

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK KONSANTRASYONLARDA FLORÜR İÇEREN ENDÜSTRİYEL
ATIKSULARIN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI**

**DOKTORA TEZİ
Beyza SAMUK**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

ŞUBAT 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK KONSANTRASYONLARDA FLORÜR İÇEREN ENDÜSTRİYEL
ATIKSULARIN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI**

**DOKTORA TEZİ
Beyza SAMUK
(501022364)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Eylül 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Şubat 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU (GYTE)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Olcay TUNAY (İTÜ)
Prof. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)
Doç. Dr. Mehmet KOBYA (GYTE)
Prof. Dr. Nazik ARTAN (İTÜ)
Prof. Dr. Nilgün BALKAYA (İÜ)**

ŞUBAT 2011

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın tamamlanmasında değerli bilgilerini benimle paylaşan ve yol gösteren, gösterdiği sabır ve desteğiyle beni yalnız bırakmayan Değerli Hocam Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya;

Çalışmalarım boyunca desteğini üzerimden esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya;

Karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmemde yardımcı olan ve bana zamanını ayıran Değerli Hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'ya;

Tez süresi boyunca bana göstermiş olduğu kolaylıklardan dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e;

Tüm doktora tez süresi boyunca, gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse tezimin hazırlanması aşamasında bana göstermiş oldukları manevi destek ve sabırdan dolayı, her zaman yanımda olan en başta Doç. Dr.Tuğba ÖLMEZ HANCI olmak üzere, sevgili arkadaşlarım Ayşe Aylin BAYAR'a, Senem BAYAR'a, İpek AKIN'a, Buray SADIKLAR KIRCA'ya, A. Pelin PEKCAN'a, Elif ŞENTÜRK'e, M. Tunç ÖZGÜRSES'e, Mahir İNCE'ye, Ercan GÜRBULAK'a, İbrahim TAN'a ve ismini sayamadığım tüm arkadaşlarıma;

Ve her zaman yanımda ve bana yardımcı olan, bu çalışmanın tamamlanmasında çok büyük emekleri olan en değerli hazinem Sevgili annem ve babam Fatma ve Fuat SAMUK'a ve kardeşlerim Necat SAMUK, İlhan SAMUK ve Cansu SAĞLAM SAMUK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2011

Beyza Samuk

Çevre Yük. Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Anlam ve Önemi	1
1.2 Amaç ve Kapsamı	2
2. FLORÜRÜN ÇEVREDEKİ ÖNEMİ, BULUNUŞU VE GENEL ARITIM	
UYGULAMALARI	3
2.1 Florürün Çevredeki Önemi, Bulunuşu ve Arıtma İhtiyacı	3
2.1.1 Florürün özellikleri ve etkileri	3
2.1.2 Florür kaynakları.....	4
2.1.3 Florüre maruz kalma yolları ve sağlık üzerine etkisi.....	5
2.1.4 Florürü arıtma ihtiyacı	7
2.2 Florür Giderme Yöntemleri.....	10
2.2.1 Koagülasyon esasına dayalı prosesler.....	11
2.2.2 Adsorpsiyon prosesi.....	17
2.2.3 İyon değiştirme esasına dayalı prosesler.....	31
2.2.4 Membran prosesler.....	32
2.2.5 Elektrokoagülasyon.....	35
2.2.5.1 Elektrokoagülasyonun uygulama alanları	37
2.2.5.2 Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları	37
2.2.5.3 Elektrokoagülasyonda meydana gelen reaksiyon tipleri.....	39
2.2.5.4 Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler.....	40
2.2.5.5 Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri	43
2.2.5.6 Elektrokoagülasyon prosesi ile florür giderimi.....	44
3. ALÜMİNYUM YÜZEY İŞLEME ATIKSULARI.....	55
3.1 Metallerin Yüzey Arıtımı	55
3.2 Metal Yüzeyinden Yağ Alma ve Krom Kaplama Prosesleri	56
3.2.1 Çözücü (solvent) ile yağ alma.....	56
3.2.2 Çözücüsüz temizleme – alkali yağ alma	56
3.2.3 Emülsiyon ve çift fazlı temizleme	57
3.2.4 Elektrikli temizleme	57
3.2.5 Asit ve alkali ile dağlama (pickling)	58
3.3 Alüminyum Yüzey Temizleme Prosesi.....	59
3.4 Metal Yüzey İşleme Prosesi Atıksuları ve Bu Atıksuların Karakterlerini	
Temsil Edici Atıksuların Arıtılması ile ilgili Literatür.....	59

4. KALSİYUM FLORÜR ÇÖKTÜRMESİ	63
4.1 Kalsiyum Florürün Tanımı ve Özellikleri	63
4.2 Kalsiyum Florürün Kristalizasyon Kinetiği	64
4.3 Kalsiyum Florürün Çözünürlüğü.....	68
5. KALSİYUM FLORÜR ÇÖKTÜRMESİNİN MODELLENMESİ	71
5.1 Teorik İnceleme.....	71
5.2 CaF ₂ Katı Fazının pH'a Bağlı Çözünürlüğünü Belirlemek Üzere Yürütülen DeneySEL çalışmalar	75
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	79
6.1 DeneySEL Çalışmanın Planlanması	79
6.1.1 Elektrokoagülasyon.....	79
6.1.2 CaF ₂ çöktürmesi ve CaF ₂ çözünürlüğünün belirlenmesi.....	79
6.1.3 Koagülasyon – Flokülasyon	80
6.1.4 Adsorpsiyon	80
6.2 Deneylerin Yürütülüşü	81
6.2.1 Çamur analizleri	82
6.3 Materyal ve Metot	83
6.3.1 Florür analizi için doğru yöntemin belirlenmesi	86
6.3.2 Numunelerin saklanması	88
6.4 Atıksu Karakterizasyonu	89
6.5 Deney Sonuçları	91
6.5.1 Elektrokoagülasyon ile florür giderimi	91
6.5.1.1 Ham numuneler ile yürütülen elektrokoagülasyon uygulamaları	91
6.5.1.2 Ham numuneler ile yürütülen koagülasyon uygulamaları	106
6.5.1.3 Elektrokoagülasyon prosesini takiben kireç ile çöktürme.....	113
6.5.1.4 Kireç ile çöktürmeyi takiben uygulanan elektrokoagülasyon prosesi.....	116
6.5.1.5 Kireç ile çöktürmeyi takiben uygulanan koagülasyon uygulamaları.....	135
6.5.1.6 Kireç ile çöktürmeyi takiben yürütülen adsorpsiyon uygulamaları	137
6.5.2 Arıtma çamurlarının özellikleri	154
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	157
KAYNAKLAR.....	163
EKLER.....	171
ÖZGEÇMİŞ.....	181

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
E.K.	: Elektrokoagölasyon
EN	: Elektronötralite
FA	: Fölvik Asit
LD₅₀	: Lethal Doz
Ö.L	: Ölçüm Limiti
PAC	: Poli Alüminyum Klorür
SBE	: Spent Bleaching Earth
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
SVI	: Çamur Hacim İndeksi
TO	: Ters Ozmoz
USEPA	: Amerikan Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Florun fiziksel ve kimyasal özellikleri.	3
Çizelge 2.2 : Bazı endüstriyel atıksularda tespit edilen florür konsantrasyonları.	5
Çizelge 2.3 : İçme suyu için florür standartları.	8
Çizelge 2.4 : Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre florür için kalite kriterleri.	8
Çizelge 2.5 : SKKY'ne göre florür için alıcı ortam deşarj standartları.....	9
Çizelge 2.6 : Gibbsite α -Al(OH) ₃ hidrolize sonucu oluşan türlerin denge sabitleri.	13
Çizelge 2.7 : Farklı Fe:Al oranları için giderim verimleri.....	30
Çizelge 2.8 : Su ve atıksularda adsorpsiyonun florür giderimindeki verimleri.....	33
Çizelge 2.9 : EPA'nın belirlemiş olduğu BAT _s kapsamında florür giderim verimleri.	34
Çizelge 4.1 : CaF ₂ 'ün kristalizasyon kinetiği (25°C).	65
Çizelge 4.2 : 25°C' de ortamda CaCl ₂ -NaF-H ₂ O bulunması durumunda oluşabilecek türler.	68
Çizelge 5.1 : Teorik çözümde kullanılan sabitler (25°C).	73
Çizelge 5.2 : CaF ₂ – H ₂ O sistemi için teorik çözüm.....	75
Çizelge 5.3 : CaF ₂ -H ₂ O sistemi için deney sonuçları.	76
Çizelge 6.1 : Ağartma toprağının genel özellikleri ve kimyasal yapısı.....	85
Çizelge 6.2 : Kireç kaymağı, Ca(OC ₂ H ₃) ₂ 'nın genel özellikleri.....	85
Çizelge 6.3 : Florür ölçümünde girişime sebep olan maddeler ve konsantrasyonları	88
Çizelge 6.4 : Atıksu karakterizasyonları.....	90
Çizelge 6.5 : Farklı akım yoğunluklarında 1500 mg/L NaCl'de Kompozit I ile yürütülen E.K. uygulamalarında üretilen çamur miktarları.....	98
Çizelge 6.6 : Kompozit III üzerinde pH ayarlaması NaOH ile gerçekleştirilen koagülasyon deney sonuçları (F ₀ =5160 mg/L, KOİ ₀ =722 mg/L, Al ₀ =2555 mg/L, pH ₀ = 2.43, (PO ₄ -P) ₀ =714 mg P/L).	107
Çizelge 6.7 : Kompozit III üzerinde pH ayarlaması kireç ile gerçekleştirilen koagülasyon deney sonuçları (F ₀ =5160 mg/L, KOİ ₀ =722 mg/L, Al ₀ =2555 mg/L, pH ₀ = 2.43, (PO ₄ -P) ₀ =714 mg P/L).	107
Çizelge 6.8 : Ca(OH) ₂ ve alum ile yürütülen alum ile koagülasyon denemeleri için kalsiyum hesaplamaları (F ₀ = 5160 mg/L, Kompozit III).	112
Çizelge 6.9 : Elektrokoagülasyon prosesi çıkış suları üzerinde yürütülen Ca(OH) ₂ ile çöktürme denemeleri (E.K koşulları: NaCl 1500 mg/L, Kompozit I, pH ₀ : orijinal ham numune, pH _I : E.K. prosesi çıkış, pH _{II} : kireç ile çöktürme öncesi, pH _{III} : kireç çöktürme sonrası).....	115
Çizelge 6.10 : Kompozit II üzerinde yürütülen Ca(OH) ₂ ile çöktürme deney sonuçları (F ₀ : 6490 mg/L Al ₀ : 4689 mg/L KOİ ₀ : 749 mg/L (PO ₄ -P) ₀ :1000 mg P/L).	117
Çizelge 6.11 : Kireç ile çöktürme sonrası karakterler.	118

Çizelge 6.12 : Ca(OH) ₂ ile çöktürmeyi takiben E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 3.9, akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L , Kompozit III; oluşan çamur miktarı 1545 mg AKM/L).....	130
Çizelge 6.13 : Ca(OH) ₂ ile kimyasal çöktürme ön arıtımı gerçekleştirilmiş Kompozit III'de E.K. ve koagülasyon deneme sonuçları (E.K. koşulları: akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L, pH 4)..	131
Çizelge 6.14 : Kireç ile kimyasal çöktürme ön arıtımı gerçekleştirilmiş Kompozit III'de farklı alım dozlarında yürütülen koagülasyon deneme sonuçları (pH ₀ =6.91, F ₀ =69 mg/L, Al ₀ =40 mg/L, KOİ ₀ =307 mg/L)	136
Çizelge 6.15 : Kireç ile çöktürme uygulaması çıkış suyu karakteri (Kompozit III).	138
Çizelge 6.16 : Kireç kaymağı ve CaCO ₃ ile yürütülen adsorpsiyon denemeleri.	138
Çizelge 6.17 : pH'nın ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemesi üzerine etkisi (F ₀ : 60 mg/L, Al ₀ : 31 mg/L, KOİ ₀ : 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).	140
Çizelge 6.18 : Farklı dozajlarda pH 7'de ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemeleri (F ₀ : 60 mg/L, Al ₀ : 31 mg/L, KOİ ₀ : 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).	141
Çizelge 6.19 : Farklı dozajlarda pH 5.1'de ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemeleri (F ₀ : 60 mg/L, Al ₀ : 31 mg/L, KOİ ₀ : 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).	142
Çizelge 6.20 : Sentetik olarak hazırlanmış numune tanımları ve ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon sonuçları (ağartma toprağı 200 g/L, 25°C).	146
Çizelge 6.21 : Mineraller ve izoelektrik noktaları.	147
Çizelge 6.22 : Ağartma toprağı ile florür gideriminde kullanılan Langmuir, Freundlich ve D.R. adsorpsiyon izoterm sabitleri ve regrasyon katsayıları.	153
Çizelge 6.23 : Arıtma çamurları üzerinde yürütülen katıdan sızma analiz sonuçları.	156
Çizelge A1.1 : 500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-18.6 mA/cm ² akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.....	172
Çizelge A2.1 : 1500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-29.8 mA/cm ² akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.....	173
Çizelge B1.1 : Kompozit II, pH 2.52, 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.	174
Çizelge B2.1 : Kompozit II, pH 3.86, 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğunda, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.	174
Çizelge B3.1 : Kompozit II, pH 3.76, 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.	174
Çizelge C1.1 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesi (NaCl: 1500 mg/L, Kompozit II).	175
Çizelge C2.1 : Elektrolit konsantrasyonunun E.K. prosesi üzerine etkisi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu:10 mA/cm ² , Kompozit II, kireç ile çöktürme ön arıtımını takiben, oluşan çamur miktarları 1000 mg/L NaCl için 4720, 1500 mg/L NaCl için 6210, 2000 mg/L için 4885 mg AKM/L).	176

