II) ve Cr(VI) konsantrasyonlarına birinci dereceden bağlıdır.

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k[\text{Cr(VI)}][\text{Fe(II)}] \quad (3-3)$$

Eğer Cr(VI) ve Fe(II)'nin başlangıç konsantrasyonları aralarındaki stokiyometrik molar orantıya (1:3) göre tasarlanmışsa, Denklem 3-3'ün integrali alındığında aşağıdaki denklem elde edilir:

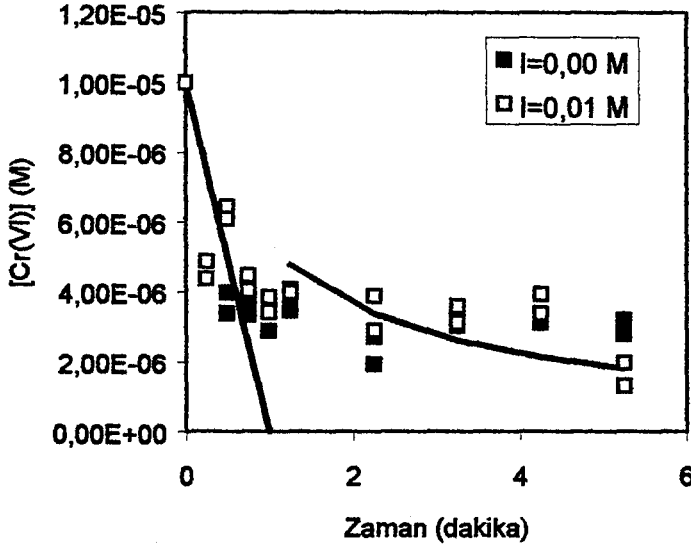
$$[\text{Cr(VI)}] = \frac{[\text{Cr(VI)}]_0}{1 + 3k[\text{Cr(VI)}]_0 t} \quad (3-4)$$

Denklem 3-4'de $[\text{Cr(VI)}]_0$ Cr(VI)'nin başlangıç konsantrasyonunu, k ikinci dereceden reaksiyon hız katsayısını ($\text{M}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$) temsil etmektedir. Saf suda ve $I=0,01 \text{ M}$ olan suda yapılan testler sonucu elde edilen verilerin tümü kullanılarak k değeri havaya doymun ortam için $2,35 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerin günümüze kadar yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla birebir karşılaştırılması mümkün değilse de, Schlautman ve Han (2001) tarafından yapılan çalışmada $\text{pH}=5,0$ olan ortamda k değeri $\sim 120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ olarak ölçülmüş, bu değer $\text{pH}>5$ olan ortamlarda logaritmik olarak artmış, örneğin $\text{pH}=6$ iken k değeri $600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ olarak gözlenmiştir. Ortamın bazik özelliği arttıkça k değeri onbinler mertebesine yükselmiştir.

3.3.2. Oksijensiz (anaerobik) reaktörlerde Cr(VI) giderimi:

Reaktörlerde kullanılan saf suda bulunan çözünmüş oksijen (ÇO) ($\sim 6,55 \text{ mg/L}$) Na_2SO_3 ile O^{2-} 'e indirgenmiş ve ortam anaerobik hale getirilmiştir. Anaerobik ortamda Cr(VI)'nin Fe(II) ile indirgenerek uzaklaştırılmasını iyonik gücün etkileyip etkilemediğini saptamak amacıyla test hem saf suda ($I=0,00 \text{ M}$) hem de $I=0,01 \text{ M}$

olan suda tekrar edilmiştir. Testler esnasında belli aralıklarla alınan örneklerde Cr(VI) konsantrasyonu ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 3.23’de gösterilmiştir. Şekil 3.23’de gösterilen veriler en az üç kez tekrarlanan ölçümlerin ortalamasıdır.



