

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ MAGNEZYUM İLE

KROM (VI) İÇERİKLİ SULARIN

pH KONTROLSÜZ ARITILMASI

Ekrem ACAR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ MAGNEZYUM İLE KROM (VI) İÇERİKLİ SULARIN pH KONTROLSÜZ ARITILMASI

Ekrem ACAR
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **03/02/2017**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE

Ekrem ACAR tarafından Prof. Dr. Önder AYYILDIZ yönetiminde hazırlanan ve **03/02/2017** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum ile Krom (VI) İçerikli Suların pH Kontrolsüz Arıtılması**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Önder AYYILDIZ .....
Başkan

Prof. Dr. Çetin KANTAR .....
Üye

Doç. Dr. Ömer APAYDIN .....
Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu tez çalışması, TÜBİTAK tarafından 112Y254 numaralı projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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



Ekrem ACAR

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca bir an olsun yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Önder AYYILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana destek olan ve yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Çetin KANTAR' a, Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ' e, Yrd. Doç. Dr. Akın ALTEN' e ve Yrd. Doç. Dr. Sibel MENTEŞE' ye ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimin yürütülmesinde 112Y254 nolu proje ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Toplam çözünmüş krom ve magnezyum analizlerinin gerçekleştrilmesinde bize teknik ve ekipman anlamında destek sağlayan Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Nureddin ŞAHİNER'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları süresince bana yardımcı olan değerli hocam Burcu İLERİ' ye teşekkür ederim. Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve çalışmam boyunca desteğinden hiç yoksun kalmadığım eşim Emine ALPER ACAR'a teşekkür ederim.

Ekrem ACAR

Çanakkale, Şubat 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

%	Yüzde
Al^0	Sıfır yüklü alüminyum
As	Arsenik
Co	Kobalt
Cr (III)	Üç değerlikli krom
Cr (VI)	Altı değerlikli krom
Cr	Krom
$Cr(OH)_2^+$	Krom hidroksit
$Cr(OH)_3$	Krom üç hidroksit
$Cr_2O_7^{2-}$	Dikromat
CrO_4^{2-}	Kromat
Fe^0	Sıfır yüklü demir
$FeSO_4$	Demir (II) sülfat
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfirik asit
$HCrO_4^-$	Hidrojen kromat
km^3	Kilometre küp
$Mg(OH)_2$	Magnezyum hidroksit
Mg^0	Sıfır yüklü magnezyum
Mg^{2+}	Magnezyum iyonu
Ni	Nikel
OH^-	Hidroksit
SO_4^{2-}	Sülfat
US	Ultrases
Zn	Çinko
ZVMg	Sıfır yüklü magnezyum

ÖZET

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ MAGNEZYUM İLE KROM (VI) İÇERİKLİ SULARIN pH KONTROLSÜZ ARITILMASI

Ekrem ACAR
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Prof. Dr. Önder AYYILDIZ
03/02/2017, 51

Bu tez kapsamında, magnezyum mikro-partiküllerin ultrases kesme kuvvetleri ile aktivasyonu sonucunda krom (VI)'nın krom (III)'e indirgenmesi ve akabinde $Cr(OH)_3$ şeklinde çöktürülerek sudan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda öncelikle ultrases (US) ve sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) tekli ve ikili uygulamaları Cr(VI) gideriminde test edilmiştir. Ultrases veya magnezyumun tekli uygulamaları ile kromun indirgenmesi sınırlı düzeyde gerçekleşirken, bu metotların birlikte kullanıldığı deneysel çalışmalarda yüksek miktarlarda Cr(VI) giderimi elde edilmiştir.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, magnezyum doz ve ultrasonik güç gibi parametrelerin kromun indirgenmesine etkileri ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Ultrasonik güç ve magnezyum partikül doz miktarının artmasıyla birlikte Cr(VI) indirgenme verimi artarken başlangıç krom konsantrasyonu tersi yönde bir etki yapmıştır.

Cr(VI)'nın US/Mg^0 ile indirgenmesi neticesinde oluşan oksidasyon ve redüksiyon ürünleri SEM-EDX, AAS, pH ve XRD analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Buna göre ultrasonik ortamda Cr(VI)'nın Mg^0 ile pH kontrolsüz reaksiyonu sonucunda oluşan nihai oksidasyon ürünleri magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) ve hidroksit iyonu (OH^-); redüksiyon ürünü olarak ise krom hidroksit ($Cr(OH)_3$) tespit edilmiştir.

Önerilen arıtma (US/Mg^0) yöntemi ile kirletici maddelerin kimyasal indirgenmesinde asit veya tampon çözelti kullanılmadığı için suyun asit türevleriyle kirletilmesi söz konusu olmamaktadır. Ayrıca, arıtma alkali koşullarda gerçekleştiği için (pH > 10,5) oksidasyon-redüksiyon ürünleri (Mg^{2+} ve Cr^{3+}) magnezyum ve krom hidroksit şeklinde çökmektedir.

Anahtar sözcükler: Sıfır Değerlikli Magnezyum, Ultrases, Krom(VI), pH Kontrolsüz Arıtım, Yüzey Aktivasyonu

ABSTRACT

REMOVAL OF CHROME (VI) FROM WATER BY ULTRASOUND AND ZERO-VALENT MAGNESIUM WITHOUT pH CONTROL

Ekrem ACAR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair of Environmental Engineering Thesis of Master of Science

Advisor : Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

03/02/2017, 51

In this study, magnesium micro-particles were activated with ultrasonic shear forces in an aim to reduce Cr(VI) to Cr(III), which was eventually removed as $Cr(OH)_3$ at alkaline conditions. In this context, Cr(VI) was treated by ultrasound alone (US), zero-valent magnesium alone (Mg^0) and simultaneous combination of these treatment methods (US/Mg^0). While a single use of ultrasound or zero valent magnesium was ineffective in reduction of hexavalent chromium, their combined use lead to a significant increase in the removal efficiency.

Effect of initial chromium concentration, magnesium powder dose, and ultrasonic power on Cr(VI) reduction was examined thoroughly. The reduction efficiency increased with increasing ultrasonic power and magnesium dose, but decreased with an increase on Cr(VI) initial concentration.

The oxidation-reduction products from the reaction between Cr(VI) and Mg^0 under ultrasonic treatment was examined using SEM-EDX, AAS, pH, and XRD measurements. Accordingly, magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) and hydroxide ion (OH^-) were identified as the major oxidation by-products, while chromium hydroxide ($Cr(OH)_3$) was detected as the sole reduction end-product during the chemical reduction of hexavalent chromium by combined US/Mg^0.

The US/Mg^0 method does not require acid and buffer addition which eliminates the contamination of water with acid derivatives. In addition, the proposed method has a unique advantage of removing oxidation-reduction end-products (Mg^{2+} and Cr^{3+}) in the form of magnesium and chromium hydroxides ($Mg(OH)_2$ and $Cr(OH)_3$) at simultaneously occurring alkaline conditions.

Keywords: Zero-valent Magnesium, Ultrasound, Hexavalent-chromium, pH-Uncontrolled Treatment, Surface Activation

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ... iii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI ... iii
TEŞEKKÜR ... iv
SİMGELER VE KISALTMALAR ... v
ÖZET ... vi
ABSTRACT ... viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ... xii
ÇİZELGELER DİZİNİ ... xiv
BÖLÜM 1
GİRİŞ ... 1
1.1. Su Kirliliği ... 2
1.2. Ağır Metaller ... 4
1.3. Krom ... 5
1.3.1. Krom Kimyası ... 5
1.3.2. Kromun Çevresel Etkileri ... 6
1.3.3. Kromun Kullanım Alanları ... 9
1.3.4. Sulardan Krom Giderme Yöntemleri ... 9
1.4. Metalik Magnezyum (Mg^0) ... 10
1.5. Ultrases Prosesi ... 12
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ... 14
BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT ... 19
3.1. Materyal ... 19
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ... 19
3.1.1.1. Krom (VI) çözeltisi ... 19
3.1.1.2. Difenil karbazit ... 19
3.1.1.3. Magnezyum ... 19
3.1.1.4. Sülfürik asit ... 19
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ... 19
3.1.2.1. Çalkalayıcı ... 19

3.1.2.2. Santrifüj cihazı 19
3.1.2.3. UV/ Visible spektrofotmetre 19
3.1.2.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) 20
3.1.2.5. Hassas terazi 20
3.1.2.6. Otomatik pipet 20
3.1.2.7. Su banyosu 20
3.1.2.8. Ultrases cihazı 20
3.2. Metot 21
3.2.1. Cr(VI) Çözeltesinin Hazırlanması 21
3.2.2. Difenil Karbazitin Hazırlanması 21
3.2.3. %10'luk Sülfürik Asit 21
3.2.4. Ultrases Arıtma Deneyleri 21
3.2.5. Mg^0 Arıtma Deneyleri 21
3.2.6. US/Mg^0 Arıtma Deneyleri 22
3.2.7. Toplam Krom Tayini 22
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 23
4.1. Ultrases, Metalik Magnezyum ve Birleşik Arıtma ile Cr(VI) Giderimi 23
4.2. Magnezyum ile Cr(VI)'nın İndirgenmesinde Ultrasonik Gücün Etkisi 25
4.3. Ultrasonik Ortamda Cr(VI) Indirgenmesine Magnezyum Dozun Etkisi 28
4.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonun İndirgeme Verimine Etkisi 31
4.5. US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın İndirgenmesi Sırasında Oluşan Krom ve Magnezyum Bileşiklerinin Analizi 34
4.5.1. pH Analizleri 35
4.5.2. Oksidasyon ve Redüksiyon Ürünlerinin Analizi 36
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 44
KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Cr(VI) bileşiklerinin pH'ya bağlı dağılımı 6

Şekil 1.2. Kromun endüstrilerde kullanımı 9

Şekil 1.3. Kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve katı yüzey yakınında kavitasyon mikrojetleri 13

Şekil 3.1. Ultrases Cihazı 20

Şekil 4.1. Ultrases, metalik magnezyum, ve birleşik ultrases-metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz indirgenmesi 24

Şekil 4.2. Metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz gideriminde ultrasonik gücün etkisi: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L. Mg^0 doz değerleri: (A–B) = 1,25 g/L, (C – D) = 2,5 g/L, (E – F) = 5 g/L, (G – H) = 10 g/L 27

Şekil 4.3. Metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz gideriminde metalik magnezyum dozunun etkisi: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L. Ultrases güç değerleri: (A – B) = 0 W, (C – D) = 25 W, (E – F) = 50 W, (G – H) = 100 W 29

Şekil 4.4. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli metalik magnezyum partikülleri (US/Mg^0) ile Cr(VI)'nın arıtılmasında başlangıç krom konsantrasyonunun (C_o) etkisi. Ultrasonik güç değerleri: A ≡ 0 W; B ≡ 25 W; C ≡ 40 W ve D ≡ 100 W; Mg^0 doz miktarı = 5 g/L 33

Şekil 4.5. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli metalik magnezyum partikülleri (US/Mg^0) ile Cr(VI)'nın arıtılmasında başlangıç krom konsantrasyonunun (C_o) etkisi. Ultrasonik güç değerleri: A ≡ 0 W; B ≡ 25 W; C ≡ 40 W ve D ≡ 100 W; Mg^0 doz miktarı = 10 g/L 34

Şekil 4.6. Cr(VI)'nın Mg^0 ve US/Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda pH'nın zamana bağlı değişimi. Başlangıç pH = 7, Mg^0 dozu = 5 g/L, ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L 36

Şekil 4.7. Cr(VI)'nın Mg^0 ve US/Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda oluşan arta kalan Mg^{2+} iyon konsantrasyonları. Mg^0 dozu = 5 g/L, ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L 38

Şekil 4.8. Cr(VI)'nın sıfır değerlikli magnezyum ile indirgenmesi sonucunda oluşan krom bileşiklerinin zamana bağlı dağılımı. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0 39

Şekil 4.9. Sıfır değerlikli magnezyum ile kromun indirgenmesinde orijinal Mg^0 (A) ve ultrases uygulaması sonrasında (US/Mg^0) (B) metalik magnezyum partiküllerine ait SEM görüntüleri. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L, t= 60 dk 40

Şekil 4.10. Cr(VI)'nın sıfır değerlikli magnezyum ile indirgenmesi sonucunda oluşan partiküllerin yüzey element dağılımı. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0 41

Şekil 4.11. Cr(VI)'nın magnezyum partikülleri ile indirgenmesi sonucunda oluşan katı fazların XRD analiz sonuçları. Mg^0 dozu = 5 g/L, Ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L, Arıtma süresi = 60 dk. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0.....42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Dünya su kaynaklarının genel dağılımı 3
Çizelge 1.2. Ekosisteme salınan ağır metallerin kaynakları 4
Çizelge 1.3. Kromun özelikleri 5
Çizelge 1.4. Krom türlerinin kanserojenik etki sınıflandırması 7
Çizelge 1.5. Farklı endüstriler için krom deşarj standartları 8
Çizelge 1.6. Magnezyumun özellikleri 11

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Evsel ve endüstriyel atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi yüzeysel ve yeraltı sularında ağır metal kirlilğinin artmasına neden olmaktadır (USEPA, 1999). Su kaynaklarını tehdit eden ağır metal kirleticilerinden bir tanesi de kromdur. Her yıl yaklaşık 170.000 ton civarında krom içerikli atıklar alıcı ortama deşarj edilmektedir (Gadd ve White, 1993). Örneğin Amerika Birleşik Devletlerinde öncelikli temizlenmesi gereken kirli sahalarda belirlenen 20 adet kirletici maddeden biride krom(VI) olarak belirlenmiştir (Cercla, 2003).

Kromun yüzeysel ve yeraltı sularında bulunma nedenlerinden birisi endüstriyel atıksu deşarjlarıdır. Özellikle tabakhane ve demir çelik endüstrisi atıksuları, krom içeriği yüksek olan atıksulardır. Krom içeren atıksuların doğrudan çevreye deşarj edilmesi neticesinde suda yaşan canlıların yaşamsal faaliyetleri olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca bu tip atıksular ile kirletilmiş yüzeysel suların doğrudan içme suyu amaçlı kullanımı da olanaksız hale gelmektedir (Dean ve ark., 1972). Bu nedenle krom içeren atıksuların uygun şekilde arıtıldıktan sonra deşarj edilmesi gerekmektedir. Kromun sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. pH yükseltilerek yapılan çöktürme işlemi krom gideriminde kullanılan en ekonomik yöntemlerin başında gelmektedir. Ancak çöktüme işlemi sadece Cr(III) veya Cr(II) gideriminde başarılı sonuçlar sağlarken, kromun oksitlenmiş halini (Cr(VI)) etkili bir şekilde gidereememektedir. Cr(VI) ($C_2O_7^{2-}$ veya CrO_4^{2-}) çevresel etkileri açısından Cr (III)'e göre daha tehlikeli ve de arıtılması çok daha zor bir bileşiktir. Adsorpsiyon ve mebran prosesleri Cr(VI) gideriminde kullanılan önemli fiziksel metotlardır. Ancak gerek adsorpsiyon gerekse membran arıtma yöntemleriyle Cr(VI) zararsız Cr(III) formuna dönüştürülememekte; sadece su fazından katı faza geçişi sağlanmaktadır. Dolayısıyla, adsorpsiyon ve membran arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamurun uygun yöntemler kullanılarak zararsız hale getirilmesi gerekmektedir. Bu durum fiziksel metotlarla yapılan arıtma işlemlerini çok daha yüksek maliyetli hale getirmektedir. Son yıllarda, Cr(VI) arıtımı için daha çok sıfır yüklü mikro ve nano metalik parçacıklar ile yapılan arıtma çalışmaları ön plana çıkmaktadır (Jiang ve ark.,2017; Lee ve ark., 2013). Bu yöntem ile indirgeyici olarak genellikle sıfır yüklü demir (Fe^0), alüminyum (Al^0), ya da magnezyum (Mg^0) gibi metal elementler kullanılarak, krom (VI) bileşiği krom (III) formuna indirgenmektedir. Sıfır yüklü magnezyum parçacıkları (ZVMg) yüksek reaktif özelliğe

sahip olduğundan organik ve inorganik kirleticilerin elektrokimyasal arıtımını kolaylaştırmaktadır. Fakat ZVMg partikülleri su içerisinde oksitlenerek yüzeyleri pasifize olduğu için özellikle pH kontrolsüz yapılan arıtma işlemlerinde reaktif özelliğini çabuk yitirir.

Bu tez kapsamında, magnezyum mikro-partikülleri ultrases kesme kuvvetleri ile aktive edilerek krom (VI)'nın krom (III)'e indirgenmesi ve akabinde $Cr(OH)_3$ şeklinde (pH kontrolsüz) çöktürülerek sudan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Benzer şekilde arıtma sırasında oluşan ve sertliğe neden olan Mg^{2+} iyonlarının da $Mg(OH)_{2(s)}$ şeklinde çöktürülerek sudan uzaklaştırılması mümkün olacaktır. Son olarak ultrases (US) uygulamaları sonucunda magnezyum partikül yüzeyinde meydana gelen değişiklikler (SEM-EDX and XRD) tespit edilerek sistemin krom arıtımına yönelik etkinliği teorik olarak da açıklığa kavuşturulmuştur.

1.1. Su Kirliliği

Su, insanoğlunun yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmesi ve her türlü ihtiyacını karşılayabilmesi için gerekli olan bir maddedir. Diğer taraftan su, yaşamın sürdürülmesi için ihtiyaç duyulan bir madde olmasının yanında kendisi de bir yaşam ortamıdır. Suyun her türlü durumda hayati bir öneme sahip olması nedeniyle kalite standartlarının yüksek olması gerekmektedir.

Artan nüfus ve endüstrileşme ile birlikte ortaya çıkan pek çok olumsuz çevresel etkilerin sonucunda yeraltı ve yüzeysel su kaynakları ciddi anlamda kirlenmektedir (Vörösmarty ve ark., 2010). Ülkemizde ve dünya da özellikle nüfus yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerde su kirliliği önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. İnsanlar çevre kirliliğinin zararlı etkilerini göz ardı ederek doğal kaynakları yıllar boyunca bilinçsizce kullanmaya devam etmiştir. Bu bilinçsizce kullanımdan en fazla zarar gören doğal su kaynaklarımızdır. Yaklaşık 3/2'si sularla kaplı olan yer kürenin %96,5'ni tuzlu ve %3,5'ni ise tatlı sular oluşturmaktadır. Yani mevcut su kaynaklarımızın ancak çok küçük bir bölümü doğrudan içme suyu amaçlı olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca tatlı su kaynaklarının da sadece belli bir kısmı (%1,75) ulaşılabilir ve kullanılabilir durumdadır (Gleick, 1996). Dünyada mevcut olan su kaynaklarının genel dağılımı Çizelge 1.1'de sunulmuştur. Bu veriler, dünyada tatlı su kaynaklarının ne kadar sınırlı olduğunu göstermektedir.

