



LİNYİT KÖMÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KÖMÜR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) UZAKLAŞTIRILMASI

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU, İrfan KIZILCIKLI, Özge ÖZGEN
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-34850-İstanbul

Geliş Tarihi : 26.02.2001

ÖZET

Ağaçlı Linyit kömürlerinden elde edilen aktif kömür, sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonu başlangıç konsantrasyonu, zaman, pH, adsorbent konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uydurulmuştur. Adsorpsiyon hız sabitini hesaplamak için Lagergren eşitliği kullanıldı. Adsorbe edilen Cr(VI) miktarı pH değerinin azalması ile artmış, sıcaklığın artması ile azalmıştır.

Anahtar Kelimeler : Cr(VI), Cr(III), Aktif kömür, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon hız sabiti

REMOVAL OF Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED COAL FROM LIGNITE COAL

ABSTRACT

Activated coal produced from Ağaçlı Lignite coal was used to remove Cr(VI) from aqueous solutions. The adsorption of Cr(VI) was studied as a function of initial concentration, time, pH, adsorbent concentration and temperature. The adsorption data were found to fit to Langmuir and Freundlich isotherms. Lagergren equation was used to calculate the adsorption rate. The amount of Cr(VI) adsorbed was increased with decreasing pH and decreased with increasing temperature.

Key Words : Cr(VI), Cr(III), Activated coal, Adsorption, Adsorption rate constant

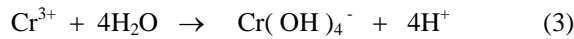
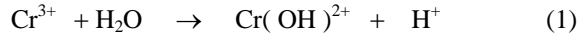
1. GİRİŞ

Çok kullanılan bir kimyasal olan krom; elektrokaplama, dericilik, metal ve maden sanayi atık sularında bulunmaktadır. Krom sulu sistemlerde Cr(VI) ve Cr(III) formlarında bulunmakta ve herbiri değişik kimyasal, biyolojik ve çevresel özellik göstermektedir. Cr(III) canlı organizmalar için gerekli bir iz elementtir ve memelilerde glukoz ve yağ metabolizmasının kontrolünden sorumludur (Kotas and Stasicka, 2000). Cr(VI) ise biyolojik sistemler üzerinde toksik etkiye sahiptir. Cr(VI)

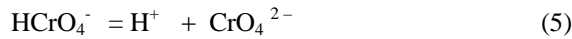
içeren maddelerin solunumu ve vücuda alınması astım, bronşit ve ciğer hastalıklarına neden olmaktadır. Bu tip maddelerle deri teması ise deri hastalıklarına neden olmaktadır (Gad, 1989). Cr(VI) iyonunun toksik etkisi hücrenin içinde Cr(VI) formunun Cr(III) formuna dönüşürken redüksiyon sırasında serbest radikal oluşturması olduğu kadar, bu formun kendisinin oksidasyon ajanı olmasından da ileri gelmektedir.

Yalnız toksisite değil mobilite de kromun kimyasal formuna bağlıdır. Cr(VI) türleri Cr(III) ile

karşılaştırıldığında daha fazla çözünebilir ve mobildir (Kotas and Stasicka, 2000). Sulardaki hakim Cr(III) türleri pH değerine bağlıdır ve aşağıdaki reaksiyonlara göre değişir (Huang et al., 1975; Zachara et al., 1987; Gad, 1989; Ajmal et al., 1996; Selomulya et al., 1999; Kotas and Stasicka, 2000).



Cr(OH)₂⁺ türü pH 6 ve 8 arası, Cr(OH)₂²⁺ ve Cr³⁺ türleri asidik ortamda, Cr(OH)₄⁻ ve Cr(OH)_{3(s)} türleri ise alkali ortamda hakimdir. Cr(VI) suda çok kolay hidroliz olur. Toplam krom konsantrasyonu 500 mg.dm⁻³ altındaki hakim Cr(VI) türleri HCrO₄⁻ ve CrO₄²⁻ türleridir. İki tür arasındaki denge reaksiyonu,



düşük pH değerinde HCrO₄⁻ türü hakim iken yüksek pH değerinde ise CrO₄²⁻ türü hakimdir. 500 mg.dm⁻³ konsantrasyonu üzerinde ise Cr₂O₇²⁻ iyonları hakim olmaya başlamaktadır.