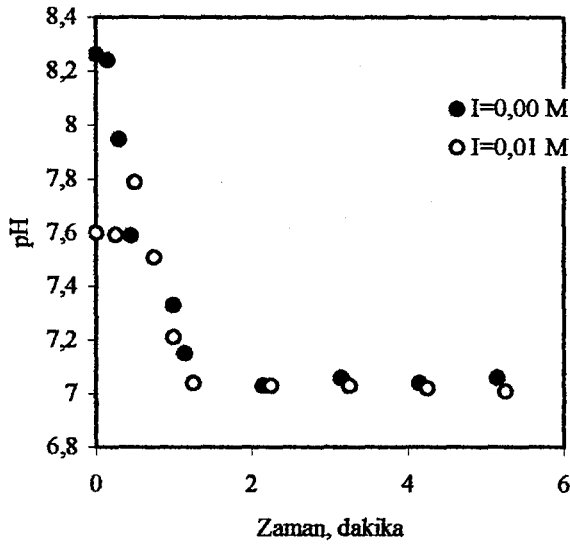
Şekil 3.23. Cr(VI)'nın oksijensiz (Na_2SO_3 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi

Krom(VI) konsantrasyonu anaerobik ortamda da aerobik ortama benzer şekilde iki farklı hızda azalmış ve reaksiyonun ilk dakikasında sıfır dereceden reaksiyon katsayısı (k') $I=0,00 \text{ M}$ ve $0,01 \text{ M}$ olan ortamlar için $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{dak}^{-1}$ olarak lineer regrasyon yardımıyla hesaplanmıştır. Reaksiyonun ilk dakikasından sonra Cr(VI)'nın giderimi yavaşlamış ve ikinci dereceden reaksiyon hız denklemleri ile Cr(VI) konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi uyumlu bulunmuştur. Denklem 3.4 kullanılarak lineer olmayan regrasyon yardımıyla k değeri $2,89 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Çalışılan aralıkta iyonik gücün Cr(VI)'nın indirgenmesine etkisi belirgin bir şekilde gözlenmemiştir. Anaerobik ortamda Cr(VI)'nın Fe(II) ile giderimi esnasında pH değeri izlenmiş ve aerobik ortamda gözlenen benzer şekilde pH'nın ilk

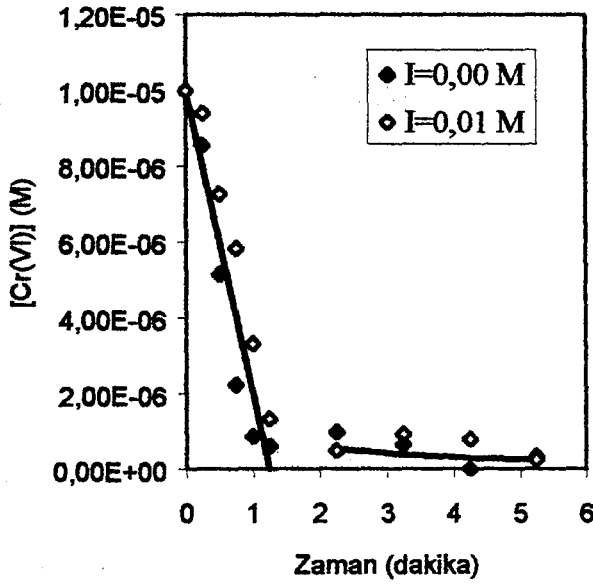
dakikada hızla 8,0'dan 7,0'ye düştüğü ve bu ilk dakikadan sonra ~7,00'da sabit kaldığı $I=0,00$ M ve $I=0,01$ M olan ortamda gözlenmiştir (Şekil 3.24).

Krom (VI)'nın Fe(II) tarafından anaerobik ortamda daha hızlı indirgenmesi beklenirken, reaksiyonun ilk dakikasında gözlenen hız aerobik ve anaerobik ortamlarda aynı bulunmuştur. Çözünmüş oksijenin Cr(VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenmesi ve etkisinin özellikle nötr ve asidik ortamlarda gözardı edilebilecek az olduğu daha önceki araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Eary ve Rai 1988; Pettine ve ark. 1998). Reaksiyonun ilk dakikasından sonra anaerobik ortamda gözlenen ikinci dereceden reaksiyon hız sabiti aerobik ortamda gözlenen hız sabitinden yaklaşık olarak 10 kat daha küçük bulunmuştur. Bu beklenmedik sonucun nedenini bulabilmek amacıyla $N_{2(g)}$ kullanılarak CO_2 'nin eser miktarlara düşürüldüğü (0,77 mg/L) ortamda Cr(VI)'nın Fe(II) tarafından indirgenmesi test edilmiştir. Test sonuçları Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Krom(VI)'nın giderimi ilk dakika içinde 8×10^{-6} M.dak⁻¹ değerindeki sıfır derece reaksiyon hız sabiti ile gerçekleşmiştir. Bu değer hem aerobik hem de Na_2SO_3 ile oksijensizleştirilen anaerobik ortamda izlenen ilk dakika Cr(VI) giderim hızına ($\sim 1 \times 10^{-5}$ M.dak⁻¹) yakın bir değerdir. Testin geri kalan süresi boyunca Cr(VI) giderimi ikinci dereceden reaksiyon hız denklemini izlemiş ve k değeri $2,65 \times 10^5$ M⁻¹.dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aerobik ortamda ve $N_{2(g)}$ ile CO_2 'i giderilen anaerobik ortamda reaksiyonun hem ilk dakikasında hem de ilk dakikasından sonra gözlenen Cr(VI) giderim hızındaki benzerlik CO_2 'nin bu çalışmadaki deneysel koşullarda çok fazla etkili olmadığını göstermektedir. Bunun nedenlerinden birisi Fe(II)'in CO_2 tarafından yükseltgenmesi ve dolayısıyla Cr(VI) giderim hızını yavaşlatmasının özellikle pH>8,0 olduğu ortamlarda gözlenmesi olabilir (Stumm ve Lee 1961; Singer ve Stumm 1970).