Su kirliliğini oluşturan kaynaklar çeşitlilik arz ettiği için bunların belirlenmesi ve sınıflandırılması oldukça zordur. Bu nedenle su kirliliği kaynakları için yerleşim

alanlarından, sanayiden ve zirai atıklardan kaynaklanan genel kapsamlı bir sınıflandırma yapılabilmektedir. Yerleşim alanlarında yetersiz altyapı ve vahşi atık depolama faaliyetleri sonucunda yeraltı suları, deniz, göl, akarsu gibi yüzeysel sular kirliliğe maruz kalmaktadır. Zirai atıklardan kaynaklanan su kirliliği ise daha çok tarımsal ilaçlama ve hayvansal atıklardan kaynaklanmaktadır. Son olarak endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıksu ve katı atıkların alıcı ortama verilmesi sonucunda su kaynakları kirletilmektedir. Endüstriyel atıksular krom kirliliğine neden olan en önemli kaynaktır (Tünay, 1996).

Çizelge 1.1. Dünya su kaynaklarının genel dağılımı (Gleick, 1996)

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

Dünyada ve ülkemizde, su kirliliğini asgari düzeye indirgemek için belirli standartlar geliştirilmiştir. Ülkemizde uygulanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) su kaynaklarını kirlenme açısından dört farklı sınıfa (I, II, III, ve IV) ayırmıştır. I. Sınıf sular her türlü amaç için kullanılabilecek sulardır. II. ve III. Sınıf sular arıtım yapılarak kullanıma sunulabilecek suları, IV sınıf sular ise hiçbir şekilde kullanılamayacak suları göstermektedir (Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, 2004).

1.2. Ağır Metaller

Ağır metaller fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine göre farklı şekillerde tanımlanabilmektedir. En genel yapılan tanımlama metallerin atom numarasına ve özelliklerine göre yapılan tanımlamadır. Buna göre, atom numarası 22-92 arasında ve yoğunluğu 5 g/cm^3 den daha büyük olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır (Förstner ve ark., 1981). Çinko, civa, nikel, bakır, kobalt, demir, kadmiyum, kurşun ve krom bilinen bazı önemli ağır metallerdir. Doğal sularda ağır metal konsantrasyonu kirlilik yükü ve kaynağına göre farklılıklar göstermektedir. Ağır metaller hem doğal olaylar (erozyon, rüzgâr taşınımı, volkanik etkiler, vb.) hem de antropojenik etkiler (atıksu deşarjları, zirai faaliyetler, atık depolama vb.) sonucunda yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarına karışmaktadır. Farklı endüstriyel, tarımsal ve atıklardan kaynaklanan ağır metaller Çizelge 1.2'de sunulmuştur.

Çizelge 1.2. Ekosisteme salınan ağır metallerin kaynakları (Markert, 1993)

ENDÜSTRİ	
Plastik sanayi	Co, Cr, Cd, Hg
Ev aletleri yapım işleri	Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
Tekstil sanayi	Zn, Al, Ti, Sn
Rafineri	Pb, Ni, Cr
Ağaç işlemeciliği	Cu, Cr, As
HAVADAKİ PARTİKÜL VE DUMANLAR	
Fosil yakıtlar	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
Metal işlemeciliği	As, Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni
Şehir, fabrika	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
TARIM	
Sulama	Cd, Pb, Zn
Gübreleme	As, Cd, Mn, U, V, Zn
Pestisit uygulaması	Cu, Mn, Zn
Hayvansal gübreler	As, Cu, Mn, Zn
Kireçler	As, Pb
Metal aşınması	Fe, Pb, Zn

Çizelge 1.2' in devamı

METAL İŞLETMECİLİĞİ VE ERİTMEDEN GELEN ATIKLAR	
Maden işletmelerinden rüzgârla yayılan	Cd, Hg, Pb, As
Metallerin eritilmesinden	As, Cd, Hg, Pb, Se
Demir ve çelik endüstrisinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
Metal işlemeciliğinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
ATIKLAR	
Lağım	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Mn, Pb
Kazma ve delme	As, Cd, Fe, Pb
Küller	Cu, Pb

1.3. Krom

Önemli ağır metallerden bir tanesi de kromdur. Krom periyodik tablonun VIB sütunun da yer alan ve atom numarası 24 olan bir geçiş elementidir. Kromun başlıca özellikleri Çizelge 1.3' de verilmiştir.

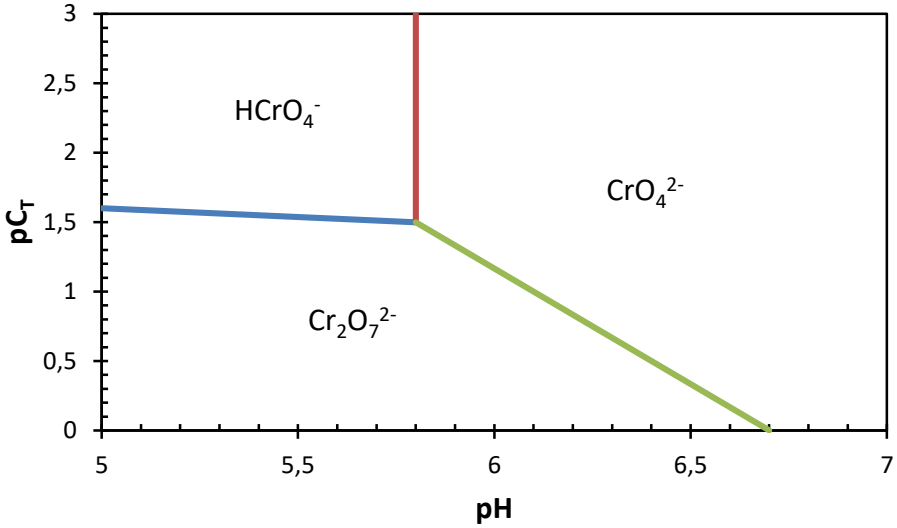
Çizelge 1.3. Kromun özelikleri (Seinko ve ark., 1984; Mahan ve Ark., 1989)

Kromun Özellikleri	
Yoğunluğu	7,190 g/cm^3
Erime noktası	2130 ºK
Kaynama noktası	2945 ºK
Molar hacmi	7,23 mL/mol
Özgül ısı	0,45 J g^{-1} K^{-1}
Isı iletkenliği	0,94 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ mol^{-1}
Elektronik konfigürasyonu	[Ar].3d5.4s1
Elektron ilgisi	64,3 kJ/mol
Atomik yarıçap	1,17

1.3.1. Krom Kimyası

Krom, 51,9961 g/mol molekül ağırlığına ve 7,19 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Ağır metalin erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla 1857 ve 2672 ºC'dir. Krom doğada, +2 ile +6 arasında değişen oksidasyon seviyelerinde bulunabilir. Yeraltı ve yüzey sular da ise

genellikle Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde bulunur (Fendorf, 1995). Cr(III), pH değerine bağlı olarak doğal sularda ve atıksularda $Cr(OH)_2^+$, $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_3$ ve $Cr(OH)_4^-$ hidroksit bileşikleri halinde bulunur. Cr(VI) formunda ise yine pH değerine bağlı olarak sularda $HCrO_4^-$ (bikromat), CrO_4^{2-} (kromat) veya $Cr_2O_7^{2-}$ (dikromat) şeklinde yer alır (Şekil 1.1). Nötr ve alkali pH koşullarda Cr(VI) sularda CrO_4^{2-} halinde bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Cr(VI) bileşiklerinin pH'ya bağlı dağılımı (Powell ve ark., 1998)

1.3.2. Kromun Çevresel Etkileri

Yüksek dozlarda alındığında, krom canlılar üzerinde ciddi zararlı etkilere neden olur (Mohan ve ark., 2006). Pek çok ağır metallerde olduğu gibi krom insan vücuduna nefes alma, yutma, ciltten emilme gibi yollarla alınmaktadır. Kromun Cr(VI) formu yüksek çözünürlüğe sahip olup canlılarda toksik etkilere neden olmaktadır. Ayrıca uzun süreli maruz kalınması durumunda, kanserojenik etkilerin ortaya çıktığı hayvanlar üzerinde yapılan deneysel araştırmalar ile ispatlanmıştır (USEPA, 1999; Zayed ve ark., 2003). Bunlara ilave olarak üremenin azalmasına ve doğum sırasında düşük sayılarının artmasına neden olduğu da bilinmektedir (Kanojia ve ark., 1998). Çizelge 1.4' de krom bileşiklerinin kansorejenik etki sınıflandırılması verilmiş olup Cr(VI) A grubu insan kanserojen maddesi sınıfında yer aldığı görülmektedir (Sudha ve ark., 2001).

Çizelge 1.4. Krom türlerinin kanserojenik etki sınıflandırması (Morrison ve ark., 2006)

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

Grup 3[a]: Kanserojenik etkiye sahip olmadığından sınıflandırılmamış.
Grup 1[b]: İnsanlar için kanserojenik

Çözünürlüğünün yüksek olması Cr(VI)'nın toprak ve yeraltı sularında taşınımını kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla, atık ve atıksı deşarjı sonucunda başlangıçta lokal bir alanda başlayan krom kirliliği hızlı bir şekilde daha geniş alanlara yayılabilmektedir. Diğer taraftan kromun Cr(III) formu toksik değildir ve çözünürlüğü Cr(VI)'ya göre çok daha düşüktür. Bu nedenle Cr(VI) ile kirletilmiş suların bir indirgeyici vasıtasıyla Cr(III) dönüştürülmesi kirliliğin minimize edilmesinde atılabilecek en önemli adımlardan biri olarak kabul edilmektedir.

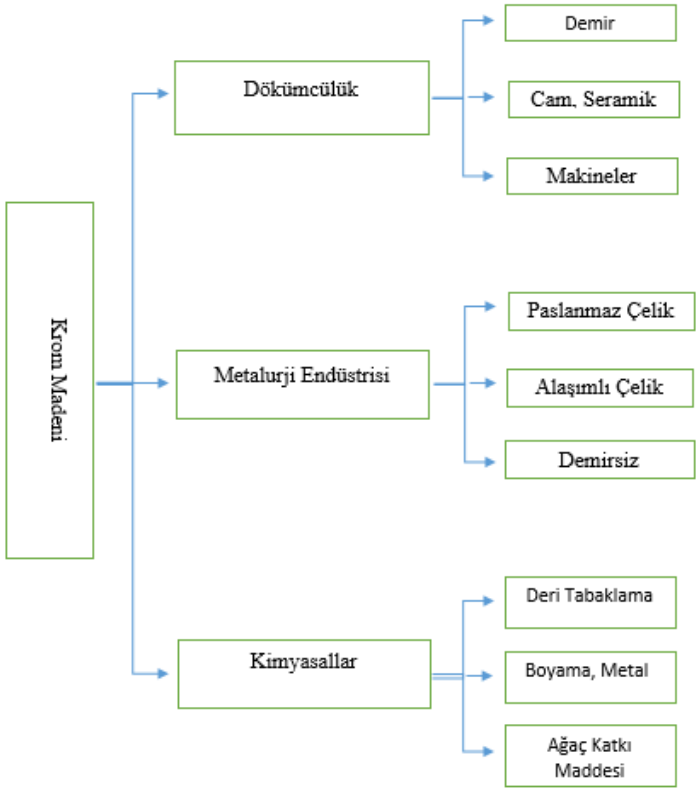
Türkiye dâhil pek çok gelişmiş ülkelerde içme suyu amaçlı kullanılacak sularda Cr(VI) konsantrasyonu maksimum 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir (USEPA, 1999; Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, 2004). Yüzeysel ve yeraltı suların krom ile kirlenmesine katkı sağlayan en önemli kaynak endüstriyel atıksu deşarjlarıdır. Krom kirliliği sadece su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanımını sınırlandırmakla kalmaz suda yaşayan canlıların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olur (USEPA, 1999; Zayed ve ark., 2003). Ülkemizde söz konusu olumsuz etkilerin asgari seviyelere indirilmesi amacıyla farklı endüstriler için krom deşarj standartları geliştirilmiştir (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5. Farklı endüstriler için krom deşarj standartları (Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, 2004)

Endüstri	Toplam krom (mg/l) 2 saatlik kompozit numune	Toplam krom (mg/l) 24 saatlik kompozit numune	Cr^{+6} (mg/l) 2 saatlik kompozit numune	Cr^{+6} (mg/l) 24 saatlik kompozit numune
Maden End. Tablo 7.1	2	1	-	-
Maden End. Tablo 7.5	-	-	0,3	-
Tekstil End. Tablo 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6	2	1	-	-
Petrol end. tablo 11.1	-	-	0,2	0,1
Petrol End. Tablo 11.3	-	-	0,5	0,2
Deri End. Tablo 12	3	2	0,5	0,3
Kimya End. Tablo 14.5	3	2	0,5	0,3
Kimya End. Tablo 14.12	-	-	0,5	0,2
Metal End. Tablo 15.2	2	1	0,5	0,5
Metal End. Tablo 15.3, 15.4	2	-	0,5	-
Metal End. Tablo 15.5, 15.6, 15.9, 15.14,	1	-	0,5	-
Metal End. Tablo 15.11, 15.15, 15.17	2	-	0,5	-
Yedek Par. End. Tablo 17	-	-	0,5	0,5
Taşıt Fab. End. Tablo 18	2	1	-	-
Taşıt Fab. End. Tablo 18.2	0,5	-	0,05	-
Tersaneler, Tablo 18.3	2	1	-	-
Karışık Endüstri	2	1	0,5	0,5

1.3.3. Kromun Kullanım Alanları

Krom ve krom bileşikleri endüstride hammadde olarak kullanılmaktadır. Kromun farklı endüstri dallarında kullanımı gösteren şematik diyagram Şekil 1.2'de sunulmuştur. 19'uncu yüzyılın sonlarından itibaren krom, özellikle çelik alaşımları ve krom kaplama işlemlerinde tercih edilmiştir (Alloway, 1995). Kromun sıklıkla kullanıldığı bir başka endüstri dalı ise deri işleme endüstrisidir. Deri fabrikalarında krom çözeltisi ($Cr(H_2O)_6Cl_3$) tabaklama işlemlerine uygulanmaktadır. Matbaacılık ve boya imalatında krom bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom tuzları, korozyon önleyicisi olarak soğutma sistemlerinde de kullanılır (Liu ve Liptak., 1999). Diğer taraftan krom kayaçların ve toprağın aşınması sonucunda doğal olarak çevreye yayılabilir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütünün yapmış olduğu bir araştırmaya göre doğa da kurşundan sonra en sık görülen ağır metalin krom olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 1.2. Kromun endüstrilerde kullanımı (Dhal ve ark., 2013)

1.3.4. Sulardan Krom Giderme Yöntemleri

Yüzeysel ve yeraltı sularından kromun giderilmesinde fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Fiziksel metotlar genellikle faz ayırma yöntemleridir. Fiziksel işlemler

sonucunda krom su fazından katı faza uzaklaştırılır. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve ters osmoz krom arıtımında en fazla kullanılan fiziksel metotlardır. Adsorbsiyon işlemi çözelti ortamında bulunan krom bileşiklerinin katı bir yüzeye tutunması esasına dayanır. Adsorpsiyon ile belki yüksek oranda krom giderimi sağlanabilir, ancak adsorbentin rejenerasyonu ve katı fazda tutulan krom bileşiklerinin nihai arıtımı toplam işletme maliyetini artırabilir (Demirbaş ve ark., 2004; Cordero ve ark., 2002; Hamadi ve ark., 2001). İyon değiştirme ile atıksulardan krom gideriminde genellikle anyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde olduğu gibi özellikle yüksek miktarda krom içeren atıksuların arıtılmasında rejenerasyon işlemlerinin sıklıkla yapılması maliyeti yükseltir (Demirbaş ve ark., 2004; Cordero ve ark., 2002; Hamadi ve ark., 2001). Krom içerikli atıksuların arıtılmasında kullanılabilecek bir başka potansiyel fiziksel arıtma metodu ters osmoz'dur. Nanometre çaplarında gözenekli membranlardan atıksu yüksek basınç altında geçirilir ve kirleticiler membran üzerinde tutulur. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme metotlarında olduğu gibi, ters osmoz uygulamasında da rejenerasyon işlemi (membranların) arıtma performansını ve işletim maliyetini belirleyen en önemli parametredir. Yüksek krom içerikli atıksularının arıtılmasında bu yöntemin kullanılması çok da fizıbıl değildir, çünkü tıkanan membranların sıklıkla rejenerasyonu hem arıtmayı daha komplike hale getirmekte hem de maliyeti artırmaktadır (Demirbaş ve ark., 2004; Cordero ve ark., 2002; Hamadi ve ark., 2001).

Krom atıksularının kimyasal arıtımı genellikle çöktürme ve elektrokimyasal indirgeme metotları ile yapılmaktadır. Kimyasal çöktürme işlemi pH yükseltilerek Cr(III) iyonlarının $Cr(OH)_3$ (krom hidroksit) şeklinde çöktürülmesi esasına dayanır (Sittig, 1973; Lanoutte, 1977; Eckenfelder, 1989). Çöktürme işlemi ile Cr(VI) ağır metalinin giderilmesi mümkün değildir, bunun için kimyasal indirgeme yapılması gerekir. Kimyasal indirgeme işleminde, toksik Cr(VI) güçlü bir indirgeyici ajan (Mg^0, Al^0, Zn^0) eşliğinde Cr(III)'e indirgenir.

1.4. Metalik Magnezyum (Mg^0)

Periyodik tablonun IIA grubunda yer alan magnezyumun fiziksel-kimyasal özellikleri aşağıda verilen Çizelge 1.6' da özetlenmiştir.

Çizelge 1.6. Magnezyumun özellikleri

Magnezyumun Özellikleri	
Yoğunluğu	1,738 g/cm^3
Erime noktası	923 ºK
Kaynama noktası	1363 ºK
Atom ağırlığı	24,312 g/mol
Atom numarası	12
Buharlaşma ısısı	128 kj/mol
Isı kapasitesi	24,869 J/(mol * K)
Elektrokimyasal potansiyel	2,37 volt

Metalik magnezyum son yıllarda atıksuların arıtımında en fazla dikkat çeken elementlerden birisi olmuştur. Demir (Fe^0), alüminyum (Al^0), çinko (Zn^0) vb. diğer metalik katalizörlerle karşılaştırıldığında, magnezyumun su arıtımında kullanılmasını ön plana çıkaracak pek çok önemli neden bulunmaktadır. Birincisi, çok yüksek standart elektrokimyasal potansiyele sahip olmasıdır; şöyle ki metalik magnezyumun standart elektrokimyasal potansiyel demir, çinko ve alüminyuma göre yaklaşık 5, 3 ve 1,4 kat daha fazladır. Magnezyum oldukça reaktif bir element olması nedeniyle su ile doğrudan reaksiyon oluşturma özelliğine sahiptir. Aşağıda verilen reaksiyondan da görüleceği üzere magnezyumun suyla reaksiyonu sonucunda hidrojen gazı ($H_{2(g)}$) açığa çıkmaktadır (Kumar ve Chakraborty, 2006; Ramavandi ve ark., 2011):

$$Mg^0 + 2H_2O \leftrightarrow Mg^{2+} + H_{2(g)} + 2OH^- \quad E^o = 1{,}50 \text{ volt} \qquad (1.1)$$

Pek çok kirletici maddeye göre çok daha düşük elektrokimyasal potansiyele sahip olan su (E^o = -0,89 volt) ile reaksiyon oluşturabiliyor olması bu katalizörün su ve atıksu arıtımında etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Cr(VI) arıtımı için diğer katalizörler arasında magnezyumu seçmemizin en önemli gerekçelerinden birisi yukarıda da ifade edildiği gibi oldukça reaktif bir madde olmasıdır. İkinci önemli bir husus magnezyum doğada en fazla bulunan elementlerden birisi olduğu için temini kolay ve işletim maliyeti düşüktür. Son olarak magnezyumun su veya su içerisinde bulunan bileşiklerle reaksiyonu sonucunda özellikle nötr ve alkali pH koşullarında yüzeyi oksitlenmektedir ve oksitlenme sonucunda katalizörün yüzey aktivitesi azalmaktadır.

