

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN KROM GİDERME YÖNTEMLERİ

Firat Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi
0069671
255.07.02.03.00.00/0069671

KM YL/6

Mehmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS SEMİNERİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Fikret TÜMEN

/ELAZIĞ /

1994 -

ÖZET

Krom ve bileşiklerinin geniş kullanım alanına sahip olması, bunların yüzey sularına kolayca geçerek önemli kirlilik problemlerinin ortaya çıkmasına sebep olur. Çeşitli araştırmalar sonucunda, krom ve bileşiklerinin sulardaki akuatik yaşamı etkileyerek bazı olumsuz problemlerin ortaya çıkmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu da krom ve bileşiklerinin bulunduğu atıkların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. Bu noktadan hareketle yapılan bu seminer çalışmasında kromun özellikleri ve bileşikleri, toksik etkileri, sulu sistemlere geçişleri ve sulardan uzaklaştırılma yöntemleri hakkında bilgiler verilmeye çalışılmıştır.

TEŞEKKÜR

Seminer konumun seçiminde, gerekli dökümanın temininde ve eksiklerin tamamlanmasında büyük yardımlarını gördüğüm ve bu konudaki bilgilerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vi
TABLOLARIN LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KROM HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. Krom Bileşikleri.....	4
2.2.1. Krom (II) Bileşikleri.....	5
2.2.2. Krom (III) Bileşikleri.....	5
2.2.3. Krom (VI) Bileşikleri.....	6
2.3. Kromun Kullanım Alanları.....	8
2.4. Kromun Fizyolojisi ve Toksik Etkisi.....	9
3. ATIKSULARDA KROM.....	12
3.1. Kromun Sulara Geçişi.....	12
3.2. Kromun Sulu Sistemlerde Davranışı.....	13
4. ATIKSULARDAN KROM UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	16
4.1. Kimyasal Çöktürme.....	16
4.2. İyon Değişirme.....	21
4.3. Buharlaştırma İle Kazanma.....	22
4.4. Solvent Ekstraksiyonu.....	23
4.5. Ters Osmoz.....	23
4.6. Adsorpsiyon.....	25
5. KAYNAKLAR.....	27

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Kromat ve Bikromat Arasında pH'ya Bağlı Olarak Dönüşüm Eğrisi.....	15
Şekil 4.1. Kromun Sodyum Sülfid Çözeltisi İle İndirgenmesi..	18
Şekil 4.2. Kromun Kükürt Dioksit İle İndirgenmesi.....	18
Şekil 4.3. İndirgeme-Çöktürme İle Krom(VI)'nın Giderildiği Bir Prosesin Akım Şeması.....	21
Şekil 4.4. Ters Osmoz İşlemi Akım Şeması.....	24

TABLOLARIN LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Kromun Başlıca Fiziksel Özellikleri	4
Tablo 2.2. Çeşitli İçme Suyu Standartlarına Göre Müsaade Edilen Krom Konsantrasyonları.....	11
Tablo 3.1. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularındaki Maddelerin Tipik Konsantrasyonları.....	13
Tablo 3.2. Krom (III) Organik Kompleksinin Stabilite Sabitleri.....	14
Tablo 4.1. Birim Ağırlıktaki Krom (VI) Bileşiğinin İndirgenmesi İçin Gerekli İndirgen Madde Miktarı.....	19
Tablo 4.2. Kimyasal Çöktürme İle Elde Edilen Konsantrasyon Seviyeleri.....	20

1.GİRİŞ

İnsanoğlunun modern ihtiyaçlarını karşılayan teknolojik gelişmeler günümüzde çevreyi tehdit eden bir unsur halini almıştır. Yüzey su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştiren yabancı maddelerin su ortamlarına karışması su kirliliği problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Endüstrileşmenin ve nüfusun artması temiz suya olan ihtiyacın da artmasına neden olmaktadır. Bu da tabii suların temiz tutulmasını gerekli kılmaktadır.

Günümüzde endüstriyel ve evsel atık sularla yaklaşık bir milyon değişik kirleticinin tabii sulara verildiği tahmin edilmektedir. Bunların bir kısmı sulara istenmeyen koku ve lezzet verip insan yaşamına direkt tehlike arz etmez ve makul bir süre sonunda mineralize olarak zararsız hale gelirler. Ancak polisiklik aromatikler, pestisidler, radyoaktif maddeler ve ağır metaller gibi bazı kirleticiler direkt olarak insan yaşamını tehlikeye sokarlar. Bunlardan ağır metaller organik kirleticilerin aksine su ekosistemindeki tabii proseslerle elimine olmazlar, dip sedimanlarda birikerek ve çeşitli proseslerle değişerek zamanla mobilize olur ve çeşitli yollarla insan bünyesine geçerek kronik ve akut hastalıklar yaparlar (Förstner ve Wittmann, 1983).

Çevrenin ağır metallerin zararlarından etkilenmemeleri için atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması gerekir. Bu gereklilik yüzey sularını kirletici olarak tehdit eden kaynakların kontrolünün olmayışının bir sonucudur. Yapılan çalışmalar sonucunda atıksulardan etkin ağır metal arıtım yöntemleri geliştirilmiş ve endüstriyel boyutta uygulama alanı bulmuştur. Bu konuda birçok araştırma da yoğun bir şekilde devam etmektedir.

İşte krom bileşikleri de yüzey sularında önemli kirlilik etkisine sahip olan maddelerdendir. Eser miktarlarda canlı bünyesinde hayatsal faaliyetler

için gerekli olan krom, belirli sınırların üzerinde tamamen toksik ve hastalık yapıcıdır. Bu nedenle de atıksulardan uzaklaştırılması gereken bir kirleticidir. Kromun farklı kararlı oksidasyon basamaklarında bulunabilmesi atıksulardan giderilmesinde diğer metallere göre farklılıklar arzeder.

2.KROM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

(Şeşbeş, 1949; Basmacıyan, 1964; Kirk-Othmer, 1971; Ün, 1965)

2.1.Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Krom, gümüş gibi hafif mavimtrak beyaz, sert, kolay kırılan fakat havada çok dayanıklı olan bir metaldir. Oda sıcaklığında krom, dış tesirlere karşı büyük mukavemet gösteren bir metaldir. Nemli havada bile oksitlenmez; ısıtılınca yüzeyi bir oksit tabakası ile örtülür. Fakat oksijen akımında potasyum klorat ve potasyum nitrat ile birlikte kızdırılınca kıvılcım saçarak birleşir. Elementel krom, halojenler, kükürt, azot, karbon, silisyum, bor ve bazı metallerle doğrudan doğruya birleşir. Fakat içinde karbon bulunan krom, saf kroma nazaran daha dayanıklı ve daha serttir. Krom ile ilgili bazı fiziksel özellikler Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Üç değerlikli krom tuzlarından klorür, nitrat ve sülfat suda kolayca çözünür, fakat hidroksit ve karbonat tamamen çözünmez. Altı değerlikli krom tuzlarından, sadece sodyum, potasyum ve amonyum kromatlar çözünürler. Dikromatlar da çözünürler.

Kromun üzerine asidlerin tesiri değişiktir. Kromun en güzel çözücüsü klorür asidi ile sülfürik asittir. Bunların içinde kolayca çözünür ve tekabül eden tuzları meydana getirir. Seyreltik ve derişik nitrat asidinde ve altın suyunda ise soğukta çözünmez ; fakat kaynatılınca az miktarda çözünür ise de, ısıtma kesilince bu tesir de durur. Adı geçen son iki asitte çözünmemesinin sebebi metalin bu asidler karşısında pasifleşmiş oluşundan ileri gelir.