Cr(VI) iyonunun sulardan uzaklaştırılması için çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bunlar arasında redüksiyon ve çöktürme proseslerine dayanan çeşitli kimyasal yöntemler ve iyon değişimi vardır. Fakat önemli miktarda sermaye gerektirmesi ve yüksek çalışma maliyetleri sözkonusu metodların cazibesini azaltmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ile Cr(VI) uzaklaştırmak uygun bir yöntem olarak görülmektedir. Çeşitli araştırmacılar birçok madde üzerinde Cr(VI) ve diğer kirleticilerin tutulması üzerine çalışmalar yapmıştır (Huang et al., 1975; Sengupta and Clifford, 1986; Zachara et al., 1987; Sharma and Forster, 1993; Tan et al., 1993; Perez-Candela et al., 1995; Ajmal et al., 1996; Singh et al., 1997; Low et al., 1997; Raji and Anirudhan, 1998; Mahramanlioğlu et al., 1998; Razvigorova et al., 1998; Mahramanlioğlu ve ark., 1998a; Selomulya et al., 1999; Namasivayam and Yamuna, 1999; Krishna et al., 2000). Yetmişli yılların sonundan itibaren özellikle kullanılan hammaddenin ucuz olması durumunda sulardan Cr(VI) iyonu uzaklaştırmada aktif kömür kullanılması tavsiye edilmektedir (Perez-Candela et al., 1995).

Bu çalışmanın amacı, Ağaçlı linyit kömürlerinden aktif kömür elde ederek, elde edilen aktif kömürü adsorbent olarak kullanıp Cr(VI)'ü sulu çözeltilerinden uzaklaştırma kapasitesini ölçmektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2. 1. Adsorbent Hazırlanması

25 g, 0.1 mm elek altında kalmış kurutulmuş kömür fırının içine yerleştirilmiş ortamdaki havayı uzaklaştırmak için 30 dakika karbonizasyon fırınında oda sıcaklığında N₂ gazı geçirilmiştir. Daha sonra fırın 500 °C'ye kadar ısıtılmış, fırın sıcaklığı 500 °C'de 1 saat sabit sıcaklıkta tutulduktan sonra fırın tekrar oda sıcaklığına kadar N₂ akımı altında soğutulmuştur (karbonizasyon). Elde edilen madde yine aynı fırında CO₂ gazı akımında 825 °C'ye kadar ısıtılmış ve sıcaklık 1 saat boyunca 825 °C'de sabit tutulmuştur (aktivasyon). Daha sonra aktivasyona uğramış olan bu madde CO₂ akımı altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Aktivasyon sonucu elde edilen madde, 1 M HCl çözeltisi ile sonra da sıcak ve soğuk saf su ile yıkanmıştır, 8 saat sonra 105 °C'de etüvde kurutulmuş ve bir desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Desikatörden alınan soğumuş madde hava geçirmez kaplara konulmuş ve gereğinde kullanılmak üzere saklanmıştır. Elde edilen adsorbanın yüzey alanı 762 m².g⁻¹ olarak bulunmuştur.

2. 2. Adsorpsiyon Denemeleri

Çalışmada kullanılan çözeltiler bidestile su kullanılarak hazırlanmıştır. Krom kaynağı olarak Na₂CrO₄ kullanılmıştır (Merck). Çözeltilerin pH ayarları 0.01 M HCl ve 0.01 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

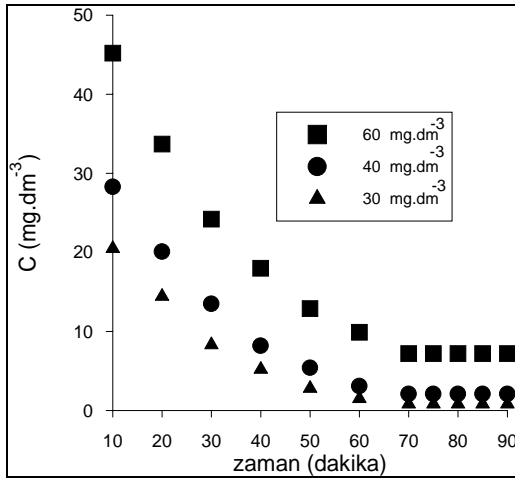
Belirli hacimde çeşitli konsantrasyonlarda Cr(VI) çözeltileri 0.5 g adsorbanla karıştırılıp çalkalamalı su banyosunda dengeye gelene kadar sabit sıcaklıkta çalkalanmıştır (20-40 °C). Dengeye gelme süresini bulmak için belirli zaman aralıklarında numune alınarak santrifüj yapılmış ve berrak faz ayrılmıştır. Berrak fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu difenilkarbazid ile Cr(VI) formunun verdiği kompleksin 540 nm deki absorbansının spektrofotometrede (Unicam) ölçülmesi ile belirlenmiştir (Namasivayam and Yamuna, 1999). Ayrıca adsorpsiyon esnasında ortamın özelliği nedeniyle oluşan Cr(III) iyonları Cr(VI) iyonlarına dönüştürülerek toplam krom miktarı belirlenmiştir. Toplam krom miktarı ile Cr(VI) miktarı arasındaki