Yüzeyde oluşan oksit bileşik genellikle $Mg(OH)_2$ ($K_ç = 10^{-10,7}$) bileşiğidir. Benzer şekilde diğer metalik katalizörlerin kirleticiler ile kimyasal reaksiyonları sonucunda hidroksit bileşikleri oluşmaktadır. Örneğin, sıfır değerlikli demir, alüminyum ve çinko gibi katalizörlerin kimyasal oksitlenmesi sonucunda $Fe(OH)_3$ ($K_ç = 10^{-38}$), $Al(OH)_3$ ($K_ç = 10^{-33}$) ve $Zn(OH)_2$ ($K_ç = 10^{-17,2}$) gibi yüzey oksit bileşikleri oluşmaktadır (Lee ve ark., 2013). Görüldüğü üzere, sıfır değerlikli magnezyumun oluşturduğu yüzey oksit bileşiği diğer katalizörlerin yüzey oksit bileşiklerine göre çok daha yüksek bir çözünürlük katsayısına sahiptir. Yüzey oksit tabakanın çözünebilir özellikte olması korozyonun veya yüzey aktivitesinin daha hızlı gerçekleşeceği anlamına gelmektedir.

1.5. Ultrases Prosesi

Yüksek frekanslarda (> 20 kHz) elde edilen ses dalgaları ultrases olarak isimlendirilmektedir. Ultrasesin su arıtımındaki uygulamaları akustik kavitasyon prensibine dayanır. Yüksek frekanslı ses dalgaları suya uygulandığında su içerisindeki yayılımları önce genişleme ardından sıkışma modunda devam eder. Ses dalgalarının genişlemesi negatif basınç altında gerçekleşir. Yüksek negatif basınç altında su molekülleri birbirinden ayrılır ve bunun sonucunda kavitasyon olarak isimlendirilen boşluklar oluşur. Mikro saniyelerde gerçekleşen bu zaman diliminde, kavitasyon boşlukları su içerisinde bulunan çözünmüş gazlar (O_2, N_2, Ar, Kr vb) ile doldurulur ve böylece kavitasyon kabarcığının oluşma süreci tamamlanmış olur. Ultrasonik ses dalgaları genişleme modunu tamamlandıktan sonra (kabarcık oluşumu), bu defa ses dalgaları pozitif basınç altında sıkışma moduna girer ve yine mikro saniyelerle ifade edilebilecek çok kısa bir süre içerisinde sıkışmanın etkisiyle kabarcıklar patlatılır. Kavitasyon kabarcıklarının patlaması ile birlikte yüksek miktarda bir enerji açığa çıkar. Açığa çıkan enerjinin sıcaklık ve basınç değerlerinin 5000 ^oK ve 1000 atm mertebelerinde olduğu rapor edilmektedir. Bu oldukça reaktif koşullar altında, kavitasyon içerisinde tutulan kirleticiler maddeler doğrudan piroliz reaksiyonların etkisiyle mineralize olmaktadır. Diğer taraftan yine yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle kavitasyon kabarcıkların hemen civarında bulunan su molekülleri aşağıda gösterildiği gibi hidrojen (•H) ve hidroksil (•OH) radikallerine dönüşmektedir:

$$H_2O +))) \rightarrow \bullet H + \bullet OH \qquad (1.2)$$

Yukarıda gösterilen))) işareti ultrasonik ses dalgalarını ifade etmektedir.

Akustik kavitasyon sonucunda oluşan yüksek sıcaklık ve basınç sadece kavitasyon kabarcığının bulunduğu lokal bir bölgeyi etkilediği için suyun ortam sıcaklık ve basıncında herhangi bir değişikliğe neden olmamaktadır. Kavitasyon neticesinde oluşan kabarcığın bir görünümü Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Yukarıda bahsedilen ultrasesin kimyasal etkileri yanında ayrıca fiziksel etkileri de arıtma işlemlerinde önem arz etmektedir. Ultrasonik dalgalarının su içerisinde oluşturduğu mekanik etkiler homejenizasyon, emülsülfikasyon, yüzey korozyonu vb endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır. Ultrasesin fiziksel veya mekanik etkileri daha çok düşük frekanslı (20–40 kHz) prob uygulamaları ile ortaya çıkmaktadır. Yüksek frekanslı (100–1000 kHz) uygulamalarda (transdüser) radikal oluşumu sonucunda kimyasal etkiler ön plana çıkmaktadır.



Şekil 1.3. Kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve katı yüzey yakınında kavitasyon mikrojetleri (Öztürk, 2010)

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Evsel ve endüstriyel atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi yüzeysel ve yeraltı sularında ağır metal kirlilğinin artmasına neden olmaktadır (USEPA, 1999). Su kaynaklarını tehdit eden ağır metal kirleticilerinden bir tanesi de krom (VI)'dır. Her yıl yaklaşık 170.000 ton civarında krom içerikli atıklar alıcı ortama deşarj edilmektedir (Gadd ve White, 1993). Örneğin, Amerika Birleşik Devletlerinde öncelikli temizlenmesi gereken kirli sahalarda belirlenen 20 adet kirletici madde arasında krom (VI) da bulunmaktadır (CERLA, 2003).

Kromun yüzeysel ve yeraltı sularında bulunma nedenlerinden birisi endüstriyel atıksu deşarjlarıdır. Özellikle tabakhane ve demir çelik endüstrisi atıksuları, krom içeriği yüksek olan atıksulardır. Krom içeren atıksuların doğrudan çevreye deşarj edilmesi neticesinde suda yaşan canlıların yaşamsal faaliyetleri olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca bu tip atıksular ile kirletilmiş yüzeysel suların doğrudan içme suyu amaçlı kullanımı da olanaksız hale gelmektedir. Bu nedenle krom içeren atıksuların uygun şekilde arıtıldıktan sonra deşarj edilmesi gerekmektedir. Kromun sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Buerge ve Hug, 1999). pH yükseltilerek yapılan çöktürme işlemi krom gideriminde kullanılan en ekonomik yöntemlerin başında gelmektedir. Ancak çöktüme işlemi sadece Cr(III) veya Cr(II) gideriminde başarılı sonuçlar sağlarken, kromun oksitlenmiş halini (Cr(VI)) etkili bir şekilde gidereememektedir. Cr(VI) ($C_2O_7^{2-}$ veya CrO_4^{2-}) çevresel etkileri açısından Cr (III)'e göre daha tehlikeli ve de arıtılması çok daha zor bir bileşiktir. Adsorpsiyon ve mebran prosesleri Cr(VI) gideriminde kullanılan önemli fiziksel metotlardır. Ancak gerek adsorpsiyon gerekse membran arıtma yöntemleriyle Cr(VI) zararsız Cr(III) formuna dönüştürülememekte; sadece kromun su fazından katı faza geçişi sağlanabilmektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon ve membran arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamurun uygun yöntemler kullanılarak zarasız hale getirilmesi gerekmektedir. Bu durum fiziksel metotlarla yapılan arıtma işlemlerini çok daha yüksek maliyetli hale getirmektedir. Son yıllarda, Cr(VI) arıtımı için daha çok sıfır yüklü mikro ve nano metalik parçacıklar ile yapılan arıtma çalışmaları ön plana çıkmıştır. Bu yöntem ile indirgeyici olarak genellikle sıfır yüklü demir (Fe^0), alüminyum (Al^0), ya da magnezyum (Mg^0) gibi metal elementler kullanılarak, krom (VI) bileşiği krom(III) formuna indirgenmektedir. Literatürde özellikle sıfır değerlik demir partikülleri ile krom giderimine yönelik çok fazla sayıda araştırma yer

almaktadır. Örneğin, Ruey-Fang ve ark. (2014)' nın yapmış olduğu bir araştırmada krom içerikli hazrlanmış bir sentetik atıksuyun farklı dozlarda (0,08, 0,25 ve 0,55 g/L) kullanılan sıfır değerlikli demir partikülleri ile farklı pH değerlerinde (pH = 2, 4, 6) giderimi araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre asidik koşullarda ve yüksek dozlarda krom gideriminin arttığı rapor edilmiştir. Asidik koşullarda partikül yüzey oksitlenmesi minimize edildiği için metalik demir partiküllerin aktivasyonu artmış ve bunun sonucunda da Cr(VI) su içerisinde daha hızlı bir şekilde indirgenmiştir. Bir başka araştırma grubu tarafından yürütülen çalışmada (Rongbing ve ark., 2015), demir nano partikülleri ile Cr(VI) gideriminin çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği rapor edilmektedir. Nanopartiküller, mikropartiküllere göre çok daha geniş BET yüzey alanına sahip oldukları için krom veya benzeri kirleticilerin indirgenmesini daha kısa sürelerde gerçekleştirmektedir. Sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) ile Cr(VI) arıtımına yönelik yapılan çalışmalar literatürde sınırlı olmakla birlikte mevcut araştırmalar metalik alüminyumun tek başına kirleticilerin indirgenmesinde çok fazla etkili olmadığını göstermektedir (Jiang ve ark., 2017). Metalik aluminyumun standard elektrokimyasal potansiyeli (E^o = 1,67 volt) demire (E^o = 0,44 volt) göre yaklaşık üç kat daha fazladır ve bu özelliğinden ötürü indirgeme hızının daha yüksek olması beklenir. Ancak, aluminyum partikülleri açık hava veya suyla temas ettiğinde yüzeyinde ince fakat oldukça stabil bir oksit film oluşur ve bunun sonucunda da elektron verme kabiliyeti zayıflar (Lin ve ark., 2009). Cr(VI) indirgenmesinde denenmiş bir başka sıfır değerlikli metalik element çinkodur (Zn^0). Guo ve ark. (2012)' nin yürüttüğü bir araştırmada sıfır değerlikli çinko ile kromun giderimi araştırılmıştır. Yaklaşık iki saat süren bir arıtma sonucunda 4 g/L dozda yaklaşık %50 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Fakat Zn^0 partikülleri ile silika jel (20 g/L) kullanıldığı durumda yaklaşık 1 saat içersinde %95 üzerinde Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Bu araştırma sonuçlarından da görüleceği üzere sıfır değerlikli demir (Fe^0), aluminyum (Al^0) ve çinko (Zn^0) katalizörleri ile Cr(VI) giderimi ancak sınırlı düzeyde gerçekleşmektedir. Asidik koşullarda, bimetallik uygulamalarda veya nano-partiküllerin kullanılması durumunda bu katalizörlerin indirgeme potensiyeli ciddi anlamda artmaktadır, ancak bu tür uygulamaların da kendine özgü önemli dezavantajları bulunmaktadır.

Sıfır değerlikli demir, aluminyum ve çinko metalik katalizörlere alternatif olarak son yıllarda atıksularda bulunan kirleticilerin indirgenmesinde sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) partikülleri ile yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Metalik magnezyum diğerlerine göre çok daha yüksek elektrokimyasal potansiyele (E^o = 2,37 volt) sahip olduğu için kirleticileri çok daha hızlı ve kısa sürelerde indirgeyebilme özelliğine sahiptir (Ileri ve

ark., 2015; Agarwal ve ark., 2007). Ayrıca sıfır değerlikli magnezyum ile atıksularda sıfır yüklü magnezyum parçacıkları (Mg^0) yüksek reaktif özelliğe sahip olduğundan organik ve inorganik kirleticilerin elektrokimyasal arıtımını kolaylaştırmaktadır. Fakat diğer metalik katalizörlerde olduğu gibi Mg^0 partikülleri su içerisinde oksitlenerek yüzeyleri pasifize olduğundan özellikle pH kontrolsüz yapılan arıtma işlemlerinde reaktif özelliğini çabuk yitirmektedir. Örneğin, Ileri ve ark. (2015) tarafından pH kontrolsüz yapılan deneysel çalışmalarda metalik magnezyum partikülleri ile kayda değer bir nitrat giderimi elde edilemezken pH kontrollü (özellikle asidik koşullarda) yürütülen deneylerde nitratın tamamının çok kısa sürelerde ($t < 5$ min) indirgendiği rapor edilmektedir. Lee ve ark. (2013) tarafından yürütülen farklı bir çalışmada metalik magnezyum ile Cr(VI) giderimi pH'nın MOPs çözeltisi ile nötr şartlarda kontrol edildiği durumda araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar pH kontrolsüz durumu göre, MOPs kullanımı ile Cr(VI) gideriminin yüksek oranda gerçekleştiğini göstermiştir. Bu araştırmalardan da görüleceği üzere asidik koşullarda yüzey oksit bileşiklerin oluşumu elimine edildiği için magnezyumun reaktifliği artmaktadır.

Asitlendirme ile sıfır değerlikli metalik katalizörlerin arıtma performanslarının iyileştirilmesi dikkatle incelenmesi gereken bir konudur. Asitlendirme işlemi genellikle hidroklorik (HCl), sülfürik (H_2SO_4), fosforik (H_3PO_4), nitrik (HNO_3) vb gibi asitlerle yapılmakta olup bu işlemin sonucunda suya klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}), fosfat (PO_4^{3-}) ve nitrat (NO_3^-) gibi ikincil kirleticilerin ilave edilmesi söz konusudur. Asitlendirme işlemi kirlilik konsantrasyonu çok düşük suların arıtımında belki önemli bir sorun teşkil etmeyebilir, ancak kirlilik seviyesi yüksek olan suların arıtımında suya fazla miktarda asit ilavesi gerekeceği için suyun asit türevleriyle kirletilme riski bulunmaktadır. Cr(VI)'nın asidik ortamda Cr(III)'ya indirgenmesi aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşir:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (2.1)$$

Yukarıda verilen reaksiyona göre 1 mol dikromatın indirgenmesi için 14 mol hidrojen protonuna ihtiyaç bulunmaktadır. Örneğin, başlangıç konsantrasyonu krom cinsinden 100 mg/L ($9{,}62 \times 10^{-4}$ mol/L) olan bir atıksuyun arıtılmasında, kromun tamamen giderilmesi için 1.35×10^{-2} mol/L hidrojene (H^+) protonuna ihtiyaç duyulacaktır. Buna göre asitlendirme işleminin HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, veya HNO_3 ile yapılması durumunda suya sırasıyla yaklaşık 478, 648, 428, veya 837 mg/L Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}veya NO_3^- gibi ikincil kirleticilerin ilave edilme durumu söz konusudur.

Yukarıda da açıklandığı gibi sıfır değerlikli metalik katalizörler ile suların arıtımında asit kullanımının minimize edilmesi oldukça önem arz eden bir konudur. Bu kapsamda son yıllarda yürütülen araştırmaların bimetalik partiküller üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Bimetalik partikül, reaktif bir partikülün oksitlenmeye karşı dirençli daha az reaktif bir metal ile kaplanması sonucunda elde edilmektedir. Metalik partiküllerin yüzeylerinin kaplanmasında paladyum (Pd), kobalt (Co), nikel (Ni) ve bakır (Cu) içerikli iyonik çözeltiler kullanılmaktadır. Sıfır değerlikli demir, magnezyum ve çinko partiküllerin Pd, Co, Ni veya Cu ile bimetalik uygulamalarını içeren araştırmalar literatürde mevcuttur (Mortazavi ve ark., 2011; Ramavandi ve ark., 2011; Wan ve ark., 2009; Devor ve ark., 2008). Bimetalik elementlerle kaplı sıfır değerlikli metalik partiküllerin yüzey oksitlenmesi azalmakta ve bu sayede partiküllerin pH kontrolsüz aktivasyonu ciddi anlamda iyileştirilmektedir. Bimetalik magnezyum partikülleri ile Cr(VI) giderimine yönelik literatürde yer alan bazı önemli çalışmalar yer almaktadır. Örneğin, Mortazavi ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada sıfır değerlikli magnezyum partikülleri bakır metalik elementi ile kaplanarak pH kontrolsüz ortamda nitrat giderimi araştırılmıştır. Magnezyum-bakır bimetalik uygulaması ile başlangıçta nitratın denitrifikasyon hızı artmış, ancak reaksiyon ilerledikçe hız azalmaya devam ederek belli bir zamandan sonra nitrat konsantrasyonu sabit kalmıştır. Benzer değerlendirmeler bimetalik magnezyum-gümüş ve magnezyum-paladyum uygulamaları için de rapor edilmektedir (Mortazavi ve ark., 2011; Ramavandi ve ark., 2011; Wan ve ark., 2009; Devor ve ark., 2008). Sonuç olarak bimetalik kaplama ile magnezyumun reaktif özelliği ancak reaksiyon başlangıcında etkin bir şekilde korunabilmektedir. Ayrıca bimetalik partiküllerin arıtma sonrasında sudan uzaklaştırılması veya geri kazanılması için uygulanacak ilave prosesler arıtmanın toplam maliyetini artırmaktadır.

