

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

FERRİT İŞLEMİYLE SEPİLEME ATIKSUYUNDAN KROM GİDERİMİ

Mehmet ERDEM¹, Ülkü BULUT¹

ÖZ

Bu çalışmada, yüksek krom derişimine sahip deri sepilme atık sularındaki Cr(III) iyonlarının ferrit süreciyle giderilmesi üzerine Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranı, başlangıç krom derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ortamdaki kromun ferritleştirilerek giderilmesinin önemli oranda Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranı ve başlangıç krom derişime bağlı olduğu tespit edilmiştir. Krom derişimi artışına bağlı olarak, ortamdaki kromu ferritleştirerek gidermek için gerekli olan stokiyometrik Fe^{2+} miktarının azaldığı, ancak 1500 mg/L'nin üzerinde krom derişimine sahip çözeltilerde kromun ferritleştirilemediği belirlenmiştir. 500, 1000 ve 1500 mg/L derişimindeki Cr(III) iyonlarını ferrit yapısında etkin bir şekilde gidermek için pH 9, sıcaklık 50°C ve her bir derişim için Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranının sırasıyla 8, 6 ve 5 olması gerektiği tespit edilmiştir. Ferritleştirme işlemiyle, optimize edilen şartlar altında arıtılan sepilme atıksuyunun krom içeriğinin tayin sınırları altına düştüğü ve uzaklaştırılan kromun kromit ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) kristal yapısında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Krom giderme, Ferritleştirme, Atıksu arıtımı, Sepilme atıksuyu.

CHROMIUM REMOVAL FROM TANNING WASTEWATER BY FERRITE PROCESS

ABSTRACT

In this study, effects of mole ratio of Fe^{2+}/Cr^{3+} , initial chromium concentration and temperature on the Cr(III) removal from tanning wastewaters by ferrite process were investigated. It has been determined that the removal of the chromium by ferritization strongly depends on mole ratio of Fe^{2+}/Cr^{3+} and initial chromium concentration. Stoichiometric amount of Fe^{2+} required to remove the chromium in the form of ferrite depending on initial chromium concentration was decreased. However, it has been observed that the ferritization of the chromium in the wastewaters having the concentrations higher than 1500 mg/L could not be achieved. Optimum mole ratio of Fe^{2+}/Cr^{3+} for effective chromium removal in the form of ferrite from wastewaters containing 500, 1000 and 1500 mg-Cr(III)/L at pH 9 and 50°C were determined to be 8, 6 and 5, respectively. Also, it has been determined that the chromium content of the tanning wastewater treated by ferrite process under the conditions optimized was below the detection limits and chromium removed was in the form of chromite (Cr_2FeO_4).

Keywords: Chromium removal, Ferritization, Wastewater treatment, Tanning wastewater.

¹ F.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 23279, Elazığ.

1. GİRİŞ

Sepileme işlemi deri teknolojisinde uygulanan ana süreçlerden biridir. Sepileme işlemiyle deriye ısı, nem, ter ve mikrobiyal bozunma gibi çevresel şartlara karşı dayanıklılık kazandırılır. İşleminde derinin ana kısmını oluşturan kollojen tabakası mineral ve bitki esaslı sepileme araçlarından uygun olanı kullanılarak kararlı bir hale getirilir. Uygulamadaki kolaylıkları ve sepileme etkilerinin üstünlüğü nedeniyle kromla sepileme halihazırda en yaygın kullanılan yöntemdir. Deri endüstrisinin yaklaşık % 90'ı tarafından kullanıldığı ifade edilmektedir (Aravindhan vd., 2004).

Krom bileşikleriyle derinin sepilenmesi işleminde sepileme aracı olarak genellikle bazik krom sülfat çözeltisi kullanılır. Uygun hazırlık işlemlerini geçirmiş olan deriler, kullanılan krom tuzunun bazlığına bağlı olarak pH'sı yaklaşık 2,8-3,5 arasında ve krom derişimi sepilecek deriye göre % 1,9 Cr₂O₃ olan sepileme çözeltisine daldırılır (Ludvik, 2000). Uygun bekletme süresi sonunda banyodan çıkarılan deriler yıkanarak ürün deri haline getirilmek üzere bitirme işlemlerine tabi tutulur. Sepileme işleminde kullanılan kromun % 60-70'i sepileme tepkimesine katılırken, geriye kalan ve oldukça önemli olan % 30-40'luk kısmı katı kalıntılar ve atık sepileme çözeltisiyle dışarı atılır (Fabiani vd., 1996). Bu nedenle, sepileme işlemi sonunda oluşan atıksular, 1500-3000 mg/L arasında değişen derişimlerde krom içerir (Suresh vd., 2001). Zararlı toksik özellikleri nedeniyle krom içerikli bu suların arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi yasaklanmış ve arıtım zorunluluğu getirilmiştir.