Tablo 2.1. Kromun Başlıca Fiziksel Özellikleri

Atom ağırlığı	51,996
İzotopları (kütle numarası)	50; 52; 53; 54
Atom numarası	24
Kristal yapısı	Merkezi kübik
Yoğunluğu (20 °C'de , g/cm ³)	7,19
Erime noktası (°C)	1875
Kaynama noktası (°C)	2199
Erime ısısı (kcal/mol)	3,2-3,5
Buharlaşma gizli ısısı (kcal/mol)	76,635
Spesifik ısısı (25 °C, cal/mol)	5,55
Spesifik ısısı (cal/(g)(°C))	0,11
Lineer genleşme katsayısı (20 °C)	$6,2 \times 10^{-6}$
Termal iletkenliği (20 °C, cgs)	0,16
Elektiriksel direnç (20 °C, $\mu\Omega$ -cm)	2,9

Krom, nitrat asidi ve altın suyundan başka değişik kuvvetlerdeki yükseltgenler tarafından da pasifleştirilir. Havanın oksijeni bile krom üzerine pasifleştirici gibi tesir ettiğinden, bu metali aktif bir halde tutmak güçtür. Aktif krom en düşük birleşme basamağında yani Cr (II) iyonu halinde çözeltiliye geçtiği halde, pasif krom en yüksek birleşme basamağında yani kromat iyonu halinde çözeltiliye geçer. Pasif krom ile aktif krom kimyasal ve elektrokimyasal davranışlarından başka, allotropik modifikasyonları yönü ile de birbirinden farklıdır.

2.2.Krom Bileşikleri

Krom bileşiklerinde (II), (III) ve (VI) oksidasyon basamağında bulunur. Bunlar sırasıyla bazik, amfoterik ve asidik karakterlidirler.

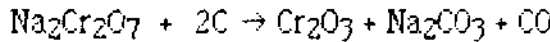
Kromun, (IV) ve (V) oksidasyon basamağı da mevcuttur. Ancak bunların çoğu kararlı olmayıp kromun kararlı olan (III) ve (VI) oksidasyon basamağına disproporsiyonlanırlar. Kromun tuzları başlıca tekabül eden krom oksitlerden elde edilirler.

2.2.1 Krom (II) Bileşikleri

Bunlar iki değerlikli krom tuzlarıdır. Çok kararsız bileşikler olup aynı zamanda da indirgendirler. Havanın oksijenini absorplayarak krom (III) bileşiklerine yükseltgendikleri için ancak havasız ortamlarda saklanabilirler. Krom (II) bileşiklerine krom (II) oksit (siyah), krom (II) hidroksit (sarı), krom (II) klorür (CrCl_2) ve krom (II) sülfat (CrSO_4)'ı (mavi) örnek olarak verilebilir (Demir vd., 1989).

2.2.2. Krom (III) Bileşikleri

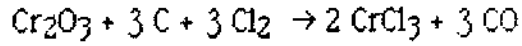
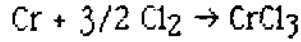
Krom (III) Oksit (Cr_2O_3) : Bikromat tuzunun odun kömürü veya kükürt ile birlikte kızdırılarak indirgenmesiyle elde edilir.



Krom (III) oksit özellikle krom (III) tuzlarının elde edilmesinde kullanılan amfoter bir oksittir (Demir vd., 1989).

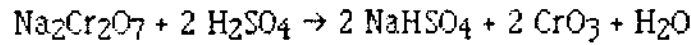
Krom (III) Klorür (CrCl_3) : Metalik kromun kızıl dereceye kadar ısıtılıp üzerinden bir kuru klor akımı geçirilmesiyle veya krom (III) oksit ve

karbon karışımının yüksek sıcaklıkta klorla muamele edilmesinden elde edilir. Bu alkolde hiç çözünmeyen bir krom (III) tuzudur (Demir vd., 1989).



2.2.3.Krom (VI) Bileşikleri

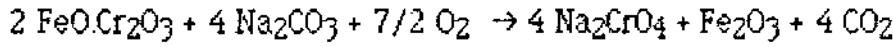
Krom Trioksit (CrO₃) : Krom trioksit, kromat asidinin anhidriti olup, aşırı miktarda derişik sülfürik asidin sodyum bikromat üzerine etki ettirilmesi ile koyu kırmızı rombik billurlar halinde elde edilir. Güçlü bir yükseltgendir (Ün, 1968).



Krom trioksit yakıcı etkisinden dolayı kuvvetli bir zehirdir. Suda kolaylıkla kromat ve bikromat asitlerini vermek üzere sarı kırmızı bir çözelti halinde çözünür. Krom trioksit ençok laboratuvarlarda yükseltgen olarak veya tıpta yakıcı olarak kullanılır (Şeşbeş, 1949).

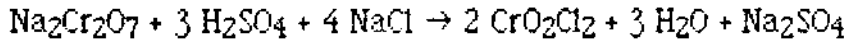
Kromatlar ve Bikromatlar : Kromatlar, H₂CrO₄ asidinin tuzlarıdır. En önemlisi; limon sarısı renginde billurlaşmış bir katı olan potasyum kromattır (K₂CrO₄). Potasyum kromat suda çözünür ve zehirlidir. Kaynar bir bikromat çözeltisinin potasyum karbonat ile etkileşmesinden elde edilir. Bir kurşun tuzu çözeltisiyle karıştırılınca, boyacılıkta kullanılan ve krom sarısı denilen PbCrO₄ çökeltisini verir.

Potasyum kromat çözeltisi asidik şartlarda değiştirildiğinde portakal kırmızısında potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) billurlarını verir. Kromattan daha önemli olan bu madde endüstride, kromitin kireç ve bir alkali karbonatla kavrulmasından ele geçen kromatin çözündürülüp kazanılmasından sonra sülfürik asitle muamelesinden elde edilir.



Bu tuzlar birçok organik ve anorganik bileşiklerin elde edilmelerinde yükseltgen olarak kullanılır. Günümüzde sodyum kromat ve bikromatin ucuz olarak elde edilmesi daha geniş bir kullanımına sebep olmuştur (Demir vd., 1989).

Kromil Klorür (CrO_2Cl_2) : Sodyum bikromat ve sodyum klorürün susuz ortamda derişik sülfürik asitle muamele edilmesiyle elde edilir.



Elde edilen kromil klorür koyu kırmızı esmer bir sıvıdır. Yükseltgenebilen organik maddelerle şiddetle ve alev oluşturarak birleşir. Havada çabuk bozunabilen bir bileşik olmasından dolayı karbon tetra klorür, karbon sülfür, fosfor oksiklorür gibi maddeler içerisinde bozunmadan saklanır.

2.3. Kromun Kullanım Alanları

Kromun ilk kullanımı 1800'lü yıllarda Fransa, Almanya ve İngiltere'de boya pigmentlerinin yapımıyla başlamıştır. Son 25-30 yıl içerisindeki kullanımı tekstil, boyama ve deri işleme proseslerinde olmuştur. Kromun metalurjik önemi 1910-1915 yıllarında ortaya çıkmış ve günümüze kadar gelişmeler göstermiştir.

Altı değerlikli krom tuzlarının en yaygın kullanımı; metal kaplama, alüminyum pasifleştirme, deri, boya, seramik, kağıt, kumaş boyama gibi prosesler ve korozyon önleme işlemleridir. Üç değerlikli krom tuzlarının kullanımı altı değerlikli krom tuzlarına göre daha azdır. Genellikle boyama endüstrisinde mordan olarak, seramik ve cam endüstrisinde renklendirici olarak, refrakter tuğla yapımında, katalizör yapımında ve fotoğraf endüstrisinde kullanılır (Basmacıyan, 1964; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Son on yılda kromun yaklaşık % 58'i metalurjide, %21'i refrakter tuğla üretiminde ve kalan % 21'i de çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılmıştır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Metalurjide, demir alaşımlarının yapımında kullanılır. Demir eritilmesinde kromun varlığı korozyon ve oksidasyon direncini ve basınç dayanımını artırır. Özellikle ferrokrom alaşımları büyük ölçüde paslanmaz çelikte ve ısıya dayanıklı çeliklerin yapımında kullanılır. Elde edilen bu ürünler türbin ve fırın parçalarından petrokimya tesisleri ekipmanlarının yapımına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir (Basmacıyan, 1964; Moore ve Ramamoorthy, 1974).