Çizelge D1.1 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L, pH: 4, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 5007 mg AKM /L, SVI= 79 mL/g).	177
Çizelge D2.1 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L, pH: 5, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 4726 mg AKM /L, SVI= 77 mL/g).	177
Çizelge D3.1 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L, pH: 6, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 6010 mg AKM /L, SVI= 67 mL/g).	178
Çizelge D4.1 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm ² , NaCl: 1000 mg/L, pH: 7, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 6354 mg AKM /L, SVI= 68 mL/g).	178
Çizelge E1.1 : 60 mg /L F ve 36 mg/L Al içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 4.11, 10 mA/cm ² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı :3700 mg AKM/L).	179
Çizelge E2.1 : 55 mg /L F, 38 mg/L Al ve 53 mg/L Ca içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 3.90, 10 mA/cm ² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı: 4580 mg AKM/L).	179

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sulu ortamda alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	12
Şekil 2.2 : Elektrokoagülasyon ile giderim mekanizmaları.....	36
Şekil 3.1 : Metallerin yüzey temizlemesi için basitleştirilmiş akım şeması.....	55
Şekil 4.1 : Kristal yapıda CaF_2 bileşiği	63
Şekil 4.2 : CaF_2 için pH-çözünürlük faz diyagramları (a) 100 mM KCl içerisinde 37± 0.1°C içerisinde (b) atmosferik CO_2 ortamında.....	68
Şekil 5.1 : CaF_2 faz diyagramı.....	77
Şekil 5.2 : $\text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi (Set I)... ..	78
Şekil 5.3 : $\text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi (Set II)	78
Şekil 6.1 : Deneysel çalışmada kullanılan elektrokoagülatör ve güç kaynağı.....	84
Şekil 6.2 : Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	93
Şekil 6.3 : Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl= 500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	94
Şekil 6.4 : Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	95
Şekil 6.5 : Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	95
Şekil 6.6 : Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	96
Şekil 6.7 : Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	97
Şekil 6.8 : Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	99
Şekil 6.9 : Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH_0 = 2.54; Kompozit I)	100
Şekil 6.10 : pH ve NaCl konsantrasyonunun pH değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğu; Kompozit II)	102
Şekil 6.11 : pH ve NaCl konsantrasyonunun florür giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğu; Kompozit II)	103
Şekil 6.12 : pH ve NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğu; Kompozit II)	104
Şekil 6.13 : pH ve NaCl konsantrasyonunun alüminyum giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm ² akım yoğunluğu; Kompozit II)	104
Şekil 6.14 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: NaCl= 1500 mg/L; Kompozit II)	118
Şekil 6.15 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: NaCl= 1500 mg/L; Kompozit II)	119

Şekil 6.16 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde pH değişimi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L; Kompozit II).....	119
Şekil 6.17 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L; Kompozit II)	120
Şekil 6.18 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu= 10 mA/cm ² ; Kompozit II).....	122
Şekil 6.19 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm ² ; Kompozit II)	122
Şekil 6.20 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak pH değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm ² , Kompozit II).....	123
Şekil 6.21 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm ² ; Kompozit II).....	123
Şekil 6.22 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² , NaCl=1000 mg/L; Kompozit III)	125
Şekil 6.23 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm ² , NaCl=1000 mg/L; Kompozit III).....	125
Şekil 6.24 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm ² , NaCl=1000 mg/L; Kompozit III)	127
Şekil 6.25 : Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak pH değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm ² , NaCl=1000 mg/L; Kompozit III)	127
Şekil 6.26 : SN A ve SN B numunleri ile yürütülen E.K. uygulamasında florür değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm ² , pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).....	131
Şekil 6.27 : SN A ve SN B numunleri ile yürütülen E.K. uygulamasında alüminyum değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm ² , pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).....	132
Şekil 6.28 : SN A ve SN B numunleri ile yürütülen E.K. uygulamasında pH değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm ² , pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).....	133
Şekil 6.29.: pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyumu	148
Şekil 6.30 : pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyumu.....	148
Şekil 6.31 : pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin D.R. izotermine uyumu	149
Şekil 6.32.: pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyumu	150
Şekil 6.33 : pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyumu.....	150

Şekil 6.34 : pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin D.R.izotermine uyumu	151
Şekil 6.35 : Optimum işletme koşullarında yürütülen E.K. prosesinden oluşan çamurun XRD analizi (Kompozit III)	154

YÜKSEK KONSANTRASYONLARDA FLORÜR İÇEREN ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek florür içeriğine sahip atıksuları temsil etmek üzere, alüminyum yüzey işleme endüstrisi alüminyum yüzey temizleme ve durulama banyosundan alınan numuneler üzerinde, elektrokoagülasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon ve adsorpsiyon ile florür giderimi ile birlikte organik madde, alüminyum gibi kirleticilerin arıtımıyla ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Alüminyum yüzey temizleme banyosundan, hidroflorik asit (%19), fosforik asit (%8.5) ve tensit (noniyonik) kullanılmasından dolayı, pH'sı düşük, florür başta olmak üzere alüminyum, sülfat, fosfat ve organik madde konsantrasyonları yüksek atıksular meydana gelmektedir. Bu nedenle elektrokoagülasyon prosesi ile florür gideriminin incelenmesinin yanısıra ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan diğer kirleticilerin de uygulanacak alternatif arıtma prosesleriyle giderimi önem kazanmaktadır. Florür giderimi yaygın olarak kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda bu iki prosesin birlikte kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamaları da florür giderimi için potansiyel bir arıtma yöntemi olarak gündeme gelmektedir. Bu noktadan hareketle, anılan tüm arıtma yöntemlerinin söz konusu atıksular üzerinde uygulanabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

Birinci bölümde, çalışmanın önemi vurgulanmış, amaç ve kapsamı ifade edilmiştir.

İkinci bölümde, florürün tanımı, insan ve çevre sağlığı için önemi belirtildikten sonra su ve atıksular için arıtma ihtiyacı saptanmıştır. Elektrokoagülasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon ve adsorpsiyon ile giderim mekanizmaları ayrıntılı olarak incelendikten sonra bu proseslerle florür gideriminin gerçekleştirildiği çalışmaları kapsayan literatür incelemesi yapılmıştır.

Üçüncü bölümde, alüminyum yüzey işleme endüstrisinde uygulanan prosesler ve bu proseslerden kaynaklanan atıksular ile ilgili bilgi verilmiştir.

Dördüncü bölümde, kimyasal çöktürme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için CaF_2 katı fazının tanımı, kristalizasyon yapısı ve çözünürlüğü ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Beşinci bölümde, $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için teorik bir model kurulmuş ve bu modelin matematiksel çözümü yapılarak pH'a bağlı olarak florür çözünürlük diyagramı elde edilmiştir. Aynı kapsamda yürütülen deneysel çalışma ile kurulan teorik modelin kullanılabilirliği tahkik edilmiştir.

Altıncı bölümde, alüminyum yüzey işleme endüstrisi atıksularında florür ile birlikte diğer kirleticilerin de giderimi için yürütülen deneysel çalışmalar verilmiştir.

Deneyisel alışmalar kapsamında öncelikle, alüminyum yüzey temizleme ve durulama banyolarından alınan numunelerin, 1:1 oranında homojen bir şekilde karıştırılarak elde edilen kompozit numunelerinin karakterizasyonları yapılmıştır.

Elektrokoagülasyon uygulamaları, ham ve kireç ile çöktürülerek n arıtmaya tabi tutulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş, işletme koşullarının proses performansı üzerine etkileri değerlendirilmiştir. İşletme koşulları olarak, akım yoğunluğu, elektrolit olarak kullanılan NaCl konsantrasyonu ve pH ele alınmıştır. Ham numuneler üzerinde alüminyum elektrotları kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarında florür giderme verimleri %95 (~ 100 mg/L) ile sınırlı kalmıştır. Kireç ile kimyasal n arıtmı gerçekleştirilmiş numunelerde, elektrokoagülasyon prosesi ile florür konsantrasyonu, optimum işletme koşullarında (10 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 4, 1000 mg/L NaCl konsantrasyonu, işletme süresi 30 dakika) 0.5 mg/L'nin altına kadar düşürülmüştür. Ancak optimum koşullarda yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının alüminyum ve KOİ için alıcı ortam deşarj limitlerini sağlayamadığı tespit edilmiştir. Koagülasyon uygulamaları ham numuneler ve kireç ile kimyasal çöktürme n arıtmı gerçekleştirilmiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş ve florür ile birlikte diğer kirleticilerin giderimi incelenmiştir. Kireç ile kimyasal çöktürme n arıtmı gerçekleştirmiş numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon deneylerinde florür konsantrasyonun yaklaşık olarak tamamının giderildiği, alüminyum konsantrasyonunun 10-20 mg/L arasında kaldığı, KOİ de ise yaklaşık %30 giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Ham numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon deneyleri, pH ayarları NaOH ve kireç ile yapılarak ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. pH ayarı NaOH ile yürütülen koagülasyon deneylerinde giderim verimi elde edilemez iken, kireç ile pH ayarlaması yapıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiş ancak alıcı ortam deşarj standartlarına ulaşılamadığı tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmaların son aşamasında ise, kireç ile kimyasal çöktürme n arıtmı gerçekleştirilmiş olan alüminyum yüzey işleme atıksularının adsorpsiyon prosesi ile giderimi incelenmiştir. Adsorban madde olarak kil bazlı ağartma toprağı (attapulgit clay), kireç kaymağı ve CaCO₃ kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde adsorban dozu ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Yapılan n denemeler sonucunda kireç kaymağı ve CaCO₃'ın florür giderimi üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiş, buna karşın adsorban olarak ağartma toprağı kullanılarak yürütülen adsorpsiyon denemelerinde florür giderimi açısından tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Deney sonuçlarına bağlı olarak adsorpsiyon izotermi çıkarılarak sonuçlar yorumlanmıştır. HCl asit ile aktive edilmiş kil bazlı ağartma toprağı ile pH 5.01'de yürütülen adsorpsiyon denemelerinde en yüksek florür giderme verimlerine ulaşıldığı ve florür konsantrasyonunun alıcı ortam deşarj limitlerinin altına (30 mg/L) indirilebildiği tespit edilmiştir. Adsorban olarak ağartma toprağının kullanıldığı adsorpsiyon uygulamasında florürün giderim mekanizmasının hidroksil iyonları ile anyon değişimi esasına dayandığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde florür giderimi için elde edilen dataların Freundlich izotermine uyum sağladığı belirlenmiştir.

PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATERS CONTAINING FLUORIDE IN HIGH CONCENTRATIONS

SUMMARY

In this study, in order to represent wastewaters which containing high amount of fluoride, experimental studies on treatment of contaminants such as organic substance, aluminum and fluoride removal with electrocoagulation, chemical precipitation, coagulation and adsorption were conducted on using the samples taken from aluminum surface treatment industry aluminum surface treatment and rinse bath. Due to the usage of hydrofluoric acid (19%), phosphoric acid (8.5%) and tenside (nonionic); wastewater which has low pH but high fluoride, aluminum, sulphate, phosphate and organic substance concentration are formed in aluminum surface treatment bath. Therefore, apart from the observation of fluoride removal with electrocoagulation process, the removal of other contaminants which are in high concentrations in the environment with alternative treatment processes is also of great importance. Fluoride is generally removed by chemical precipitation and adsorption processes. In recent years, electrocoagulation practices in which these two processes are used together have been employed as a potential treatment method for fluoride removal. From this point, it is aimed to examine the practicability of all the treatment methods aforesaid on mentioned wastewater.