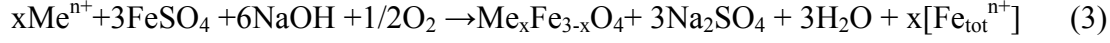
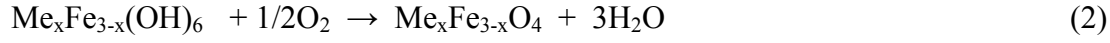
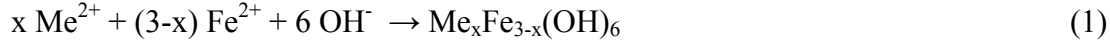
Atıksulardan kromu gidermek için en etkin ve en ekonomik yöntem kimyasal çöktürme yöntemidir. Ancak, yöntem arıtılmış sudaki metal derişimini istenilen seviyeye düşürememe ve süzme zorluğu olan büyük hacimli hidroksit çamurları oluşturarak ikincil bir kirletici problemi oluşturma gibi dezavantajlara sahiptir. Amorf yapılı bu ikincil kirleticiler, çevresel şartlara bağlı olarak metal iyonlarını yeniden alıcı ortamlara verebilir. Örneğin, asidik yağışlarla karşılaşması veya bitki artıklarının bozunması ile meydana gelebilecek çoğu organik asitler olan kompleksleştiricilerle temas etmesi halinde, ya da mikroorganizma faaliyetlerinden etkilendiğinde yeniden çözünmeleri mümkündür. Topraklardan ve bazı katı artıklardan metal çözünürlüğünün araştırıldığı çalışmalarda da bu durumun olabileceği görülmektedir. Örneğin; kireçle kararlı bir hale getirilmiş çamurlardan, su ile özütlemeye mevcut bakırın % 40-50'sinin, nikelin % 15-25'inin ve kadmiyum, çinko, kurşun

ve cıva gibi diğer bazı metallere değişik oranlarda çözüldüğü (Mcbride, 1998), organik maddeleri ve ağır metal iyonlarını birlikte içeren topraklardaki metal iyonlarının farklı pH'lardaki suyla temas etmesi halinde ve ağır metal ihtiva eden toprak üzerinden organik madde içerikli suların geçmesiyle de metal iyonlarının çözüldüğü belirtilmektedir (Atteia, 1994; Linn ve Elliott, 1988). Ayrıca, kanalizasyon sularının arıtımı ile meydana gelen çamurların ihtiva etmiş olduğu metal bileşiklerinin de aneorobik şartlar altında, ortamdaki organik maddelerin ve sülfürün etkisiyle çözüldükleri (Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1989), bu çamurların ayrıca *thiobacillus ferrooksidan*, *thiobacillus thioparus* ve *thiobacillus thioksidan* gibi bakteriler tarafından da etkilendiği ve çözünür hale geldiği belirtilmektedir (Sreekrishnan ve Tyagi, 1996). Bu konuyla ilgili olarak daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada, Cr(VI) indirgeme-çöktürme atıklarının farklı pH'lardaki mineral asit ve doğada bulunması muhtemel olan düşük molekül ağırlıklı organik asit çözeltileriyle temas etmeleri sonucunda da kromun USEPA tarafından verilen sınır derişim değerlerinin üzerinde çözüldüğü belirlenmiştir (Erdem ve Tümen, 2004). Tüm bu sonuçlar, daha kolay süzölebilen, daha kararlı bir ürün oluşturan ve mümkünse ikincil bir kirletici oluşturmayan çevre dostu alternatif bir arıtım yöntemini zorunlu hale getirmiştir.

Amorf yapılı bileşiklerin kristal yapılı olanlara göre daha yüksek çözünürlük özelliğine sahip olması (Paige vd., 1996; Schindler, 1967; Stumm ve Morgan, 1981), bu bileşiklerin kristal şekle getirilerek daha kararlı hale getirilebileceğini akla getirmiştir. Bunu sağlamanın bir yolu, ağır metal iyonlarını sulu ortama dışarıdan ilave edilen Fe(II) iyonlarıyla birlikte çöktürüp, uygun şartlarda çifte oksit bileşiklerine dönüştürmektir. İşlem sonunda oluşan çifte oksit yapılı bileşikler, manyetik özellikleri nedeniyle manyetik ayırmayla karışımdan kolaylıkla ayrılabilirdiği gibi, bu bileşiklerin çevresel açıdan daha kararlı oldukları da ifade edilmektedir (Kirk-Othmer, 1992). Ferrit işlemi olarak adlandırılan bu yöntemle, son zamanlarda sulu ortamlardan metal giderme ve geri kazanma amacıyla değişik çalışmalar yapılmıştır.

Ferrit işleminde metal iyonları ilk aşamada, dışarıdan ilave edilen Fe(II) iyonlarıyla birlikte Eşitlik 1'de verilen tepkimeye göre uygun bir pH'ta çöktürülür. Sonra, oluşan metal hidroksit karışımı, 50°C ve üzerindeki bir sıcaklıkta siyah renkli, manyetik özelliklere sahip ve kristal yapıda metal ferrit bileşiği oluşuncaya kadar yükseltgenir (Eşitlik 2) (Kirk-Othmer, 1992; Okuda vd., 1975; Mandaokar vd., 1994).