Gelinen noktada, magnezyumun pH kontrolsüz olarak su arıtımındaki etkinliğini ekonomik ve pratik açıdan sürekli kılabilecek alternatif yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Mevcuda alternatif olarak endüstriyel amaçlı olarak metalik yüzeylerin parlatılması veya temizliğinde kullanılan ultrasonik yöntem ile magnezyumun pH kontrolsüz aktive edilebileceği düşünülmektedir. Ultrases (US) ile metalik katalizörlerin birlikte su arıtımına yönelik uygulamalarında daha çok sıfır yüklü demir partikülleri (ZVI) ile yapılan araştırmalar ön plana çıkmaktadır (Brotchie ve ark., 2012; Mahamuni ve Adewuyi, 2009; Hua ve Hoffmann, 1987). Bu kapsamda yöntemin (US/Fe^0) kimyasal indirgeme amaçlı kullanımını değerlendiren çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, nitrit ve nitrat üzerine yapılan bazı araştırmalarda ultrasesin Fe^0 ile birlikte kullanılması kimyasal

denitrifikasyon verimini iyileştirdiği rapor edilmiştir (Hung ve ark., 2000). Literatürde ultrases ve Fe^0 birleşik arıtma sistemi ile atıksularda bulunan kompleks yapılı organik maddelerin arıtılmasını irdeleyen çok sayıda araştırmaya rastlamak mümkündür (Zhou ve ark., 2015; Brotchie ve ark., 2012; Mahamuni ve Adewuyi, 2009; Hung ve ark., 2000). Ancak bu çalışmalarda organik maddelerin deklorize edilmelerinden ziyade, Fenton veya benzeri reaksiyonlarla oksitlenmeleri hedef alınmıştır. Standart elektrokimyasal potansiyeli düşük olduğundan Fe^0 su arıtımında daha çok oksidasyon amaçlı olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan ultrases ile magnezyumun su arıtımına yönelik etkileşimini irdeleyen kapsamlı bir çalışma literatürde sınırlı olmakla birlikte özellikle malzeme bilimi alanında yapılan bazı araştırmalarda, ultrasesin magnezyum alaşımlı metalik yüzeylerde korozyon etkisi oluşturduğu rapor edilmiştir (Ximei ver ark., 2008). Magnezyum (Mg^0), demir (Fe^0), alüminyum (Al^0) ve çinko (Zn^0) gibi ağır metalik elementlere kıyaslan daha hafif ve kırılgan bir yapıya sahip olduğu için ultrases ile korozyonu veya yüzeyindeki oksit tabakaların kırılması daha etkin bir şekilde gerçekleşebilir. Ileri ve ark. (2015) tarafından yürütülen bir araştırmada ultrases ile sıfır değerlikli magnezyum mikro-partiküllerin aktivasyonu pH kontrolsüz olarak çalışılmış ve araştırma sonuçları ultrases uygulaması ile metalik magnezyumun nitratı indirgeme kapasitesini artırdığı belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında magnezyum mikro-partikülleri ultrases kesme kuvvetleri ile aktive edilerek krom (VI)'nın krom (III)'e indirgenmesi ve akabinde $Cr(OH)_3$ şeklinde (pH kontrolsüz) çöktürülerek sudan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Benzer şekilde arıtma sırasında oluşan ve sertliğe neden olan Mg^{2+} iyonlarının da $Mg(OH)_{2(s)}$ şeklinde çöktürülerek sudan uzaklaştırılması da mümkün olmuştur. Son olarak ultrases (US) uygulamaları sonucunda magnezyum partikül yüzeyinde meydana gelen değişiklikler (BET yüzey alanı, partikül boyut, pasif film) tespit edilerek sistemin krom arıtımına yönelik etkinliği teorik anlamda da açıklığa kavuşturulmuştur.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.1.1.1. Krom (VI) çözeltisi

Çalışmada kullanılan krom (VI) çözeltesi potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$; sigma-aldrich) kimyasalından hazırlanmıştır.

3.1.1.2. Difenil karbazit

Cr(VI) analizlerinde kullanılan difenil karbazit Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.1.3. Magnezyum

Alfa Aesar firmasından temin edilen magnezyum partikülleri %99.8 saflıkta olup ortalama partikül çapı yaklaşık 44 mikrondur (-325 mesh).

3.1.1.4. Sülfürik asit

Cr(VI) analizlerinde kullanılan sülfürik asit (H_2SO_4) %95-97 saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. Çalkalayıcı

Yapılan deneylerde alınan numunenin homojen karışımının sağlanması için Heidolph marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.2.2. Santrifüj cihazı

Yapılan deneylerde numunenin katı-sıvı fazını ayırmak amacıyla Sigma 1-6 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.3. UV/ Visible spektrofotometre

Yapılan deneylerde Cr(VI) konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Hach-Lange DR5000 UV/Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

3.1.2.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Deneyde toplam demir ve krom analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Thermo ICE 3000 Series) ile gerçekleştirilmiştir

.

3.1.2.5. Hassas terazi

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

3.1.2.6. Otomatik pipet

Numune alımlarında transferpette marka 10 ml – 1 ml ve 0,1 ml'lik otomatik pipetler kullanılmıştır.

3.1.2.7. Su banyosu

Deneysel çalışmalar sırasında numunenin sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla (Nüve-Model RS232) marka su banyosu kullanılmıştır.

3.1.2.8. Ultrases cihazı

Deneysel çalışmalarda Cr(VI) arıtımında, ultrases cihazının etkilerini görmek amacıyla (Sonic Model VC 505) marka ultrases cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Ultrases Cihazı (Sonics, 2014)

3.2. Metot

3.2.1. Cr(VI) Çözeltesinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Krom(VI) çözeltisi potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$; Sigma-Aldrich) kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken ilk olarak 100 ml 1076 ppm konsantrasyona sahip stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltiden çözelti hacmi 1000 ml olan 10 ppm, 50 ppm ve 100 pmm konsantrasyonlara sahip ara stok çözeltiler hazırlanarak çalışmalar yapılmıştır.

3.2.2. Difenil Karbazitin Hazırlanması

Çalışmalarda Cr(VI)'nın belirlenmesi amacı ile difenil karbazit kullanılmıştır. Hazırlama aşamasında Merck marka difenil karbazitten hassas terazide 0,25 gram tartarak 50 ml aseton içerisinde çözülmüştür. Renksiz bir çözelti olan difenil karbazit, kısa süre içinde etkinliğini yitirmektedir. Bu yüzden çözelti rengi kremit rengine dönmeye başladığında yenisi hazırlanmıştır.

3.2.3. %10'luk Sülfürik Asit

Deneylerde sülfürik asit (H_2SO_4 %95-97; Merck) %10'luk hazırlanmıştır. Bu aşamada derişik sülfürik asit seyreltilerek %10'luk sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.4. Ultrases Arıtma Deneyleri

Stok çözeltiden hazırlanan ara stok çözeltiler 10, 50 ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. 200 ml hacimli soğutma ceketli reaktörde yapılan deneylerde argon gazı çözeltilere uygulanarak çözünmüş oksijen konsantrasyonu sıfırlanmış veya minimize edilmiştir. Çözünmüş oksijen magnezyum partiküllerini oksitlediği için su içerisinde minimize edilmesi oldukça önemlidir. 200 ml hacimli 10, 50 ve 100 ppm Cr(VI) çözeltilerine ultrases farklı güçlerde (25, 50 ve 100 Watt) uygulanmıştır.

3.2.5. Mg^0 Arıtma Deneyleri

10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlara sahip Cr(VI) içerikli çözeltiler, 150 rpm de ve 200 ml soğutmalı reaktörde farklı gramaj sıfır yüklü magnezyum ile arıtılmıştır. Çalışmalarda belirli sürelerde numune alınarak difenil karbazit yöntemi ile spektrofotometrede Cr(VI) derişimleri ölçülmüştür. Krom (VI)'nın karıştırma yöntemiyle giderimi detaylı olarak araştırılmıştır.

3.2.6. US/Mg^0 Arıtma Deneyleri

Birleşik ultrases (US) ve sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) ile yürütülen deneysel çalışmalar farklı ultrasonik güç (25, 50 ve 100 W) ve magnezyum doz (1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında belirli aralıklarla numuneler alınmış ve 0,45 μm gözeneklere sahip filtreden süzülmüştür. Süzülen numuneler difenil karbazit yöntemi ile hazırlanarak spektrofotometrede absorbansları ölçülmüştür. Günlük olarak hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak başlangıç ve ara numuneler için Cr(VI) konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.2.7. Toplam Krom Tayini

Çalışmada toplam krom analizleri Kimya Bölümü Nanoteknoloji Laboratuarında bulunan Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Thermo ICE 3000 Series) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Toplam krom ile Cr^{6+} arasındaki farka alınarak numunelerin Cr^{3+} konsantrasyonları tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

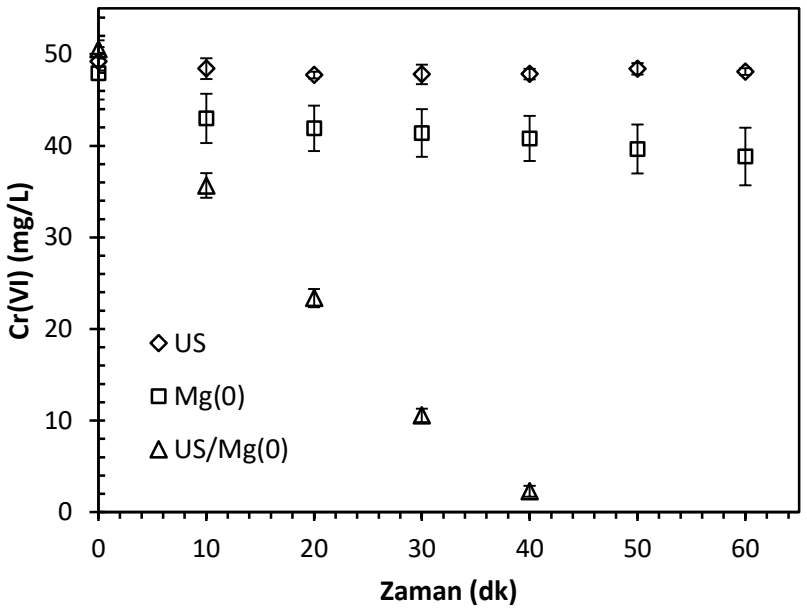
4.1. Ultrases, Metalik Magnezyum ve Birleşik Arıtma ile Cr(VI) Giderimi

Başlangıçta yaklaşık 50 mg/L Cr(VI) içeren su örnekleri ultrases (US), metalik magnezyum (Mg^0) ve birleşik arıtma (US/Mg^0) sistemleri ile pH kontrolsüz olarak arıtıldı. Bu arıtma prosesleri ile Cr(VI) gideriminin zamana göre değişimi Şekil 3.1'de sunulmuştur. Grafikte gösterilen hata barları 3-4 farklı deney sonucundan elde edilen verilere ait ortalamanın (+/-) standart sapmalarını göstermektedir. Sadece ultrases uygulandığı durumda (100 W), kayda değer ölçüde bir Cr(VI) giderimi elde edilememiştir. Ultrasonik kavitasyon sonucunda su içerisinde hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Akustik kavitasyon sonucunda oluşan radikaller oksidasyon özellikli olduklarından su içerisinde bulunan kirleticlerin ancak oksitlenmesini sağlamaktadır, dolayısıyla ultrasonik uygulama neticesinde Cr(VI)'nın indirgenmemiş olması aslında beklenen bir sonuçtur. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir. Örneğin, Ileri ve ark. (2015) tarafından yürütülen çalışmalarda sadece ultrases uygulaması ile nitrat veya nitritin indirgenmesinde kayda değer bir iyileştirme sağlanamamıştır.

Ultrases uygulanmadığı durumda sıfır değerlikli magnezyum (5 g/L) ile ilk 10 dk içerisinde %10 civarında krom giderimi elde edilmiş ve verim zamanla daha da azalarak 60 dk sonunda Cr(VI)'nın ancak %20'si indirgenmiştir. Metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın indirgenmesine yönelik bu araştırmada elde edilen sonuçların Lee ve ark. (2013) tarafından rapor edilen sonuçlardan daha düşük olduğu görülmektedir. Lee ve ark. (2013)'nın yapmış oldukları çalışmada, pH nötr seviyelerde MOPs ($C_7H_{14}NNaO_4S$) çözeltisi ile sabit tutulduğu için çok daha düşük dozlarda (< 100 mg/L) bile yüksek oranlarda Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Mevcut çalışmamızda herhangi bir şekilde pH kontrolü yapılmadığından metalik magnezyum partikülleri muhtemelen oksitlenmiş olup Cr(VI) giderimi azalmıştır. Nitrat arıtımı üzerine yürütülen bir başka araştırmada pH kontrolsüz ortamda ihmal edilebilecek düzeyde nitrat giderimi rapor edilmiştir (Kumar ve Chakraborty, 2006). Ileri ve ark. (2015) tarafından yürütülen başka bir çalışmada pH kontrolsüz ortamda 60 dk sonunda ancak sınırlı oranda (< 10%) nitrat giderimi sağlanmıştır. pH kontrolsüz yürütülen her iki çalışmada da düşük arıtma verimleri partikül yüzey oksidasyonu ileilişkilendirilmiştir. Sıfır değerlikli magnezyum partikülleri suya ilave edildiğinde doğrudan su molekülleri veya su içerisinde bulunan diğer kirleticiler ile reaksiyon oluşturarak yüzeyleri ince bir oksit tabakası ($Mg(OH)_2$ ve MgO) ile kaplanır.

Partikülleri çevreleyen oksit tabaka elektron alış-verişini engelleyerek arıtma veriminin düşmesine neden olmaktadır (Ileri ve ark., 2015; Lee ve ark., 2013).

Cr(VI)'nın indirgenmesinde ultrases (US) veya sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) tek başına etkili olamazken, bu metotların aynı anda birlikte (US/Mg^0) kullanılması ile Cr(VI) indirgenme hızı ciddi oranda artmıştır. Şekil 4.1' den de görüldüğü gibi sadece 100 W ultrases ve sadece 5 g/L Mg^0 uygulamaları ile 60 dk sonunda ancak %2 ve %20 oranında Cr(VI) giderilebilmiştir.



Şekil 4.1. Ultrases, metalik magnezyum, ve birleşik ultrases-metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz indirgenmesi (Mg^0 doz = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L).

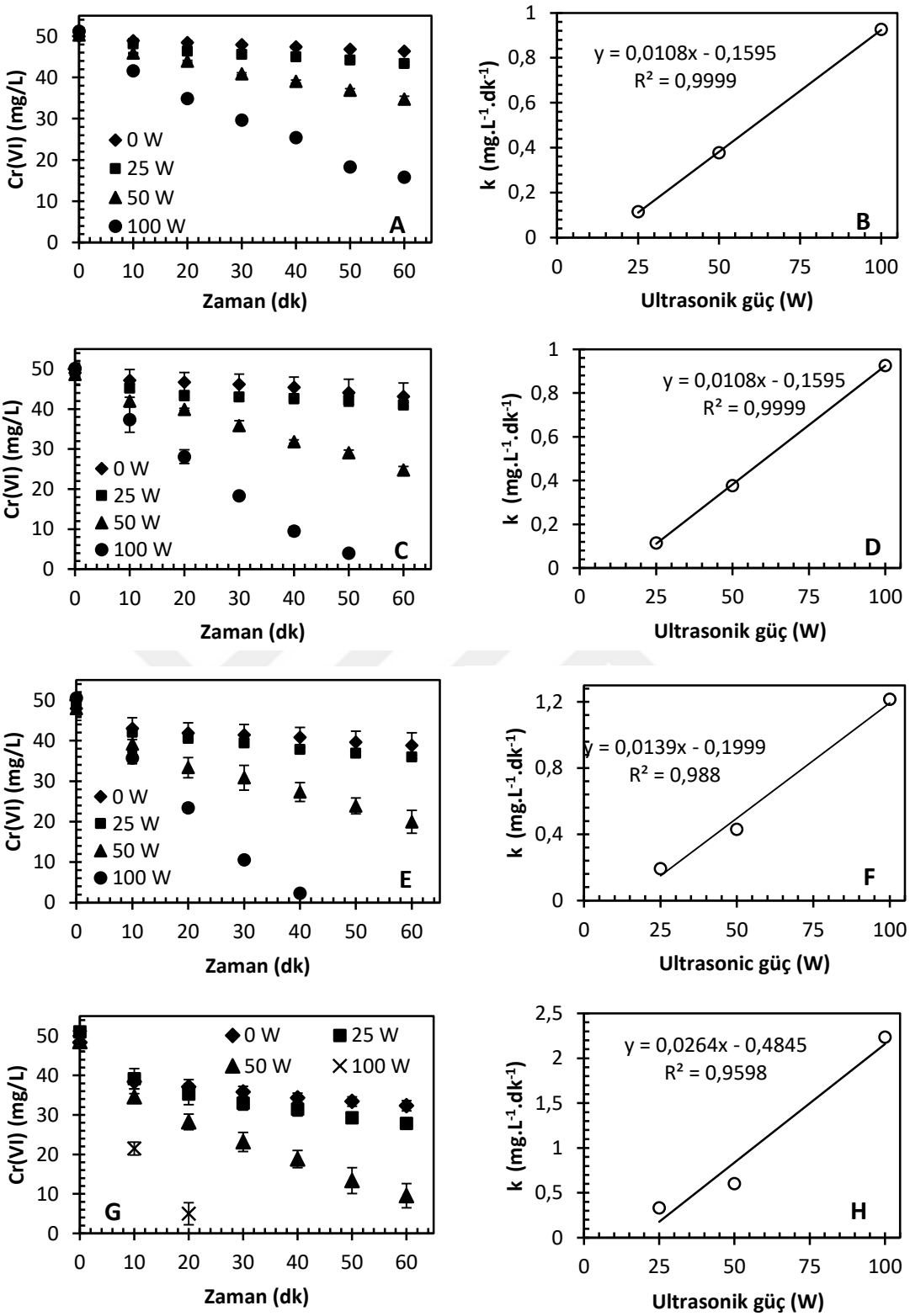
Fakat bu arıtma metotları birlikte kullanıldığında (100 W/5 g/L) yaklaşık 40 dakika içerisinde Cr(VI)'nın %95'i pH kontrolsüz olarak indirgenmiştir. Grafikte sunulan verilere sıfırınce dereceden reaksiyon modeli uygulandığında, US, Mg^0 ve US/Mg^0 metotları ile Cr(VI) indirgenme katsayıları (k_{US}, k_{Mg0}, $k_{US/Mg0}$) sırasıyla 0,01, 0,13 ve 1,22 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Birleşik arıtma sistemi ile elde edilen Cr(VI) indirgeme hız katsayısı ($k_{US/Mg0}$) tekli uygulamaların kümülatif toplamından ($k_{US}+k_{Mg0}$) yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer bir ifade ile ultrases ve metalik magnezyum partiküllerin birlikte kullanılması Cr(VI) gideriminde sinerjik etki oluşturmuştur. Bu sinerjinin daha sonraki bölümlerde de açıklanacağı üzere ultrasesin magnezyum partikülleri üzerinde

oluşturduğu mekanik etkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ultrases kesme kuvvetleri sayesinde partikül yüzeylerinde oluşan oksit tabakalar kırılarak aktivasyonları arıtma süresince muhafaza edilmiştir. Ultrasesin benzer yüzey aktivasyon etkileri başka sıfır değerlikli metalik partiküller (Fe^0, Al^0) için de rapor edilmiştir (Brotchie ve ark., 2012; Mahamuni ve Adewuyi, 2009; Hung ve ark., 2000; Hua ve Hoffmann, 1987). Fakat diğer metalik katalizörler ile kıyaslandığında, ultreses kesme kuvvetlerin magnezyum partiküllerini çok daha kolay aktive ettiği düşünülmektedir. Örneğin, Tsai ve ark (2009) tarafından yürütülen bir araştırmada 12,5 g/L Fe^0 mikro-partikülleri ile ultrasonik ortamda pH kontrolsüz olarak 2 saat sonunda sadece %5 oranında nitrat giderimi elde edilirken, mevcut araştırmamızda US/Mg^0 (100 W-5 g/L) ile Cr(VI)'nın neredeyse tamamı 50 dk içerisinde indirgenmiştir. Ultrasesin magnezyum partikülleri üzerindeki güçlü aktivasyon etkisi iki farklı şekilde açıklanabilir. Birincisi, metalik magnezyum diğerlerine göre daha reaktif bir katalizör olduğundan ultrases ile aktivasyonu daha etkin bir şekilde sağlanmaktadır. İkincisi, magnezyumun oksidasyonu sonucunda partikül yüzeyinde oluşan $Mg(OH)_2$ ($K_ç = 10^{-10,7}$) demir ve aluminyumun oksidasyonları neticesinde oluşan $Fe(OH)_3$ ($K_ç = 10^{-38}$) ve $Al(OH)_3$ ($K_ç = 10^{-33}$) bileşiklerine göre çok daha yüksek çözünür özellikte olması magnezyumun ultrasonik ortamda yüzey aktivasyonlarını kolaylaştırmıştır.