In the first section, the importance of study was expressed, its aim and scope were stated.

In the second section, after the description of fluoride and its importance for health of human and environment, the requirement for water and wastewater was determined. After removal mechanisms of electrocoagulation, chemical precipitation, coagulation and adsorption were examined in details, a literature review in which fluoride removal studies were conducted with these processes was made.

In the third section, information on the processes used in aluminum surface treatment industry and the wastewaters originating from these processes were given.

In the fourth section, detailed information on the description of CaF_2 solid phase, crystallization structure and solubility were given in order to understand the mechanism of chemical precipitation better.

In the fifth section, a theoretic model was developed for $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and diagram of fluoride solubility depending on pH was obtained by making mathematical solution of this model. Practicability of the theoretical model fixed with experimental study conducted in the same scope was tested.

In the sixth section, experimental studies conducted for the removal of other contaminants together with fluoride in aluminum surface treatment industry wastewater were given. In the scope of experimental studies, first of all

characterization of composite homogenous samples obtained in the rate of 1:1 of samples taken from aluminum surface treatment and rinse bath were done.

Electrocoagulation process was conducted on raw samples and subjected to pretreatment by chemical precipitation with lime, the effect of operation conditions on process performance was evaluated. Applied current density, NaCl concentration used as an electrolyte and initial pH were considered as operation conditions. In electrocoagulation practices conducted by using aluminum electrodes on raw samples, remove efficiency of fluoride was limited to 95% (~ 100 mg/L). Fluoride concentrations on samples pre-treated by chemical precipitation with lime were reduced below 0.5 mg/L by electrocoagulation process performed at optimum operation conditions (10 mA/cm² the applied current density, initial pH 4, 1000 mg/L NaCl concentration, 30 minutes operation time). However, it was determined that electrocoagulation practice conducted at optimum conditions could not provide discharge limits of receiving media for aluminum and COD. Coagulation-flocculation applications were conducted on raw samples and chemically precipitated with lime samples and removal of other contaminants together with fluoride was examined. In the coagulation-flocculation experiments conducted on using the samples of chemically precipitated with lime, while almost complete fluoride removal was achieved, remaining aluminum concentrations was found as 10-20 mg/L and up to 30% COD removal efficiencies were obtained. Coagulation-flocculation with alum carried out using raw samples were performed both NaOH and lime used as pH adjustment agents. In the case of NaOH usage, coagulation-flocculation was found as to be an ineffective process in removing the pollutants, while usage of lime yielded more efficient removal performance. On the other hand, the receiving media discharge standards were not ensured by this application.

In the last stage of experimental studies, adsorption process was applied to pre-treated samples by chemical precipitation with lime. Attapulgate clay, Ca(OCl)₂ and CaCO₃ were used as adsorbents. The effect of adsorbant dose and pH on removal performance of adsorption process was experimentally studied. The results of primarily experiments indicated that Ca(OCl)₂ and CaCO₃ were ineffective in fluoride removal, satisfying results could be attained by using attapulgate clay as an adsorbant in organic matter and aluminum abatements as well as fluoride removal. The highest fluoride removal efficiency was obtained in adsorption experiments conducted in pH 5.01 with attapulgate clay activated with HCl and that fluoride concentration could be reduced below discharge limits. Adsorption isotherms applied to experimental data obtained for fluoride revealed that Freundlich isotherm perfectly fitted the data analyzed for the present study. In the adsorption experiments performed using activated attapulgate clay as adsorbant, the fluoride removal mechanism is principally anion exchange with hydroxyl ions.

1. GİRİŞ

1.1 Anlam ve Önemi

Florürün insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı son yıllarda giderimi oldukça önem kazanmaktadır. Solunum yoluyla florüre maruz kalınması ihmal edilebilecek düzeyde olup, bu maddenin genellikle gıda ve sıvı yoluyla birikimi gerçekleşmektedir. Florür oral yolla alındıktan sonra, suda çözünmüş olarak hızlı biçimde ve tamamı mide ve bağırsak tarafından absorplanmakta, absorplanan florür kan yoluyla taşınmaktadır. Florürün kemik ve dişlerdeki birikimi hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Aşırı birikimler insanlar üzerinde diş ve kemik hastalıklarına, kilo kaybı ve kansızlığa sebep olurken, hayvanlarda diş tahribatına sebep olmaktadır.

Birçok su kaynağında düşük konsantrasyonda florür bulunmakta iken, yeraltı sularında yüksek konsantrasyonlara kadar ulaşabilmektedir. Minerallerce zengin bölgelerdeki florür konsantrasyonu 10-2800 mg/L arasında değişmektedir. Nehirlerde ise endüstriyel deşarjlardan kaynaklanan florür girdisi meydana gelebilmektedir.

Florürün başlıca kaynaklarının %10'unu alüminyum endüstrisi oluştururken, çelik üretimi, fosfatlı gübre üretimi, cam işleme ve yağ rafinerileri ile kömür yakma tesisleri diğer kaynaklar arasında yer almaktadır. Alüminyum yüzey işleme endüstrisinde kullanılan proseslerinin su ve asit gereksinimlerinin fazla olması sebebiyle, atıksularındaki hidroflorik asit (HF) miktarı oldukça fazladır. Düşük pH'a sahip bu proses atıksularında, florür başta olmak üzere, alüminyum, sülfat, ortofosfat ve organik madde gibi diğer kirleticilerin konsantrasyonu da yüksek seviyelere ulaşabilmektedir. Florür konsantrasyonunun yüksek olması metalik materyaller, cam malzemeler ve insan derisinde oldukça tahrişe sebep olmaktadır. Bu atıksuların arıtımı gerçekleşmeden ya da deşarj limitlerini aşacak düzeyde, yüzeysel sulara deşarj edilmesi durumunda yeraltı sularında birikimin gerçekleşmesine olanak

sağlarken, uzun vadede bu durum direkt olarak içme sularındaki florür konsantrasyonunun yükselmesine neden olacaktır. Bu sebeple günümüzde florür ile birlikte diğer kirleticileri de bünyesinde bulunduran bu tür atıksuların arıtımı daha da önem kazanmaktadır.

1.2 Amaç ve Kapsamı

Atıksulardan florür giderimi yaygın olarak kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. Florür gideriminde son yıllarda kullanılmaya başlanan bir diğer arıtma prosesi ise elektrokoagülasyondur (E.K.). Ancak kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri ile florür giderim mekanizmalarının teorik değerlendirmeleri, ortamda bulunabilecek diğer kirleticiler de gözönüne alınarak ayrıntılı olarak yapılmamıştır. Kimyasal çöktürme ile florür gideriminde ortam koşullarının ve pH'a bağlı olarak ortamda oluşan türlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi ve giderim mekanizması üzerine etkilerinin değerlendirilmesi ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Bu nedenle iki giderim mekanizmasını içeren E.K. prosesinin değerlendirilmesi kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon proseslerinin tanımlanmasındaki eksikliklerden ötürü güç olmaktadır. Bu çalışma kapsamında atıksu bünyesinde florür ile birlikte bulunan alüminyum, sülfat, ortofosfat ve organik madde gibi diğer kirleticilerin de arıtımının gerçekleştirilmesinde E.K. prosesinin uygulanabilirliği ve en uygun işletme koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinin yanısıra florür ile birlikte diğer kirleticilerin arıtılmasında alternatif arıtma yöntemleri olan, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve koagülasyon prosesleri ele alınmıştır. Yürütülecek deneysel çalışmalarda kirletici parametrelerin giderilmesi amacıyla, söz konusu mekanizmaların arıtma koşullarının belirlenmesi, proseslerin tek başına ya da birlikte uygulanabilirliğinin ayrıntılı olarak incelenmesi hedeflenmiştir. Elektrokoagülasyonun florür gideriminde kullanılmasında arıtma performansı, bu çalışma çerçevesinde yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin kullanılmasıyla duyarlı bir şekilde belirlenmiş ve uygulamaya yönelik bazda ifade edilmiştir. Florür giderimi ile birlikte başta alüminyum ve organik madde olmak üzere diğer kirleticiler için de uygun arıtma yöntemleri ve işletme koşulları belirlenerek, tüm kirleticilerin giderilmesi için optimum şartların oluşturulması hedeflenmiştir.

2. FLORÜRÜN ÇEVREDEKİ ÖNEMİ, BULUNUŞU VE GENEL ARITIM UYGULAMALARI

2.1 Florürün Çevredeki Önemi, Bulunuşu ve Arıtma İhtiyacı

2.1.1 Flor özellikleri ve etkileri

Flor periyodik cetvelde halojenler grubunda yer almaktadır. Yer kabuğunda bol miktarda bulunan flor, kaya seven maddelerdir. Dünyanın yerkabuğunda yaklaşık 0.3 gr/kg flor genellikle fluorspar (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6) ve florapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) şeklinde bulunmaktadır (WHO, 2003). Florun sadece bir tane kararlı izotopu vardır ve bu izotopun da yarı ömrü uzundur. Dolayısıyla daha kararlı elementlere dönüşmek için yeterli zamanları vardır. Florun atom numarası 9'dur. Elemental flor ilk olarak 1886 yılında, susuz HF içinde KHF_2 'ün elektrolizi ile az miktarda çok aktif bir gaz olarak elde edilmiş olup; Florun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Florun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Miessler ve diğ. 2002).

İyonlaşma enerjisi	1681 kJ/mol
Elektron ilgisi	328 kJ/mol
Erime noktası	- 218.6°C
Kaynama noktası	- 188.1°C
Elektronegatiflik	3.98
x-x uzunluk	143 pm
ΔH ayrışma	158.8 kJ/mol

Flor en reaktif ametal olup; elektronegatifliği en yüksek elementtir. Bundan dolayı doğada element durumunda bulunmamaktadır. Flor, oksijen ve soy gazlar hariç tüm elementler ile birleşmektedir. Doğal sulara fluosilikat iyonu SiF_2^- olarak da bulunmaktadır. Flor çoğu metal ile kompleks oluşturabilmektedir. Flor bileşiklerinden NaF kokusuz beyaz toz veya renksiz kristal şekilde bulunmaktadır. pH 7.4'de 15°C'de suda çözünürlüğü %4'dür (WHO, 2000). HF ise renksiz gaz

şeklinde veya rahatsız edecek şekilde kuvvetli kokusu olan buharlaşmış sıvı şeklinde bulunmaktadır. Hidroflorik asit aşırı korozif bir madde olup; sudaki çözünürlüğü çok yüksek, buhar basıncı 1 atm'den fazla, tahriş edici konsantrasyonu ise 4.17 mg/m³'tür (WHO, 2000).

Birçok su kaynağında eser miktarda florür bulunmakla birlikte yeraltı kaynaklarında yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Yağmur suyu 10 µg/L civarında florür içermektedir. Deniz suyunda florür konsantrasyonu 1.3 mg/L civarında, florür içeren minerallerce zengin bölgelerde 10 mg/L, en yüksek seviyenin ise 2800 mg/L olabileceği rapor edilmiştir. Nehirlerde de endüstriyel deşarjlardan kaynaklanan florür girdisi meydana gelebilmektedir. Yeraltı sularında, suyla sürüklenen kayanın tipine bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte florür konsantrasyonu 10 mg/L civarındadır. Çok yüksek konsantrasyonlara volkanik akiferlerde, Doğu Afrika ve Hawaii'deki göllerde rastlanmaktadır. Doğal sularda florür konsantrasyonu, 0.05-100 mg/L arasında değişmekle birlikte genelde 0.1 mg/L'nin altında kalmaktadır (Chapman, 1996; WHO, 2003).

2.1.2 Florür kaynakları

Florür toprak ve suda inorganik ve organik formda bulunmaktadır. Florürün en önemli çevresel kaynağı, endüstriyel emisyonlar hariç, diş hastalıklarını önlemek amacıyla belirli aralıklarda içme sularına florür ilavesi yapılmış su kaynaklarıdır. Ayrıca florür çevreye, fosfat gübresinde kullanılmak üzere fosfat içeren kayalardan yayılabilmektedir. Bu fosfat deposu yaklaşık %4 oranında flor içermektedir. Evsel suların florlanması için kullanılan florasilik asit, sodyum hekza florasilikat ve sodyum florür de florür kaynağı olarak yer almaktadır. Dünyanın birçok yerinde, yüksek seviyede florür içeren kaya, tortu ya da birikintiler, su ya da yiyeceklerde florür konsantrasyonunu büyük ölçüde artırmaktadır (WHO, 2000).