Eşitlik 1 ve 2’de, 2+ değerlikli metal iyonları için verilen ferrit oluşum mekanizması,



Ferrit işlemiyle sulu çözeltilerden demir, çinko, nikel, bakır, kurşun, kadmiyum ve antimon gibi 2+ değerlikli metal iyonlarının (Tamura vd., 1990; Kim vd., 1998; Vidales vd., 1999; Lopez vd., 1998; Perez vd., 1998; Delgado vd., 1999; Demirel vd., 1999) ve 3+ değerlikli krom iyonlarının giderilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır (Mandaokar vd., 1994; Delgado vd., 1999; Charoenjiraphat ve Amanthigo, 1997; Erdem ve Tümen, 2004). Ancak, özellikle yüksek krom derişimine sahip gerçek sepilme atık çözeltilerinden ferritleştirmeye krom giderilmesi şartları ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Bu noktadan hareketle yapılan bu çalışmada, Elazığ Ağın Deri fabrikasından temin edilen yüksek krom içerikli sepilme atıksuyunun ferrit süreciyle arıtım şartları incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

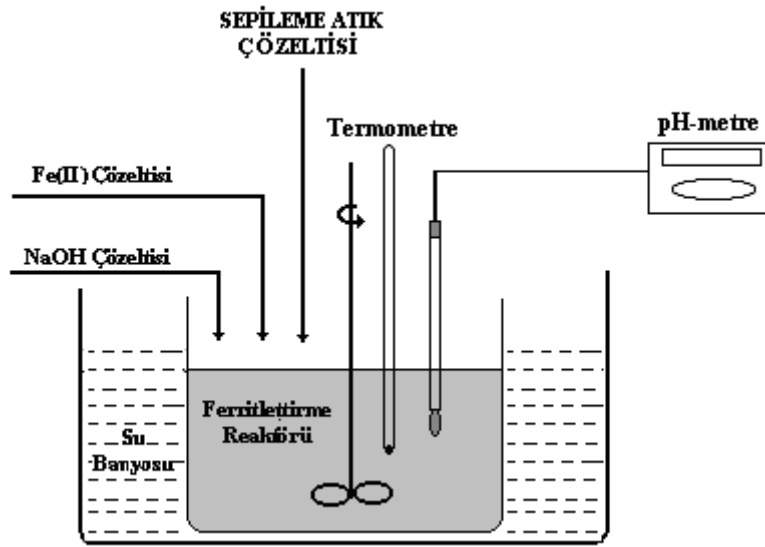
Deneylerde kullanılan sepilme atık çözeltisi Elazığ Ağın Deri fabrikasından temin edildi. 3807 mg/L derişiminde kroma sahip olan atık çözeltideki Cr(III) iyonlarının ferritleştirilerek giderilmesi deneylerinde, saf suyla seyreltilerek farklı başlangıç derişimindeki Cr(III) çözeltileri, farklı $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ mol oranlarını oluşturmak üzere değişen miktarlarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck-1.03926) ile 300 mL’lik erlenlerde karıştırıldı. İlave edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu tamamen çözüldükten sonra, çözeltilerin pH’sı NaOH çözeltisi kullanılarak 9’a ayarlandı. Metal hidroksitleri içeren erlenler, içerisinden hava geçirmeden 30-50°C arasında değişen farklı sıcaklıklara ısıtıldı ve 200 dev/dk çalkalama hızında 60 dk süreyle sabit pH’ta karıştırıldı (Şekil 1). Oluşan çökelti mavi bant filtre kağıdından süzülerek çözeltiden ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulmuş örnekler oluşan yapının aydınlatılması için XRD (Siemens, D-5000) analizine tabi tutuldu ve bir miknatıs yardımıyla manyetiklik testi yapıldı. Elde edilen süzüntülerde atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ATI Unicam 929) kullanılarak demir ve krom analizleri yapıldı.

Barrado vd. (1998) tarafından farklı değerliklerdeki metallere uygulanmak üzere genel bir eşitlik halinde Eşitlik 3’te verilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sulu ortamlardan metal iyonlarının ferritleştirilerek giderildiği çalışmalar ve genel oluşum tepkimeleri (Eşitlik 1-3) dikkate alındığında, metal iyonlarının ferritleştirilmesinde pH, Fe(II) miktarı, havalandırma ve sıcaklığın önemli parametreler olduğu söylenebilir (Mandaokar vd., 1994; Demirel vd., 1999; Erdem ve Tümen, 2004; Wang vd., 1996).

Krom iyonlarının ferritleştirilmesi amacıyla yapılan sınırlı sayıdaki çalışmada, genellikle 100 mg/L ve daha düşük metal iyon derişimlerinde çalışıldığı görülmektedir (Mandaokar vd., 1994; Erdem ve Tümen, 2004). Bu çalışmalarda optimize edilen parametrelerin, sepilme veya metal kaplama atık çözeltisi gibi oldukça yüksek krom derişimine sahip çözeltiler için de geçerli olduğu pek söylenemez. Çünkü, sulu ortamda ferrit oluşumu, yukarıda anılan parametrelerin yanı sıra çözeltideki metal iyon yoğunluğuna da bağlıdır. Metal iyon yoğunluğu bir başka deyişle derişim, çöktürme esnasında ve kristal oluşumu sırasında iyonların kafes boşluklarına girmesini etkileyecektir. Bu noktadan hareketle yapılan bu çalışmada, sepilme atık çözeltisi gibi oldukça yüksek krom derişimine sahip çözeltideki kromun ferritleştirilerek giderilmesi araştırılmıştır. Sulu ortamlardan krom iyonlarının ferritleştirilerek giderilmesi amacıyla yapılan bir başka çalışmada, krom iyonlarının ferritleştirilmesinde havalandırmanın krom ferrit oluşumunu olumsuz yönde etkilediği ve bu nedenle gerekmediği tespit edilmiştir (Erdem ve Tümen, 2004). Yapılan ön denemelerde de, havalandırma ile karışımındaki Fe(II)’nin hızla Fe(III)’e yükseltildiği ve kahverengi ferrit özellikleri taşımayan bir çökeltinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu nedenle, sepilme çözeltisindeki kromun ferritleştirilerek giderilmesi üzerine yalnızca pH, $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ mol oranı, başlangıç Cr(III) derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.