4.2. Magnezyum ile Cr(VI)'nın İndirgenmesinde Ultrasonik Gücün Etkisi

Şekil 4.2'de A, C, E ve G ile simgelenen grafikler farklı magnezyum dozlarında (1,25–10 g/L) ultrasonik gücün Cr(VI) indirgenmesine etkisini göstermektedir. Grafiklerde belirtilen hata barları 3-4 farklı deneylerden elde edilen ortalama konsantrasyon değerlerine ait artı/eksi standart sapmaları göstermektedir. US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın zamana bağlı giderimi sıfırıncı dereceden reaksiyon modeli ile uyumlu bulunmuştur. Özellikle 50 W ve üzeri güç uygulamalarında, konsantrasyon–zaman verileri sıfırıncı derece model ile uyumlu bulunmuştur (R^2> 0,98). Fakat ultrases uygulanmadığı veya düşük dozlarda uygulandığı (P = 25 W) durumlarda, sıfırıncı dereceden model için düşük korelasyon katsayıları (R^2< 0,90) belirlenmiştir. Yüksek güç uygulamalarında partikül yüzeyleri sürekli olarak ultrases kesme kuvvetleri ile aktive edildiğinden Cr(VI)'nın indirgenmesi sabit-doğrusal bir hızda devam etmiştir. Fakat ultrases uygulanmadığı durumda partikül yüzeyi oksitlendiğinden başlangıçta nispeten daha hızlı gerçekleşen Cr(VI) giderimi zamanla azalarak doğrusal orantıdan uzaklaşmıştır. Her bir doz için ultrasonik güce bağlı elde edilen sıfırıncı dereceden Cr(VI) indirgenme hız katsayıları (k) Şekil 4.2'de B, D, F ve H olarak simgelenen grafiklerde sunulmaktadır.

Ultrasonik gücün artmasıyla birlikte kromun indirgenme hızı artmıştır. 1,25 g/L sabit Mg^0 dozu için, 0, 25, 50 ve 100 W'da 60 dk arıtma sonunda Cr(VI) giderimi sırasıyla %7, %14, %31 ve %69 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2A). Bu değerlere karşılık gelen sıfırıncı dereceden reaksiyon hız katsayıları ($k_{Us/Mg0}$) ise sırasıyla 0,06, 0,11, 0,25 ve 0,58 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.2B). Ultrasonik gücün iki katına çıkarılması ile birlikte Cr(VI) indirgenme hızı da yaklaşık iki katına çıkmıştır. 2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren çözeltilere ultrases 0, 25, 50 ve 100 W'da 60 dk süreyle uygulandığında sırasıyla %12, %17, %49 ve %100 civarlarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.2C). Bu verilere tekabül eden sıfırıncı deereceden reaksiyon hız katsayıları ise sırasıyla 0,09, 0,11, 0,38 ve 0,93 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2D). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere ultrasonik gücün artmasıyla birlikte krom indirgenme hızı da artmaktadır. Metalik magnezyum dozu 5 g/L'ye artırıldığında ve ultrases 0, 25 ve 50 W'da 60 dk süreyle uygulandığında sırasıyla %19, %27 ve %58 civarında Cr(VI) giderilmiştir; fakat 100 W uygulamasında Cr(VI)'nın tamamı 45 dk içerisinde indirgenmiştir (Şekil 4.2E). 5 g/L doz için 0, 25, 50 ve 100 W ultrases uygulamalarına karşılık gelen sıfırıncı dereceden krom indirgeme katsayıları ($k_{US/Mg0}$) sırasıyla 0,13, 0,19, 0,43 ve 1,22 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2F). Son olarak 10 g/L metalik magnezyum partikülleri içeren çözeltiye ultrases uygulanmadığı durumda 60 dk sonunda Cr(VI)'nın ancak %33'ü giderilebilmiştir. Fakat benzer dozlarda magnezyum partikülleri içeren çözeltilere ultrases 25 ve 50 W'da uygulandığında 60 dk sonunda Cr(VI) giderim verimi sırasıyla %45 ve %80'e yükselmiştir (Şekil 4.2G). 100 W uygulamasında ise 30 dk içeresinde Cr(VI)'nın tamamı pH kontrolsüz ortamda indirgenmiştir. 10 g/L magnezyum dozu için 0, 25, 50 ve 100 W ultrasonik güç uygulamalarına karşılık gelen sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabitleri ($k_{US/Mg0}$) sırasıyla 0,22, 0,33, 0,60 ve 2,24 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2H).

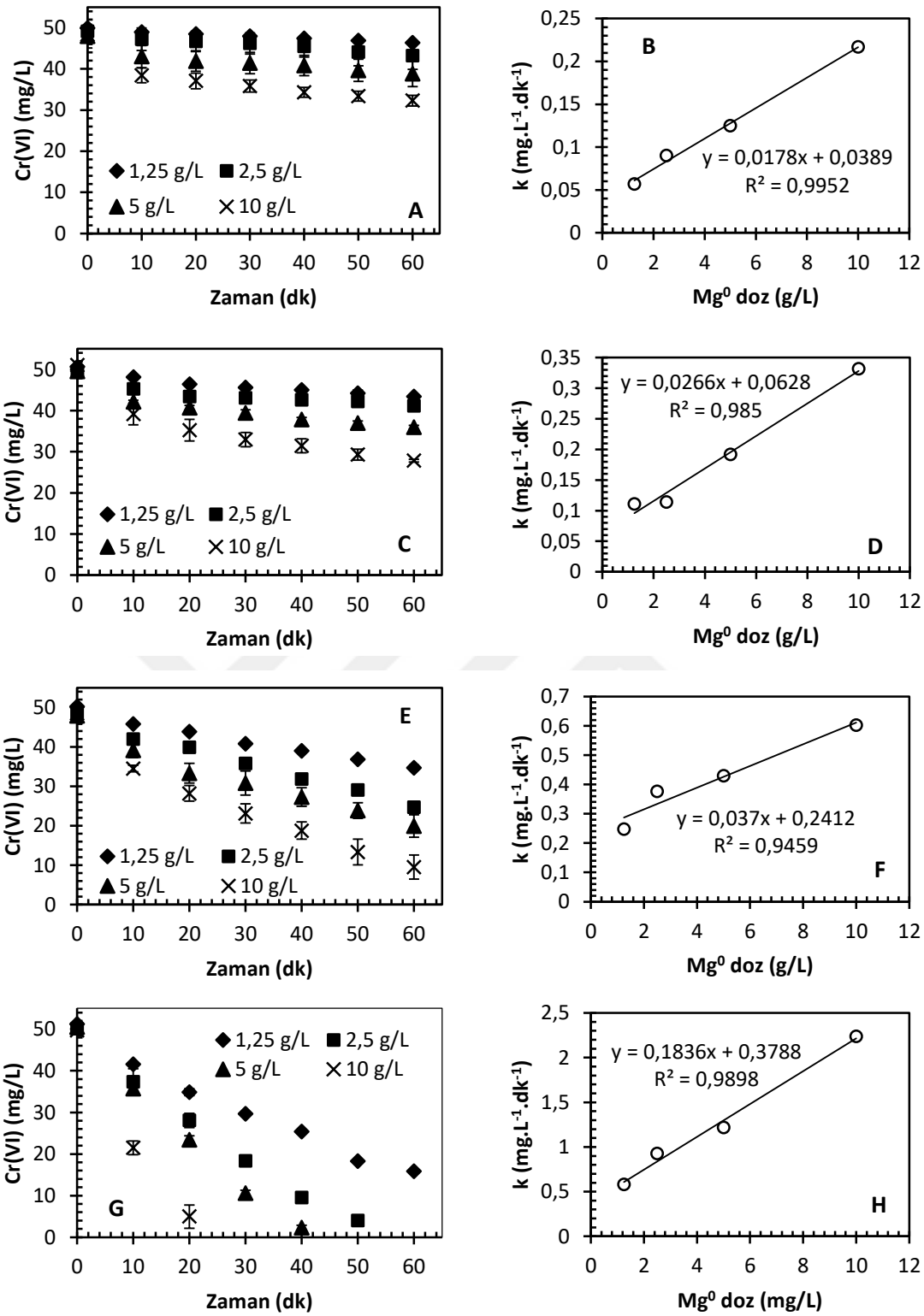


Şekil 4.2. Metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz gideriminde ultrasonik gücün etkisi: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L. Mg^0 doz değerleri: (A–B) = 1,25 g/L, (C – D) = 2,5 g/L, (E – F) = 5 g/L, (G – H) = 10 g/L

Farklı magnezyum dozlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde sıfır değerlikli magnezyum ile Cr(VI)'nın indirgenmesinde uygulanan ultrasonik gücün önemli bir parametre olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Uygulanan ultrases güç miktarı ile sıfırıncı dereceden Cr(VI) indirgenme katsayıları ($k_{US/Mg0}$) arasında doğrusal bir ilişki saptanmıştır (R^2> 0,96). Deneysel çalışmalarda uygulanan maksimum ultrasonik güç değeri 100 W'dır. Daha yüksek güç kullanılması durumunda metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın indirgenme hızı muhtemelen bir optimum değere kadar artacaktır. Ancak ultrasonik güç ile Cr(VI) giderimi arasında doğrusal bir ilişki olduğundan daha yüksek güç uygulamaları enerji tüketimini çok fazla değiştirmeyecektir. Örneğin, 5 g/L Mg^0 partikülleri içeren Cr(VI) çözeltilerine ultrases 25, 50 ve 100 W'da uygulandığında Cr(VI)'nın tamamen giderilmesi için gerekli olan süreler sırasıyla 240, 103 ve 40 civarında hesaplanırken buna karşılık gelen 25, 50 ve 100 W uygulamaları için tüketilen ultrases enerjisi (güç x zaman) yaklaşık 6, 5.2 ve 4 kW.dk olarak hesaplanmaktadır. Aslında ultrasonik gücün artırılması ile Cr(VI)'nın indirgenme süresi ciddi anlamda kısalmaktadır, ancak enerji maliyeti açısından çok fazla bir değişiklik olmamaktadır. Bir başka önemli nokta, 100 W üzeri ultrases uygulamalarında su örneklerinde sıcaklık kontrolü zordur, dolayısıyla deneysel çalışmalar maksimum 100 W'da gerçekleştirilmemiştir.

4.3. Ultrasonik Ortamda Cr(VI) Indirgenmesine Magnezyum Dozun Etkisi

Magnezyum doz değerine bağlı olarak Cr(VI) giderimi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Ultrases uygulaması yapılmadığı durumda Mg^0 ile Cr(VI)'nın indirgenmesi düşük oranlarda gerçekleşmiştir. 1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L magnezyum partikülleri ihtiva eden çözeltilerin 1 saat pH kontrolsüz arıtılması sonucunda sırasıyla %7, %12, %19 ve %33 civarında Cr (VI) giderimi elde edilmiştir. Bu doz değerlerine karşılık gelen sıfırıncı dereceden Cr(VI) reaksiyon indirgenme katsayıları ise sırasıyla 0,06, 0,09, 0,13, ve 0,22 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Her bir doz için zamana bağlı krom giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek oranda krom gideriminin arıtmanın başlangıcında (t< 10 dk) gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Daha sonraki süreçte Cr(VI) gideriminin oldulça düşük sabit bir hızda devam ettiği görülmektedir. Başlangıçta oldukça aktif olan magnezyum partikülleri su ile temas ettikten kısa bir süre sonra muhtemelen oksitlenmiştir. Bu nedenle, yüksek doz uygulamalarına (5 veya 10 g/L) rağmen metalik magnezyum partikülleri ancak sınırlı düzeyde Cr(VI)'yı indirgeyebilmiştir. 1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L Mg^0 partikülleri içeren çözeltilere ultrases 25 W'da 1 saat süreyle uygulandığında sırasıyla %14, %17, %27 ve %45 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.3C).



Şekil 4.3. Metalik magnezyum ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz gideriminde metalik magnezyum dozun etkisi: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg/L. Ultrases güç değerleri: (A – B) = 0 W, (C – D) = 25 W, (E – F) = 50 W, (G – H) = 100 W

Sıfırıncı dereceden reaksiyon hız katsayıları ise sırasıyla 0,11, 0,12, 0,19 ve 0,33 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ bulunmuştur (Şekil 4.3D). Bu sonuçlara göre 25 W ultrases uygulaması ile Cr(VI) gideriminde az miktarda bir iyileştirme sağlanabilmiştir. 1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L Mg^0 partikülleri içeren çözeltilere ultrasonik arıtma 50 W'da uygulandığında ise 1 saat sonunda Cr(VI) giderim verimleri sırasıyla %31, %49, %58 ve %80'e yükselmiştir. Bu giderim verimlerine karşılık gelen sıfırıncı dereceden reaksiyon hız katsayıları (k) ise 0,25, 0,38, 0,43 ve 0,60 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ hesaplanmıştır (Şekil 4.3F). Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere sabit ultrasonik güç uygulamasında magnezyum dozu ile krom indirgeme hız katsayısı arasında pozitif doğrusal bir ilişki mevcuttur (Şekil 4.3E). Son olarak ultrasonik güç 100 W ve magnezyum dozu 1,25 g/L olarak ayarlandığında, 60 dk sonunda Cr(VI)'nın %69'u indirgenmiş olup bu verime karşılık gelen reaksiyon hız sabiti ise 0,58 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yine sabit 100 W ultrases uygulamasında magnezyum partikül doz miktarı 2,5, 5 ve 10 g/L olarak ayarlandığında Cr(VI)'nın tamamının indirgenmesi için gerekli olan süre sırasıyla 60, 50 ve 30 dk civarında belirlenmiştir (Şekil 4.3G). 100 W/2,5g/L, 100 W/5g/L ve 100 W/10g/L birleşik ultrases-magnezyum (US/Mg^0) uygulamaları Cr(VI) giderim hız katsayıları ($k_{US/Mg0}$) sırasıyla 0,93, 1,22 ve 2,24 $mg.L^{-1}.dk^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3H).

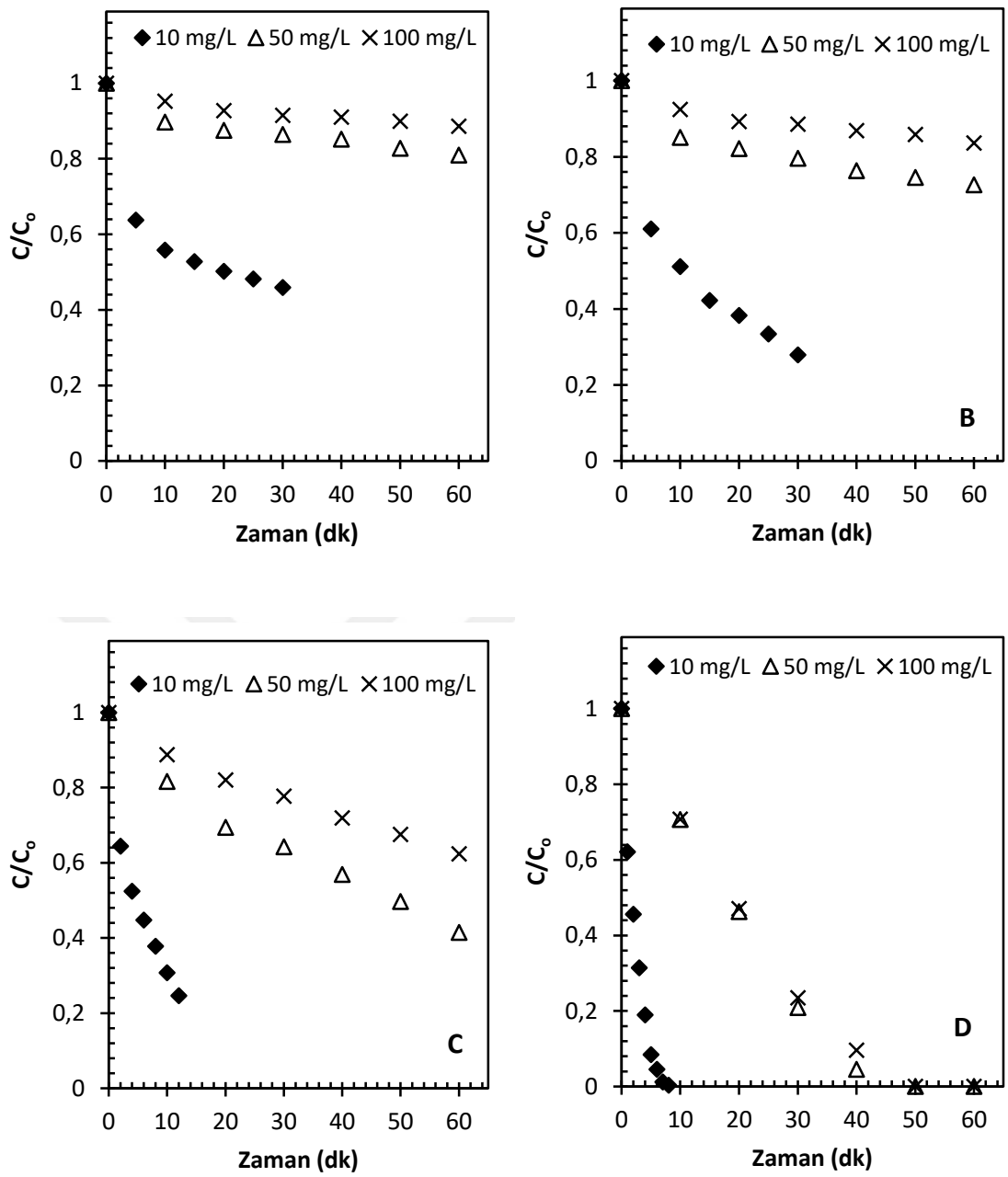
Deneysel çalışmalarda kullanılan maksimum magnezyum partikül dozu 10 g/L'dir. Metalik magnezyum partikülleri 10 g/L üzeri dozlarda uygulandığında Cr(VI) indirgenme hızı muhtemelen artmaya devam edecektir, çünkü yüksek dozlarda toplam partikül yüzey alanı daha fazladır. Cr(VI) giderim hızındaki artış belli bir doz seviyesine kadar muhtemelen lineer devam edecek ve daha sonra azalarak optimum bir değere ulaşacaktır. Ileri ve ark. (2015) tarafından yürütülen araştırmada birleşik ultrases-metalik magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın pH kontrolsüz indirgenmesinde optimum magnezyum dozu 5 g/L civarında belirlenmiştir. 5 g/L üzerinde yapılan doz uygulamalarında ise nitrat indirgenme veriminin çok fazla değişmediği rapor edilmiştir. US/Mg^0 ile nitratın indirgenmesinde belirlenen optimum doz partiküllerin birbirlerini perdeleme etkisiyle açıklanmıştır. İdeal şartlarda ultrases dalgalarına maruz kalan bütün partiküller aynı düzeyde aktive edilmiş olsaydı, indirgeme hızı doz artışıyla birlikte sürekli artmış olacaktı. Ancak yüksek dozlarda su içerisinde partiküller birbirlerine daha yakın hareket ettiği için daha çok sayıda partikül perdelenerek ultrases dalgalarına maruz kalamamıştır. Belli bir dozun üzerinde, ultrases dalgalarına maruz kalan partikül sayısı sabit kaldığından arıtma verimi de çok fazla değişmemektedir. Nitrat için yürütülen araştırmada kullanılan magnezyum partiküllerin ortalama çapı 150-μm; bu çalışmada Cr(VI)'nın indirgenmesinde kullanılan partiküllerin

ortalama çapı ise yaklaşık 44 mikrondur. Daha iri partiküllerin bulunduğu bir ortamda perdeleme etkisi çok daha belirgin olduğundan nitrat çalışmasında daha düşük dozlarda optimum değere ulaşılmıştır.