Kromit ($\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$), nötr oluşu ve yüksek sıcaklıkta erime özelliği nedeniyle refrakter madde yapımında da kullanılır. Bu amaçla %30-35 Cr_2O_3 içerikli düşük tenörlü cevherler değerlendirilir (Basmacıyan, 1964).

2.4. Kromun Fizyolojisi ve Toksik Etkisi

Üç değerlikli krom hayvanlar için esansiyel bir elementtir. Besinlerle günlük krom alımı 60µg olarak hesaplanmıştır. Alınan kromun %1 civarındaki bir kısmının absorbe olduğu belirtilmiştir. İnsan ve hayvanlar için vücut krom yükünün 6 mg kadar olduğu ifade edilmektedir. Glukoz ve lipid metabolizmasında önemli bir rolü vardır. Krom eksikliği diyabet hastalığını taklit eden belirtiler verir. Farelerde yapılan deneylerde krom eksikliği aortta plakalaşmaya yolaçar. Krom verilmesi diyabet hastalarında glukoz toleransını artırır. Krom eksikliğinin arterioskleroza sebep olduğu belirtilmektedir. Ayrıca üç değerlikli krom eksikliğinin kurşunun toksisitesini artırdığı belirtilmiştir(Casarett ve Doull, 1975; Wohl ve Goodhart, 1968).

Hayvan dokusundaki krom miktarı, analizindeki zorluklar nedeniyle uzun zaman müphem kalmış olup konsantrasyonunun milyarda 10 ile birkaç yüz arasında olduğu belirtilmiştir(Wohl ve Goodhart, 1968). Bu farklı bulgular metodoloji farkından ve coğrafik faktörlerden kaynaklanmaktadır. Birçok araştırmacı yaşla birlikte dokudaki konsantrasyonun düştüğünü belirtmişlerdir(Wohl ve Goodhart, 1968).

Krom bazı canlıların RNA'sında küçük miktarlarda bulunmaktadır (Ramamoorthy,1984). Krom (III)'ün plazma proteinlerine bağlandığı ve deri, akciğerler, kaslar ve yağda biriktiği bildirilmektedir. Kemik dokusu selektif bir biriktirme yapmamakla beraber bir miktar krom içermektedir. Altı değerlikli krom deride ve mide asidinde üç değerlikli şekle dönüşür (Casarett ve Doull, 1975).

Kromatlar daha ziyade kırmızı kan hücrelerine bağlanır. Bu nedenle radyoaktif kromat intravenüs yolla eritrositlerin ömrünü tayin etmede kullanılır (Vural,1984; Wohl, Goodhart,1968).

Kromun kandaki miktarının 0.22-9.54 µg/100ml olduğu belirtilmektedir. Vücuda giren kromun % 80'inin idrarla atıldığı, ikinci atılım yolunun ise sütle olduğu belirtilmiştir (Vural,1984).

Krom bileşiklerinin toksisitesi, bileşiğin türü, oksidasyon basamağı, konsantrasyon ve pH ile değişir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Su organizmalarında krom (III) ve krom (VI)'nın toksisitesi genellikle düşüktür. Çoğu şartlar altında civa, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko kromdan daha toksiktir. Su bitkilerinde 0.5 - 5 mg/l krom (VI) varlığında gelişmenin durması sözkonusudur. Bitkiler üzerindeki toksik etki ortamın pH'sına, ortamdaki kelatlaşmış veya serbest krom iyonlarının varlığına, organik kelatlaştırıcılara, katyonlara, nitrüentlere ve diğer ağır metallerin varlığına bağlıdır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Balıklar üzerindeki etkisi, sıcaklık, pH ve türe bağlı olarak değişir. pH 7.5'da ve üzerinde kroma maruz kalma sonucu böbrek ve midede histolojik bozukluklar meydana gelirken pH 6.5'in altında solungaçlarda hasarların meydana geldiği gözlenmiştir (Van der Putte,1981;Moore ve Ramamoorthy, 1974'den).

İnsan vücuduna solunum yolu ile kromca kirli havadan, deri temasıyla sulu çözeltilerden absorpsiyonla giren kromun akut toksisitesi çok yüksek değildir. Bu duruma abiyotik ortamdaki tabii krom komplekslerinin stabilitesinin yüksek oluşu sebep olur. Ayrıca kromun asit tabiyatı nedeniyle biyomoleküllerdeki kükürtlü donörlerden ziyade oksijenli donörlere afinite gösterir. Vücuda alınan krom (VI)'nın bağırsaklardaki adsorpsiyon hızı Cr (III)'den daha fazla olduğundan Cr (VI) daha toksiktir. Tabii ortamlarda

krom (VI) kolaylıkla krom (III)'e indirgenebilir ve toksik etki azalabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Epidemiyolojik çalışmalar kromatlara maruz kalma ile kanser belirtileri arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu göstermiştir (Sittig, 1973; Moore ve Ramamoorthy, 1984). İnsan için, çözünen kromat tuzları ile öldürücü doz 5 gramdır (Vural, 1984).

Krom bileşiklerine ve kromik asit buharlarına maruz kalma sonucu deride tahrişler, solunum yolu rahatsızlıkları, dermatitler, burun bölmelerinde delinmeler, ülserleşmeler, solunum yolu kanserleri ve sinir sisteminde bozukluklar meydana gelebilir (Sittig, 1973; Vural, 1984).

Krom bileşiklerinin toksik etkilerine maruz kalmamak için çeşitli içme suyu standartlarıncı içme sularına bazı sınırlamalar getirilmiş ve ağır metal ihtiva eden sular, ihtiva ettiği ağır metal konsantrasyonuna göre sınıflandırılmıştır. Tablo 2.2'de çeşitli su stardartlarıncı içme sularında bulunmasına müsaade edilen krom konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2.2. Krom İçin İçme Suyu Kriterleri (Hattingh, 1977; Förstner ve Wittmann, 1983' den)

<u>Standart ve referansı</u>	<u>Toplam krom (mg / l)</u>
USPHS (1962)	50
Japon (1965)	50
USSR (1970)	100
WHO (Avrupa) (1970)	50
WHO (Uluslararası) (1971)	-
SABS (1971) (Güney Afrika Standartları)	50
NAS (1972)	50
Avustralya (1973)	50
USEPA (1975)	50
FRG (1975)	50

3. ATIKSULARDA KROM

3.1 Kromun Sulara Geçişi

Krom genellikle yüzey sularında 0.01 mg/l'den daha az konsantrasyonlarda ve tabii sulara nadir bulunan bir elementtir. Deniz suyunda genellikle 0.001 mg/l'den az konsantrasyonlarda ve mevcut elementler arasında yirmiyedinci sırada bulunur (Şengül vd., 1986). Farklı içme suyu standartlarına göre müsaade edilen krom (VI) konsantrasyonu USPH, EPA ve TSE standartları için aynı ve 0.05 mg/l olarak verilmektedir (USPH, 1962 (Culp ve Culp, 1974); EPA, 1976; TSE, 1986).

Atıksularda tabii konsantrasyonların üzerindeki krom konsantrasyonları endüstriyel aktivite orjinlidir. Sulara krom geçişine sebep olan başlıca endüstri kolları: pulp ve kağıt, petrokimya, klor, alkali ve inorganik kimyasal madde üretimi, gübre, petrol rafinasyonu, çelik ve demir dışı metal üretimi, otomotiv, cam, çimento, asbest, tekstil, deri endüstrileri ve buhar üreten güç santralleridir (Dean vd., 1972).