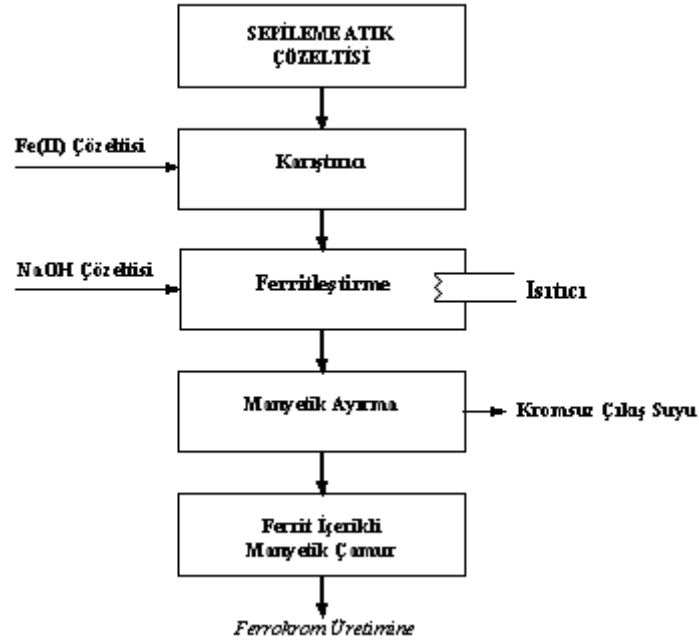
Şekil 1. Ferritleştirme deney düzeneği.

1-3 eşitlikleri dikkate alındığında sepileme atık çözeltisi için ferrit işlemiyle arıtım akım şeması Şekil 2'deki gibi çizilebilir. Şekilden de görüldüğü gibi, arıtım işleminin ilk basamağı, mevcut krom iyonlarını ferritleştirmek için gerekli olan Fe(II)'nin ilavesidir. Ferritlerin $MeFe_2O_4$ yapısındaki genel formülü ve buna bağlı olarak krom ferritin ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) kimyasal formülü dikkate alındığında, krom için ideal ferrit yapısının kromit yapısı olduğu ve kromit oluşumu için de, 2 mol kromu ferritleştirecek Fe(II) miktarının 1 mol olduğu söylenebilir. Bu bilgi ışığında, başlangıç krom derişimi 500-3000 mg/L arasında değişen çözeltilere, Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranı 1-10 arasında olacak şekilde $FeSO_4$ tuzu ilave edildi ve tuz çözününceye kadar hızlı bir şekilde karıştırıldı. Çözelti, $50^\circ C$ 'deki su banyosunda ısıtıldı ve pH 9 oluncaya kadar NaOH çözeltisi ilave edildi. Ferritleşmenin gerçekleşmesi için karışım $50^\circ C$ 'de 60 dk süreyle karıştırıldı. Her bir ortam için elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

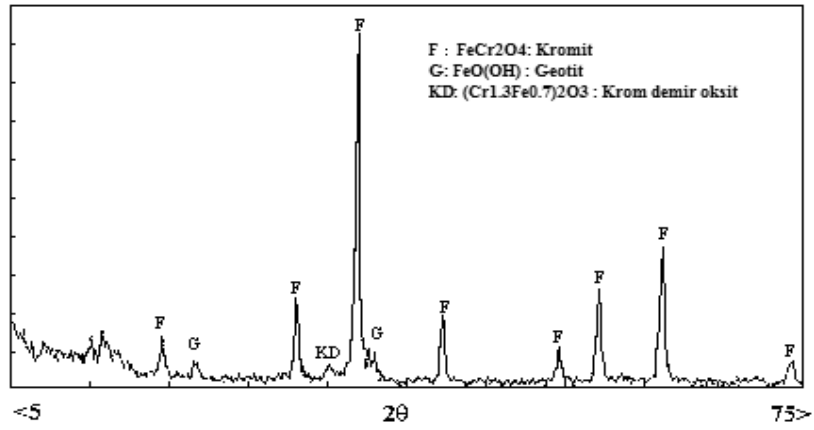
Ortamdaki metal iyonlarının, incelenen tüm şartlarda tayin sınırlarının altında kaldığı, yani etkin bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir. Ancak, başlangıç krom derişimi ve Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranına bağlı olarak oluşan çökeltilerin ferrit yapısından farklı özelliklerde olduğu belirlenmiştir. Bir çökeltilerin ferrit özelliğine sahip olması için siyah, iğne kristalli ve magnetik özelliklere sahip olması gerekmektedir (Kirk-Othmer, 1992; Okuda vd., 1975). Bu nedenle, her aşamada oluşan çökeltilerin renk, magnetiklik ve kristal görünümü itibarıyla ferrit özelliği gösterip göstermediğini belirlemek için bazı fiziksel testler yapılmıştır. Bu testlere ait sonuçlar yine Tablo 1'de oluşan