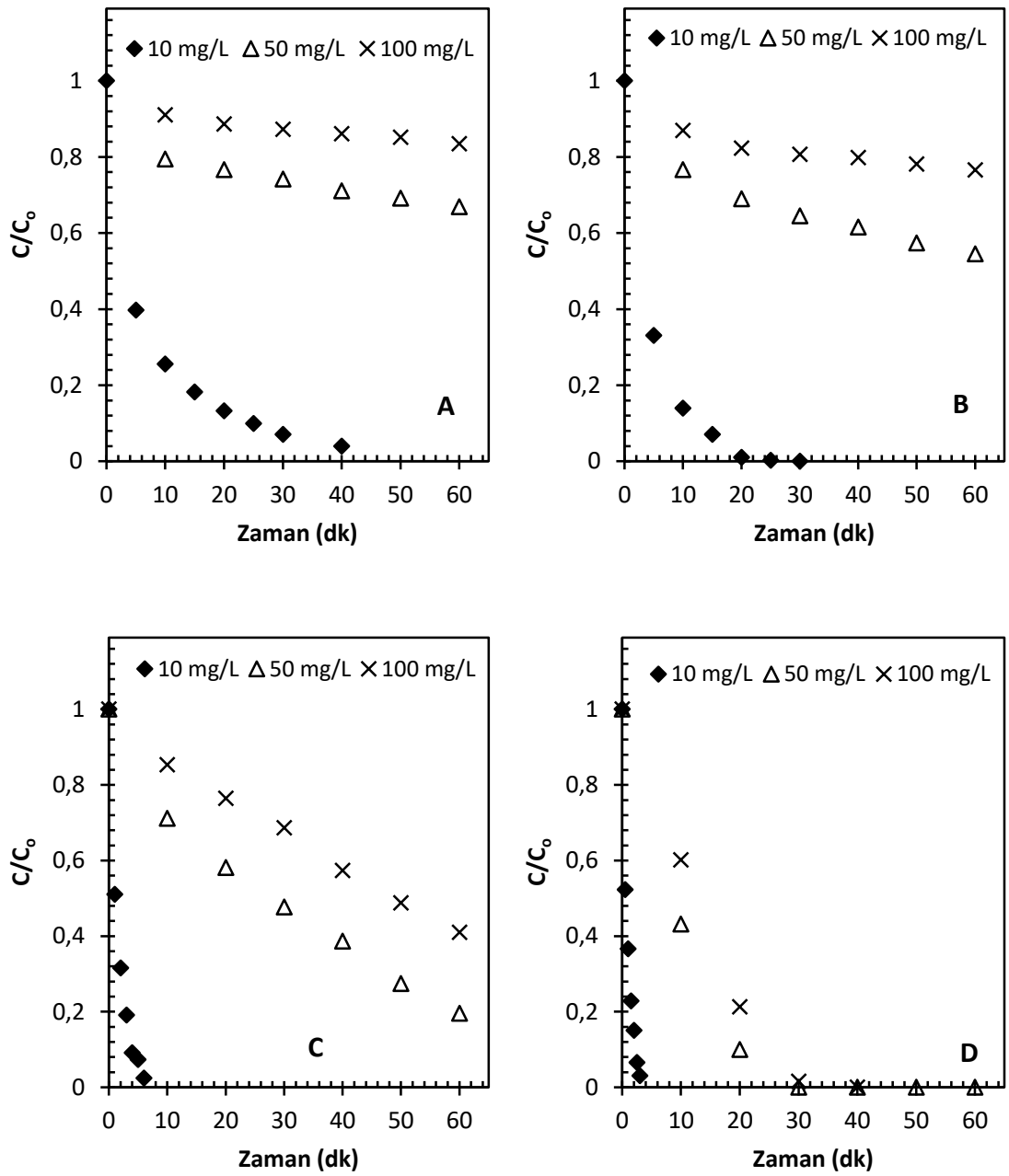
4.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonun İndirgeme Verimine Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonları (10, 50 ve 100 mg/L) içeren Cr(VI) çözeltileri ultrasonik ortamda (0, 25, 50 ve 100 W) sıfır değerlikli magnezyum partikülleri (5 ve 10 g/L) ile pH kontrolsüz olarak arıtılmıştır. Başlangıçta 10, 50 ve 100 mg/L Cr(VI) içeren çözeltilere 1 g metalik magnezyum (5 g/L) ilave edilip karıştırıldığında 60 dk sonunda sırasıyla %75, %19 ve %12 civarında bir Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.4A). Başlangıç konsantrasyonun 10 mg/L olduğu durumda Cr(VI) giderim verimi kayda değer ölçüde artmıştır. Fakat başlangıç konsantrasyonun 100 mg/L'den 50 mg/L'ye düşürülmesiyle birlikte Cr(VI) indirgeme veriminde ancak %7 civarında bir iyileştirme sağlanmıştır. Başlangıçta 10, 50 ve 100 mg/L Cr(VI) ve 5 g/L magnezyum partikülleri içeren çözeltiler 25 W'da ultrases ile 60 dk ayrı ayrı proses edildiğinde sırasıyla %85, %27 ve %16 oranında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.4B). 25 W'da ultrases uygulaması ile magnezyumun kromu indirgeme kapasitesi az da olsa iyileştirilmiştir. Yine en yüksek oranda Cr(VI) indirgenmesi 10 ppm Cr(VI) içeren çözeltilerin arıtılmasında elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 veya 100 mg/L artırıldığında ise verimin ciddi anlamda azaldığı görülmektedir. Benzer başlangıç kirletici ve magnezyum partikül konsantrasyonları içeren çözeltiler 50 W ultrases gücü ile arıtıldığında 60 dk sonunda 50 ppm çözelti için %58, 100 ppm için %48, ve 10 ppm çözelti için ise sadece 25 dk sonunda %99 üzeri Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.4C). Daha önceden de açıklandığı üzere ultrasonik gücün artmasıyla birlikte Cr(VI) indirgeme verimi kayda değer ölçüde artmaktadır. Ultrasonik güç 100 W olarak uygulandığında 10 mg/L Cr(VI) içeren örneklerde kromun tamamen indirgenmesi için sadece 10 dk gerekirken 50 ve 100 mg/L Cr(VI) çözeltileri için bu süre minimum 40-50 dk arasında gerçekleşmiştir (Şekil 4.4D). Benzer deneysel çalışmalar 10 g/L magnezyum partikülleri içeren Cr(VI) çözeltileri için de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5A-D). Ultrases uygulanmadığı durumda, 10, 50 ve 100 ppm Cr(VI) örneklerine magnezyum partikülleri 10 g/L dozda ilave edildiğinde 60 dk karıştırma sonunda sırasıyla yaklaşık %98, %33 ve %17 oranlarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.5A). Krom indirgeme verimi başlangıç konsantrasyonu yüksek olan çözeltilerde ciddi anlamda azalmıştır. Yine benzer krom içerikli çözeltilere magnezyum partikülleri dozu 10 g/L olacak şekilde ilave edilip ultrases ile 25 W'da karıştırıldığında 10

ppm'lik çözelti için Cr(VI)'nın tamamı 30 dk içerisinde indirgenmiştir; 50 ve 100 ppm çözeltiler için 60 dk sonunda ancak %45 ve %23 civarında krom giderimi elde edilebilmiştir (Şekil 4.5B). Ultrasonik güç 50 W'a artırıldığında, 10 ppm çözelti için Cr(VI)'nın tamamı 8 dk içerisinde indirgenirken, 50 ve 100 ppm çözeltiler için 60 dk sonunda sırasıyla %80 ve %60 civarında Cr(VI) giderimi elde edilebilmiştir (Şekil 4.5C). Ultrasonik güç 100 W olarak uygulandığında ise 10, 50 ve 100 ppm'lik çözeltiler için Cr(VI)'nın tamamı 5, 30, ve 40 dk sonunda indirgenmiştir (Şekil 4.5D). Özetlenecek olura, birim doza tekabül eden başlangıç Cr(VI) miktarı arttıkça kromun indirgenme verimi azalmıştır. Daha öncede ifade edildiği gibi Cr(VI)'nın indirgenmesi partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında daha az sayıda Cr(VI) molekülü olacağı için aynı magnezyum partikülü dozunda bu moleküllere düşen aktif alan sayısı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, düşük başlangıç konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın indirgenmesi daha çabuk gerçekleşmiştir.



Şekil 4.4. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli metalik magnezyum partikülleri (US/Mg^0) ile Cr(VI)'nın arıtılmasında başlangıç krom konsantrasyonunun (Co) etkisi. Ultrasonik güç değerleri: A ≡ 0 W; B ≡ 25 W; C ≡ 50 W ve D ≡ 100 W; Mg^0 doz miktarı = 5 g/L



Şekil 4.5. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli metalik magnezyum partikülleri (US/Mg^0) ile Cr(VI)'nın arıtılmasında başlangıç krom konsantrasyonunun (C_o) etkisi. Ultrasonik güç değerleri: A ≡ 0 W; B ≡ 25 W; C ≡ 50 W ve D ≡ 100 W; Mg^0 doz miktarı = 10 g/L

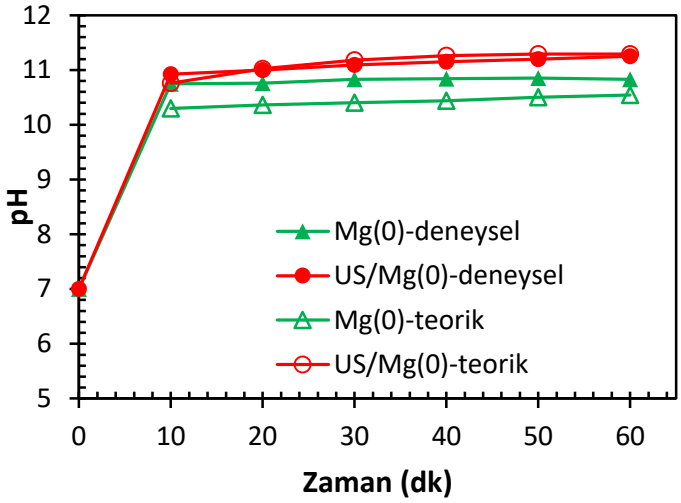
4.5. US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın İndirgenmesi Sırasında Oluşan Krom ve Magnezyum Bileşiklerinin Analizi

Ultrasonik ortamda sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ile Cr(VI) indirgenmesinde önem arz eden reaksiyon mekanizmaları ve oluşan krom ve magnezyum bileşikleri, pH, XRD ve SEM analizleri yapılarak ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

4.5.1. pH Analizleri

Sadece Mg^0 ve US/Mg^0 ile arıtılan Cr(VI) içerikli çözeltilerin zamana bağlı pH değişimi Şekil 4.6'de sunulmaktadır. Cr(VI) çözeltilerine magnezyum partikülleri ilave edildikten kısa bir süre sonra pH'nın hızlı bir şekilde yükseldiği (pH > 10,5) görülmektedir. Başlangıçta hızla yükselen pH daha sonra azalan trendle artmaya devam etmiştir. Ultrases kullanılmadığı durumda Mg^0 ile Cr(VI)'nın reaksiyonu sonucunda pH yaklaşık olarak 10,7 civarına kadar yükselmiştir. Ultrases kullanıldığı durumda ise pH'nın 1 saat arıtma sonunda 11,3'e yükseldiği görülmektedir. pH kontrolsüz ortamda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, pH'nın bu kadar yüksek değerlere ulaşmış olması Cr(VI)'nın Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda oluşan muhtemel oksidasyon ürünlerinden birisinin hidroksit (OH^-) iyonu olduğu varsayımını desteklemektedir. Ayrıca ultrases kullanıldığı durumda pH'nın ultrases kullanılmayan duruma göre daha yüksek bir değere ulaşmış olması bu ihtimali güçlendirmektedir. Çünkü ultrases kullanıldığı durumda sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ile çok daha fazla miktarda Cr(VI) giderimi elde edilmiş ve buna paralel olarak muhtemelen reaksiyon sonuncunda daha yüksek konsantrasyonlarda hidroksit iyonları oluşmuştur. Diğer taraftan pH 10,5'in üzerine çıktığı için sıfır değerlikli magnezyum partiküllerin oksidasyonu sonucunda oluşan Mg^{2+} iyonları da $Mg(OH)_{2(s)}$ şeklinde çökmüştür. Teorik olarak Mg^{2+} iyonlarının presipitasyonu pH 10,5 civarında başlamaktadır (Ileri ve ark., 2015):

$$Mg(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \qquad K_ç = 10^{-10,7} \qquad (4.1)$$



Şekil 4.6. Cr(VI)'nın Mg^0 ve US/Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda pH'nın zamana bağlı değişimi. Başlangıç pH = 7, Mg^0 dozu = 5 g/L, ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L

4.5.2. Oksidasyon ve Redüksiyon Ürünlerinin Analizi

Alkali koşullarda sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) ile Cr(VI) muhtemelen aşağıda verilen reaksiyona göre indirgenmektedir:

$$3Mg^0 + CrO_4^{2-} + 7H_2O \leftrightarrow 3Mg(OH)_{2(s)} + Cr(OH)_{3(s)} + 1{,}5H_{2(g)} + 2OH^- \quad (4.2)$$

Mg^0 veya US/Mg^0 ile Cr(VI) indirgenesi sırasında oluşan ön önemli oksidasyon ürünlerinden birisi de hidroksit iyonudur. Yukarıda gösterilen reaksiyona göre 1 mol Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucunda 2 mol OH^- iyonu oluşmaktadır. Buna göre, reaksiyonun başlangıcından kısa bir süre sonra alkali koşullar oluşmaktadır. Şekil 4.6'da sadece Mg^0 ve US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın indirgenmesi sırasında ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. Her iki durumda da başlangıçta nötr seviyelerde olan pH'ın reaksiyonun başlamasıyla birlikte hızla yükselerek kısa bir süre içerisinde 10,5'in üzerine yükselmiş ve reaksiyon süresince artmaya devam etmiştir. Özellikle ultrases kullanıldığı durumda arıtma sonrası (t = 60 dk) pH'nın 11 seviyelerine kadar ulaştığı görülmektedir. Ultrases kullanıldığı durumda, magnezyum partikülleri ile Cr(VI)'nın indirgemesi daha hızlı gerçekleştiğinden reaksiyon süresince daha fazla miktarda hidroksit iyonları açığa çıkmıştır ve buna bağlı olarak da pH artmıştır. Şekil 4.6'da reaksiyon 4.2'ye göre hesaplanan pH değerleri (teorik) hem Mg^0 hem de US/Mg^0 arıtma prosesleri için zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Teorik pH değerleri tamamen reaksiyon 4.2'de verilen

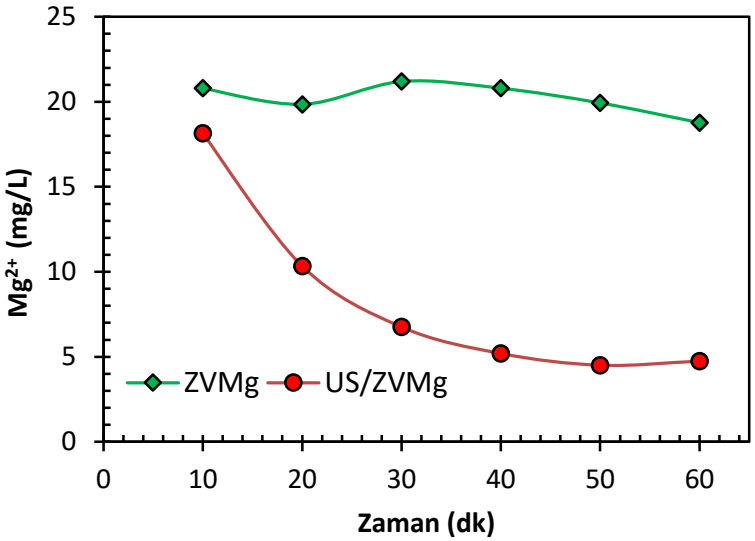
CrO_4^{2-} ile OH^- iyonları arasındaki mol ilişkisine dayalı olarak hesaplanmıştır. Bu kapsamda, Mg^0 ve US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın indirgenmesine yönelik elde edilen veriler kullanılarak reaksiyon 4.2'ye göre oluşan OH^- iyon konsantrasyonları ve buna bağlı pH değerleri zamana göre hesaplanmıştır. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen pH değerleri özellikle US/Mg^0 uygulamalarında benzerlik arz etmektedir. Fakat sadece Mg^0 uygulamalarında, deneysel ölçülen pH değerlerinin teorik olarak hesaplanan değerlerden belirgin bir şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, US/Mg^0 uygulamalarında sıfır değerlikli magnezyum partiküllerin oksitlenmesi sonucunda oluşan Mg^{2+} iyonlarının $Mg(OH)_2$ şeklinde çökeldiği, fakat sadece Mg^0 uygulamalarında söz konusu çökelme reaksiyonu gerçekleşmediği varsayılmaktadır. Şayet sadece Mg^0 uygulamasında $Mg(OH)_2$ çökelme reaksiyonu gerçekleşmiş olsaydı açığa çıkan OH^- iyonlarının bir bölümü bu reaksiyonda tüketilmiş olacaktı ve böylece deneysel olarak ölçülen pH reaksiyon 4.2'ye göre hesaplanan teorik pH ile benzerlik arz edecekti.