Florür ayrıca, böcek (insektisit) ve kemirgen hayvan öldürücülerde (rodentisit), döşeme cilalarında, petrol ve alüminyum endüstrilerinde, cam oyma ve kereste koruma, diyet takviye ürünleri, diş macunu (>1mg/g florür), diş tozu, gargara ve ek vitaminler gibi bazı tüketim ürünlerinde bulunmaktadır. Hidrojen florür (hidroflorik asit), yarı iletken endüstrisinde, kimyasal solvent ve plastik üretiminde ve çamaşırhanelerde kullanılmaktadır (WHO, 2000, Dursun ve diğ. 2005). Çizelge 2.2'de bazı endüstriyel atıksularda tespit edilen florür konsantrasyonları verilmiştir.

Yaygın olarak endüstriyel kullanımdan dolayı, hidroflorik asit (HF) atmosferdeki en önemli florür bileşiğini oluşturmaktadır. Volkanik aktivitelerden kaynaklanan florür dağılımının dünya atmosferindeki miktarı yıllık 1.7×10^6 ton'dur. Yerleşik alanlarda havadaki florür kaynağının çoğu endüstriyel kaynaklardan gelmektedir. Bunun yaklaşık olarak %10'u alüminyum endüstrisinden kaynaklanmakla birlikte, çelik üretimi, fosfatlı gübre üretimi, cam işleme ve yağ rafineleri, kömür yakma enerji tesisleri de en önemli kaynaklar arasında yer almaktadır.

Çizelge 2.2 : Bazı endüstriyel atıksularda tespit edilen florür konsantrasyonlar (Beyhan, 2003).

Kaynak	Konsantrasyon	
	Aralık (mg/L)	Ortalama (mg/L)
Alüminyum cevheri eritme	10-1400	148
Alüminyum üretimi (Gaz yıkama atıksuyu)	---	<1000
Fosfat cevheri cüruf söndürme fırını	73-270	---
Fosforik asit üretimi:	4000-12000 30-150	---
Cam üretimi:	---	---
Televizyon resim tüpü	---	143
Akkor ampul soğutma	---	2800
Preslenmiş ve şişirilmiş cam	194-1980	---
Alüminyum oksidasyonu önleme banyosu	---	2250
Titanyum kireçlenmeyi önleme banyosu	60000-99500	---
Çelik alaşımı kireçlenmeyi önleme banyosu	16000-39600	---

2.1.3 Florüre maruz kalma yolları ve sağlık üzerine etkisi

Hava yoluyla: Florür havada hem partikül hem de gaz formunda bulunabilmektedir. Partiküler florür genelde alüminyum işletmesi civarında oluşmakta ve çapları 0.1-10 μm arasında değişmektedir. Bu formdaki florür ciğerlerdeki alveollere nüfus ederek solunum yolunda sorunlara sebep olmaktadır (WHO, 2000).

İçme suyu: 1945'ten bu yana içme sularına florür ilavesi yapılmaktadır. Yaklaşık olarak insanların 1 mg/L'lik doğal florür ihtiyacı içme suyu vasıtasıyla karşılanmaktadır (WHO, 2000).

Yiyecek: Finlandiya'dan diğer Avrupa ülkelerine kadar, tüm yiyeceklerdeki florür miktarının ayrıntılı şekilde tespiti rapor edilmiş ve en fazla birikimin balık ürünlerinde olduğu tespit edilmiştir (WHO, 2000).

Genel olarak solunum yoluyla florüre maruz kalma ihmal edilebilecek düzeydedir. Genellikle vücuda florür, yiyecek ve içecek yoluyla girmektedir.

Maruz kalınan günlük florür seviyesi başlıca bölgenin coğrafisine de bağlıdır. Hollanda'da günlük florür girdisi 1.4–6.0 mg arasında değişmektedir. Bu girdinin %80-85'i yiyeceklerden, 0.03–0.68 mg/gün'ü içme sularından, 0.2-0.3 mg/gün'lük değer ise diş macunlarından kaynaklanmaktadır. Çocukların günlük su tüketimi az olduğundan bunlar için genelde kaynak yiyeceklerdir. Ayrıca vücuda florür girdisi vücut ağırlığına bağlıdır. Vücutta bulunan florürün yaklaşık %90'ı kemiklerde ve dişlerde bulunmaktadır (Dursun ve diğ. 2005).

Florür oral yolla alındıktan sonra, suda çözünmüş olarak hızlı biçimde ve tamamı mide ve bağırsak tarafından absorplanmakta, absorplanan florür kan yoluyla taşınmaktadır. Florürün yayılımı hızlı bir prosestir. Kemik ve dişlerde hemen birikim gerçekleşmektedir. Florür vücuttan üre, dışkı ve ter yoluyla dışarı atılmaktadır (WHO, 2000).

Florürün hayvanlar ve insanlar üzerindeki sağlık etkileri aşağıda özetlenmiştir.

Hayvanlar üzerinde: %50 ölüme sebep olan doz miktarı olan Lethal Dose (LD₅₀) değeri sıçanlarda 51.6 mg/kg iken, farelerde bu değer 44.3-46 mg/kg arasında değişmektedir. Büyükbaş hayvanlarda ise sodyum florür 40 mg/kg değerlerine ulaştığında besin yoluyla toksik etkilerin görüldüğü saptanmıştır. Bu da hayvanların yününde azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca 7 yıllık bir periyot süresince günlük 14 mg ve üzerinde florür girdisi hayvanların dişlerinde tahribata sebep olmaktadır (WHO, 2000).

Son yıllarda insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda, dünyada 25 den fazla ülkede (Libya, Mısır, Türkiye, Irak, Arjantin, Meksika, Avustralya, Yeni Zelanda, Hindistan, Japonya vs.) florürden kaynaklanan rahatsızlıkların gözlendiği rapor edilmektedir. Bu hastalıklardan etkilenen insanların sayısı tam olarak bilinmemekle birlikte, sayının 10 milyonlar seviyesinde olduğu tahmin edilmektedir (Url-2).

İnsanlar üzerinde toksik etkileri kadar faydalı bir element olan florür Amerika Ulusal Bilim Akademisi tarafından nütrient olarak sınıflandırılmıştır. Günlük 1–3 mg florür

diş çürümelerini önlediği bilinmektedir. Yüksek konsantrasyona uzun süreli maruz kalma ise diş mineleri ve kemik üzerinde zararlı etkilere sebep olmaktadır. Tek başına 5–10 mg/kg vücut ağırlığı, akut etkilere sebep olmaktadır. Bu değer 16 mg/kg vücut ağırlığına çıktığında ise ölümle sonuçlanmaktadır (WHO, 2000).

Florürün zehirlilik etkisi, direkt hücre zehirlenmesi şeklinde olmaktadır. Florür vücutta kalsiyumu bağlamakta proteolitik ve glikolitik enzimler ile girişim yapmaktadır. Florür kanın pıhtılaşmasını inhibe etmekte ve eritrosit glikolisis'i azaltmaktadır. Ayrıca potasyumun kırmızı kan hücrelerinden akışına neden olmaktadır (WHO, 2000).

HF'ün solunum yoluyla akut etkileri, aşırı derecede solunum zorluğuna ve buna bağlı olarak boğulma ve öksürük gibi etkilere sebep olmaktadır. Göz ve deriye temas halinde ise (sıvı ya da buhar şeklinde) ciddi tahriş ve kaşıntılara bu da ciddi yanmalara, uzun süreli ya da kalıcı görme bozukluklarına neden olabilmektedir (WHO, 2000).

Sindirim yoluyla ise, florür gastrik asit ile reaksiyona girerek hidroflorik asidi oluşturup; mide bulantısı, kusma ishal, karın ağrısı vs. hastalıklara sebep olmaktadır. Kronik etkiler ise solunum ve sindirim yoluyla, kilo kaybı, halsizlik, kansızlık, dişlerin renginin solması şeklinde görülmektedir (WHO, 2000).

Amerikan Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından yapılmış olan araştırmalar florür konsantrasyonu 4 mg/L'nin üzerine çıktığında diş hastalıklarına ve iskelet yapısında bozulmalara sebep olduğunu ortaya koymuştur. Günde 6 mg florüre maruz kalındığında, eklem yerlerinde rahatsızlıklar, kilo kaybı ve kemik kırılmaları meydana gelebilmektedir. Florürün kemiklerde meydana getirdiği tahribin %50'sinin gelişme çağındaki çocuklarda, %10'unun ise yetişkinlerdedir. Fosfat madeninde oluşan toz kirliliğinin aşırı diş sağlığına etkisi olduğu belirlenmekle birlikte, yapılan araştırmalarda florür'den kaynaklanan kanser riski bulgusuna rastlanmamıştır (WHO, 2000).

2.1.4 Florürü arıtma ihtiyacı

İçme suyu standartları, EPA tarafından birincil ve ikincil standartlar olmak üzere sınıflandırılmıştır. Birincil standartlar, sağlıkla bağlantılı olarak, ikincil standartlar ise estetik amaçlı olarak belirlenmiştir. Florür, birincil standartlarda toksik inorganik kimyasal olarak yer almaktadır (Pickards ve Reynold, 1996).

İçme sularındaki florür standardı 0.7-2.4 mg/L arasında değişmektedir. Bu aralık içerisinde gerçek değeri, maksimum hava sıcaklığının yıllık ortalamasına bağlıdır. Eğer sıcaklık 26.3-32.5°C arasında ise standart 0.7 mg/L, sıcaklık 4.4-12.1°C arasında ise bu değer 1.2 mg/L olarak değişmektedir (Pickards ve Reynold, 1996). Sıcaklığa bağlı olarak içme suyu standartlarının farklılık göstermesinin sebebi, sıcak iklim kuşağında yaşayan insanların yaz aylarında, soğuk iklim kuşaklarında yaşayan insanlara göre daha fazla su tüketmesidir. Bu yolla fazla florür tüketiminin, dişlerde kalıcı rahatsızlıklara sebep olması nedeniyle, florür standardını dengelemek ya da azaltmak gerekmektedir. Çizelge 2.3’de belirli kuruluşlarca içme suyu için belirlenmiş florür standartları verilmiştir.

Çizelge 2.3: İçme suyu için florür standartları (İstanbul Su Kalitesi Raporu, 2004).

Florür Konsantrasyonu, mg/L	
Türk Standartları TSE 266, 1997	1.5
Dünya sağlık Teşkilatı (WHO), 1999	1.5
ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA), 2002	0.7 – 2.4
Avrupa Birliği (AB), 1998	1.5

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)’de Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre florür için kalite kriterleri (SKKY, 2004).

Florür konsantrasyonu (mg/L)	
1. Sınıf	1.0
2.Sınıf	1.5
3.Sınıf	2.0
4.Sınıf	>2.0

Çizelge 2.3 ve 2.4’den içme sularında, sağlık açısından risk oluşturmayacak, florür konsantrasyonu için belirlenen standart değer 1.5 mg/L olduğu görülmektedir. Bu amaç kapsamında florür konsantrasyonun yüksek olduğu su kaynaklarında florür giderimi için belirli metotlar geliştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi esasına dayalı olarak başlıca, iyon değişimi, aktif alümina ve aktif karbon ile adsorpsiyon,

koagülasyon flokülasyon, membran prosesler, elektrokoagülasyon başta olmak üzere, ters ozmoz metodu ile de florür giderimi sağlanmaktadır (Meenakshi, 2006).

Çizelge 2.5’de ise SKKY’ne göre belirli endüstriler için belirlenmiş alıcı ortama deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 2.5 : SKKY’ne göre florür için alıcı ortam deşarj standartları (SKKY, 2004).