çökeltilerin özellikleri sütununda görülmektedir. Ferrit özelliğine sahip çökeltiler sadece, 500, 1000 ve 1500 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltilerde elde edilebilmiştir. İncelenen şartlarda söz konusu derişim aralığında ferrit özelliğindeki çökeltilerin oluşumu için, minimum Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranının sırasıyla 8, 6 ve 5 olması gerektiği tespit edilmiştir. 500 mg/L başlangıç krom derişimine sahip ortamlardan elde edilen çökeltilere uygulanan XRD analizi, kromun sentetik kromit ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) ve spinel krom-demir oksit ($Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$) yapısında, demirin ise spinel krom-demir oksit ve geotit ($FeO(OH)$) kristal yapısında olduğunu göstermiştir (Şekil 3). 1000 ve 1500 mg/L başlangıç krom derişimine sahip ortamlarda kromit ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) ve hematit (Fe_2O_3) kristal yapısına ilaveten tenardit (Na_2SO_4) kristal yapısında sodyum sülfatın oluştuğu görülmüştür (Şekil 4). Thenardit oluşumuna, çöktürme esnasında diğer ortamlara göre daha fazla oranda kullanılan NaOH'in neden olduğu söylenebilir.

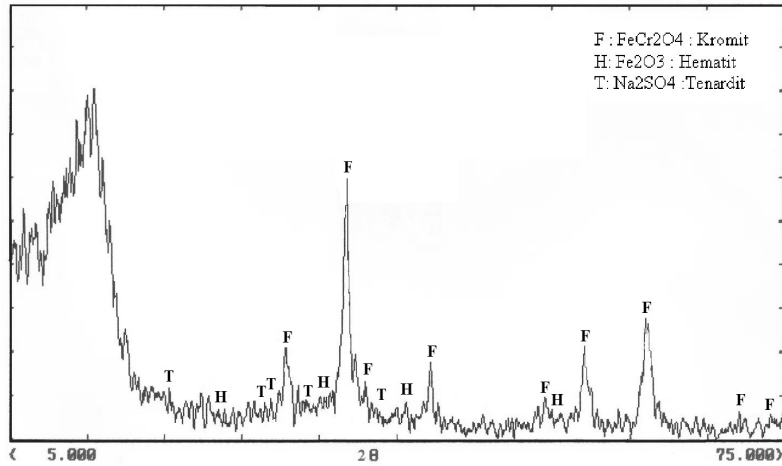
Daha yüksek krom derişimine sahip ortamlarda çökeltilerin tipik metal hidroksit yapısında olduğu tespit edilmiştir. Bu ortamlarda ferrit yapılı çökeltilerin oluşmamasına ortam yoğunluğunun neden olduğu söylenebilir. Bu çözeltilerde, çöktürme işlemi esnasında reaktörü tamamen dolduracak şekilde hacimli çamurlar oluştuğu gözlenmiştir. Bu da muhtemelen metal iyonlarının spinel oluşumu için ara boşluklara aktarımına engel oluşturmuştur. Çökeltilere uygulanan XRD analizinden elde edilen pikler de amorf yapılı durumu doğrulamıştır.



Şekil 2. Ferit işlemiyle sepilme atık çözeltisinden krom giderimi akış diyagramı.



Şekil 3. 500 mg/L başlangıç krom derişimine sahip çözeltilerde elde edilen çökeltilerin XRD deseni.



Şekil 4. 1000 ve 1500 mg/L başlangıç krom derişimlerine sahip çözeltilerde elde edilen çökeltilerin XRD deseni.

Tablo 1. 500-3000 mg/L arasında değişen krom derişimine sahip sepilene atık çözeltilisindeki kromun ferritleştirilmesi üzerine Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranının etkisi (pH: 9; sıcaklık: 50°C; temas süresi: 60 dk).