farktan ise Cr(III) konsantrasyonu hesaplanmış ve bulunan sonuçlar adsorbe edilen Cr(VI) miktarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE İRDELEMELER

3. 1. Zaman Ve Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 1’de $pH = 2.5$ ve $20^{\circ}C$ ’de konsantrasyon ile zaman arasındaki ilişki görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi dengeye gelme süresi her bir konsantrasyon için aynı olup 70 dakikadır. Çalışılan diğer konsantrasyonlar için de aynı pH değerinde aynı süre bulunmuştur. pH değeri arttığında dengeye gelme süresi artmış örneğin $pH = 7$ ’de dengeye gelme süresi, 130 dakika bulunmuştur.



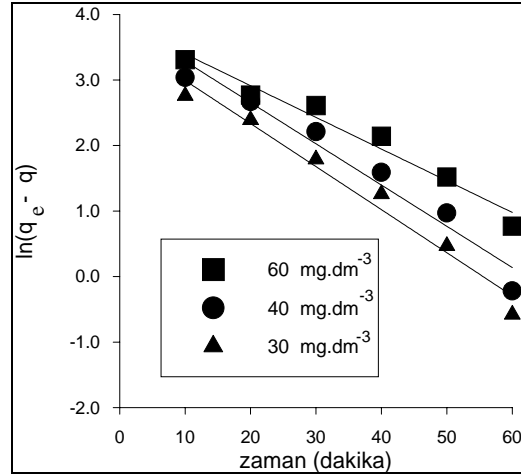
Şekil 1. Cr(VI) adsorpsiyonu için konsantrasyon zaman ilişkisi

3. 2. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik deneyleri sonucu elde edilen veriler Lagergren hız denklemi kullanılarak incelenmiştir. Bilindiği gibi Lagergren hız denklemi

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t \quad (6)$$

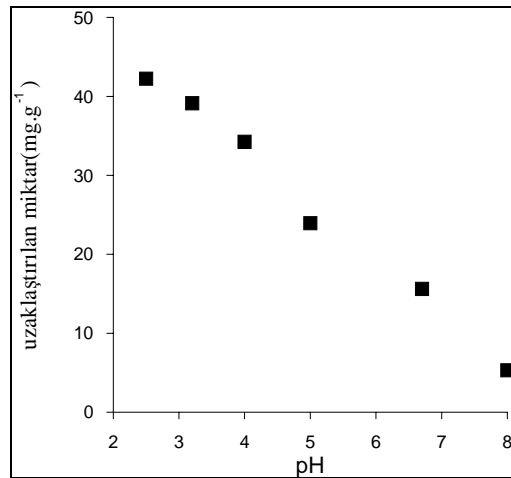
şeklinde ifade edilir. Burada q_e ve q ($mg.g^{-1}$) dengeye gelme ve herhangi bir t anında birim miktar adsorbent tarafından uzaklaştırılan miktar, k_a ($dakika^{-1}$) ise adsorpsiyon hız sabitidir. $\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden Lagergren hız sabiti değerleri 30, 40 ve $60 mg.dm^{-3}$ değerleri için sırasıyla 0.066, 0.062 ve $0.048 dakika^{-1}$ bulunmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. Çeşitli konsantrasyonlar için Lagergren grafikleri