Yüzey sularında krom (VI) genellikle elektrolitik kaplama (pikling ve asit banyosuna daldırma) ve metal işleme endüstrilerinden gelen atıklardan karışmaktadır. Metal kaplama atıksularındaki maddelerin tipik konsantrasyonları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Kontrol edilemeyen Cr (VI) atıkları suların toksik olan Cr (VI) ile kirlenmesine yol açar. Sulara Cr (VI)'nın karıştığı diğer kaynaklar; soğutma suyuna inhibitör olarak ilave edilen kromatlar, temizlik maddeleri ve hayvansal zamların üretimi gibi kaynaklardır. Cr (III) kirliliğinin kaynağı, deri işleme ve tekstil boyama endüstrilerinden gelen sıvı atıklardır. Bu atıklar birkaç bin mg/l krom içermektedir (Jaworski, 1980; Moore ve Ramamoorthy, 1984 'den).

Tablo 3.1. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularındaki Maddelerin Tipik Konsantrasyonları (Arceivala, 1976).

Cr (VI)	CN-	Cu	Zn	Ni
3,0-95,0	1,2-15,0	6,0-58,0	0-40,0	0-25,0

Sodyum dikromat üretimi sırasında dolomit(veya kireçtaşı) soda ve kromitin döner fırınlarda kızdırılması ile oluşan sodyum kromat su ile ekstrakte edildikten sonra bir katı atık elde edilir. Bu katı atık dip tarafı mastika ile kaplı atık havuzlarına verilir. Yağışlar sonucunda bu havuzlardan taşan sular Cr(VI) ihtiva ettiğinden potansiyel kirlilik kaynağıdır.

3.2. Kromun Sulu Sistemlerde Davranışı

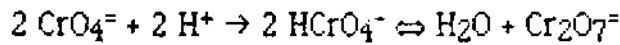
Krom tabii sularda Cr (III) ve Cr (VI) oksidasyon basamaklarında bulunur. Oksijenle doymuş sularda Cr (VI) termodinamik olarak stabil bir türüdür. Buna karşın Cr (III) kinetik olarak stabildir. Krom üç oksidasyon basamağında katılardaki gibi izole olabilen inert kompleksler meydana getirirki bu kompleksler termodinamik kararlıktan çok kinetik kararlılığa sahiptir. Krom (III), komplekslerinde altı bağ yapar ve hidrokso veya okso köprüleriyle polinükleer kompleksler oluşturur. Cr (III) oksijen donör ligandlarla kuvvetli kompleksler oluşturur. Krom (III)'ün önemli organik komplekslerinin kararlılık sabitleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Cr (VI), Fe (II) ile, çözünmüş sülfürlerle ve kükütlü gruplar içeren belirli iyonik bileşiklerle kolayca indirgenir. Tersine Cr (III) tabii sularda MnO₂ varlığında hızlı olarak, oksijen varlığında yavaşça yükseltgenir. Bu nedenle su kalite standartları genellikle toplam krom üzerinden verilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

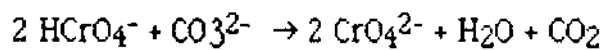
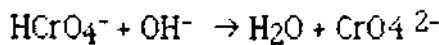
Tablo 3.2. Krom(III) Organik Komplekslerinin Stabilite Sabitleri
(Sillen ve Martel,1971; Moore ve Ramamoorthy 1984'den)

Ligand	Formül	Donör Atom	β_1	Log β_2	β_3
Oksalik asit	C ₂ H ₂ O ₄	O	5.34	10.51	15.44
Glisin	C ₂ H ₅ O ₂ N	O,N	8.62	16.27	
α -Alanin	C ₃ H ₇ O ₂ N	O,N	8.53	15.97	
Serin	C ₃ H ₇ O ₃ N	O,N	8.00	14.20	19.40
Süksinik asit	C ₄ H ₆ O ₄	O	6.42	10.99	13.85
Ftalik asit	C ₈ H ₆ O ₄	O,O	5.52	10.00	12.48
Aspargin	C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	O,N	7.70	13.6	18.50
Etilendiamin	C ₂ H ₈ N ₂	N,N	16.5	<30.5	
Sulfoksin	C ₉ H ₇ O ₄ NS	O,N,S	10.99	21.04	
EDTA	C ₁₀ H ₁₀ O ₈ N ₂	O,N	23.40		

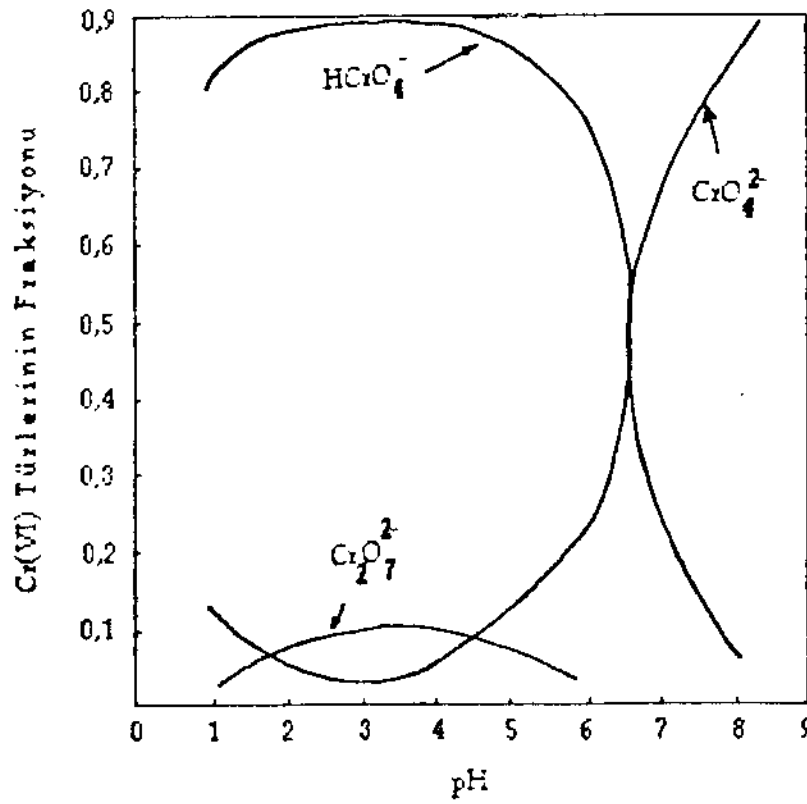
Krom (VI) sulu çözeltide ekseri kromat (CrO₄²⁻) ve bikromat (Cr₂O₇²⁻) iyonları halinde bulunur. Bu iyonlar ortama bağlı olarak birbirlerine dönüşebilirler. pH'ya bağımlı olarak kromat türlerinin değişimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Zayıf asidik ortamda bile kromat iyonu bikromata aşağıdaki denkleme göre dönüşür;



Bikromat ihtiva eden ortama alkali veya bir karbonat çözeltisi ilavesiyle reaksiyon tersine döner (Moody, 1965).



Tabii sularda bulunan Cr(VI), Cr(III)'e indirgenerek çoğunlukla partikül ve sedimanlara adsorbe olmak suretiyle konsantrasyonunda bir azalma olur. Evsel atıklar nehirlere ulaştığında organik maddelerin oksijeni tüketerek bozunması sonucunda çözünmüş oksijen miktarında keskin bir düşüş meydana gelirken H_2S oluşumu başlar. H_2S 'in indirgen ve atık suyun hafif asidik olması nedenleriyle Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Bir çalışmada bu olayın sudaki Cr (VI)'nın toplam kroma göre % 87'den % 34'e düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir (Pfeiffer vd., 1980; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den).