SU KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNETMELİĞİ	FLORÜR KONSANTRASYONU		
	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune(2 saatlik)
Cam Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standardı	mg/L	--	30
Azot ve Diğer Nütrientleri İçeren Kompoze Gübre Üretimi	mg/L	--	15
Metal Sanayi (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	mg/L	50	30
Metal Sanayi (Galvanizleme)	mg/L	50	--
Metal Sanayi (Dağlama İşlemi)	mg/L	20	--
Metal Sanayi (Elektronik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)	mg/L	50	--
Metal Sanayi (Sıcak Galvanizleme Çinko Kaplama)	mg/L	50	--
Metal Sanayi (İletken Plaka İmalatı)	mg/L	50	--
Metal Sanayi (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	mg/L	50	--
Metal Sanayi (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)		30	--
Metal Sanayi (Alüminyum Oksit Ve Alüminyum İzabesi)	mg/L	50	30
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon,Traktör, Minibüs vb.)	mg/L	5	--
Karışık Endüstriyel Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları Küçük Ve Büyük Organize Bölgeleri Ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler	mg/L	15	--
Katı Atık Değerlendirme Ve Bertaraf Tesisleri	mg/L	15	--

Çizelge 2.5’de de belirtildiği gibi endüstriyel kaynaklardan oluşan florür konsantrasyonu 10-100.000 mg/L aralığında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Yüksek konsantrasyon aralığındaki florür konsantrasyonunu, SKKY alıcı ortam deşarj standartlarında belirtilen uygun değerlere getirebilmek içinde başlıca kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon, membran prosesler gibi arıtma yöntemleri uygulanmaktadır.

2.2. Florür Giderme Yöntemleri

Defloridasyon, sudaki fazla florürün giderilmesi uygulamasıdır. Daha önce de belirtildiği üzere hidroflorik asit, metal kaplama, cam, fosfat gübresi, yarı iletken ve elektronik endüstrilerinden kaynaklanan atıksular düşük pH'a ve yüksek florür konsantrasyonuna sahiptirler. Alıcı ortam deşarj standartlarını yakalayabilmek için florür konsantrasyonunun belirli seviyelere inmesi gerekmektedir. Bazı ülkelerdeki deşarj standartları; Japonya' da 5-15 mg/L, Polonya'da 25 mg/L, Hindistan'da 1.5-10 mg/L ve Tayvan'da 10 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Eskandarpour ve diğ. 2008). İçme sularında ise alternatif bir su kaynağının bulunamaması durumunda florür gideriminin önemi çok büyüktür. Günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından su ve atıksularda florür giderimi için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar başlıca;

- koagülasyon-flokülasyon prosesi,
- adsorpsiyon prosesi,
- iyon değıştirme prosesi,
- membran prosesi,
- elektrokimyasal prosesi,

olarak sıralanabilmektedir. Koagülasyon, hızlı karıştırma, flokülasyon, sedimentasyon, filtrasyon, dezenfeksiyon ve çamur yoğunlaştırma gibi fiziksel ve kimyasal giderim mekanizmalarını kapsamaktadır. Kalsiyum ve magnezyum tuzları, poli alüminyum klorür, alum gibi kimyasalların kullanımıyla oluşan floklar ile florürün giderilmesi sağlanmaktadır. Adsorpsiyon, sularda aşırı florürün gideriminde çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Florür giderimi, kullanılan adsorban maddeleri üzerinde florürün adsorplanması ile gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal teknikler, elektrokoagülasyon ve elektrosorptif prosesleri içermektedir. Membran teknikleri ise ters ozmoz, nano-ultrafiltrasyon ve elektrotializ proseslerini içermektedir. Her bir uygulama ile ilgili esaslar aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1 Koagülasyon esasına dayalı prosesler

Nalgondo tekniği (alum ile koagülasyon), koagülasyon-flokülasyon prensibine dayanmaktadır. Bu amaç ile çoğunlukla koagülan olarak alüminyum tuzu kullanılmaktadır. Alüminyum sülfat (alum), içme suyu arıtımında flor gidermek amacıyla kullanımı araştırılan ilk kimyasal bileşikler arasındadır. Proses, kireç ilavesiyle alkali şartlarda yürütülmektedir. Yeterli miktarda alkalinite içeren suya alum ilave edildiğinde, suda çözünmeyen $Al(OH)_3$ katı fazı oluşmaktadır. Bu şekilde florür $Al(OH)_3$ flokları üzerinde adsorplanarak sudan uzaklaştırılmaktadır. Yang ve Dluhy (2002) yapmış oldukları çalışmada bu yöntem ile florür konsantrasyonunun 1.7 mg/L'ye kadar düşürülebileceğini tespit etmişlerdir.

Bu arıtma yönteminin avantajları;

- yüksek debilerde uygulanabilir olması,
- sürekli veya kesikli sistemlerin her ikisine de uygulanabilmesi,
- 1.5 - 2 mg/L'den çok düşük konsantrasyonlara kadar yüksek verim elde edilebilmesi,
- minimum elektrik ve ekipman ihtiyacına sahip olması,

olarak sıralanabilmektedir. Bu yöntemin dezavantajları ise;

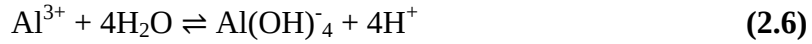
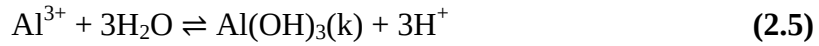
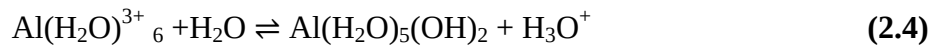
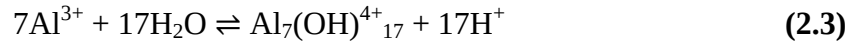
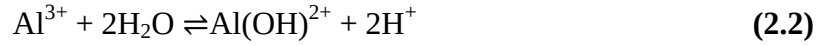
- alum kullanılıyor olması nedeniyle sudaki sülfat konsantrasyonunun artması,
- uygulama sonrasında çıkış sularında alüminyum konsantrasyonun 0.2 mg/L ile sınırlandırılmış olması,
- çamur kurutmak için alan ihtiyacının artması,
- sistemin bakım maliyetinin yüksek olması,
- silikat ve sıcaklığın proses verimini olumsuz yönde etkilemesi,

şeklinde verilebilmektedir (Url-3).

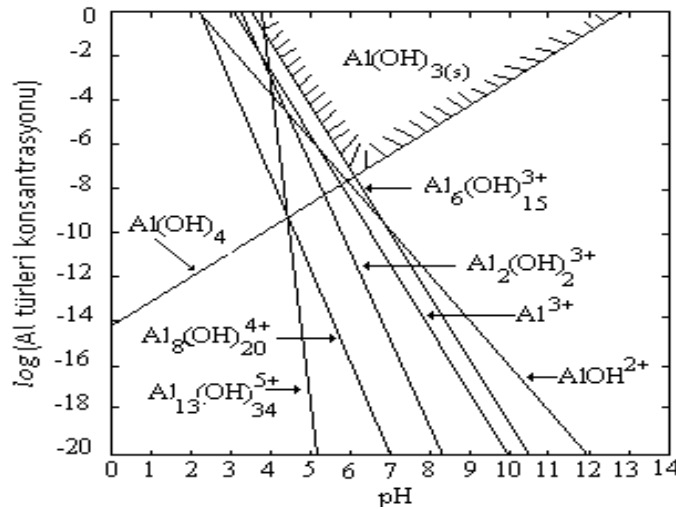
Su arıtımında kullanımı yaygın olmasına karşılık, alüminyum ile florür giderimin kimyası oldukça komplekstir. İslam ve Patel, (2007) birlikte yürüttükleri çalışmada alüminyum ile florürün birlikte kompleks oluşturarak, sudaki florür konsantrasyonun arttığını tespit etmişlerdir.

Alüminyum hidroksitin çözünürlük limitinin aşılması için yeterli miktarda alüminyum tuzu suda çözündüğü zaman, Al^{3+} metal iyonu ilk olarak hidrolize uğrayarak $Al(H_2O)^{3+}_6$ iyonuna, daha sonra da mononükleer, dinükleer ve bazen de

bazı durumlarda da polinüklear hidroksi komplekslerine ve en son olarak da $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0.1) amorf katı fazını oluşturmaktadır (Ayoob ve diğ. 2008). Şekil 2.1’de alüminyumun pH’a bağlı çözünürlük diyagramı Çizelge 2.6’da ise $\text{Al}(\text{OH})_3$ katısının hidrolizi sonucu oluşan türlerin denge sabit değerleri verilmiştir. Hidroliz sonucu gerçekleşen reaksiyonlar ise;



olarak ifade edilmiştir.



Şekil 2.1 : Sulu ortamda alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi (Benefield ve diğ. 1982).

Şekil 2.1 incelendiğinde, alum ilavesinden sonra sistemin pH’sına bağlı olarak, oluşan alüminyum kompleks bileşikleri görülmektedir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı fazının minimum çözünürlüğünün pH 5.5-6.5 arasında olduğu da gözlemlenmektedir. Ayoob ve diğ. (2008) yürüttükleri çalışmada pH aralığı $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’in izoelektrik noktasının (9.2–11.5) altında olduğu zaman pozitif yüklü polimerik hidroks kompleks türlerinin ortamda hakim olduğunu tespit etmişlerdir. pH, izoelektrik noktadan daha aşağıya inildikçe, metal türlerin ortalama pozitif yükleri de artmaktadır. İzoelektrik

noktanın üzerindeki pH'larda anyonik polimer türler baskındır ve yük nötralizasyonu ile negatif yüklü kolloidlerin destabilizasyonu gerçekleşmemektedir.

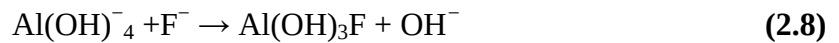
Çizelge 2.6 : Gibbsite α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ hidrolizi sonucu oluşan türlerin denge sabitleri (25°C, I=0), (Stumm ve Morgan, 1995).

Bileşikler	H^+	log K
Al^{3+}	3	8.5
AlOH^{2+}	2	3.53
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	1	-0.8
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0	-6.5
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-1	-14.5
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	5	11.6
$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$	7	11.8

Suya alüminyum tuzları ilave edildiğinde, florür iyonlarının $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorbe olarak giderildiği bilinmektedir. Alum ile florür gideriminin verimi, ortamın pH, alkalinitesine ve ortamda bulunan diğer iyonlara bağlıdır. Bu reaksiyonun gerçekleştiği optimum pH aralığı 5.5 – 6.5 dır. Florürün $\text{Al}(\text{OH})_3$ üzerinde adsorbe olarak giderim mekanizması;



şeklinde ifade edilmiştir (Ayoob ve diğ. 2008). Florürün $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorbe olarak giderilmesinin yanı sıra yüksek pH'larda ortamda baskın olan (2.6) reaksiyonunda oluşan negatif yüklü $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ türünün de ligand değişimi ile florür gideriminde bir rolü olduğu düşünülmektedir. Ancak arıtılmış suda ki artık (residual) alüminyum konsantrasyonun yüksek olmasından dolayı koagülasyon prosesinin verimini azalttığı gözlemlenmiştir.



Florür konsantrasyonu 10 mg/L'nin üzerinde olan atıksuların alum ile arıtılmasında, yüksek miktarda alum dozuna gereksinim olması, arıtılmış atıksuda kabul edilemeyecek düzeyde alüminyum ve sülfat miktarına yol açtığı tespit edilmiştir. pH 9.8'de alum ile koagülasyon yapıldığında atıksuda kalan alüminyum konsantrasyonu 0.37 mg/L olarak tespit edilmiştir. pH 8.57'ye düşürülerek yapılan 10 mg/L alum ile koagülasyon deneyinde ortamda kalan alüminyum konsantrasyonun da 0.26 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir. pH değeri daha da düşürülerek 7.61'e inildiğinde ise alüminyum konsantrasyonu 0.07 mg/L olup bu değerinde Dünya Sağlık Örgütü

(WHO) tarafından kabul edilebilir limit olan 0.2 mg/L'nin altında olduğu görülmektedir (Ayoob ve diğ. 2008).

Alum ile florür gideriminin incelendiği bir çalışmada, pH'sı 7.3, başlangıç florür konsantrasyonu 6 ± 0.59 mg/L olan bir numune, 100-500 mg/L arasında farklı alum dozları ilave edilerek önce 30 dakika 30 rpm'de karıştırılıp ardından 20 dakika çökelme işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışma sonunda artan koagülan dozu ile florür konsantrasyonunun azaldığı, florür konsantrasyonunun 1.5 mg/L'ye inmesi için 280 mg/L alum dozuna ihtiyaç olduğu belirlenmiştir (Veressinina ve diğ. 2001).