Şekil 3.24'den de görüldüğü üzere anaerobik ortamda yapılan test boyunca pH değeri ~8,0'den başlayarak düşmeye başlamış ve reaksiyonun ilk dakikasından sonra ~7,0'de sabitlenmiş, yani ortamın pH değeri test boyunca 8,0'den düşük olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.24. Cr(VI)'nın oksijensiz (Na_2SO_3 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte gideriminin pH'a bağlı değişimi



Şekil 3.25. Cr(VI)'nın oksijensiz (N_2 ile havasızlaştırılmış) ortamda Fe(II) üzerinde iki farklı iyonik güçte giderimi

Sodyum sülfit kullanılarak oksijeni giderilen anaerobik ortamda reaksiyonun ilk dakikasını takiben gözlenen ve hem aerobik hem de $N_{2(g)}$ ile CO_2 'i eser miktarlara düşürülmüş ortamlarda gözlenen reaksiyon hız katsayısından daha düşük olan reaksiyon hızı ortama eklenen Na_2SO_3 'den kaynaklanabilir. Ortama eklenen Na_2SO_3 ile Fe(II) arasında herhangi bir redoks reaksiyonu beklenmediğinden Na_2SO_3 ile Cr(VI) arasında olası kimyasal etkileşimler buna neden olabilir, ancak bu konu çalışmanın hedefleri arasında yer almadığından araştırılmamıştır.

4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

4.1. Elementel Demirin Çözünürlüğü İçin Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması

Araştırmanın bu kısmında yapılan deneyler sonucu kullanılan Fe^0 tozlarının çözünürlüğü aerobik ve anaerobik ortamda benzer bulunmuş, ancak aerobik ortamda TD konsantrasyonu test süresince dengeye gelmediği için her iki ortamda da Fe^0 'in çözünürlüğü TD bazında hesaplanıp karşılaştırılamamıştır. Anaerobik ortamda Fe^0 tozlarının çözünürlüğü test süresinin sonlarında dengeye gelmiş ve iyonik gücün 0,00 M ve 0,01 M olduğu ortamlar için $1,4-1,9 \times 10^{-4}$ g TD/g Fe^0 olarak gözlenmiştir. Çözünmüş oksijenin $N_{2(g)}$ ile eser miktarlara düşürüldüğü ortamlarda da test edilen aralıkta iyonik gücün Fe^0 çözünürlüğünü önemli boyutlarda etkilemediği belirlenmiş ve iyonik gücün 0,00 M ve 0,01 M olduğu ortamlarda çözünürlük $9,3 \times 10^{-5}$ g TD/g Fe^0 olarak saptanmıştır. Çözünmüş oksijeni giderme amaçlı kullanılan Na_2SO_3 'ün Fe^0 çözünürlüğünü artırması yönünde belirgin bir etkisi saptanmamıştır. Krom (VI)'nın gideriminde etkili olması nedeniyle test süresince ölçülen FD konsantrasyonu aerobik ortamlarda ($1,9 \times 10^{-5}$ g FD/g Fe^0) anaerobik ortamlara ($\sim 5,7 \times 10^{-5}$ g FD/ g Fe^0) göre daha düşük bulunmuştur. Ferro demirin oksijen içeren ortamlarda kararsız olduğu ve hızla $Fe(III)$ 'e yükseltgendiği bu kısımda elde edilen verilerle bir kez daha saptanmıştır. Ancak bu çalışmada FD konsantrasyonuna test edilen aralıktaki iyonik gücün (0,00 M-0,01 M) etkisi tam olarak saptanamamıştır. Bu konuda daha detaylı araştırmaların yapılması, örneğin Fe^0 tozlarının çözünürlüğünün daha geniş iyonik güç aralığında test edilmesi gereklidir. Ancak bu konu çalışmamızın kapsamı dışında tutulduğundan sözü edilen deneyler yapılmamıştır. Çözünmüş oksijeni $N_{2(g)}$ ile giderilen ortamda ise Fe^0 tozlarının çözünürlüğü her iki iyonik gücün FD cinsinden $\sim 4 \times 10^{-5}$ g FD/g Fe^0 olarak bulunmuş ve Na_2SO_3 'ün Fe^0 çözünürlüğüne etkisinin önemli boyutlarda olmadığı gözlenmiştir.