Şekil 3.1. Kromat ve bikromat arasında pH'ya bağlı olarak dönüşüm eğrisi

4. ATIKSULARDAN KROM UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Ağır metaller atık sulara serbest, inorganik ve organik kompleks iyonlar halinde bulunurlar. Özellikle kompleksleşmiş kirleticiler hidrolojik çevrim sırasında değişime uğramadıklarından dolayı zararsız hale gelemeyiz. Ağır metaller sulara, şartlara bağlı olarak hidroksit veya karbonatları halinde çökerek dip sedimanlarda birikirler. Şartların değişmesiyle birlikte tekrar iyonik hale geçerek mobilize olurlar (Förstner ve Wittman, 1983).

Ağır metalleri ihtiva eden atık suların kontrolünü yapan su otoriteleri, kirlilik etkisini minimuma indirmek amacıyla, çeşitli endüstriyel atıksular için bazı sınırlamalar getirmiştir. Su kirliliğinin önlenmesi ve akuatik hayatın korunması için alınan önlemler endüstriyel atıksuların arıtılması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

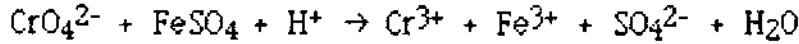
4.1. Kimyasal Çöktürme

Ağır metaller genellikle kireç veya kostik soda eklenerek minimum çözünme pH'sında hidroksitleri halinde çöktürülebilirler. Krom (III)'ün çözünürlüğü pH 7.5'da minimumdur ve çözünürlük bu pH değerlerinin üzerinde konsantrasyonda önemli bir artış gösterir. Sulu ortamdaki krom (VI) klasik yöntemlerle tatminkar olarak çöktürülemez. Bunun için önce üç değerlikli hale uygun indirgeyici reaktiflerle indirgenmesi gerekir. Ancak Cr (VI)'nın kurşun kromat ve baryum kromat şeklinde direkt çöktürülmesi üzerine bazı araştırmalar mevcuttur. Atıksu arıtımında krom (VI)'nın indirgenmesinde kullanılan indirgeme reaktifleri: demir (II) sülfat , alkali

sülfidler ve kükürtdioksittir (Eckenfelder, 1989; Şengül vd., 1986). Bu reaktifler ve kullanım şekilleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

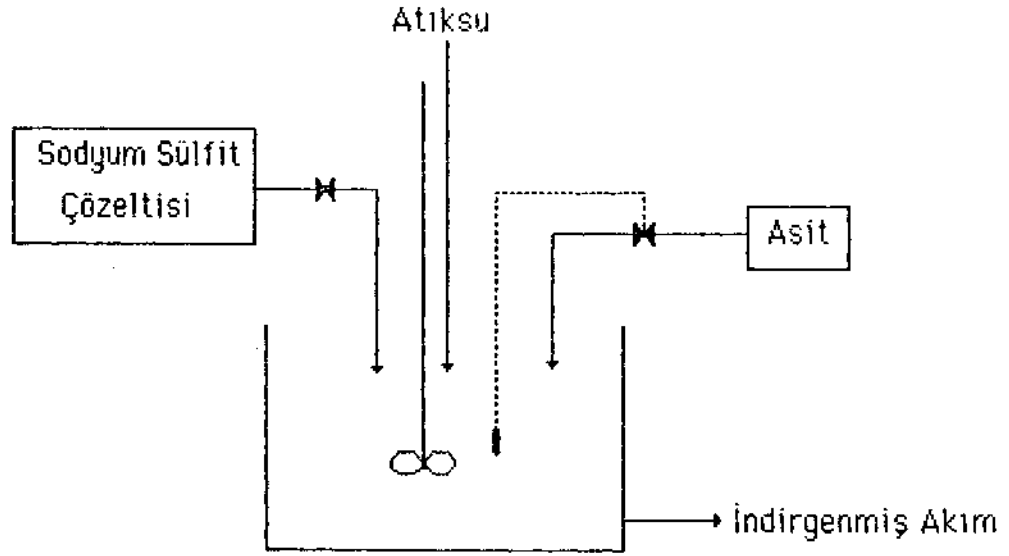
Demir (II) Sülfat : En ucuz indirgendir. Çünkü başta metalürji endüstrileri olmak üzere birçok endüstriyel prosesin bir yan ürünüdür. Demir (II) sülfat, kromik asit ve kromatları krom sülfata indirgeyici bir vasıta olarak kullanılır. Ancak bu indirgenin tek dezavantajı indirgeme sonunda uygulanan çöktürme işleminde oluşan Fe(OH)_3 'ün sebepolduğu hacimli ve kolloidal çamura bağlı olarak süzme zorluğunun ve uzaklaştırma probleminin ortaya çıkmasıdır (Eckenfelder, 1989; Lanoutte, 1977).

Kromun indirgenmesi için ortamın asidik yapılması gerekir. Bu amaçla sülfürik asit kullanılır. Meydana gelen reaksiyonda demir (II) sülfattaki Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenirken Cr(VI)'da Cr(III)'e indirgenir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir:

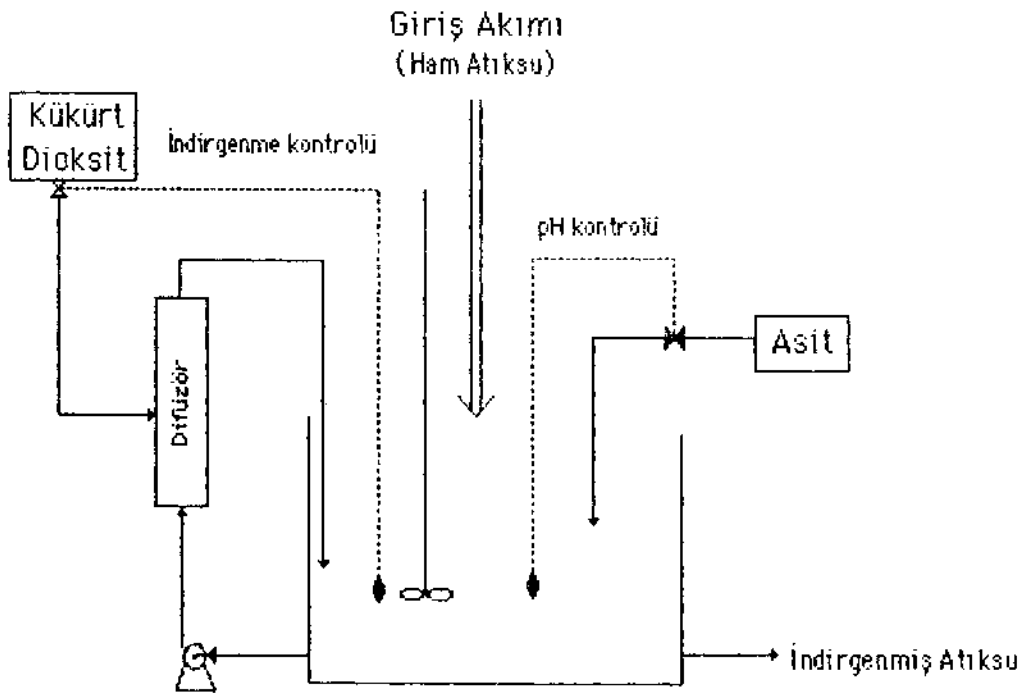


Sülfidler ve Kükürtdioksit : Bisülfidler, metabisülfidler ve serbest kükürtdioksit aktif indirgeme reaktifleridir. Bu bileşikler daha az miktarlarda ve süzülmesi kolay çamurlar oluştururlar. Bunlar ayrıca biyolojik işlemlerden önce çözünmüş klorun uzaklaştırılması için de etkili olurlar. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi sülfidler indirgeme proseslerine çözelti halinde beslenirken, kükürtdioksit gaz silindirlerinden sisteme direkt difüzlenererek beslenir (Gloyna ve Eckenfelder, 1970; Şengül, 1986).