Patterson (1985) tarafından yürütülen bir çalışmada, florür konsantrasyonu 100 mg/L olan su numunesinden florür gideriminde, alum dozunun ve ortamın pH'sının giderim verimine etkisi incelenmiştir. En iyi arıtma veriminin sağlandığı şartların, pH 7, alum dozu 40 mg/mg florür olduğu sonucuna varılmıştır. Bu şartlar altında 100 mg/L florür konsantrasyonunun 4.8 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir. Alum dozunun daha da artırılarak 200 mg/mg florür seviyesine çıkartılması durumunda florür konsantrasyonunun 2 mg/L'ye kadar düştüğü belirlenmiştir.

Giriş florür konsantrasyonun 5 mg/L ve pH'nın 6.2 - 6.4 olduğu bir başka alum ile florür gideriminin incelendiği çalışmada, sırasıyla 100 – 200 ve 300 mg/L alum dozlaması yapılarak, çıkış florür konsantrasyonlarının 3.3-2.1 ve 1.3 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir (Patterson, 1985).

Zhang ve diğ. (2005) yürütmüş oldukları çalışmada membran koagülasyon reaktörü kullanarak içme suyunda florür giderimini incelenmişlerdir. Yapılan Jar-Test denemeleri ile florür giderimi için optimum pH aralığı bulunmuş ve pH 6–6.7 aralığında reaktöre sodyum hidroksit ve alüminyum sülfat ilave edilerek florür konsantrasyonu 4 mg/L'den 1 mg/L'nin altına düşürülmüştür.

Kalsiyum tuzları ile çöktürme, yüksek konsantrasyonda florür içeren atıksu ve sulara yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kalsiyum iyonu, atıksuda bulunan florür iyonu ile reaksiyona girerek çözünürlüğü az olan kalsiyum florür tuzunu meydana getirmektedir. Kalsiyum florürün, teorik olarak hesaplanan maksimum çözünürlüğü yaklaşık 8 mg/L'dir. Kimyasal çöktürme ile florür konsantrasyonun 10-20 mg/L'ye indiği bilinmektedir (Yang ve Dluhy, 2002). Bu uygulamada karşılaşılan bir sorun oluşan katı fazın kolay çökebilme özelliğinde olmamasıdır.

Florür gideriminde Ca(OH)_2 , CaSO_4 ve CaCl_2 gibi kalsiyum tuzları, florürü çözünmeyen CaF_2 şeklinde çöktürmek suretiyle ortamdan uzaklaştırmada kullanılmaktadır.



Ancak bu proses, çıkış atıksuyun da sertlik problemine sebep olmaktadır. Stokiyometrik oranda, suya kalsiyum tuzu ilave edildiğinde teorik olarak çıkış florür konsantrasyonunun 8–12 mg/L aralığında olması beklenirken, yüksek iyonik güç, çekirdekleşmenin yavaş olması ve düşük pH sebebiyle pratikte bu değerler sağlanamamaktadır. Bu sebeple stokiyometrik üstü kalsiyum ilavesi yapılması gerektiğinden, çıkış suyun sertlik değeri de 1000 mg CaCO_3 /L gibi yüksek değerlere ulaşmaktadır (Hu ve diğ. 2005a).

Bu proseste meydana gelen bir başka problem ise CaF_2 partiküllerinin koagülan kullanmaksızın çökemeyecek kadar çok küçük olmalarıdır. Bu problemin önüne geçebilmek için CaF_2 çöktürmesi ardından ortama inorganik koagülan olan alüminyum sülfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ya da polialüminyum klorür (PAC) ilavesi yapılarak CaF_2 floklarının çökebilir forma gelmesine yardımcı olunmaktadır (Hu ve diğ. 2005a).

Son yıllarda, fazla miktarda çamur meydana getirmesi ve florürün geri kazanımının ekonomik olmaması nedeniyle konvansiyonel çöktürme ile florür giderimi için alternatif prosesler geliştirilmektedir. Bu alternatif yöntemlerden bir tanesi akışkan yataklı reaktörde kristalizasyon ile florür giderimidir. Bu prosesin esası, silika kumu kullanılarak oluşturulan akışkan yatak üzerinde CaF_2 katı fazının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Yürütülen çalışmada, fazla doyurma (supersaturation)'nın, partikül formunun oluşması ve çekirdekleşme mekanizması üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu prosesin kimyası konvansiyonel çöktürme ile benzerlik göstermekle birlikte çamur üretimi gerçekleşmemektedir. Deneysel çalışmada, başlangıç florür konsantrasyon aralığı 200–2000 mg/L olarak alınmış ve akışkan yatağın sıcaklığı 20°C olarak ayarlanmıştır. Prosesin florür giderim verimi çıkış suyundaki çözünmüş florür ve küçük kalsiyum florür partiküllerinin ölçümü ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, fazla doyurma işleminin artması ile birlikte florür giderim veriminin düştüğü, çıkış suyunda florür seviyesinin 100-136 mg/L arasında kaldığı tespit edilmiştir (Aldaco ve Luis, 2005).

Huang ve Liu, (1999) yapmış oldukları çalışmada yarı iletken endüstrisinden kaynaklanan florür içeriği yüksek atıksu üzerinde çöktürme ve flotasyon uygulaması ile florür giderimini incelemişlerdir. 3 farklı tip kalsiyum tuzu CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılması durumunda hangisinde CaF_2 çöktürmesinin daha verimli olacağı hedeflenmiş ve flotasyon işleminde $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ oranı ve pH'nın florür giderimine etkisi incelenmiştir. CaF_2 çöktürme veriminin daha etkili olması amacıyla sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddesi ilavesi yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmada, giriş florür konsantrasyonu ortalama 720 mg/L, azot gaz debisi 50 mL/dakika ve pH ~7 olarak alınmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda, $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ oranını 1 ve daha üzerine çıkarıldığında, çıkış florür konsantrasyonun 2.8 mg/L'ye kadar indiği tespit edilmiştir. CaF_2 çözünürlüğünün, pH<5'de çöktürmenin tam olarak tamamlanamaması ve florürün HF^- formuna hidrolizi, pH>12'de de kalsiyum hidroksit türlerinin meydana gelmesi sebebiyle arttığı rapor edilmiştir. SDS konsantrasyonu 50 mg/L ve üzerine çıkarıldıkça florür giderim veriminin arttığı ve artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak florür gideriminin daha kısa sürede gerçekleştiği belirlenmiştir. 3 farklı kalsiyum tuzundan CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in giderim verimlerinin sırasıyla %88, %84 ve %64 olduğu, iyonik gücün arttıkça CaF_2 çöktürme verimi ile flotasyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

Bir diğer çalışmada, atıksulardan daha ekonomik biçimde florürün giderilmesi amacıyla geliştirilen “En Chem” prosesinin verimi incelenmiştir. Bu proses de kalsiyum klorür ilavesiyle çözünmeyen kalsiyum florür oluşumu hedeflenmiş ve pH 6-9 arasında, yüksek dozda kalsiyum klorür ilavesi olmadan, yüksek florür giderimi elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ancak söz konusu proseste, yüksek konsantrasyonda amonyağın florür giderim veriminde olumsuz etkileri olduğu tespit edilmiştir (Url-1).

Grzmil ve Wronkowski, (2006) CaF_2 çöktürmesi ile yüksek konsantrasyonda florür içeren ıslak fosforik asit üretim prosesi atıksularından, florür giderimini incelemişlerdir. Giriş florür konsantrasyonu 200 mg/L olan numune üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sırasında Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ve pH'nın florür giderme verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, pH 2–3 arasında alüminyum iyonlarının florür ile kompleks oluşturması sebebiyle CaF_2 oluşumunda inhibisyon etkisinin olduğu bu pH aralığında demir iyonlarının giderim verimine

olumsuz bir etkisi olmadığı saptanmıştır. %90 giderim verimine ise pH >6 ve Ca²⁺/F⁻ oranının 2.5 / 1 olduğu değerlerde ulaşıldığı belirlenmiştir.

Farklı kalsiyum tuzları ilave edilerek florür gideriminin incelendiği bir başka çalışmada, [Ca²⁺]/[F⁻] oranı 0.5 ya da daha üzerine çıkartıldığında, CaCl₂'ün Ca(OH)₂'den %11 oranında daha iyi florür giderimi sağladığı tespit edilmiştir. Asidik pH'larda ve pH 7'nin üzerinde Ca²⁺ iyonunun diğer iyonlar ile (Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻) reaksiyona girmesinden dolayı CaF₂ çöktürmesi sağlanamadığından çıkış florür konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple en uygun florür gideriminin pH 7'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. pH 11'in üzerinde florür iyonlarının CaF₂ şeklinde giderilebilmesine karşılık, pH 7 üzerinde de ilave edilen Ca²⁺ tuzları, çıkış suyunda kalsiyum tuzunun da artmasına sebep olmaktadır. Farklı pH aralıklarına göre florür giderimi incelendiğinde;

pH < 4 iken; florür HF asit formunda yer aldığı,

4 < pH < 7 iken; Ca²⁺ iyonları için florürün, Cl⁻ iyonları ile yarıştığı,

pH > 7 iken; Ca²⁺ iyonları için florürün, OH⁻ ve SO₄²⁻ iyonları ile yarıştığı tespit edilmiştir (Kim ve diğ. 2002).

2.2.2 Adsorpsiyon prosesi

Adsorpsiyon özellikle, çöktürme ve koagülasyon proseslerinin ardından atıksu gideriminin sağlanması açısından tartışmasız en uygun ve yüksek giderim verimlerinin elde edildiği bir prosestir (Eskandarpour ve diğ. 2008; Koby, 1998).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam etmektedir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır.

Adsorpsiyon izotermi

Adsorban madde üzerinde biriken madde miktarı;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

q_e = birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_0 = başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

M = adsorban miktarı (g),

V = numune hacmi (L),

olarak verilmektedir. En genel kullanım gören izotermiler Freundlich ve Langmuir ve D.R. denklemleridir.

Langmuir izotermi:

Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

$$q_e = \frac{Q^0 \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2.11)$$

Denklem (2.11)'de;

C_e = adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

Q^0 = tek tabakalı adsorbantın max adsorplama kapasitesi (mg/L),

b = adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (L/mg),

olarak verilmektedir. Denklem (2.11) lineerleştirildiğinde;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b \times Q^0} \times \frac{1}{C_e} \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilmektedir. $1/q_e$ değerine karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun y eksenini kesen değeri $1/Q^0$ değerini, eğim ise $1/b \times Q^0$ değerini vermektedir.

Freundlich izotermi

Bu izoterm (Denklem 2.13) tek tabakalı heterojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu eşitlikte;

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2.13)$$

K_F = adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit,

n = adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabit,

göstermektedir. Freundlich izoterminin lineerleştirilmesiyle;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.14)$$

elde edilmektedir. $\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini, y eksenini keseninin kesim noktası ise $\log K_F$ değerini vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakındır.

D.R. izotermi

D.R adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılmaktadır. Bulunan bu enerji değerleri de adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

$$q_e = X_m \times e^{-K\varepsilon^2} \quad (2.15)$$

Bağıntı (2.15)'de ε (polanyi potansiyeli) $= R \times T \times \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ şeklinde ifade

edilmektedir.

X_m = adsorpsiyon kapasitesi

K = adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit

T = sıcaklık (Kelvin)

R = gaz sabiti (8.314×10^{-3} KJ/mol×K)

$$\ln q_e = \ln X_m - K \times \varepsilon^2 \quad (2.16)$$

adsorpsiyon enerjisi olarak ifade edilen E değeri ise, $(-2K)^{-0.5}$ ile tanımlanmaktadır. K değerinin 8-16 KJ/mol aralığında olması adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir. $\ln q_e$ değerlerine karşılık $\ln \varepsilon^2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi K değerini, y eksenini keseninin kesim noktası ise $\log X_m$ değerini vermektedir (Mahramanlıoğlu ve diğ. 2002).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp; grafik formuna dönüştürülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Günümüzde, alüminyum sülfat, aktif alümina, ve magnezyum tuzları ile florür giderimi için yürütülen adsorpsiyon uygulamalarının yanı sıra yeni adsorban maddeler de geliştirilmektedir (Beyhan, 2003). Florür gideriminde kullanılan başlıca adsorbanlar ile ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

Magnezyum tuzları içeren suya kireç ilavesiyle florür, magnezyum hidroksit üzerinde adsorplanarak giderilebilmektedir.

Kemik Charcoal, yağı giderilen kurutulan ve toz haline getirilen kemik kalsiyum fosfat içermektedir. Bu maddenin florüre karşı büyük ilgisi vardır. Söz konusu madde sudaki florürü gidermede temas yatağı olarak kullanılmaktadır. Rejenerasyonu ise NaOH ile yapılmaktadır.