3. 3. Cr (VI) Adsorpsiyonuna pH Değerinin Etkisi

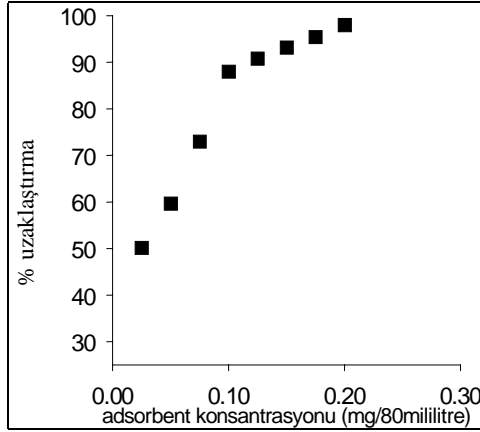
Çalışmalar $pH = 2.5$ ve $pH = 8$ arasında 6 değişik pH değerinde yapılmıştır. Şekil 3’de $60 mg.dm^{-3}$ başlangıç konsantrasyonu ve $20^{\circ}C$ sıcaklık için çeşitli pH değerlerine karşılık gelen uzaklaştırma miktarları gösterilmektedir. Şekilden pH değerinin uzaklaştırmaya önemli bir etkisi olduğu ve en yüksek uzaklaştırma oranının $pH = 2.5$ değeri için olduğu görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon kapasitesine pH değerinin etkisinin olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi pH ortamdaki türleri etkilediği gibi adsorbent yüzey yükünü de etkilemektedir. $pH = 7$ değerine kadar $HCrO_4^-$ formunun hakim olması ve düşük pH değerinde proton tutunması nedeniyle yüzeyin pozitif olması adsorpsiyonu arttırmaktadır.



Şekil 3. Cr(VI) adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi

3. 4. Adsorbent Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 4'de Cr(VI) iyonunun 60 mg.dm⁻³ sabit başlangıç konsantrasyonu, 20 °C ve pH = 2.5 için adsorbent konsantrasyonunun uzaklaştırılan miktara etkisi görülmektedir.



Şekil 4. Cr (VI) adsorpsiyonuna adsorbent konsantrasyonu etkisi

Şekilden görüldüğü gibi adsorbent konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırılan miktar artmakta ve uzaklaştırılan oran 0.025 g / 80 mililitre adsorbent konsantrasyonundan 0.2 g / 80 mililitre adsorbent konsantrasyonuna çıkılınca % 50.16 dan % 98.1 oranına çıkmakta yani, % 100'lük bir uzaklaştırmaya çok yakın değere ulaşılmaktadır. Bu durumu adsorbent konsantrasyonu arttığında belirli zaman aralığında adsorbe olan maddenin daha fazla adsorbent ile karşılaşma ihtimalinin artması ve adsorpsiyonun adsorbent belirlenen yüzeylerinde olması nedeniyle belirli hacimdeki adsorbent konsantrasyonu artınca söz konusu yüzeyin alanının artması ve daha fazla madde tutması ile açıklanabilir. Bu sonuç, adsorbent konsantrasyonunun Cr(VI) iyonu uzaklaştırılmasında çok etkili olduğunu göstermektedir.

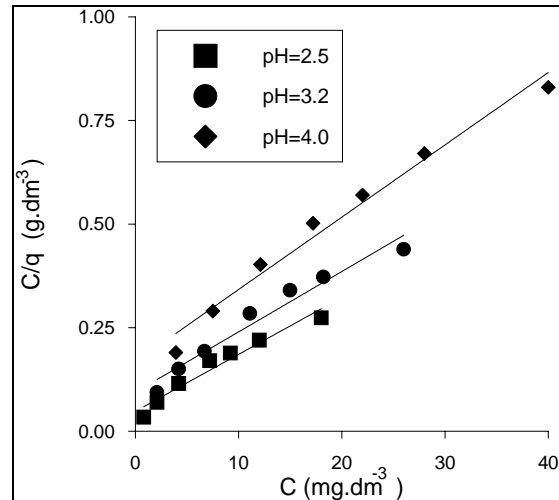
3. 5. Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen adsorbentlerin Cr(VI) iyonuna karşı adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için deney sonuçları Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile test edilmiştir.