Baş. Cr(III) Der., mg/l	Fe^{2+}/Cr^{3+} mol oranı	Çözeltilide Kalan Metal Derişimi, mg/L		Oluşan Çökeltinin Özellikleri
		Cr	Fe	
500	4	TSA	TSA	Kahverengi, magnetik değil, jelimsi, süzülmesi zor
	5	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, zayıf magnetik, süzülebilir
	6	TSA	TSA	Siyah, magnetik, kolay süzülebilir
	7	TSA	TSA	Siyah, magnetik, kolay süzülebilir
	8	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	9	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	10	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
1000	2	TSA	TSA	Yeşil-kahve renkli, magnetik değil, jelimsi, süzme zor
	3	TSA	TSA	Kahve renkli, zayıf magnetik, süzülebilir
	4	TSA	TSA	Koyu kahve renkli, zayıf magnetik, süzülebilir
	5	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, magnetik, süzülebilir
	6	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	7	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	8	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
1500	1	TSA	TSA	Yeşil-kahve renkli, magnetik değil, jelimsi, süzme zor
	2	TSA	TSA	Yeşil-kahve renkli, magnetik değil, jelimsi, süzme zor
	3	TSA	TSA	Koyu yeşil-siyah, zayıf magnetik, süzülebilir
	4	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, magnetik, hızlı süzülebilir
	5	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	6	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
	7	TSA	TSA	Koyu kahve-siyah renkli, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
2000	1	TSA	TSA	Bu grup deneylerden elde edilen çökeltilerin, açık yeşil-kahve tonlarda, magnetik özellik göstermeyen jelimsi ve süzme zorluğu olan çökeltiler olduğu gözlemlendi.
	2	TSA	TSA	
	3	TSA	TSA	
	4	TSA	TSA	
	5	TSA	TSA	
	6	TSA	TSA	
	7	TSA	TSA	
2500	1	TSA	TSA	
	2	TSA	TSA	
	3	TSA	TSA	
	4	TSA	TSA	
	5	TSA	TSA	
	6	TSA	TSA	
	7	TSA	TSA	
3000	1	TSA	TSA	
	2	TSA	TSA	
	3	TSA	TSA	
	4	TSA	TSA	
	5	TSA	TSA	
	6	TSA	TSA	
	7	TSA	TSA	

Ferrit oluşumunda, ferriti oluşturulacak metal iyonunun Fe(II) iyonu ile birlikte çöktürülmesi gerekmektedir. Metal iyonlarının çökmesi de ortam pH'sının metallerin çökme pH değerinin üzerinde olmasıyla gerçekleşir. Bu nedenle pH, ferrit oluşumuna etki eden önemli parametrelerden biridir. Sepileme atık çözeltisindeki kromu ferritleştirerek çöktürmek için, ortamdaki Cr(III) ve Fe(II) iyonlarının çökme pH'sının (sırasıyla yaklaşık 7,5 ve 8,5 (Jackson, 1986)) üzerinde çalışılması gerekmektedir. Bu bilgiler ışığında ve kromun amfoter özelliği dikkate alınarak, pH'nın etkisi, 8,5; 9 ve 10±0,05 değerleri için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Krom incelenen her üç pH değerinde tamamen giderilebilmesine rağmen, ferrit özelliğindeki çökeltiler pH 9'dan itibaren oluşmuştur. Bu nedenle krom ferrit oluşumu için pH'nın 9 ve üzerinde olması gerektiği söylenebilir. Mandaokar vd (1994) ve Erdem ve Tümen (2004) tarafından da benzeri sonuçlar rapor edilmiştir. pH 8,5'te kısmen magnetik özellik gösteren çökelti oluşmaktadır. Ancak, ortamda yaklaşık 28 mg/L civarında demir iyonlarının kaldığı görülmektedir (Tablo 2). Bu durum incelenen şartlarda çökmenin tamamlanmasıyla açıklanabilir.

Ferrit oluşumu üzerine etki eden ve atık suya uygulanmasını zorlaştıran en önemli parametre sıcaklıktır. Tepkimenin kısa sürede gerçekleşerek kristal oluşumunun tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Ferrit oluşumu için çok değişik sıcaklıklar denenmiş ve ferrit oluşumunun 50°C ve üzerindeki sıcaklıklarda daha etkin olduğu ifade edilmiştir (Mandaokar vd., 1994; Tamaura vd., 1990; Kim vd., 1998; Demirel vd., 1999). Ancak, işlemi bazı atıksulara uygu-

layabilmek için, ısı maliyetini azaltmak amacıyla düşük sıcaklıklarda da çalışmaların yapıldığı görülmektedir (Delgado vd., 1998; Perez vd., 2000). Bu çalışmalar doğrultusunda, düşük sıcaklık ferrit işleminin krom giderimine de uygulanabilirliğini araştırmak için 30, 40 ve 50°C'de deneyler yapılmıştır.

Düşük sıcaklıklarda yine metal iyonlarının etkin bir şekilde giderildiği, ancak oluşan çökeltilerin ferrit yapısından farklı olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Çökeltilere uygulanan fiziksel testler, işlem sıcaklığının uygulanan tepkime süresi için yaklaşık 50°C gibi bir sınır değerinin olduğunu göstermiştir. 2+ değerlikli metal iyonlarının oda sıcaklığında ferritleştirilerek giderilebildiği ifade edilmesine rağmen (Perez vd., 1998; Wang vd., 1996; Delgado vd., 1998; Perez vd., 2000; Mckinnon vd., 2000), aynı şartlarda ve 24 saat gibi uzun bir tepkime süresi sonunda bile kromun ferritleştirilemediği ve oluşan çökeltilerin amorf yapıya hidroksitlerden ibaret olduğu XRD testleriyle tespit edilmiştir (Şekil 5).