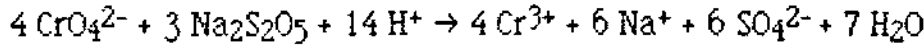
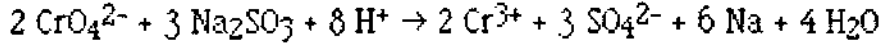
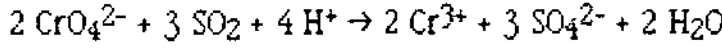
Asidik ortamlarda kükürtdioksit veya sülfidler gibi reaktifler kullanıldığında, kükürtdioksit veya kükürtrioksit, sülfata yükseltgenirken krom (VI) da krom (III)'e indirgenir. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.1. Kromun Sodyum Sülfid Çözeltisi İle İndirgenmesi



Şekil 4.2. Kromun Kükürtdioksit İle İndirgenmesi



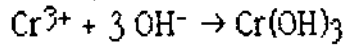
Cr (VI)'nın indirgenmesi için gerekli asit orjinal atığın asiditesine ve kullanılan indirgeyicinin tipine bağlıdır. Eğer kullanılan reaktif ortam için gerekli asitliği temin edemiyorsa bunu sağlamak için ayrıca asit ilavesi yapılır (Eckenfelder, 1989).

Birim krom(VI) bileşiğinin indirgenmesi için gereken çeşitli indirgen madde miktarları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Birim Ağırlıktaki Krom(VI) Bileşiğinin İndirgenmesi İçin Gerekli İndirgen Madde Miktarları

İndirgen Madde	Aşağıdaki bileşiklerin kg'ı başına indirgen madde miktarı (kg)		
	Kromik Asit		Sodyum dikromat
	CrO ₃ olarak	H ₂ CrO ₄ olarak	Na ₂ Cr ₂ O ₇ olarak
Kükürt dioksit (SO ₂)	0.96	0.814	0.733
Sodyum sülfat (Na ₂ SO ₃)	1.89	1.602	1.443
Sodyum bisülfat (NaHSO ₃)	1.56	1.322	1.191
Sodyum metabisülfat (Na ₂ S ₂ O ₅)	1.43	1.202	1.088
Demir sülfat (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	8.43	7.144	6.400
Demir sülfat (FeSO ₄)	4.56	3.864	3.470

Uygun indirgeme işlemleriyle oluşturulan Cr (III) ortama NaOH, Ca(OH)₂ gibi alkali ilavesiyle hidroksiti şeklinde çöktürülür.

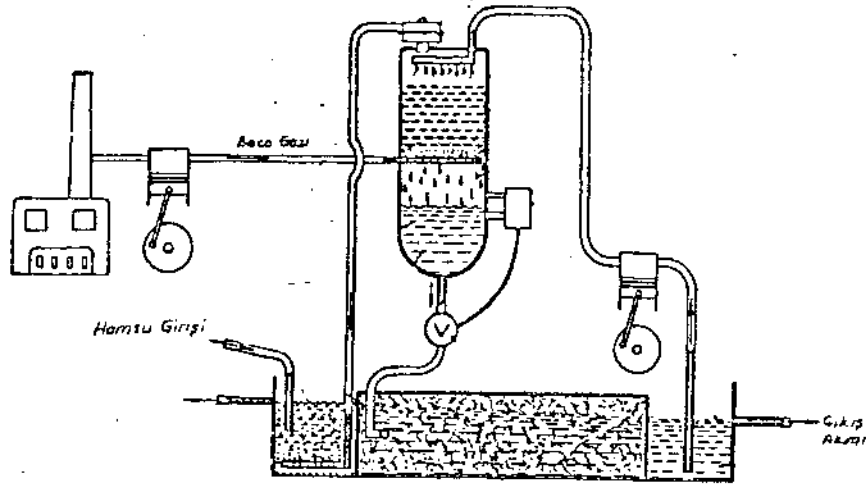


Yapılan çalışmalarda metal kaplama endüstrisi atık sularının 140 mg/l civarında Cr (VI) içerdiği belirtilmektedir. İndirgen olarak sodyum bisülfid kullanıldığı zaman indirgeme sonrası Cr (VI) konsantrasyonunun 0.7 - 1.0 mg/l civarına düştüğü belirtilmektedir (Avrutskii, 1969; Şengül vd.1986'dan; Sittig, 1973). Krom ve bazı metallerin değişik çöktürme vasıtaları kullanılarak çöktürülmesiyle elde edilen konsantrasyon seviyeleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Selm ve Hulse (1962) tarafından geliştirilen bir proseste kromatları ihtiva eden endüstriyel atıksulardan krom (VI)'nın, indirgeme ve çöktürme işlemleri ile uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Bunun için krom (VI) ihtiva eden atıksuyu bir kulede karbondioksit ihtiva eden baca gazıyla temas ettirip, demir talaşı ile doldurulmuş bir yataktan geçirerek krom (VI)'nın krom (III)'e indirgenmesini sağladıkları ve işlem sonunda indirgenmiş akıma bir alkali ilave ederek, kromu hidroksiti şeklinde uzaklaştırdıkları belirtilmektedir. Patentli olan ve endüstride uygulanan bu prosesin akım şeması Şekil 4.3'de verilmiştir (Sittig, 1973'den).

Tablo 4.2. Kimyasal Çöktürme İle Elde Edilen Konsantrasyon Seviyeleri
(Dean vd., 1972; Lanoutte ve Paulson, 1976; Eckenfelder, 1969)

Metal	İşlemden Sonra Kons. (mg/l)	Çöktürme Vasıtası
Cd	0,3	Soda
Cr (Cr-III olarak)	0,5	Kostik, kireç
Cu	0,5	Kostik, kireç
Fe	1,0	Kostik, kireç
Ni	0,5	Soda
Zn	0,5	Kostik, kireç



Şekil 4.3. İndirgeme-Çöktürme ile Krom(VI)'nın Giderildiği Bir Prosesin Akım Şeması

Krom (VI)'nın indirgeme-çöktürme yöntemleri ile uzaklaştırma çalışmalarının yanında direkt çöktürmek için de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Richards'ın (1968) geliştirdiği bir proseste baryum karbonat kullanılarak, nitrik asit ve hidroklorik asitle asitlendirilmiş çözeltilerden krom (VI)'nın, baryum kromat halinde çöktürüldüğü ifade edilmiştir (Sittig, 1973'den).

Krom (VI)'yı doğrudan çöktürmek amacıyla Nieuwenhuis (1970) tarafından yapılan bir çalışmada, kurşun nitrat kullanılarak krom (VI)'nın çözünmeyen kurşun kromat şeklinde çöktürüldüğü belirtilmektedir (Sittig, 1973'den).

4.2. İyon Değiştirme

Atık miktarının az olduğu ve kromun tekrar kullanımının istenildiği durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde kullanılan iyon değiştirici reçineler, organik maddeleri adsorbe etmeye meyillidirler. Bu nedenle atık

akımında bulunan organik maddelerin öncelikli olarak ortamdan uzaklaştırılması gerekir (Lanouette ve Paulson, 1976).

Ross (1968), endüstriyel atık sular üzerine yaptığı bir çalışmada iyon değiştirme işlemlerinin krom kazanılması için ekonomik olduğunu ve atıkların zararsız hale getirilmesi için kullanılabileceğini ifade etmiştir. Üç değerlikli kromun uzaklaştırılması için katyon değiştiricinin, altı değerlikli kromun uzaklaştırılması için de anyon değiştiricinin kullanılabileceği belirtilmektedir (Sittig, 1973'den).

İyon değiştirici reçine gücünü kaybettiğinde genellikle sodyum hidroksitle rejenere edilerek iyon değiştirici reçineden sodyum kromat kazanılabilir. Elde edilen sodyum kromattan saf kromik asidin geri kazanılması için katyon değiştirici reçineden geçirilebilir (Sittig, 1973).