Bu sonuçlar ayrıca ölçülen Mg^{2+} verileri ile de desteklenmektedir. Mg^0 ve US/Mg^0 ile Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucunda su içerisinde arta kalan Mg^{2+} konsantrasyon değişimi Şekil 4.7'de sunulmuştur. Uygun zaman aralıklarında reaktörden alınan örnekler 0,45 mikron gözenekli membran filtrelerde süzüldükten sonra Mg^{2+} konsantrasyonları AAS cihazında ölçülmüştür. Şekil 4.7'den de görüleceği üzere, sadece Mg^0 uygulamasında arta-kalan Mg^{2+} konsantrasyonları US/Mg^0 uygulamasında arta-kalan değerlerden çok daha yüksektir. Magnezyum hidroksit için çözünme reaksiyonu aşağıda verilmiştir:

$$Mg(OH)_{2(k)} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \quad K_ç = 10^{-10,7}\,(25\ ^oC) \tag{4.3}$$

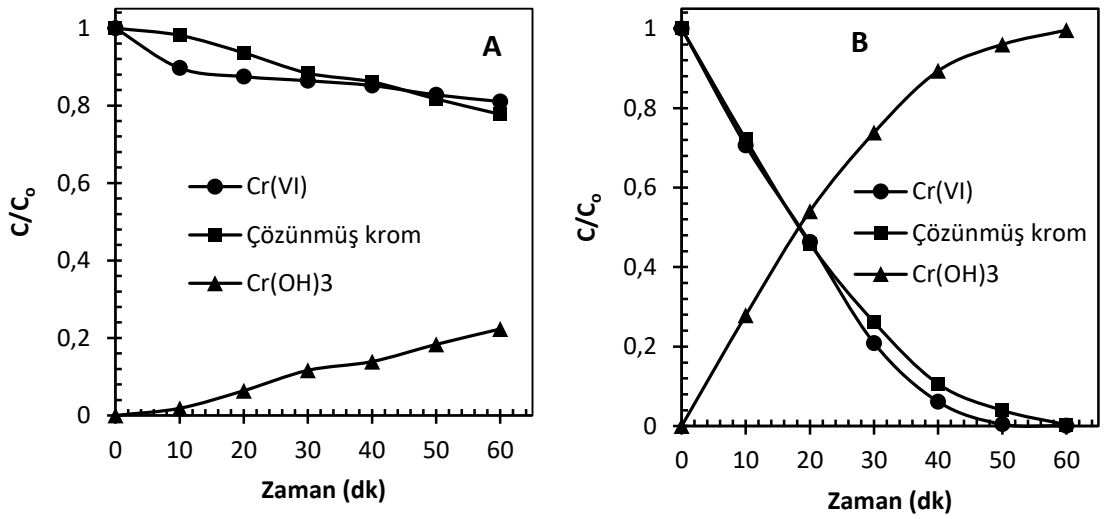
Yukarıda verilen reaksiyonun çözünme katsayısı referans alındığında, çökelmenin başlayabilmesi için gerekli olan minimum Mg^{2+} konsantrasyonu teorik olarak $1,7x10^{-4}$ mol/L veya 4,2 mg/L olmalıdır. US/Mg^0 arıtma işleminde reaksiyon başlangıcından belli bir süre sonra Mg^{2+} konsantrasyon değerlerinin $Mg(OH)_2$ oluşumu için gerekli olan sınır değere (4,2 mg/L) yaklaştığı görülmektedir. Diğer taraftan, sadece Mg^0 arıtma işleminde Mg^{2+} konsantrasyon değerlerinin çökelmenin başlayabilmesi için gerekli olan sınır değerden çok daha yüksek (C = 19-20 mg/L) belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, sadece Mg^0 uygulamalarında sıfır değerlikli magnezyumun oksitlenmesi ile oluşan Mg^{2+} iyonlarının çökelmediği veya oldukça sınırlı oranda çökeldiği anlaşılmaktadır. Sadece Mg^0 arıtma işlemlerinde Mg^{2+}'nın çökelmemesi tamamen ortamın pH değeri ile ilgili bir durumdur.

US/Mg^0 uygulamalarında ölçülen pH değerleri çökelme reaksiyonu için gerekli olan sınır değerin üzerinde olduğu için $Mg(OH)_2$ oluşumu gerçekleşmiş, fakat sadece Mg^0 uygulamalarında ölçülen pH değerleri sınır değerin altında olduğu için çökelme oluşmamış veya sınırlı düzeyde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7. Cr(VI)'nın Mg^0 ve US/Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda oluşan arta kalan Mg^{2+} iyon konsantrasyonları. Mg^0 dozu = 5 g/L, ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L

Sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ve Cr(VI) arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda Cr(VI) doğrudan Cr(III) şeklinde indirgenmektedir. pH 10-11 arasında Cr^{3+} su içerisinde ağırlıklı olarak $Cr(OH)_3$ formunda bulunmaktadır (Lee ve ark., 2013). Arıtmaya tabi tutulan çözeltilerin pH değeri 10,5 üzerinde belirlendiği için Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucunda oluşan Cr(III) iyonunun $Cr(OH)_3$ şeklinde çökeldiği düşünülmektedir. Mg^0 ve US/Mg^0 ile indirgenmesi sonucunda oluşan krom bileşiklerinin çözünmüş ve katı fazdaki dağılımları belirlenere Şekil 4.8'de.gösterilmiştir.

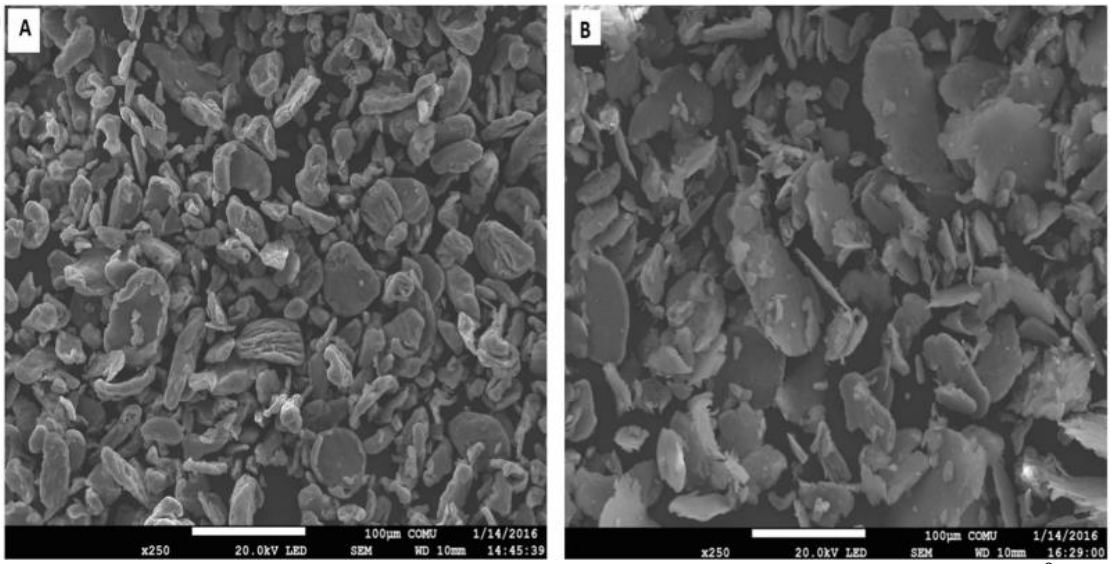


Şekil 4.8. Cr(VI)'nın sıfır değerlikli magnezyum ile indirgenmesi sonucunda oluşan krom bileşiklerinin zamana bağlı dağılımı. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0

Bu kapsamda başlangıçta ve her bir örnekleme aralıklarında (10 dk) Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonları belirlenmiştir. Katı fazda bulunan krom bileşiklerinin belirlenmesi için her bir zaman aralığında alınan örnekler 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülmüştür. Filtrelenen sıvı örneklerde Cr(VI) difenil karbazit ve toplam krom ise atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) yöntemleri ile ölçülmüştür. Katı fazda bulunan krom bileşiğinin $Cr(OH)_3$ olduğu kabul edilmiştir. Başlangıç (t = 0 dk) Cr(VI) miktarından her bir zaman dilimi için çözünmüş fazda ölçülen toplam krom miktarı çıkartılarak kromun katı halde mevcut olan miktarı zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Çözünmüş fazda indirgenmiş halde bulunan krom bileşiklerinin ($Cr(OH)_3$ ve $Cr(OH)_4^-$) toplam miktarı ise her bir örnekleme anında ölçülen toplam çözünmüş krom derişiminden Cr(VI) derişimi çıkartılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.8'den görüleceği toplam çözünmüş krom (filtrelenen) ve Cr(VI) eğrileri çakışmaktadır. Bu sonuçlara göre, Mg^0 veya US/Mg^0 ile Cr(VI) iyonlarının indirgenmesi sonucunda oluşan Cr(III) iyonları alkali ortamda hidroksit iyonları ile birleşerek $Cr(OH)_3$ katı fazını oluşturmuştur.

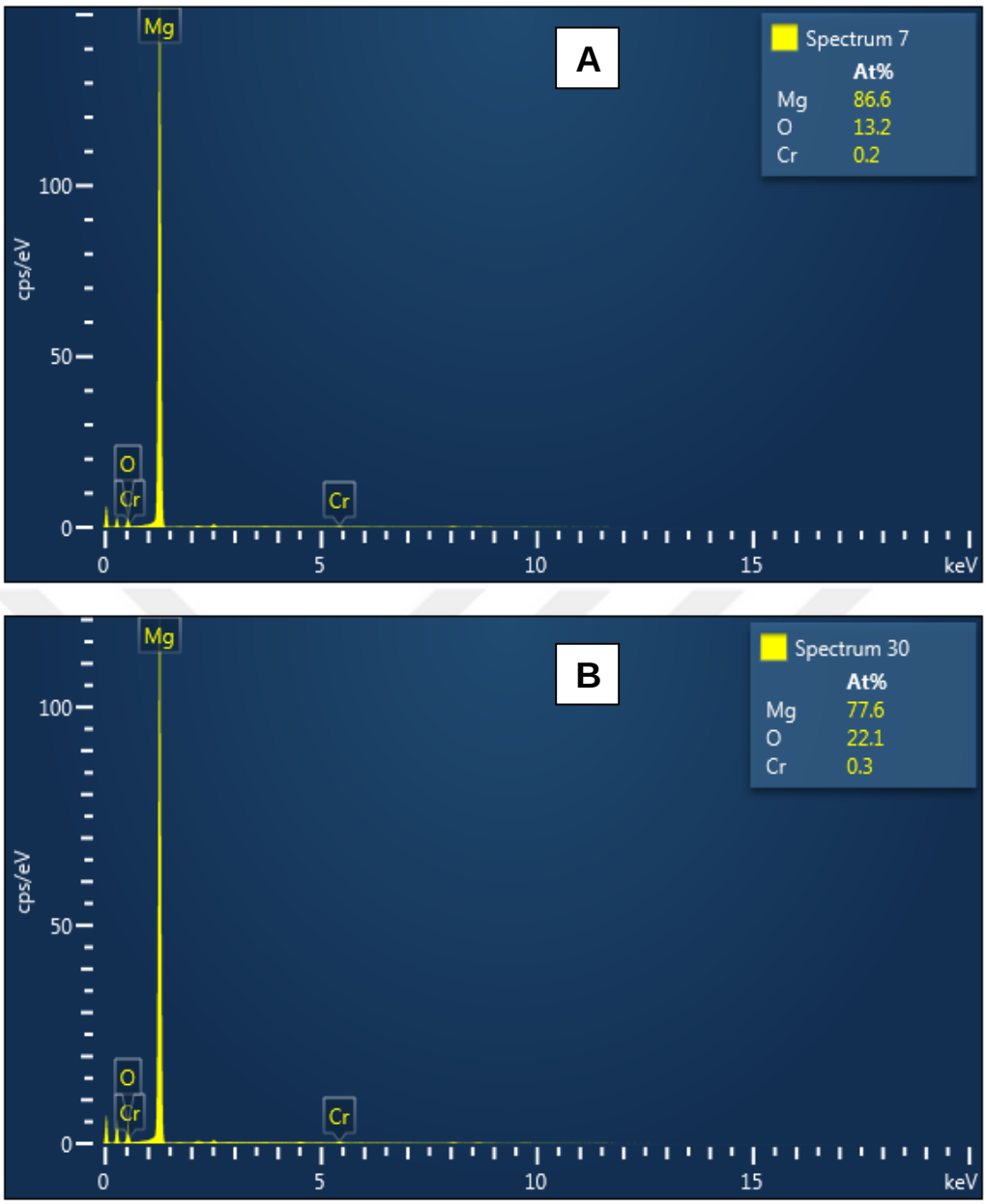
Mg^0 ve US/Mg^0ile Cr(VI)'nın pH kontrolsüz indirgenmesi sonucu oluşan oksidasyon-redüksiyon ürünleri ayrıca SEM-EDS ve XRD analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Bu kapsamda başlangıç konsantrasyonları 50 mg/L olan Cr(VI) çözeltileri sadece Mg^0 ve US/Mg^0 metotları ile arıtıldıktan sonra çözeltilerin katı fazları geri kazanılarak SEM ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Şekil 4.9'da sıfır değerlikli

magnezyum partiküllerin, sadece Mg^0 (5 g/L)ve US/Mg^0 (100 W/5 g/L) ile arıtılmış çözeltilere ait katı fazların SEM görüntüleri yer almaktadır. Küresel şekillerde ve ortalama çapları 40-50 mikron civarında olan magnezyum partikülleri Şekil 4.9A'da sunulan SEM fotoğrafında net olarak görüntülenmiştir. US/Mg^0 uygulaması sonucunda geri kazanılan partiküller ise daha iri ve plaka görünümündedir (Şekil 4.9 B). US/Mg^0 uygulamasında partiküllerin plaka görünümünde olması muhtemelen reaksiyon sonucunda oluşan magnezyum hidroksit partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Çapları Mg^0 partiküllerinden çok daha küçük olan magnezyum hidroksit partikülleri katı fazın filtrelenmesi sırasında partiküller arasında pıhtılaştırıcı vazifesi görerek Şekil 4.9B'de gösterilen plaka görünümlü partiküllerin oluşmasına neden olmuştur.



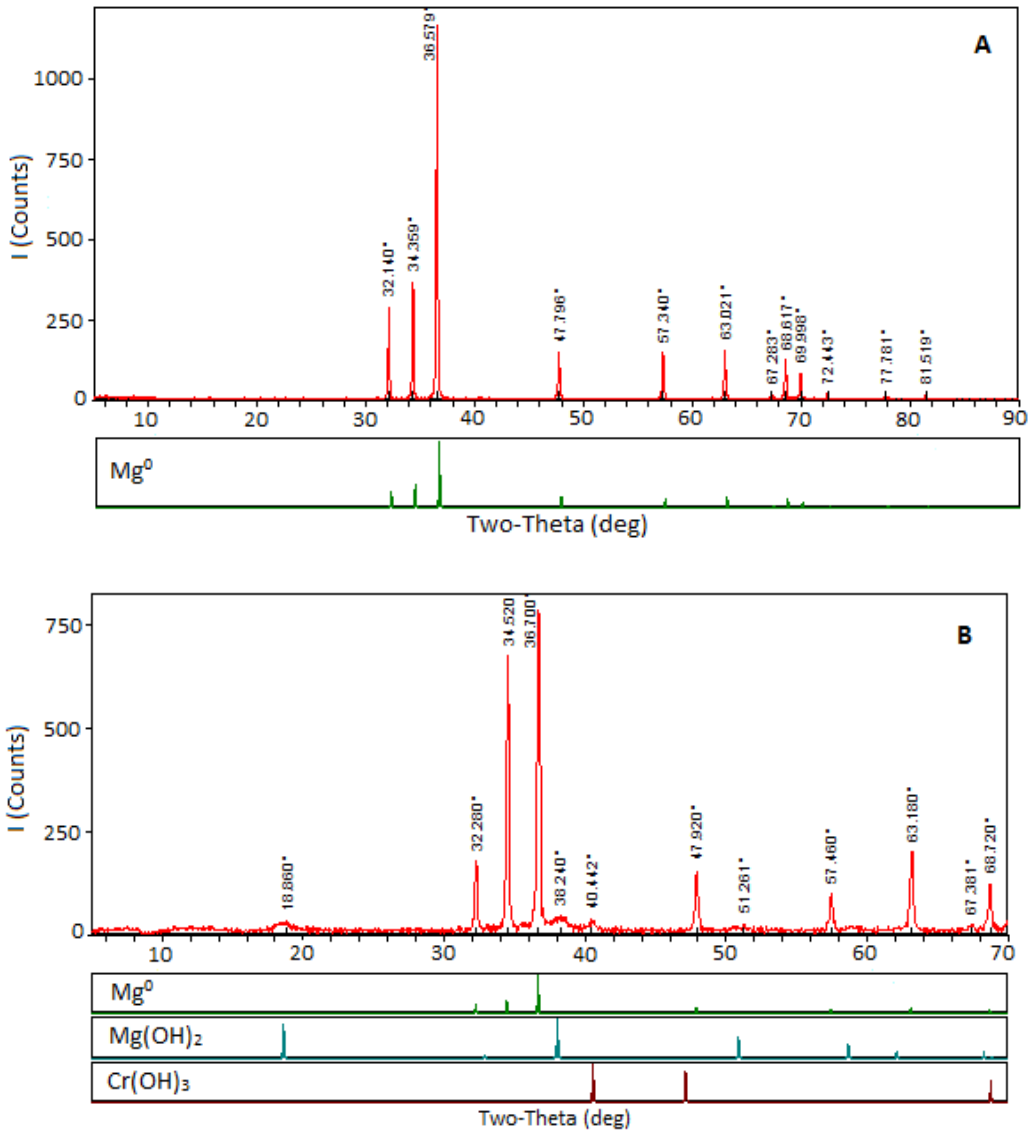
Şekil 4.9. Sıfır değerlikli magnezyum ile kromun indirgenmesinde orijinal Mg^0 (A) ve ultrases uygulaması sonrasında (US/Mg^0) (B) metalik magnezyum partiküllerine ait SEM görüntüleri. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L, t= 60 dk

Şekil 4.9 A ve B'de gösterilen partiküller için yürütülen EDS analiz sonuçları Şekil 4.10'da sunulmuştur. Sadece Mg^0 uygulaması sonucunda geri kazanılan katı faz için partikül yüzey element dağılımı irdelendiğinde, katı yüzeyin %86,6 magnezyum (Mg), %13,2 oksijen (O) ve % 0,2 krom (Cr) elementlerinden oluştuğu görülmektedir. US/Mg^0 uygulaması sonucunda kazanılan partiküllerin yüzeyi ise %77,6 Mg, %22,1 O ve %0,3 Cr elementlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Cr(VI)'nın sıfır değerlikli magnezyum ile indirgenmesi sonucunda oluşan partiküllerin yüzey element dağılımı. Mg^0 dozu = 5 g/L, US güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) = 50 mg/L. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0

Bu sonuçlara göre, ultrases uygulaması neticesinde partikül yüzeyinde oksijen ve krom oranları ciddi anlamda artmıştır. Partikül yüzeyinde gözlenen oksitlenme muhtemelen $Mg(OH)_2$ ve $Cr(OH)_3$ bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Mg^0 ve US/Mg^0 uygulamalarında, magnezyum partiküllerin Cr(VI) iyonlarını indirgemesi sonucunda oluşan katı bileşiklerin daha kapsamlı analizleri XRD ölçümleri ile yapılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Cr(VI)'nın magnezyum partikülleri ile indirgenmesi sonucunda oluşan katı fazların XRD analiz sonuçları. Mg^0 dozu = 5 g/L, Ultrasonik güç = 100 W, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_o) = 50 mg/L, Arıtma süresi = 60 dk. (A): Sadece Mg^0, (B): US/Mg^0

Sadece magnezyum uygulamasında (5 g/L) geri kazanılan katı fazın XRD spektrumu Şekil 4.11A'da sunulmuştur. Spektrumda gösterilen bütün piklerin sıfır değerlikli magnezyuma (Mg^0) ait olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, sadece magnezyum uygulamasında magnezyum hidroksit oluşmadığı anlaşılmaktadır. Arıtma süresince pH magnezyum hidroksit oluşumu için gerekli olan kritik değerin altında olduğu için Mg^{2+} iyonlarının presipitasyonu gerçekleşmemiştir. Diğer taraftan, US/Mg^0 uygulaması sonucunda elde edilen katı fazın XRD spektrumu irdelendiğinde, Mg^0 pikleri yanında $Mg(OH)_2$ (2θ = 18.86, 28.24, and 51.26º) ve $Cr(OH)_3$ (2θ = 40.44º) piklerinde belirgin

olduğu görülmektedir (Şekil 4.11B). AAS, pH, SEM-EDS ve XRD sonuçları kapsamında sadece Mg^0 uygulamasında Cr(VI) iyonları Mg^0 partikülleri ile Cr(III)'e indirgenirken Mg^0 ise Mg^{2+} şeklinde oksitlenmekte ve bu oksidasyon-redüksiyon ürünleri çökelmeden su içerinde iyonik formda kalmaktadır. Ancak, US/Mg^0 uygulamasında Mg^{2+} ve Cr^{3+} oksidasyon-redüksiyon ürünlerinin $Mg(OH)_2$ ve $Cr(OH)_3$ şeklinde presipite olduğu AAS, pH, SEM-EDS ve XRD analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıfır değerlikli magnezyum ile krom (VI) bileşiğinin kimyasal indirgenmesi ultrasonik ortamda pH kontrolsüz olarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Magnezyum partikülerin ultrases ile aktive edilmesi neticesinde Cr(VI) indirgenme veriminde kayda değer bir artış gözlenmiştir. pH kontrolsüz her biri 60 dk süreli ultrases ve magnezyumun tekli uygulamalarından elde edilen kümülatif krom (VI) indirgeme verimi sadece %20 seviyelerinde iken, bu metotlar birlikte kullanıldığında verim 60 dk sonunda %99 civarına yükselmiştir.