4.2. Krom (VI)'nin Elementel Demir ile Giderimi için Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması

Çalışmanın bu kısmında Cr(VI)'nin Fe⁰ kullanılarak indirgenmesi hızına ortamın iyonik gücüne etkisi gösterilmiştir. Aerobik ve anaerobik ortamlarda yapılan testlerde iyonik güç arttıkça birinci dereceden reaksiyon hız sabiti de artmıştır.

Çözünmüş oksijenin Cr(VI)'nin indirgenmesi hızına Fe⁰ yüzeyini pasifleştirerek veya Fe²⁺'yi Fe³⁺'e yükseltgeyerek olumsuz etkisi bu çalışma kapsamındaki testlerde gözlenememiştir. Azot gazı kullanılarak ÇO konsantrasyonu 1 mg/L'den aza düşürülen ortamda gözlenen Cr(VI) giderilme hızının aerobik koşullardaki Cr(VI) giderilme hızına benzerliği ÇO'nin reaksiyon kinetiğine etkisinin çok önemli boyutlarda olmadığını göstermektedir. Ancak Na₂SO₃ kullanılarak ÇO'ü giderilen ortamda gözlenen Cr(VI)'nin giderilme hızının yüksek olmasını sadece Na₂SO₃'den kaynaklanan ek iyonik güç ile açıklamak zor olduğundan konuyla ilgili daha detaylı çalışmaların yapılması, örneğin SO₄²⁻ ile yüzeydeveya suda bulunan Cr(III) arasındaki kompleksleşmelerin etkisi araştırılmalıdır.

Yapılan yüzey analizleri aerobik ve anaerobik ortamda Fe⁰ üzerinde Cr(VI)'nin indirgenerek giderimini sağlayacak oksit/hidroksit birikiminin olmadığını göstermiştir.

4.3. Krom (VI)'nin Ferro Demir (Fe(II)) Kullanılarak İndirgenmesi için Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Tartışılması

Araştırmanın bu bölümünde Cr(VI)'nin Fe(II) kullanılarak Cr(III)'e indirgenmesi aerobik, anaerobik ortamlarda ve kesikli reaktörlerde gözlenmiştir. Krom (VI)'nin her iki ortamda da Fe(II) ile giderimi reaksiyonun ilk dakikasında hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Fe(II) kullanılarak indirgenme reaksiyonlarında pH>4 olan sistemler için pH azaldıkça reaksiyon hızının yavaşladığı Buerge ve Hug (1997) tarafından tespit edilmiştir. Bu hızlı giderim başlangıçtaki pH

değerinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Krom (VI) giderimi aerobik ve anaerobik ortamlar için de ilk dakika için birinci dereceden, sonraki dakikalarda ise ikinci dereceden kinetik denklemlerle ifade etmiştir. Buna göre, reaksiyonun ilk dakikasından sonra gözlenen ikinci dereceden hız sabitleri aerobik ($2,35 \times 10^5$) ve $N_{2(g)}$ ile oksijensizleştirilen anaerobik ortamlar ($2,65 \times 10^5$) için birbirine yakın bulunmuş ve böylece çözülmüş oksijenin Cr(VI) giderim hızına etkisi olmadığı ortaya konmuştur. Sodyum sülfid (Na_2SO_3) kullanılarak oksijensizleştirilen ortamda elde edilen ikinci dereceden hız sabitinin yüksek olması ($2,89 \times 10^4$) olması ise Cr(VI) ile Na_2SO_3 arasındaki kompleksleşmesinden kaynaklanabilir.