Yuronis (1968), 100-500 mg/l kromat içeren atıksulardan kromun iyon değiştirme ile kazanılmasını incelemiş ve 200 mg/l 'nin üzerinde kromat içeren atık sular için iyon değişiminin teknik ve ekonomik yönden uygulanabilir olduğunu belirtmiştir. Sarocena ve arkadaşlarının (1972) geliştirdiği bir proseste de, sulardan (kromatın/eser miktarlarının uzaklaştırılması ve kazanılması için bir anyon değiştirme işleminin uygulanması önerilmektedir. Prosesin bir bazik anyon değiştirici ile doldurulmuş bir yataktan krom ihtiva eden sular ve kolon rejeneratlarının geçirilmesiyle kromatların kazanılmasını kapsadığı ifade edilmiştir (Sittig, 1973'den).

4.3. Buharlaştırma ile Kazanma

500 mg/l'den fazla krom içeren atıklar için uygundur. Bu proses, genellikle atık metal kaplama çözeltisi ve durulama suyunu buharlaştırarak değerlendirmek için kullanılır. Metod basit evaporasyon tekniklerine

dayanmaktadır. Culotta ve Swanton (1969), litresinde sadece bir kaç mg kromik asit bulunduran kaplama prosesi durulama suyundan 900 mg/l 'nin üzerinde kromik asit içeren bir konsantre elde etmişlerdir (Sittig, 1973'den). Amaç çevreye atılacak suyun temiz olmasını sağlamaktır. Ancak önemli konsantrasyondaki çözeltilerden kromik asit kazanma amacıyla evaporasyon uygulanabilir.

4.4. Solvent Ekstraksiyonu

İşlem, uygun bir organik reaktif ile metal içeren çözeltinin reaksiyonu sonucu sıvı fazda bir iyon değişimidir. Metal ihtiva eden çözeltiye bir kimyasal ilavesiyle metal kompleksi oluşturulur. Oluşan metal kompleksi organik bir çözücü ile ekstrakte edilerek sulu fazdan ayrılır. Organik faza alınan metal (ekstrakt faz) asitle strippinge tabi tutularak metal iyonu tekrar sulu faza alınır ve uygun yöntemlerle kazanılabilir (Dean vd., 1972).

Dougherty (1971) tarafından geliştirilen bir proseste kromik asit aseton ekstraksiyonu ile ayrılmaktadır. Krom içeren çözeltilerden kromu kazanmak için selektif çözücüler kullanılmak suretiyle kromu ekstrakt faza alarak zenginleştirmenin mümkün olduğu belirtilmektedir (Sittig, 1973'den).

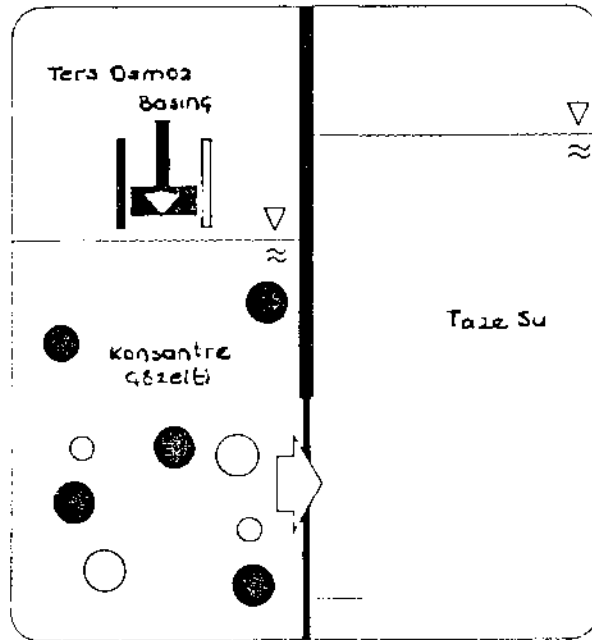
4.5. Ters Osmoz

Ters osmoz temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranları kullanarak konsantrasyon artırma olayıdır. Şekil 4.4'de ters osmoz işlemini gösteren bir akım şeması görülmektedir. Membranlar sentetik organik maddelerdir.

Bu tür bir prosesle, iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşiği diğerlerinden, saf suyu tuzlu sudan veya

inorganik bir bileşiği organik bileşiklerden ayırmak mümkündür. Çözünmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu proseslerin en büyük avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orjinal hacminde % 80-97 'lik bir azalma meydana gelebilir. Bütün ağır metalleri içeren atık sulara uygulanabilir (Lanoutte ve Paulson, 1976).

Gainopolos (1971) tarafından geliştirilen bir proseste altı değerlikli krom önce dikromat şekline dönüştürüldükten sonra elde edilen çözelti gevşek membranlı bir sistemde ters osmoza tabii tutulmaktadır. Bu yöntemle krom miktarındaki azalmanın yanında suyun sertliğinde ve çözünmüş katı madde miktarında önemli azalmaların meydana geldiği belirtilmiştir (Sittig, 1973'den).



Şekil 4.4. Ters Osmoz İşlemi Akım Şeması

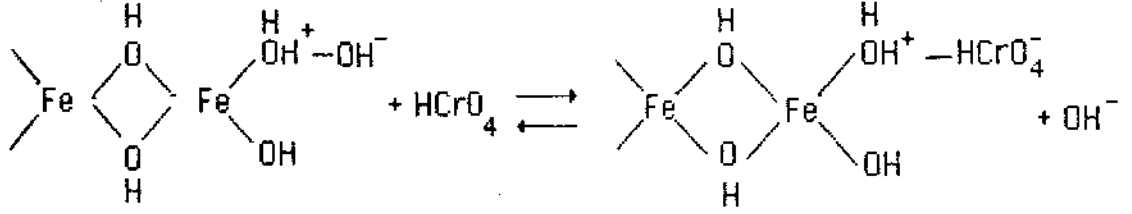
4.6. Adsorpsiyon

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması üzerine yapılan araştırmaların önemli bir kısmını adsorpsiyon çalışmaları teşkil etmektedir. Çeşitli adsorbentler kullanılarak atık sulardaki metalleri kazanmak veya daha kolay elimine edilebilir konsantre atıklar elde etmek mümkün olmaktadır.

Bu amaçla araştırılan adsorbentlerin en önemlilerinin başında aktif karbon gelir. Aktif karbon adsorpsiyon işlemlerinde toz veya granül halinde kullanılmaktadır. Ancak granül aktif karbonun birçok defa rejenerasyonu mümkün olduğundan dolayı genellikle adsorpsiyon işlemlerinde tozu yerine granül hali tercih edilmektedir. EPA (1977) tarafından yapılan çalışmalar kireçle çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonunun kombinasyonu şeklindeki bir prosesle kromun % 98'nin uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir (Lanoutte, 1977). Benzeri bir çalışmada çöktürme ve karbon adsorpsiyonundan oluşan bir kombine proste krom (III)'ün çöktürme ile önemli bir ölçüde giderilebildiği fakat krom (VI)'nın çöktürme ile az bir kısmının giderilebildiği belirtilmiştir. Ancak takip eden karbon adsorpsiyonu işlemi ile krom (VI)'nın tamamına yakınının uzaklaştırıldığı belirtilmektedir (Maruyana vd., 1975).

Krom (VI)'nın sulu ortamdan adsorpsiyonla uzaklaştırılması için toprak (Bartler ve Kimble, 1976), kül (Griffin, 1977), aktif karbon (Huang ve Wu, 1975; Yoshida vd., 1977), silika titania jeli (Kaneko vd., 1978) ve kırmızı çamur (Tümen vd., 1987) gibi adsorbentlerin etkinlikleri araştırılmıştır. Aoki ve Munemori (1982), atıksulardan demir (III) hidroksit ile krom (VI) adsorpsiyon özelliklerini incelemek için yaptıkları çalışmada ortamdaki bazı metal iyonlarının adsorpsiyona etkilerini incelemişlerdir.