Langmuir İzotermi bilindiği gibi lineerleştirilmiş olarak

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C}{Q_0} \quad (7)$$

yazılabilir. Burada C denge konsantrasyonunu (mg.dm⁻³), q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mg.g⁻¹), Q₀ ve b Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir. C/q ile C arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden Q₀ ve b miktarları pH = 2.5, 3.2, 4, 5, 6.7, 8 için sırasıyla 72.99, 68.49, 57.31, 32.5, 10.3 ve 5.1 mg.g⁻¹; 0.285, 0.155, 0.104, 0.080, 0.052, 0.020 dm³.g⁻¹ bulunmuştur. Şekil 5'de çalışılan bütün pH değerlerinde C/q değerleri ile C değerleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle gösterilememiş şekli verilmeyen pH değerlerindeki Langmuir izoterm sabitleri şekilde gösterilen pH değerleri için olduğu gibi en küçük kareler metodu kullanılarak bulunmuştur. Adsorbent kapasitesi hakkında bilgi sahibi olmak için bu çalışmada elde edilen Q₀ değerini diğer çalışmalarla kıyaslamak gerekmektedir. Singh ve arkadaşlarının nafta oksidasyon prosesinin atığı olan madde üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu sonucunda elde edilen Q₀ değeri 30, 40 ve 50 °C için sırasıyla 24.05, 25.15, 25.64 mg.g⁻¹ bulunmuştur (Singh et al., 1997), Özer and Özer (1998) Cladophora crispata üzerinde yaptığı çalışmada ise pH = 1 için 33.50 mg.g⁻¹, yine Özer ve arkadaşlarının (1997) şeker fabrikası atıklarını işlemeye geçirdikten sonra kullandığı adsorbent üzerinde Cr(VI) iyonu uzaklaştırılması ile ilgili Langmuir Q₀ sabiti pH = 3.3 için 20 °C'de 0.3957 mg.g⁻¹, Sharma and Forster (1993) turba üzerine yaptığı çalışmada pH = 2.5 için 36.4 mg.g⁻¹ bulunmuştur.



Şekil 5. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Sonuçlardan görüldüğü gibi, en yüksek kapasite, çalışmada kullanılan adsorbent için bulunmuştur. Referanslar kısmında verilen bazı çalışmaların

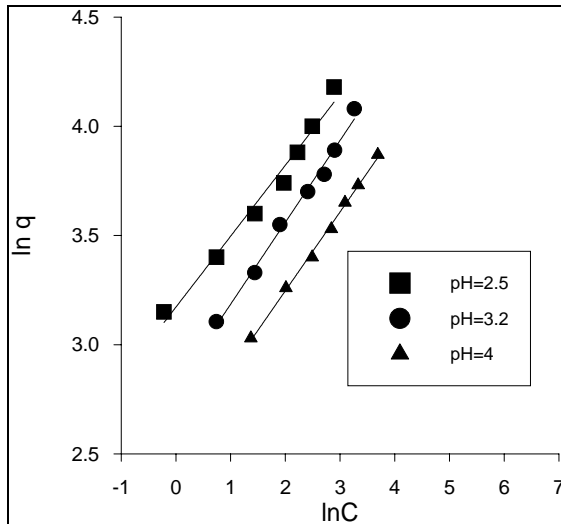
çalışma şartları çok değişik olduğundan, bazılarının ise Langmuir izotermi kullanılmaları nedeniyle kıyaslama yapılamamıştır.

3. 6. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi $q = kc^n$ şeklinde yazılabilir ve

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad (8)$$

şeklinde lineerleştirilir. Burada x/m birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mg.g^{-1}), C denge konsantrasyonu (mg.dm^{-3}), k ve n ise Freundlich sabitlerini göstermektedir. $\ln(q)$ ile $\ln C$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden en küçük kareler metodu kullanılarak k ve n değerleri $\text{pH} = 2.5, 3.2$ ve 4 değerleri için sırasıyla $23.87, 16.61$ ve 12.43 ; $0.325, 0.355$ ve 0.361 olarak bulunmuştur (Şekil 6). Bilindiği gibi Freundlich izoterminde k sabiti kapasite hakkında bilgi veren sabittir. Freundlich izoterm sabiti k , Langmuir izotermi sabiti gibi düşük pH değerinde adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir. k değeri C Periasamy et al., (1991) aktifleştirilmiş yarfıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde yaptığı çalışmada 5.61 , Alaerts et al., (1989) hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbon üzerine yaptığı çalışmada ise 2.20 Srinivasan et al., (1988) ticari aktif karbon üzerine yaptığı çalışmada ise 13.20 ; Raji ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise $\text{pH} = 3$ için 12.16 değeri bulunmuştur. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi çalışmada kullanılan adsorbent için kapasite diğer çalışmalardaki adsorbentlerden daha fazladır.