GENEL OLARAK;

Cr(VI)'nın Fe^0 demir kullanılarak reaktif bariyer yöntemi ile giderilmesinde sistemin genel olarak verimini etkileyen parametreler ve bu parametrelerin reaksiyon hızına etkileri Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Sistemin verimini etkileyen parametreler ve bu parametrelerin reaksiyon hızına etkileri

	İyonik güç	Çözülmüş oksijen	Fe^0 yüzey pasifleşmesi
Fe^0 Tozunun Çözünürlüğü	Fe^{0+} 'in çözünürlüğüne belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.	Fe^{0+} 'in çözünmesinde güçlü bir oksidanttır.	Fe^{0+} 'in çözünürlüğüne etkisi incelenmemiştir.
Cr(VI)'nın Fe^0 ile Giderimi	İyonik güç arttıkça hız sabitinin de arttığı tespit edilmiştir.	Cr(VI)'nın indirgenmesi hızına belirgin bir olumsuz etkisi olmadığı saptanmıştır.	Fe^0 üzerinde Cr(VI)'nın indirgenerek giderimini sağlayacak oksit/hidroksit birikiminin olmadığı tespit edilmiştir.
Cr(VI)'nın $Fe(II)$ ile Giderimi	Cr(VI)'nın $Fe(II)$ ile gideriminde çok etkili bir parametre olmadığı saptanmıştır.	Cr(VI) giderim hızına etkisi olmadığı tespit edilmiştir.	Cr(VI)'nın giderimine etkisi incelenmemiştir.

5. ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar reaktif bariyer olarak elementel demir kullanılarak krom kirliliğinin giderilme yönteminin etkili olduğunu göstermiştir. Daha sonraki çalışmalarda farklı iyonik güçlerde ve sabit pH'larda gerçekleşen indirgenme reaksiyonları gözlenebilir. Özellikle oksijeni gidermek için bu çalışma kapsamında kullanılan Na_2SO_3 ile Cr(VI) arasındaki etkileşimler daha ayrıntılı incelenmelidir. Ayrıca sürekli reaktörler kullanılarak Fe^0 'in çözünürlüğünün Cr(VI) 'nın giderimine uzun vadede etkileri araştırılabilir. Bu araştırma kapsamında temel amaç, Cr(VI) 'nın Fe^0 kullanılarak indirgenme reaksiyonlarını gözlemek ve Fe^0 'in çözünmesi sonucu ortaya çıkan Fe(II) 'nin Cr(VI) 'nin gideriminde etkili olabileceğini bulgulamak olduğundan reaktif bariyer tasarımı ve maliyeti konusunda herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu konuda daha ayrıntılı çalışmalar yapılarak tasarım kriterleri belirlenebilir.

KAYNAKLAR

AKÇAY, H., OĞUZ, A. ve KARAPIRE, C., *Gediz ve Büyük Menderes Nehir Sedimentlerinde Ağır Metal Kirlilik Düzeyi ve Türlendirme Çalışmaları*, Kimya 2001 Bildiri Özetleri, (KÜSEFOĞLU, S.), XV. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, (2001).

ASTRUP, T., STIPP, S.L.S., CHRISTENSEN, T.H., *Immobilization of Chromate from Coal Fly Ash Leachate Using an Attenuating Barrier Containing Zero-valent Iron*, Env. Sci. Tech., **34**, 4163-4168, (2000).

BARTLETT, R. J. ve KIMBLE, J. M., *Behaviour of Chromium in Soils: I. Trivalent Form*, J.Env. Qual., **5**, 370-383, (1976a).

BARTLETT, R. J. ve KIMBLE, J. M., *Behaviour of Chromium in Soils, II. Hexavalent Form*, J.Env. Qual., **5**, 383, (1976b).

BERTHOUEX, P.M., BROWN, L.C., *Statics for Environmental Engineers*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL., (1994).

BUERGE, I.J. ve HUG, S.J., *Kinetics and pH Dependence of Chromium (VI) Reduction by Iron (II)*, Env. Sci. Tech., **31**, 1426-1432, (1997).

BOWERS, A.R., ORTIZ, C.A. ve CARDOZO, R.J., *Iron Process for Treatment of Cr(VI) Wastewaters*, Metal Finishing, **37**, 37-41, (1986).

CALDER, L.M., *In Chromium in the Natural and Human Environments*, Nriagu, J.O., Niebeer, E., (Eds.); Wiley & Sons: New York, 215-229, (1988).