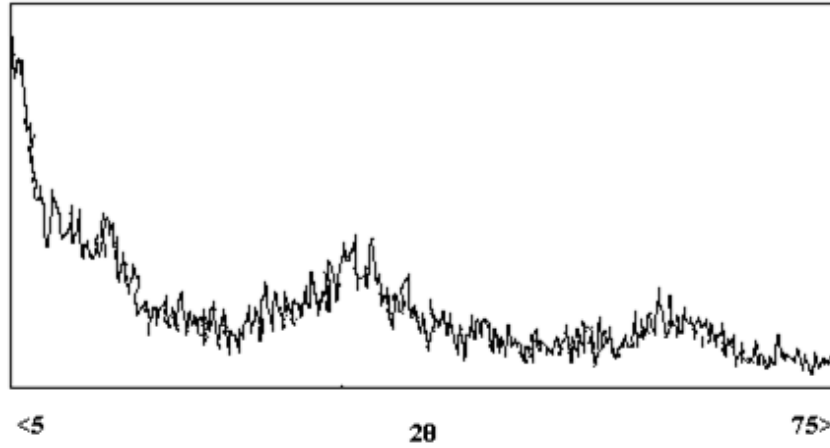
Genel bir sonuç olarak, ferrit işlemiyle sepileme atıksularındaki kromun 1500 mg/L derişimine kadar ferrit kristal yapısında giderilebildiği tespit edilmiştir. Özellikle, kromit kristal yapısında ve manyetik bir çökelti halinde oluşan arıtım artığı çamur, paslanmaz çelik üretiminde kullanılan ferrokromun bir hammaddesini oluşturmaktadır. Bu nedenle, söz konusu arıtım işleminin krom içerikli atıksuya uygulanması halinde, oluşan bu çökeltiler çevreye atılmadan doğrudan ferrokrom üretiminde değerlendirilebilir. İkincil bir kirleticinin çevreye verilmemesi nedeniyle de ferritleştirme işlemi hem bir arıtım ve hem de bir geri kazanım yöntemi özelliği kazanmış olur.

Tablo 2. Sepileme atık çözeltisindeki kromun ferritleştirilmesi üzerine pH'nın etkisi (Cr(III) der.:1000 mg/L; Fe²⁺/Cr³⁺ mol oranı: 6; sıcaklık: 50°C; temas süresi: 60 dk).

pH	Çözeltide Kalan Metal Derişimi, mg/L		Oluşan Çökeltinin Özellikleri
	Cr	Fe	
8,5	TSA	28	Koyu kahve-siyah renkli, magnetik, süzülebilir
9	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir
10	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir

Tablo 3. Sepileme atık çözeltisindeki kromun ferritleştirilmesi üzerine sıcaklığın etkisi (Cr(III) der.:1000 mg/L; Fe²⁺/Cr³⁺ mol oranı: 6; pH: 9; temas süresi: 60 dk).

Sıcaklık, °C	Çözeltide Kalan Metal Derişimi, mg/L		Oluşan Çökeltinin Özellikleri
	Cr	Fe	
30	TSA	39.4	Koyu kahve-siyah renkli, magnetik, süzülebilir
40	TSA	10.3	Koyu kahve-siyah renkli, magnetik, süzülebilir
50	TSA	TSA	Siyah, aşırı magnetik, çok hızlı süzülebilir



Şekil 5. 50°C'den düşük sıcaklıklarda elde edilen çökeltilerin XRD deseni (Baş. Cr(III) der.:500 mg/L; Fe²⁺/Cr³⁺ mol oranı: 8; pH: 9; temas süresi: 60 dk).

KAYNAKLAR

- Angelidis, M. and Gibbs, R.J. (1989). Chemistry of Metals in Anaerobically Treated Sludges. *Water Research* 23 (1), 29-33.
- Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J.R., Nair, B.U. and Ramasami, T. (2004). Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environmental Science and Technology*. 38, 300-306.
- Atteia, O. (1994). Transport of Major and Trace-Elements in Soils and Aquifers of Different Ecosystems of Switzerland. *Ecologiae Geologicae Helvetiae* 87 (2), 409-428.
- Barrado, E., Prieto, F., Castillejo, Y. and Medina, J. (1999). Chemical and Electrochemical Characterization of Lead Ferrites Produced in the Purification of Lead-Bearing Waste Water. *Electrochimica Acta* 45, 1105-1111.
- Charoenjiraphat, T. and Amanthigo, Y. (1997). Study on Heavy Metal (Lead, Cadmium and Chromium) Treatment Technique from Artificial Wastewater by Ferrite Process. Industrial Chemistry Department.
- Delgado, A.L., Lopez, A.F., Vidales, J.L.M. and Vila, E. (1998). Synthesis of Non-crystalline Zinc Ferrite Powders from Sulphuric Pickling Waste Water. *Journal of Alloys and Compounds*, 265, 291-296.
- Delgado, A.L., Lopez, A.F., Vidales, J.L.M., and Vila, E. (1999). Synthesis of Nickel-Chromium-Zinc Ferrite Powders from Stainless Steel Pickling Liquors. *Journal of Materials Research* 14 (8), 3427-3431.
- Demirel, B., Yenigün, O., and Bekbölet, M. (1999). Removal of Cu, Ni and Zn from Wastewaters by The Ferrite Process. *Environmental Technology* 20, 963-970.
- Erdem, M. and Tümen, F. (2004). Chromium Removal from Aqueous Solution by the Ferrite Process. *Journal of Hazardous Materials* B109, 71-77.