Şekil 6. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Sistemin etkinliğinin test edilmesi için, R_L boyutsuz ayırma faktörü

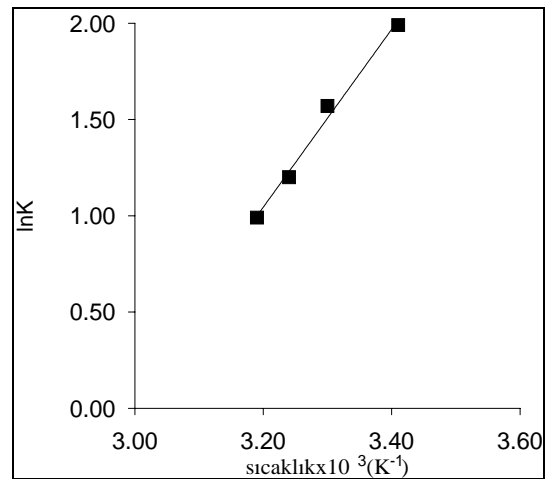
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (9)$$

eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Burada R_L boyutsuz ayırma faktörünü, b Langmuir sabitini, C_0 ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. R_L değeri 60 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonu ve $\text{pH} = 2.5, 3.2, 4, 5, 6.7,$ ve 8 değerleri için sırasıyla $0.055, 0.097, 0.138, 0.172, 0.243$ ve 0.454 bulunmuştur. Bulunan değerler $0 < R < 1$ eşitsizliğini sağlarken, çalışmada Cr(VI) iyonunu uzaklaştırma etkinliğinin her iki izotermde de olduğu gibi en fazla $\text{pH} = 2.5$ için olduğunu göstermektedir.

Cr(VI) iyonunun elde edilen adsorbent üzerine adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığı $20\text{-}40^\circ\text{C}$ aralığında 60 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonu için araştırılmış ($\text{pH} = 2.5$) ve ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (10)$$

Burada K_d dağılım katsayısını, ΔH^0 ise entalpi değişimini ve ΔS^0 entropi değişimini göstermektedir (Şekil 7). Şekiden K_d değerinin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri grafiğin eğimi ve kesiminden hesaplanmış ve -38402 Jmol^{-1} and $-114.5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{der}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Negatif ΔH^0 değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik özellikte olduğunu, negatif ΔS^0 değeri adsorbe edilen taneciklerin adsorbent yüzeyinde hareketinin kısıtlandığını göstermektedir.



Şekil 7. Cr(VI) uzaklaştırılması için dağılım katsayısı ve sıcaklık ilişkisi

ΔG° değeri hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (11)$$

ΔG° değerleri 20, 30, 35 ve 40 °C için sırasıyla -4853,-3708, -3136 ve -2563 J.mol⁻¹ bulunmuştur. Negatif ΔG° değerleri prosesin kendiliğinden olduğunu (spontane) ve kendiliğindenliğin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Çalışmada elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçları çıkarabiliriz:

- pH = 2.5 ve 20 °C’de dengeye gelme süresi çalışılan bütün konsantrasyonlar için 70 dakika bulunmuş ve pH’ın artması dengeye gelme süresini artırmıştır.
- Adsorpsiyon hız denklemi Lagergren birinci mertebeden hız denkleminde uymaktadır.
- Langmuir, Freundlich adsorpsiyon izoterminin sabitlerinden adsorpsiyonun en etkin olduğu pH’nın 2,5 olduğu görülmüştür. Bu sonuç aynı zamanda boyutsuz ayırma faktörü değerleriyle doğrulanmıştır.
- Adsorpsiyon prosesi ekzotermik ve entropi değişimi negatiftir. Serbest enerji değişimi değerleri ise prosesin istemli olduğunu ve bu istemliliğin sıcaklık ile azaldığını göstermektedir.
- Elde edilen değerlerden çalışmada kullanılan adsorbentın literatürde Cr(VI) uzaklaştırmak için kullanılan adsorbentlerden kapasite olarak daha uygun olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

Ajmal, M., Ali Khan, R, and Siddiqui, B. 1996. Studies On Removal and Recovery of Cr(VI) From Electroplating Waste. *Wat. Res.*, Vol. 30, pp.1478-1482.

Alaerts, G. J., Jittaturant, V., and Kelderman, P. 1989. Use of Coconut Shell Based Activated Carbon for Chromium (VI) Removal. *Water Sci. Technol.*, 21, 1701-1704.