CANTER, L.W. ve GLOYNA, E.F., *Radioactivity Transport in Water: Transport of Cr-51 in an Aqueous Environment*, Technical Report to U.S. Atomic Energy Commission, At-(11-1)-490, The University of Texas at Austin, Texas, (1967).

COTTON, F.A. ve WILKINSON, G., *Basic Inorganic Chemistry*, John-Wiley & Sons, New York, (1976).

COTTON, F.A. ve WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., A Wiley-Interscience Publication, Canada, (1988).

DEMİRER, G.N., *Stimulative Effects of Chromium (VI) on Activated Sludge Process*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, (1991).

DELAUNE, R.D., PATRICK, W.H., ve GUO, T., *The Redox-pH Chemistry of Chromium in Water and Sediment*, In: Allen, H.E. Garrison, A.W., Luther III, G.W. (Eds), *Metals in Surface Waters*, Sleeping Bear Press, Inc., (1998).

EARY, L.E. ve RAI, D., *Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion*, *Env. Sci. Tech.*, **22**, 972-977, (1988).

EARY, L.E. ve RAI, D., *Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Ions Derived from Hematite and Biotite at 25°C*, *Am. J. Sci.*, **289**, 180-213, (1989).

ERBS, M., BRUUN HANSEN, H.C. ve OLSEN, C.E., *Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride Using Iron(II) Iron(III) Hydroxide Sulfate*, (Green Rust), *Env. Sci. Tech.*, **33**, 307-311, (1998).

EPA/625/4-87/018, *Seminar Publication-Meeting Hazardous Waste Requirements for Metal Finishers*, Cincinnati, USA, (1987).

FENDORF, S.E. ve LI, G., *Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron*, *Env. Sci. Tech.*, **30**, 1614-1617, (1996).

GILLHAM, R.W. ve O'HANNESIN, S.F., *Enhanced Degredation of Halogenated Aliphatics by Zero-valent Iron*, *Groundwater*, **32**, 958-967, (1994).

GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S., EATON, A.D. ve FRANSON, M. A.H., *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eighteenth Edition, American Public Health Association, Washington, USA (1992).

GOULD, J.P., *The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron*, *Water Res.*, **16**, 871-877, (1982).

HADERLEIN, S.B. ve PECHER, K., *Pollutant Reduction in Heterogeneous Fe(II)-Fe(III) Systems*, In: *Mineral-Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms.*, D. L. Sparks, T. J. Grundl (Eds.), ACS Symposium Series 715, American Chemical Society, Washington, DC, 301-322, (1998).

HARRIS, D.C., *Analitik Kimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1994).

ISAACS, H.S., VIRTANEN, S., RYAN, M.P., SCHMUKI, P. ve OBLONSKY, L.J., *Incorporation of Cr in the Passive Film on Fe from Chromate Solutions*, *Electrochimica Acta*, **47**, 19, 3127-3130, (2002).

JAMES, B.R., ve BARTLETT, R.J., *Mobility and Bioavailability of Chromium in Soil*, In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, Wiley Interscience, New York, 265-305, (1988).

JAMES, B.R., ve BARTLETT, R.J., *Behaviour of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms*, *J. Env. Qual.*, **12**, 177-181, (1983b).

JAMES, B.R., *The Challenge of Remediating Chromium-Contaminated Soil*, *Environ. Sci. Technology*, **30**, 248-251, (1996).

KENDELEWICZ, T., LIU, P., DOYLE, C.S., BROWN, G.E., NLSON, E.J. ve CHAMBERS, S.A., *Reaction of Water with the (100) and (111) Surfaces of Fe_3O_4* , *Surface Science*, **453**, 32-46, (2000).

KLAUSEN, J., TROBER, S.P., HADERLEIN, S.B. ve SCHWARZENBACH, R.P., *Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions*, *Env. Sci. Tech.*, **29**(9): 2396-2404, (1995).

KOTAS, J. ve STASICKA, Z., *Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation*, *Environmental Pollution*, **107**, 263-283, (2000).

LINDSAY, W.L., *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley and Sons, NY, (1979).

MASSCHELEYN, P.H., PARDEU, J.H., DELAUNE, R.D. ve PATRICH, W.H., *Chromium Redox Chemistry in a Lower Mississippi Valley Bottomland Handwood Wetland*, *Env. Sci. Tech.*, **26**, 1217-1225, (1992).