- Erdem, M. and Tümen, F. (2004). A Study on Dissolution Properties of the Sludges from Cr(VI) Reduction–Precipitation Processes, *Journal of Environmental Science and Health. Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 39, 253-267.
- Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M. and Pizzichini, M., Cr(III) slats recovery process from tannery wastewaters. *Desalination* 108 (1996) 183-191.
- Francis, A.J. and Dodge, C.J. (1989). Aerobic and Anaerobic Dissolution of Toxic Metals from Coal Wastes: Mechanism of Action. *Environmental Science and Technology*. 23 (4), 435-441.
- Jackson, E. (1986). Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Ellis Horwood Limited, 45, New York.
- Kim, S.J., Arai, M., Tamura, M. and Suzuki, Y. (1998). A Study on Antimony-Bearing Ferrite. *Journal of Hazardous Materials* 57, 1-12.
- Kirk-Othmer (1992). Encyclopaedia of Chemical Technology, Volume 10, 381s, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- Linn, J.H. and Elliott, H.A. (1988). Mobilization of Cu and Zn in Contaminated Soil by Nitrilotriacetic Acid. *Water, Air and Soil Pollution* 37, 449-458.
- Lopez, F.A., Delgado, A.L., Vidales, J.L.M., and Vila, E. (1998). Synthesis of Non-crystalline Zinc Ferrite Powders from Sulphuric Pickling Waste Water. *Journal of Alloys and Compounds* 265, 291-296.
- Ludvik, J., (2000). Chromium Management in the Tanyard, United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), 1-40.
- Mandaokar, S.S., Dharmadhikari, D.M., and Dara, S.S. (1994). Retrieval of Heavy Metal Ions from Solution via Ferritisation. *Environmental Pollution* 83, 277-282.
- Mcbride, M. (1998). Soluble Trace Metals in Alkaline Stabilized Sludge Products. *Journal of Environmental Quality* 27, 578-584.
- Mckinnon, W., Choung, J.W., Xu, Z., and Finch, J.A. (2000). Magnetic Seed in Ambient Temperature Ferrite Process Applied to Acid Mine Drainage Treatment. *Environmental Science and Technology* 34, 2576-2581.
- Okuda, T., Sugano, I. and Tsuzi, T., (1975). Removal of Heavy Metals from Wastewaters by Ferrite Coprecipitation. *Kawasaki Japan Filter*. 12 (5), 472-478.
- Paige, C.R., Snodgrass, W.J. and Nicholson, R.V. (1996). The Crystallization of Arsenate-Contaminated Iron Hydroxide Solids at High pH. *Water Environment Research* 68 (6), 981-987.
- Perez, O.P., Umetsu, Y. and Sasaki, H. (1998). Precipitation and Densification of Magnetic Iron Compounds from Aqueous Solutions at Room Temperature. *Hydrometallurgy* 50, 223-242.
- Perez, O.J.P., Kasuya, A., Umetsu, Y., and Tohji, K. (2000). The Relationship Between the Reaction and The Characteristics of the Metal-Bearing Ferrites Produced at Ambient Temperature. *The Minerals, Metals and Materials Society*, 41-50.
- Schindler, P. (1967). In Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series, 67, American Chemical Society, Washington, 196.
- Sreekrishnan, T.R. and Tyagi, R.D. (1996). A Comparative Study of the Cost of Leaching out Heavy Metals from Sewage Sludges. *Process Biochemistry* 31 (1), 31-41.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Suresh, V.; Kanthimathi, M., Thanikaivelan, P., Rao, J. R. and Nair, B. U. (2001). An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing. *Journal of Cleaner Production*. 9, 483-491.
- Tamura, Y., Sasao, T., Abe, H. and Hoh, T. (1990). Ferrite Formation in Aqueous Solution at 100-200°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 136 (1), 242-248.
- Vidales, J.L.M., Delgado, A.L, Vila, E. and Lopez, F.A. (1999). The Effect of the

Starting Solution on the Physico-chemical Properties of Zinc Ferrite Synthesized at Low Temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 287, 276-283.

Wang, W., Xu, Z., and Finch, J. (1996). Fundamental Study of an Ambient Temperature Ferrite Process in the Treatment of Acid Mine Drainage. *Environmental Science and Technology* 30 (8), 2604-2608.



Mehmet ERDEM, 1970 Elazığ doğumludur. İlk ve orta öğrenimini Elazığ'da tamamladıktan sonra, 1988 yılında girmiş olduğu Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Bölümünden 1992 yılında mezun olmuştur. Aynı bölümde 1994 yılında yüksek lisans ve araştırma görevliliğine başlamıştır. Yüksek lisans ve doktora eğitimini aynı bölümde tamamladıktan sonra, 2002 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne Yardımcı Doçent olarak atanmıştır. 2006 yılında doçent olmuştur. Halen Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır.



Ülkü BULUT, 06.06.1980 Elazığ doğumludur. İlk ve orta öğrenimini Elazığ'da tamamlamıştır. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. 2004 yılında

aynı bölümde başladığı yüksek lisans öğrenimini 2006 yılında tamamlamıştır.