Başlangıç krom konsantrasyon, ultrases güç ve magnezyum partikül doz değerleri arıtmaya etki eden önemli parametreler olarak belirlenmiştir. Ultrasonik güç sabit tutulduğunda, magnezyum doz değeri arttıkça Cr(VI) indirgenme yüzdesi artmıştır. Yüksek doz uygulamalarında toplam partikül yüzey alanı arttığından krom moleküllerin indirgenmesi için daha fazla sayıda aktif alan oluşmuş ve bu da verimin artmasına neden olmuştur. Benzer şekilde ultrases güç miktarı arttıkça çok daha yüksek oranlarda Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Düşük ultrases güç uygulamalarında ($P < 50$ W) krom (VI) gideriminde ancak kısmi iyileştirmeler sağlanmış, fakat 100 W ultrases uygulamasında verim ciddi anlamda artmıştır. Uygulanan ultrases güç miktarı arttıkça ultrasonik kesme kuvvetleri daha fazla sayıda partiküle etki etmiş ve buna bağlı olarak da kromun indirgenme yüzdesi artmıştır. Ayrıca yüksek ultrasonik güç uygulamalarında sabit prob yüzey alanından (ϕ = 1,9 cm) geçen güç yoğunluğu arttığından kavitasyon dalgaları daha darbeli bir şekilde partikül yüzeylerine tesir ederek verimi artırmıştır. Ultrasesin partikül yüzeyinde oluşturduğu etkiler iki farkli şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi, darbeli ultrasonik dalgalar partikül yüzeyini korozyona uğratarak yüzeyde mevcut olan oksit tabakaları temizlemiş ve böylece partiküllerin arıtma süresince aktif kalmasını sağlamıştır. İkincisi, ultrases dalgaların partkül üzerinde oluşturmuş olduğu deformasyon sonucunda toplam partikül yüzey alanı artmıştır. Araştırma kapsamında 10 g/L ve 100 W üzerinde partikül doz ve ultrases güç uygulamaları gerçekleştirilmemiştir, ancak bu değerlerin üzerinde yapılacak çalışmalar ile krom (VI) gideriminde başarılı sonuçların elde edilmesi mümkündür. Mevcut laboratuar olanaklarımızla bu değerlerin üzerinde yürütülecek testlerin kontrolü zor olduğundan 100 W ve 10 g/L üzerinde ultrases güç ve magnezyum doz uygulamaları yapılmamıştır. 100 W üzeri uygulamalarda ultrasesin mekanik etkilerinden kaynaklanan ısı artışlarının kontrol edilmesi zordur. Yüksek dozlarda (> 10

g/L) ise ultrasesin güçlü karıştırma etkisi nedeniyle partiküllerin titanyum probu üzerinde birikmesi sonucu doz kayıpları olmaktadır. Ayrıca yüksek doz ve güç uygulamalarında kimyasal madde ve ultrases enerji sarfiyatları artacağından işletim maliyetleri açısından da arıtmanın daha komplike bir hal alması söz konusudur. Bu nedenle optimizasyonun sadece doz veya güç artırımıyla değil de, partikül çapının küçültülmesi ile yapılması daha uygun olacaktır. Bu alanda daha kapsamlı araştırmalar bu çerçevede yürütülebilir. Birim dozda daha geniş yüzey alanına sahip magnezyum nanopartiküllerin ultrases ile proses edildiği bir ortamda çok daha yüksek oranda Cr(VI) giderimi sağlanabilir.

Başlangıç kirletici konsantrasyon değerinin artmasıyla birlikte krom (VI) giderim hızı azalmıştır. Sabit Mg^0 dozunda kirletici konsantrasyonu arttığında birim aktif alana düşen kirletici molekül sayısı arttığında arıtma verimi azalmıştır.

Ultrases ve sıfır yüklü Mg^0 partikülleri ile pH kontrolsüz olarak Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucunda oluşan oksidasyon ve reduksiyon ürünleri SEM-EDS, XRD, AAS ve pH ölçümleri ile detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ve Cr(VI) arasında pH kontrolsüz gerçekleşen reaksiyon sonucunda pH hızlı bir şekilde nötr seviylerden alkali seviyelere (pH > 10,7) yükselmiştir. pH ölçümleri neticesinde, Mg^0 ile Cr(VI)'nın reaksiyonu sonucunda oluşan başlıca oksidasyon ürünlerinden birisinin hidroksit iyonu (OH^-) olduğu anlaşılmıştır. SEM-EDX ve XRD analizleri sonucunda ultrasonik ortamda magnezyum ile Cr(VI) arasında gerçekleşen reaksiyon sıonucunda oluşan oksidasyon ürünleri olarak OH^- iyonu ve $Mg(OH)_2$, redüksiyon ürünü olarak da $Cr(OH)_3$ belirlenmiştir.

Son olarak ultrases ve sıfır değerlikli magnezyumun Cr(VI) arıtımında birlikte oluşturdukları sinerji partikül boyut ve yüzey analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Ultrasesin metalik partiküller üzerindeki etkisi temelde iki farklı şekilde olmaktadır. Birincisi, darbeli ultrases mekanik kuvvetlerin etkisi altında partiküllerin yüzey veya iç yapılarında çatlak ve çukurlar oluşmaktadır. Hatta yüksek enerjili ultrases uygulamalarında partiküller yüzeyden küçük parçacıklar şeklinde kopmaktadır. Ultrasesin partikül yüzeyinde meydana getirdiği bu tür fiziksel değişiklikler sonucunda toplam yüzey alanı artacağından katalizörün arıtmadaki etkinliği de artırmış olacaktır. Ultrasesin Cr(VI) gideriminde sinerjiye neden olan ikinci etkisi ise darbeli mekanik kuvvetlerin partikül yüzeylerindeki oksit tabakaları temizlemesinden kaynaklanmaktadır. pH kontrolsüz uygulamalarda her iki mekanizmanın da Cr(VI) gideriminde önemli olduğu, fakat arıtmayı asıl kontrol eden mekanizmanın ikinci mekanizma olduğu düşünülmektedir. Ultrases uygulanmadığı durumda magnezyumun Cr(VI)'yı pH kontrolsüz indirgeyememiş olması

tamamen ikinci mekanizmanın eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Çünkü oksitlenerek reaktif özelliğini kaybeden sıfır değerlikli magnezyum partiküllerin aktif hale geçmesi ancak yüzeylerinin temizlenmesi ile mümkündür. Bu anlamda yüzey temizleme etkisi nedeniyle ultrases kromun pH kontrolsüz indirgenmesi mümkün hale gelmiştir. Bu konu SEM-EDS analizleri ile daha detaylı bir şekilde açıklığa kavuşturulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, ultrases uygulandığı durumlarda partikül yüzeylerinde ölçülen elementel oksijen değerleri ultrasesin uygulanmadığı duruma göre çok daha düşük çıkmıştır. Sonuç olarak ultrases kesme kuvvetleri etkisiyle magnezyum partikül aktivasyonuna süreklilik kazandırılarak kromun indirgenmesi başarılı bir şekilde sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

Alloway B. J., 1995. "Heavy Metals in Soils 2nd ed.", Blackie Academic and Professional, UK, 152 s.

Agarwal, S., Al-Abed, S. R., & Dionysiou, D. D. (2007). Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs. Environmental science & technology, 41(10), 3722-3727.

Brotchie, Adam, Borisova, D., Belova, V., Möhwald, H. ve Shchukin, D., 2012. "Ultrasonic modification of aluminum surfaces: Comparison between thermal and ultrasonics effects", Journal of Physical Chemistry, 116 (14): 7952–7956.

Buerge I.J. ve Hug S.J., 1999. Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II), Environ. Sci. Technol., 33 (23): 4285–4291

CERCLA (Comprehensive environmental response, compensation and liability act)., 2003. 2003 priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles and support document. Division of Toxicology, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Tancredi N., Piriz J., Vivo G., ve Rodriguez J.J., 2002. "Influence of Surface Composition and Pore Structure on Cr(III) Adsorption onto Activated Carbons" Industrial&Engineering Chemistry Research, 41(24): 6042-6048.

Çevre ve Orman Bakanlığı., 2004. "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği", 31 Aralık 2004 tarih ve 25687sayılı Resmi Gazete, Ankara

Dean J.G., Bosqui F.L., Lanoueette K.H., 1972. Removing heavy metals from wastewater, Environ. Sci. Technol. 6, 518-522.

Demirbas E., Kobya M., Senturk E. ve Ozkan T., 2004. "Adsorption kinetics for removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", Water SA, 30(4):533-539.

Dhal B. ve ark., 2013. Journal of Hazardous Materials 250– 251, 272– 291.

Devor. R., Carvalho. K.K., Aitken. B., Maloney. P., Holland. E., Talalaj. L., Fidler. R., Elsheimer. S., Clausen. C.A. ve Geiger, C.L., (2008). "Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems", Chemosphere, 73 (6): 896–900.

Eckenfelder W.W., 1989. Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98-103, Mc Graw-Hill, NewYork.

Ruey-Fang Y., Fung-Hwa C., Wen-Po C., Jen-Chieh C., 2014. Application of pH, ORP, and DO monitoring to evaluate chromium(VI) removal from wastewater by the nanoscale zero-valent iron (nZVI) process, Chemical Engineering Journal, 255 (1), 568–576.

Fendorf S.E., 1995. Surface Reactions of Chromium in Soils and Waters, Geoderma (1–2): 55–71.

Förstner G., Wittmann T., 1981. Metal pollution in the aquatic environment, Berlin Heidelberg, Newyork Springer Verlag, (21): 271-318.

Gadd G.M., White C., 1993. Microbial treatment of metal pollution a working biotechnology, Trends Biotechnol. (11): 353–359.

Gleick P.H., 1996 Water resources: In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, (2): 817-823.

Guo J., Li Y., Da, R., Lan Y., 2012. Rapid reduction of Cr(VI) coupling with efficient removal of total chromium in the coexistence of Zn(0) and silica gel, Journal of Hazardous Materials, 243, 265-271.

Hamadi N.K., Chen X.D., Farid M.M. ve Lu M.G.Q., 2001. "Adsorption Kinetics For The Removal of Chromium(VI) From Aqueous Solution by Adsorbents Derived From Used Tyres and Sawdust" Chemical Engineering Journal, 84 (2):95-105.

Hua, I. ve Hoffmann, M.R., 1987. "Optimization of ultrasonic irradiationas an advanced oxidationtechnology", Environmental Science Technology, 31 (8): 2237–2243.

Hung, H.M., Ling, F.H. ve Hoffmann, M.R., 2000. "Kinetics and mechanism of the enhanced degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound", Environmental Science and Technology, 34 (9): 1758–1763.

Ileri, B., Ayyıldız, O. ve Apaydın, O., (2015). "Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: Identification of reaction by-products and pathways", Journal of Hazardous Materials, 292, 1–8.

Jiang B., Xin S., Gao L., Luo S., Xue J., Wu M., 2017. Dramatically enhanced aerobic Cr(VI) reduction with scrap zero-valent aluminum induced by oxalate, Chemical Engineering Journal, 308, 588-596.

Kanojia R.K., Junaid M., Murthy R.C., 1998. Embryo and fetotoxicity of hexavalent chromium: A Long-term; study, Toxicol. Lett. 95: 165–172.

Kumar M., Chakraborty S., 2006. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder, Journal of Hazardous Materials, 135 (1-3): 112-121.

Lanoutte K.H., 1977. "Industrial Pollution Control", Chemical Engineering Deskbook Issue, October 17.

Lee, G., Park, J. ve Harvey, O. R., 2013. "Reduction of chromium(VI) mediated by zero-valent magnesium under neutral pH conditions", Water Research, 47: 1136-1146.

Lin, C. J., Wang, S. L., Huang, P. M., Tzou, Y. M., Liu, J. C., Chen, C. C., Chen, J. H., & Lin, C., 2009. Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate. Water Research, 43:5015–5022

Liu D.H.F. ve Liptak B.G., 1999. Envionmental Engineers' Handbook, CRC Press, New Jersey.

Mahamuni, N.N. ve Adewuyi, Y.G.,2009. "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", Ultrasonic Sonochemistry, 17 (6): 990-1003.

Mahan H.B., Şenvar, C., Edgüer, E.,1989. "Üniversite Kimyası 2.Cilt", *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 249-263.

Markert B., 1993 *Plant as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment*, B. Markert (ed), VCH Weinheim, New York/ Basel/ Cambridge.

MohanD. ve Pittman Jr., C. U., 2006. "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials B137:762–811.

Morrison R. D., ve Murphy B. L., 2006. "Environmental Forensic Contaminant Specific Guide", Elsevier Inc., USA, 579.

Mortazavi, S.B.,Ramavandi, B. ve Moussavi, G., 2011. "Chemical reduction kinetics of nitrate in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles", Environmental Technology, 32 (3): 251–260.

Öztürk E., 2010. Ultrasonik radyasyon ile su ortamından amonyak azotunun uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Powell R. M., Blowes D. W., Gillham R. W., Schultz D., Sivavec T., Puls R. W., Vogan J. L., Powell P. D., Landis R., 1998. "Permeable Reactive Barrier Technologies For Contaminant Remediation", U.S. EPA/600/R-98/125. Washington DC.

Ramavandi B., Mortazavi S.B., Moussavi G., Khoshgard A., Jahangiri M., 2011. Experimental Investigation of the Chemical Reduction of Nitrate Ion in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles, Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 102 (2): 313-329.

Rongbing F.,Yingpin Y., Zhen X., Xian Z., Xiaopin G., Dongsu B., 2015. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI) 138: 726-734.

Seinko M.J., Plane R.A., "Temel Kimya", Gündüz N., Gündüz T., Tüzün C., Pulat E., Üneri S., Zeren A., Özgüner S., 1984. *Savaş Yayınları*, Ankara 366-370.

Sittig M., 1973. Pollutant Removal Handbook, 116-135, Noyes Data Corporation, England.

Sonics, 24.6.2014 tarihinde http://www.sonics.com/liquid-new-sheet/VC505-750.pdf sitesinden alınmıştır.

Sudha B.R., ve Emilia T.A., 2001. Biosorption of Cr(VI) From Aqueous Solution by Rhizopus Nigricans, Bioresource Technology 79: 73-81

Tsai, Y.J., Chou, F.C. ve Cheng, T.C., 2009. "Coupled acidification and ultrasound with iron enhances nitrate reduction", Journal of Hazardous Materials, 163 (2–3): 743–747.

Tünay O., 1996. “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, *İTÜ Yayınları*, İstanbul, 1-9.

USEPA (United States Environmental Protection Agency)., 1999. “Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium (VI)”, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.

Vörösmarty C.J., Mclntyre P.B., Gessner M.O., Dudgeon D., Prusevich A., Green P., Glidden S., Bunn S.E., Sullivan C.A., Reidy Liermann C., Davies P.M., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity, Nature, 467: 555-561

Wan, D., Liu, H., Zhao, X., Qu, J., Xiao, S. ve Hou, Y., 2009. “Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-supported Pd/Sn catalysts for nitrate adsorption and hydrogenation reduction”, Journal of Colloid and Interface Science, 332 (1): 151–157.

Ximei, W., Liqun, Z., Huicong, L., Weiping, L., 2008“Influence of surface pretreatment on the anodizing film of Mg alloy and the mechanism of the ultrasound during the pretreatment,” Surface Coat. Technol. 202: 4210–4217.

Zayed A.M., Terry N., 2003. Chromium in the Environment: Factors Affecting Biological Remediation, Plant Soil. 249: 139–156.

Zhou X., Ly B., Zhou Z., Li W., Jing G., 2015. Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal, Chemical Engineering Journal, 281: 155-163.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ekrem ACAR

Doğum Yeri: Köyceğiz

Doğum Tarihi: 14/09/1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Çevre Mühendisi Bölümü (Devam Ediyor)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

Ayyildiz, O., Acar, E., Ileri, B., "Soncatalytic reduction hexa-valent chromium by metallic magnesium particles", *Water Air Soil Pollution,* 2016, 227:363, 1–9.

b) Bildiriler

Ayyildiz, O., Acar, E., Ileri, B. "Reduction of hexavalent chromium by zero-valent magnesium coupled with ultrasonic treatment*", 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry,* Boğaziçi University, June 27 – July 1, 2016, İstanbul.

b) Katıldığı Projeler

Birleşik Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum (Mg^0) ile Yeraltı sularında Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No: 112Y254)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

- Karstaş Geri Dönüşüm Ltd. Şti. (Çevre Mühendisi) 2011-2012
- Kayatek Mühendislik (Çevre Mühendisi) 2013-2014
- Gündoğdu Çevre Danışmanlık (Çevre Mühendisi) 2014-2015
-Muğla Büyükşehir Belediyesi (Çevre Mühendisi) 2015-Devam Ediyor

E-posta Adresi : acar.ekrem@yahoo.com

Tel: 0555 704 12 30