MELITAS, N., CHUFFE-MOSCOSO, O. ve FARRELL, J., *Kinetics of Soluble Chromium Removal From Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects*, *Env. Sci. Tech.*, **35**, 3948-3953, (2001).

PETTINE, M., D'OTTONE, L., CAMPONELLA, L., MILLERO, F.J. ve PASSINO, R., *The Reduction of Chromium(IV) by Iron(II) in Aqueous Solutions*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1509-1519, (1998).

PONDER, S.M., DARAH J.G., MALLOUK, T.E., *Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported Nanoscale Zero-Valent Iron*, *Env. Sc. Tech.*, **34**, 2564-2569, (2000).

PULS, R.W., PAUL, C.J. ve POWELL, R.M., *The Application of In-situ Permeable Reactive (Zerovalent Iron) Barrier Technology for the Remediation of Chromate-contaminated Groundwater: A Field Test*, Applied Geochemistry, **14**, 989-1000, (1999).

RAI, D., SASS, B.M. ve MOORE, D.A., *Chromium (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium (III) Hydroxide*, Inorg. Chem., **26**, 345-349, (1987).

REARDON, E.J., *Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates.*, Environ. Sci. Technol., **29**, 2936-2945, (1995).

RESMİ GAZETE, *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Sayı: 19919, 4 Eylül (1988).

RICHARD, F.C. ve BOURG, A.C.M., *Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review*, Water Res. , **25**, 807-816, (1991).

SCHERER, M.M., BALKO, B.A. ve TRATNYEK, P.G., *The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-water Interface.*, In: *Mineral-water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms.*, D. L. Sparks, T. J. Grundl (Eds.), ACS Symposium Series 715, American Chemical Society, Washington, DC, 301-322, (1998).

SCHLAUTMAN, M.A. ve HAN, I., *Effects of pH and Dissolved Oxygen on the Reduction of Hexavalent Chromium by Dissolved Ferrous Iron in Poorly Buffered Aqueous Systems*, Wat. Res., **35**, 1534-1546, (2001).

SIANTAR, D.P., SCHREIER, C.G., CHI-SU, C. ve REINHARD, M., *Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and Nitrate-contaminated Water with Zero-valent Iron or Hydrojen/Palladium Catalysts.*, Water Res., **30**, 2315-2322, (1996).

SEDLAK, D.L. ve CHAN, P.G., *Reduction of Hexavalent Chromium by Ferrous Iron*, Geochim. Cosmochim. Acta, **61**, 2185-2192, (1997).

SIBLEY, T.H. ve MORGAN, J. J., *Equilibrium Speciation of Trace Metals in Freshwater: Seawater Mixtures. In Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, **1**, 319, T. Hutchinson Ed., Univ. Of Toronto, Ontario, (1975).

SINGER, P.C., STUMM, W., *Acid Mine Drainage: The Rate Determining Step.*, Science, **167**, 1121-1123, (1970).

STUMM, W. ve MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, (1981).

STUMM, W ve LEE, G.F., *Oxygenation of Ferrous Iron.* Ind. and Eng. Chem., **53**,143-146, (1961).

STUMM, W., *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).

SU, C. ve PULS, R.W., *Kinetics of Trichloroethylene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy and Intermediate Products*, Env. Sci. Tech., **33**, 163-168, (1999).

ŞENGÜL, F., *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, İzmir, (1991).

ŞENGÜL, F. ve MÜEZZİNOĞLU, A., *Çevre Kimyası*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, (1995).

TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ, *İçme Suyu Standartları* (TS 266), Ankara, (1986).

UHLIG, H.H. ve REVIE, R.W., *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 3rd Ed., John Wiley&Sons, New-York, (1985).

ULUDAĞ DEMİRER S. ve BOWERS, A.R., *Effects of Surface Oxidation and Oxygen on the Removal of Trichloroethylene from the Gas Phase Using Elemental Iron*, Water, air and Soil Pollution, **142**, No:1-4, 229-242, (2003).

U.S. EPA, *Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater*, EPA-600/4-82-057; U.A.WP, Washington, D.C., (1982).

WHITE, F. ve PETERSON, M.L., *Reduction of Aqueous Transition Metal Species on the Surfaces of Fe(II)-containing Oxides*, **60**, 3799-3814, (1996).

WHO&UNEP, *Waste Discharge into the Marine Environment, Principles and Guidelines for the Mediterranean Action Plan*, Pergamon Press, (1982).