Trikalsiyum Fosfat, doğal ya da sentetik olarak hazırlanır.

Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan ve genleştirildiğinde çok hafif ve gözenekli bir yapıya dönüşen, beyaz ve gri tonlarda, asidik karakterde camsı volkanik bir kayadır. Ham perlitin rengi saydam açık gri ile parlak siyah arasında değişmekte ve genleştiğinde rengi beyaza dönüşmektedir. Perlitin en önemli özelliği %2 ile 6 oranında su içeriğinin bulunmasıdır. Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte çözünmektedir. Yapısında %15 oranında alüminyum oksit içermesinden dolayı florür giderimi için uygun bir adsorban maddedir (Beyhan, 2003).

Aktif Karbon, yüksek gözenekliliğe sahip ve iyi bir adsorban olması sebebiyle florür gideriminde de kullanılmakta olup, odun, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinin çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışmasıyla ve bozuşmasıyla ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit grubu) oluşan ve büyük ölçüde kolloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir maddedir. Bentonit, suyla temasa geçince şişebilen ve montmorillonit mineralinden oluşan, asitle aktifleştirilebilen ve geniş bir yüzey alanı gösteren ve çeşitli renklerde bulunan bir malzemedir. Yapısında yaklaşık %15'lik alüminyum oksit bulundurması nedeniyle florür gideriminde kullanılmaktadır.

Aktif magnezyum oksit, birçok madde arasında iyi bir adsorbandır. Yüksek sıcaklıkta iyi verim elde edildiği belirlenmiştir.

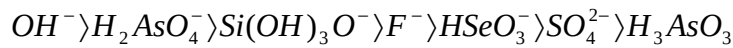
Tamarind Jel, 10 mg/L florür içeren çözeltideki bu değeri tek başına 2 mg/L'ye kadar düşürebilmektedir. Az miktarda klorür ilavesiyle bu değer 0.05 mg/L'ye kadar ineabilmektedir (Url-3).

Ağartma toprağı (attapulğite clay), doğada sulu magnezyum alüminyum silikat olarak elyaf şeklinde bulunan bir çeşit di-oktohedral kil mineralidir [(Mg, Al)₄(Si)₈(O, OH, H₂O)₂₆.nH₂O]. Genel olarak organik kirliticilerin ve ağır metallerin adsorpsiyonu için kullanılan kil bazlı bir adsorbandır. Yüzey yükü negatif olması sebebiyle, katyonik yüzey aktif maddelerle kirliticilerin yüzeyde birikimini ve adsorplanmasını artırabilmek için modifiye edilebilmektedir (Fan ve diğ. 2009). Ağartma toprağının asit ile aktivasyonu ile de daha geniş bir yüzey alanın, doğal ağartma toprağına nazaran 2-3 kat, elde edildiğı Kong ve diğ. (2009) tarafından rapor edilmiştir. Asit ile yapılan aktivasyon ile ağartma toprağının yapısında bulunan pozitif yüklü iyonlar (Al³⁺, Mg²⁺), H⁺ iyonları ile yer değıştirerek yüzey alanın artmasına sebep olmaktadır (Huang ve diğ. 2007).

Porlu yapıya ve büyük aktif yerlere sahip olan **aktif alümina**'nin adsorban olarak florüre ilgisi çok yüksektir. 300–600°C'de Al(OH)₃'in dehidrasyonu ile hazırlanmaktadır. Florür giderimi için uygun bir adsorbandır. Ortamın pH'sı ve alkalitesi aktif alüminanın sorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. pH'nın 5'den küçük ve 9'dan da büyük olduğı aralıklarda alüminyumun serbest kalması sebebiyle florür giderim veriminin azaldığı rapor edilmektedir (Url-3).

pH<5 olduğı durumda, elektrostatik itmeden dolayı adsorpsiyon yavaşlamakta, pH >7 olduğı zaman ise, alüminanın yüzeyindeki negatif yüklerin florür iyonlarını itmesi ve florürün aşırı miktarda bulunan hidroksil iyonları ile yüzeyde yer alan aktif yerler için yarışmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Ku ve Chiou, 2002).

Aktif alüminanın seçiciliğı (Pickard ve Bari, 2004);



olarak verilmektedir. Aktif alüminanın florürü gidermedeki avantajı, maksimum giderim için minimum temas süresine ihtiyaç olması, rejenerasyon yüzdesinin yüksek olması, yüksek oranda aside dirençli bir yapısının olmasından dolayı rejenerasyon boyunca aşınmaya bağılı kayıpları minimize ediyor olması, düşük pH aralıklarında daha yüksek verim elde edilebilmesi şeklinde sıralanmaktadır (Bahena ve diğ. 2002).

Klorür, sülfat, karbonat'ın bu prosese etkisi çok az olmakla birlikte bikarbonat iyonu ise bu prosesi olumsuz etkilemektedir (Pickard ve Bari, 2004).

Aktif alümina ile adsorpsiyon uygulamasıyla %90'lara kadar yüksek florür giderimi sağlamak ile birlikte;

- yüksek florür giderme verimlerinin pH 5-6 aralığında elde edilebilmesi, alkali ve asidik pH'larda proses veriminde düşüşlerin olması,
 - çözünmüş madde konsantrasyonunun yüksek olması durumunda alümina yataklarının tıkanması,
 - sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının giderme verimi üzerinde olumsuz etkilerinin bulunması,
 - ön arıtma gereksinime ihtiyaç duyulması,
 - 4-5 ayda bir rejenerasyon yapılma ihtiyacı ve her rejenerasyon sonrası absorbanın etkinliğinin azalması,
- nedenlerinden dolayı uygulamasında sınırlama bulunmaktadır (Meenakshi, 2006).

Adsorpsiyon prosesi ile florür gideriminde, oluşan farklı florür kompleksleri proses verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Florür içeren sulu çözeltiye, aktif alümina ilave edildiğinde asidik şartlarda oluşacak Al-F kompleksleri;



olarak belirlenmiştir (Ku ve Chiou, 2002).

Florür içeren sentetik olarak hazırlanmış bir numunede, aktif alümina ve elektrosorpsiyon prosesleri birlikte kullanılarak florür giderim verimi incelenmiştir (Lounici ve diğ. 1997). Farklı giriş florür konsantrasyonları (3-30 mg/L), sıcaklık (10-50°C), sertlik (0-400 mg CaCO₃/L) ve pH (4-9) aralıklarında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elektrosorpsiyon prosesinin tüm deney şartlarında giderimin veriminin yüksek olduğu ve aktif alümina prosesi ile birlikte uygulamasının, yalnız elektrosorpsiyon uygulamasına göre daha yüksek giderim verimleri elde edildiği, elektrosorpsiyon prosesinden elde edilen kırılma noktası eğrilerinden en iyi giderimine, giriş F⁻ konsantrasyonu 15 mg/L, 25°C'de ve pH 5.6'da ulaşıldığı çalışmalar sonunda belirlenmiştir. Bununla birlikte sertlik 0 mg

CaCO_3/L 'den 100 mg CaCO_3/L 'ye yükseldiğinde florür iyonlarının aktif alümina ile adsorplanması sırasında, CO_3^{2-} ya da HCO_3^- iyonları ile yarışmasından dolayı giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir.

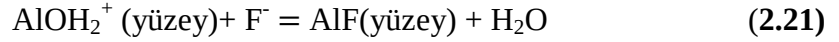
Adsorpsiyon prosesine dayalı florür giderimi için termodinamik parametrelerin yer aldığı kinetik bir çalışmada sentetik olarak hazırlanmış florür içeren numunelerin içerisine 0.1-1.0 g/100mL olacak şekilde doğal ve aktif sönmemiş kireç ilaveleri yapılmıştır. Giriş F^- konsantrasyonu 10-50 mg/L arasında olacak şekilde hazırlanan çözeltiler üzerinde yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, sıcaklık ve yabancı iyonlarının florür giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aktif sönmemiş kirecin adsorpsiyon kapasitesinin, doğal kirece nazaran 2 kattan daha fazla olduğunu (doğal sönmemiş kirecin yüzey alanı $4.19 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, aktif sönmemiş kirecin yüzey alanı $11.75 \text{ m}^2/\text{g}$) göstermiştir. Numunelerin başlangıç pH değerleri 6.61 iken arıtma sonrası bu değer 12.55-12.77'lere çıktığı ve optimum adsorban dozu olan 0.5 g'da pH değerinin 12.71 olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık etkisinin giderim verimi üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20°C 'den 50°C 'ye çıkarıldığında; giriş florür konsantrasyonu 10 mg/L iken giderim veriminin %8.9'dan %32'ye, 50 mg/L iken %71.6'dan %80.9'a kadar yükseldiği belirlenmiştir. Fosfat, sülfat ve nitrat iyonlarının etkisi ise giriş florür konsantrasyonu 50 mg/L ve yabancı iyon konsantrasyonlarının değişimi 10-80 mg/L aralığında alınarak incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesini en çok etkileyen anyonlar sırasıyla fosfat, sülfat ve nitrat olarak belirlenmiştir (İslam ve Patel, 2007).

Yer altı suyu kullanılarak hazırlanmış florür içeren numunede, farklı aktif alümina miktarları (3-5 kg) ve yatak derinlikleri (5-13 cm) kullanılarak florür giderimi incelenmiştir. 3 kg aktif alümina kullanılarak hazırlanan bir yataktan, giriş florür konsantrasyonu 10.5 mg/L, pH ~8, alkalitesi 325 mg/L CaCO_3 , sertlik 360 mg/L ve sülfat konsantrasyonu 55 mg/L olan 350 L numunenin, 9.5 L/saat akış hızından geçirilmesi durumunda florür konsantrasyonu 0.4 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. Arıtılan numune hacminin 550 L'ye çıkarılması durumunda ise aynı koşullarda çıkış florür konsantrasyonunun $\approx 2 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda %87.5'lik maksimum giderim verimine 13 cm yatak derinliği ve 5 kg aktif alümina miktarı kullanılarak ulaşılmış ve aktif alüminanın maksimum florür tutma kapasitesi de 2045 mg/L olarak tespit edilmiştir (Chauhan ve diğ. 2007).

Lounici ve diğ. (2004) yürüttükleri çalışmada elektriksel alan oluşumuna bağlı olarak aktif alümina için yeni aktivasyon tekniği geliştirerek florür giderimini hedeflemişlerdir. Bu kapsamda hem elektro aktif alümina hem de konvansiyonel aktif alümina kullanılarak florür giderimi üzerinde iyonik güç, pH, sertlik ve Florür/Alümina (C_F/C_A) oranlarının etkileri değerlendirilmiştir. Öncelikle aktivasyon için pH 7’de -100 ile +200 mV/SCE arasında farklı potansiyeller oluşturulmuş ve minimum çıkış florür konsantrasyonuna E değeri +100 mV/SCE’inde ulaşılmıştır. Bu çalışmada pH, sertlik ve C_F/C_A oranının etkisinin her iki tip aktif alümina için aynı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte düşük pH değerlerinde (2 - 4) negatif yüklü adsorbanın florür iyonunu elektrostatik itmeden dolayı tutmayacağından optimum pH, 4 olarak belirlenmiştir. Sertlik değerinin yüksek olduğu durumda karbonat ve bikarbonat iyonlarının florür iyonu ile yarışacağından, florürün adsorban üzerine difüzyonun zorlaşacağı, C_F/C_A oranının ise 3 üzerine çıktığında yüksek florür gideriminin gözlemlendiği bu sebeple optimum değerin 4 olarak kabul edildiği belirtilmiştir. İyonik gücün proses verimi üzerine etkisi pH 7 de farklı konsantrasyonda NaCl ilavesinde (200-800 mg/L) yürütülen deneyler ile belirlenmiştir. Konvansiyonel aktif alümina için florür gideriminde iyonik güç ile önemli bir değişim söz konusu olmamıştır. Elektro aktif alümina kullanılması durumunda ise artan iyonik güç ile birlikte florür gideriminde artış meydana gelmiştir.