Gad, C. S. 1989. Acute and Chronic Systemic Chromium Toxicity. *Sci. Tot. Environ.* 86, pp. 149-157.

Huang, Chin-Pao., and Wu, Min-Hwang. 1975. Chromium Removal By Carbon Adsorption. *Journal WPCF*, 47 (10), 2437-2446.

Low, K. S., Lee, C. King, A. Y. 1997. Chromium(VI) Sorption on Quaternized Rice Hull. *J. Environ. Sci. Health*, Vol. A32(6), pp. 1849-1860.

Kotas, J. and Stasicka, Z. 2000. Chromium Occurrence In The Environment and Methods of Its Speciation, *Environmental Pollution*, 107, pp. 263-283.

Krishna, B. S., Murty, D. S. R., Prakash, B. S. Jai, 2000. Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 229, pp. 230-236.

Mahramanloğlu, M., Gülensoy, H., Kızılcıklı, İ. 1998. Aktifleştirilmiş Linyit Kömürleri ile Sulu Çözeltilerden Fenol’ün Adsorbsiyonu. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 4 (1-2), 585-588.

Mahramanloğlu, M., Kızılcıklı, İ., Biçer, İ. Ö., Kösen, G., and Tunçay, M. 1998a. The Removal of Phenoxyacetic Acids From Effluents Using Activated Carbons Produced From Used Tires. 9th International Congress Pesticide Chemistry, Volume Two, Topics 5-8, August 1998, London.U.K.

Namasivayam, C. and Yamuna, R. T. 1999. Studies on Chromium (III) Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Biogas Residual Slurry and its Application to Tannery Wastewater Treatment Water. *Air and Soil Pollution*, Vol. 113, pp. 371-384.

Özer, D., and Özer, A. 1998. The Adsorption of Nickel (II), Copper (II) and Chromium (VI) Ions On *Cladophora Crispata*, *Chimica Acta Turcica*, (26), 27-31.

Özer, A., Tümen, F, and Bildik, M. 1997. Cr(VI) Removal From Aqueous Solutions By Depectinated Sugar Beet Pulp. *Chimica Acta Turcica*. (25), 113-118.

Pérez-Candela, Manuel, Martín-Martínez, José M., Torregrosa-Maciá, Rosa. 1995. Chromium(VI) Removal With Activated Carbon, *Water Research*, 29 (9), 2174-2180.

Periasamy, K., Sirinivasan, K., and Murugan, P. R., 1991. Studies on Chromium (VI) Removal By

Activated Ground-nut Husk Carbon. *Ind. J. Environ. Health.* 33 (4), 433-439.

Raji, C. and Anirudhan, T. S. 1998. Batch Cr(VI) Removal By Polyacrylamide-Grafted Sawdust. Kinetics and Thermodynamic. *Wat. Res.* 32 (12), 3772-3780.

Razvigorova, M., Budinova, T., Petrov, N. and Minkova, V. 1998. Purification of Water By Activated Carbons From Apricot Stones, Lignites and Anthracite”, *Wat. Res.* 32 (7), 2135-2139.

Selomulya, C., Meeyoo, V. and Amal, R. 1999. Mechanisms of Cr(VI) Removal from Water By Various Types of Activated Carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (74), 111-122.

Sengupta, A. K. and Clifford, D. 1986. Important Process Variables in Chromate Ion Exchange, *Environ. Sci. Technol.*, (20), 149-155.

Sharma, D. C. and Forster, C. F. 1993. Removal of

Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Pea. *Water Research*, 27 (7), 1201-1208.

Singh, Vinay K. and Tiwari, Prem N. 1997. Removal and Recovery of Chromium(VI) From Industrial Waste Wate. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, (69), 376-382.

Srinivasan, K., Balasubramanian, N. and Ramakrishnan, T. V. 1988. Studies on Chromium Removal By Rise Husk Carbon. *Ind. J. Environ. Health.* 30 (40), 376-387.

Tan, W. T., Ooi, S. T., Lee, C. K. 1993. Removal of Chromium(VI) From Solution By Coconut Husk and Palm Pressed Fibre. *Environmental Technology*, (14), 277-282.

Zachara, John M., Girvin, Donald C., Schmidt, Ronald L., and Resch, C. Thomas. 1987. Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide In The Presence of Major Groundwater Ion. *Environ. Sci. Technol.*, (21), 589-594.