EK - 1

Her analiz metodunun tanımlı bir güven aralığında ölçebildiği minimum konsantrasyonun (ÖMK) belirlenmesi için U.S.EPA (1982) tarafından önerilen metotta analat konsantrasyonunun aynı olduğu yedi farklı standart çözelti hazırlanır. Her standart çözelti 7 kez ölçülür ve % 99 güven aralığı bazında ÖMK değeri denklem E-1 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{ÖMK} = t_{3,K=0,01} \cdot (s) \quad (\text{E-1})$$

s: Standart sapma

t: öğrenci-T dağılım değeri,

3: serbestlik derecesi, n-1,

n: ölçüm sayısı, 7 ve

K: güven aralığı, 0,01 ise

$t_{3,K=0,01}=3,143$ 'tür. (Berthoux ve Brown 1994).

EK - 2

Kalibrasyon eğrisini oluşturan veriler şahitli standart çözeltilerin 3 kez tekrarlanan absorpsiyon ölçümünün ortalama değerleridir. Ölçümlerdeki standart sapma, verilerin ortalama değer etrafında hangi yakınlıkta kümelendiğini belirtmek için kullanılan istatistiksel bir parametredir (E-2).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{ort})^2}{n-1}} \quad (E-2)$$

Standart sapma çok sayıda numunenin analizi ile belirlenmişse, %95 bir olasılıkla, ana kütle ortalaması, $\mu = x_{ort} \pm \frac{1.96s}{\sqrt{n}}$ değerleri arasındadır. Bu aralık %95 güven aralığı olarak adlandırılmakta ve ortalamanın güvenilirliğini vermektedir. Standart sapma bilinmiyor ve tek bir numuneden ya da az sayıda numuneden tahmin edilmeye çalışılıyorsa, n tane gözlemin % 95 güven aralığı;

$$\mu = x_{ort} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \quad (E-3)$$

ifadesi ile bulunur. (Şengül ve Müezzinoğlu 1995)

Denklem E-2'de;

x_i : Gözlenen değer, x_{ort} : Ortalama değer, n: Ölçüm sayısı

Denklem E-3'de;

μ : Ana kütle ortalaması, t: Öğrenci t dağılım değeri, 1.96 (% 95 güven aralığı için)

s: Standart sapmadır.

EK-3

İyonik güç, çözeltildeki iyonların toplam konsantrasyonlarının en faydalı ölçümüdür ve denklem E-4'deki gibi tanımlanır.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{E-4})$$

ifadesi ile bulunur. (Harris 1994)

Denklem E-4'de

c_i =i türünün konsantrasyonu

z_i =yük'tür.

Toplam işareti çözeltildeki bütün iyonların dikkate alınacağını gösterir.

Deneysel çalışmalarda iyonik güç saf suya 0,01 M KCl eklenerek sağlanmıştır. KCl'ün saf suya verdiği iyonik güç denklem E-4'e göre hesaplanır.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \\ \mu &= \frac{1}{2} [K^{+1}].(+1)^2 + [Cl^{-1}].(-1)^2] \\ \mu &= \frac{1}{2} [0,01].(1) + [0,01].(1)] \\ \mu &= \frac{1}{2} [0,01 + 0,01] = 0,01 \text{ M KCl} \end{aligned}$$

Na_2SO_3 ile havasızlaştırılarak anaerobik ortamın sağlandığı deneysel çalışmalarda Na_2SO_3 'den kaynaklanan ek iyonik güçte dikkate alınmıştır. Na_2SO_3 anaerobik ortamlara 0,0645 g/L (5×10^{-4} M) eklenmiştir. Na_2SO_3 'ün saf suya verdiği ek iyonik güç denklem E-4'e göre hesaplanmıştır.

Na_2SO_3 'ün 1 molünde 2 mol Na^+ bulunduğundan $[\text{Na}^+] = 10^{-3}$ M'dir.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left[[Na^{+1}] \cdot (+1)^2 + [SO_3^{-2}] \cdot (-2)^2 \right]$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left[[0,001] \cdot (1) + [0,0005] \cdot (4) \right]$$

$$\mu = 0,0015 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$$

Na₂SO₃ ile havasızlaştırılmış ve KCl eklenmiş saf su için toplam iyonik güç;

$$\mu_T = \mu_{KCl} + \mu_{Na_2SO_3} = 0,01 + 0,0015$$

$$\mu_T = 0,0115 \text{ M}$$