Cr(VI) iyonları ile Fe(III) iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltinin pH'sının yükseltilmesi ile meydana gelen geniş yüzeyli demir(III) hidroksitin Cr(VI) iyonlarını adsorbe ettiği belirtilmiştir. Muhtemel mekanizmanın aşağıdaki reaksiyona göre olduğu ifade edilmektedir.



Ayrıca aynı çalışmada ortamda Cd(II), Cu (II) ve Zn (II) gibi metal iyonlarının varlığında bu iyonların kısmen çökerek adsorpsiyon yüzeyini artırmak suretiyle krom (VI) adsorpsiyonunu artırdığını belirtmişlerdir (Aoki ve Munemori, 1982).

Srivastava vd.(1989), sıvı yakıtın santralde yakılması sırasında meydana gelen atığı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmak amacıyla, çeşitli kimyasallarla aktifleştirmeye tabi tutarak adsorplama kabiliyeti yüksek bir materyal elde etmişlerdir. Karbon içeriği yüksek olan bu adsorbentle düşük konsantrasyon ve pH'da mevcut olan kromun tamamının adsorplandığı belirtilmiştir.

Coupol ve Lalencette (1976) yaptıkları bir çalışmalarında, bir tür su yosununu sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu amaçla dizayn edilen endüstriyel ölçekteki bir tesiste, atık suyun içerdiği metaller önce uygun yöntemlerle hidroksit ve sülfürleri halinde çöktürülür. Çöken kısım ayrıldıktan sonra düşük metal konsantrasyonuna sahip sıvı faz yosunla temas ettirilerek metal konsantrasyonunun EPA limitlerinin altına düşürüldüğü belirtilmektedir.

5. KAYNAKLAR

AOKI, T., MUNEMORI, M., 1982, Recovery of Chromium (VI) from Wastewaters with Iron (III) Hydroxide-I, Adsorption Mechanism of Chromium (VI) on Iron (III) Hydroxide, Water Res., 16, 793-796.

ARCEIVELA, S. J. , (Çevirenler belli olmayan bir çeviri) 1976, Endüstri Atık Sularının Yeniden Kullanılması, WHO/UNDP Expert, 225.

AVRUTSKII, P.I., Control of Chromium (VI) Concentration in Wastewaters Chem. Abst. 70. 206-207 (1969).

BASMACIYAN, Ş.G.K.,1964, Krom Kimyası ve Teknolojisi, Türkiye Kimya Cemiyeti Yayınları, No. 3, Kutulmuş Matbaası, İstanbul.

CASARETT, L.J., DOULL, J.,1975, Toxicology, The Basic Science of Poisons, Mc Millan Publishing Co.

COUPAL, B., LALENCETTE, J.M., 1976. The Treatment of Wastewaters With Peat Moos, Water Research, 10, 1071-1076.

CULOTTA, J.M. and SWANTON, W.F., 1969, Case Histories of Plating Waste Recovery Systems, presented at 56 th Annual Conf. Amer. Elektroplaters Soc., Detroit .

CULP, G. L. , CULP R. L. , 1974, New Concepts In Water Purification, Van Nostrand Reinhold Company, NewYork, 219-229.

DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., 1989, Anorganik Kimya ve Uygulaması-II, Türk Hava Kurumu Basımevi, Ankara.

DEAN, J. G. , BOSQUI, F. L. , LANOUILLE, K. H. , 1972, Removing Heavy Metals from Wastewater, Environmental Science and Technology, American Chemical Society , 6, 518-522.

ECKENFELDER, W. W., 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 98-103.

ECKENFELDER, W. W. , SANTHANAM, C. J. , (EDITOR), 1981, Sludge Treatment, Marcel Dekker, New York, 384.

EPA, 1976, U.S. Environmental Protection Agency Quality Criteria for Water, EPA-440/9-76-023, DC, Washington.

FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. W., 1983, Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer Verlag Co., Berlin, 1, 340-343.

GEINOPOLOS, A., GUPTA, M.K. KATA, W.J.; U.S. Patent 3,625,885; December 7, 1971; assigned to Rex Chainbelt, Inc.

HUANG, C., WU, M., 1975, Chromium Removal by Carbon Adsorption, Journal WPCF, 47(10), 2437-2446.

HULSE, B.T., SELM, R. P., SUMMERS, G.E., 1960, Control of Metal Finishing Wastes Using ORP, Jour. Wat. Poll. Control Fed., 32, 975-981

JAWORSKI, J.F., 1980. Effects of Chromium, Alkali Halides, Arsenic, Asbestos, Mercury, Cadmium in the Canadian Environment National Research Council of Canada Publication No. NRCC. 17585 of the Environmental Secretariat, Ottawa, Canada, 80 pp.

LANOUILLE, K. H. , 1977, Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct.17, Industrial Pollution Control Inc., 73-80.

LANOUILLE, H.K., PAULSON, G.E., 1976, Treatment of Heavy Metals In Wastewater, Pollution Engineering, Technical Publishing Co., 8(10), 55-57.

KIRK-OTHMER , 1964, Encyclopedia Of Chemical Technology, 2 nd Edition, Interscience Publishers, John Wiley, NewYork, Vol. 5, 451-472.

MOODY, B.J., 1965, Comparative Inorganic Chemistry, Edward Arnold Publishers Ltd., 379-383, London.

MOORE, J.M., RAMAMOORTHY, S., 1984, Heavy Metals In Natural Waters, 58-76, Springer-Verlag Co., New York.

NIEUWENHUIS, G.J.; U.S. Patent 3.493.328; February 3, 1970.

PFEIFFER, W.C., FISAMAN, M., CARBORELL, N., 1980, Fate of Chromium in tributary of the Irajá River, Rio de Janeiro, Environmental Pollution (Series B) 1: 117-126.

RICHARDS, R.; U.S. Patent 3.371.034; February 27, 1968.

ROSS, R.D., (ed), 1960, Industrial Waste Disposal, New York, Reinhold Book Corp.

SARACENO, A.J., WALTERS, R.H., JONES, D.B. and WIEHLE, W.E.; U.S. Patent 3.664.950; May 23, 1972.

SELM, R.P., HULSE, B.T.; U.S. Patent 3.027.321; March 27, 1962; Assigned to Wilson and Co.

SILLEN, L.G., MARTELL, A.E., 1971, Stability Constants Of Metal-Ion Complexes, Supplement No.1. Special Publication No.25, The Chemical Society, London, 865 p.

SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N., 1989. Adsorption Of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed From Waste Slurry Generated In Local Fertilizer Plants, Water Research 23 (9), 1161-1165.

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

ŞEŞBEŞ, T. , 1949, Metal Kimyası, 703-711, Kader Yayınevi, İstanbul.

TS 266, 1986, İçme Suları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TÜMEN, F., ARSLAN, N., BİLDİK, M. (1987), Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması Çevre-87 Sempozyumu, EBSO-İzmir.

ÜN, R., 1965, Metal Kimyası Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 1335, Fen Fak. No. 86, Şirketi Mürettibiye Basımevi, 478-493.

VAN DER PUTTE, I., M.A. BRINKHORST, J.H. KOEMAN, 1981. Effect of pH on the acute toxicity of hexavalent chromium to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Aquatic Toxicology 1: 129-142.

VURAL, N. , 1984, Toksikoloji, Ankara Üniv. Eczacılık Fak. Yayınları, No.56, 345.

WOHL, M.G., GOODHART, R. S., 1968., Modern Nutrition in Health and Disease, Dietotherapy, Fourth Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.

YURONIS, D., 1968." Metal Finishing Waste Treatment: Comparative Economics",
Plating, 55, 1071-1074 .