Valdivieso ve diğ. (2006), tarafından yürütülen bir çalışmada, sıcaklık ve pH’nın α - Al_2O_3 ’ün zeta potansiyeline etkisi, ve florürü adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, elektrolit olarak 0.01 mol/L $NaNO_3$, sıcaklık 10–40°C aralığında ve giriş florür konsantrasyonun 3-10 mg/L olduğu şartlarda yürütülmüştür. Sonuçlar artan sıcaklık ile birlikte adsorbanın çözünürlüğü artacağından alümina üzerinde florür adsorpsiyonunun azaldığını ayrıca sıcaklığın adsorbanın yüzey yüklerini etkilediğini göstermiştir. Sıcaklıktaki küçük bir artışın, yüzey komplekslerinin stabilitesini önemli derecede artırdığı saptanmıştır. pH’ın 5’den küçük olması durumunda, alüminanın çözünürlüğü artacağından, alüminyum-flora kompleksleri (AlF_2^+ , AlF^{2+} , AlF_3 , AlF_4^-) oluşmaktadır. pH 6’dan büyük olduğunda ise OH^- grupları ile florür iyonu yarışacağından yüzeye daha çok hidroksil iyonları tutunmaktadır. Bu sebeple florür giderimi için optimum pH aralığı 5–6 arası olarak

önerilmektedir. Florür giderim mekanizması ise yüzeydeki OH⁻ iyonları ile F⁻ iyonlarının yerdeğiştirmesi (Denklem 2.21);



ve bir yüzey kompleksinin oluşumu şeklinde ifade edilmiştir (Bahena ve diğ. 2002).Yürütölen bu çalışmada sıcaklık ve pH artışının alümina yüzeyinde protonlaşmayı artırdığından florür adsorpsiyonunu azaltıcı yönde rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Nigussie ve diğ. (2007) yürüttüğü bir çalışmada alum üretim prosesinin atık ürünü (içeriğı %40 kuartz, %9 kaolin ve %1.8 alum ve diğeri) adsorban olarak kullanılarak florür giderimi incelenmiştir. Yürütölen bu çalışmada başlangıç 10 mg/L florür konsantrasyonu ve optimum adsorban dozunun 16 g/L olması durumunda 1 saat içerisinde %85 oranında florür giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte adsorbanın yüzey nötralizasyonunun ve sıcaklığın florür giderim verimine bir etkisi olmadığı, yüksek konsantrasyonda bikarbonat iyonunun (100–500 mg/L) florür giderimini azalttığı, klorür, sülfat, fosfat ve nitrat iyonlarının giderim veriminde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Birçok adsorban madde nötr pH’da florür gideriminde yüksek performans göstermesine karşılık, schwertmannite (Fe₈O₈(OH)₆SO₄) düşük pH’da florür gideriminin sağlanması açısından uygun bir adsorban maddedir.

Eskandarpour ve diğ. (2008), yapmış oldukları çalışmada florürün schwertmannite (Fe₈O₈(OH)₆SO₄) üzerinde adsorplanma kapasitesinin belirlenmesinde, başlangıç florür konsantrasyonu, pH, adsorban dozu ve diğeri iyonların etkilerini incelenmiştir. Schwertmannite düşük pH’da stabil ve magnetik özelliğıe sahip bir maddedir. Yüzey alanı 162 m²/g, izoelektrik noktası 4.2’dir. Schwertmannite adsorban maddesinin florürü adsorplama kapasitesi yüksek olmasına karşılık, çözeltideki sıcaklık değışimden çok etkilendiğı tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, başlangıç florür konsantrasyonu 10 mg/L olan sulu çözelti için,1 g/L adsorban dozu, pH 3.8, 23.5°C sıcaklıkta ve 24 saat süre sonunda %90 florür giderim verimi elde edileceğı belirlenmiştir. Sülfat ve fosfat iyonları florür gideriminde negatif yönde, klorür ve nitrat iyonları ise proses verimi üzerinde pozitif yönde etki göstermiştir.

Son yıllarda aktif karbonun pahalı olmasından dolayı, daha ucuz adsorban maddeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Spent bleaching earth (SBE), üzerinde çalışılan yeni bir adsorban madde olup, yemeklik yağ üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılan katı bir atıktır. SBE, filtre pres tarafından giderilemeyen atık yağ ve montmorillonite kil olmak üzere iki bileşiğe sahip olup; yüzey alanı $198 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. SBE'nin yapısından ve ucuz olmasından yola çıkılarak florürü adsorplama kapasitesi üzerinde bir çalışma yürütülmüş, adsorban konsantrasyonu, pH ve yabancı iyonlarının etkileri de incelenmiştir (Mahramanlıoğlu ve diğ. 2002). Yapılan çalışma neticesinde, 5-25 mg/L konsantrasyon aralığında sülfat, nitrat ve fosfat iyonunun florür gideriminde olumsuz etkisi olduğu, başlangıç florür konsantrasyonundan bağımsız olarak giderimin ilk 15 dakikada gerçekleştiği, pH arttıkça florür gideriminin düştüğü belirlenmiştir. Florür konsantrasyonu arttıkça hız sabiti düştüğünden giderimin 2. derece kinetikle gerçekleştiği, 20 mg/L F konsantrasyonu için yürütülen izoterm çalışmalarında Langmuir izoterminde uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ise, pH 3.5'da, 0.375g/30 mL adsorban dozunda, 15 dakika sonunda, 20 mg/L florür konsantrasyonunda %96 giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir.

Zhang ve diğ. (2009) çalışmalarında, magnezyum ve alüminyum tuzları ile modifiye edilmiş attapulgit ile düşük konsantrasyonlardaki florürün adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışma kapsamında, sıcaklığın ve attapulgit/alüminyum/magnezyum kütle oranlarının adsorpsiyon proses verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda attapulgit: $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{AlCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ oranının 2:1:2 olması durumunda florür adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu, artan sıcaklık ile birlikte florür gideriminin arttığı ve bu sonucun da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdiği rapor edilmiştir. Adsorpsiyon ile florür giderim mekanizmasının ise, adsorban üzerindeki OH^- iyonları ile F^- iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde yani iyon değişimi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Wajima ve diğ. (2009), sentetik ve atıksularda titanyum oksosülfattan elde edilmiş olan $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ile florür giderimin verimini incelemişlerdir. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ amorf yapıya sahip olup; yüzey alanı $96.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Maksimum adsorpsiyonun pH 3'de gerçekleştiği, başlangıç florür konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı, klorür, sülfat ve nitrat iyonlarının florür gideriminde etkisinin olmadığı tespit

edilmiştir. Deneysel çalışmalar 25°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Optimum proses koşulları, pH 3, 0.78 g/L adsorban dozu ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda başlangıç florür konsantrasyonu 5 mg/L olduğunda, 0.2 mg/L'den daha düşük florür konsantrasyonlarına inildiği, 200 mg/L olduğunda ise ancak %40 florür giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir.

Bir çalışmada sentetik olarak hazırlanmış olan sulu Fe(III) oksit, florür gideriminde adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı, bu kapasitenin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla sentetik olarak hazırlanmış olan Fe(III)-Sn(IV) karışım oksit adsorban maddesi (HITMO) kullanılarak florür giderimi incelenmiştir. HITMO adsorban maddesinin yüzey alanı 127 m²/g, pH_{pzc} değeri 6.5 olup; deneysel çalışmalar 30°C'de yürütülmüştür. pH'nın florür gideriminde etkisi incelendiğinde, pH 3'de adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olmasından dolayı maksimum florür adsorplama kapasitesi olduğu, 5'e yükseldiğinde adsorplama kapasitesinin biraz azaldığı tespit edilmiştir. pH 5-7.5 arasında adsorban yüzeyinin nötre yakın olmasından dolayı adsorplama kapasitesinin sabitlendiği, pH>7.5 da ise yüzey yükünün negatif olması ve OH⁻ iyonlarının F⁻ iyonları ile yarışmasından dolayı minimuma indiği görülmüştür. Bikarbonat iyonları dışında diğer iyonların florür giderimine etkisi olmamaktadır. Optimum işletme koşulları, pH 6.4, 0.8 g/50 mL adsorban dozu ve 120 dakika olarak belirlenen çalışmada, 25 mg/L florür konsantrasyonunda %96 giderim verimi elde edilmiştir (Biswas ve diğ. 2009).

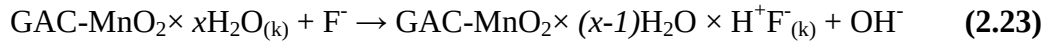
Kagne ve diğ. (2009), kalsiyum hipoklorür (Ca(OCl)₂)'ün hem ekonomik olması hem de dezenfektan madde olarak da kullanılmasından dolayı florür giderim verimi üzerinde ne şekilde etkisinin olacağını araştırmışlardır. Ca(OCl)₂, beyaz toz şeklinde olup, suya ilave edildiğinde, kireç ve Cl⁻, OCl⁻ iyonlarına dönüşmektedir. Kirecin bir kısmı çözeltide bir kısmı ise katı faz olarak kalmaktadır, çözeltide kalan kısım florür ile reaksiyona girerek CaF₂ şeklinde çökerek katı faz oluşturmaktadır. Çözeltiye geçen kısmında ise OH⁻ ile F⁻ iyonları yer değiştirerek yüzey kimyasal reaksiyonları gerçekleşmiş olduğundan adsorpsiyon mekanizması ile giderilmektedir. Her iki durumda da gerçekleşen reaksiyon;



şeklinde olmaktadır. Deneysel çalışmalar neticesinde, nötr ve yüksek pH'lar da florür gideriminin iyi olduğu, reaksiyonun 60 dakika içerisinde gerçekleştiği ve sülfat,

nitrat ve klorürün florür gideriminde negatif, karbonat ve bikarbonatın ise pozitif etkisinin olduğu tespit edilmiştir. 30°C, pH 6.7, 1 saatlik deney süresi ve başlangıç florür konsantrasyonu 5 mg/L olarak yürütülen deneysel çalışmalarda 50 g/L adsorban dozu ile %74, 100 g/L adsorban dozu ile ise %80 florür giderim verimi elde edilmiştir.

Ma ve diğ. (2009), yürüttükleri çalışmada mangan oksit ile kaplanmış granül aktif karbonun (GAC-MnO₂) florür adsorplama kapasitesini incelemişlerdir. GAC-MnO₂ adsorban maddesinin, kaplanmamış haline nazaran 3 kat daha iyi florürü adsorplama kapasitesine sahip olduğu, bunun da sadece aktif bölgelerinin artmasının yanı sıra sorpsiyon prosesinde önemli rol oynayan mikro-porlu yapıya sahip olmasından da kaynaklandığı belirtilmiştir. Yüzey alanı 914.17 m²/g, pH_{pzc} değeri yaklaşık 3 olup, giderim pseudo-ikinci derece kinetiği, ve Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Florür giderim mekanizması;



şeklinde gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalar 30°C sıcaklıkta yürütülmüş olup, pH 5.2, 5 g/L adsorban dozu ve 180 dakika sonunda maksimum 35 mg/L florür konsantrasyonuna kadar yürütülen çalışmalarda yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.

Granül demir hidroksit (GFH) ile florür gideriminin incelendiği bir çalışmada, 10 g/L adsorban dozu, 1 dakika - 24 saat aralığında temas süresi, 1-100 mg/L aralığında florür konsantrasyonu, 10 - 25°C sıcaklık ve pH 3-12 arasında ve yabancı iyonların etkisi değerlendirilmiştir (Kumar ve diğ. 2009). GFH yüksek oranda porlu yapıya sahip olup, yüzey alanı 250-300 m²/g ve pH_{pzc} değeri 7.5-8 arasındadır. Florür giderimi başlangıç florür konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleştiğinden, kinetik pseudo-birinci derece, izoterm ise Langmuir modeli ile uygunluk göstermektedir. Sülfat, fosfat ve karbonat iyonları florür gideriminde negatif etki göstermektedir. Giderim mekanizması;



şeklinde gerçekleşmektedir. Optimum işletme koşulları pH 4-8, 25°C sıcaklık, 15 dakikada olarak belirlenen çalışmada, 20 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda %95 giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir.

Magnezyum oksit (MgO) yüksek florür giderim kapasitesine sahip olmasına karşılık, kapasiteyi daha da artırmak için çitosan (chitosan) ile modifiye edilerek (MgOC), 30°C’de ve nötr pH aralığında florür giderim çalışmaları yürütülmüştür (Sundaram ve diğ. 2009). MgO adsorban maddesinin yüzey alanı 45.51 m²/g olup; pH_{pzc} değeri 10.6’dır. Her iki adsorban maddenin florür giderim kapasiteleri karşılaştırıldığında MgO’nun florür giderim kapasitesi 2175 mg/kg olmasına karşılık, MgOC’un 4440 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç florür konsantrasyonu 10 mg/L olması durumunda MgOC ile florür giderimi ilk 30 dakika da gerçekleşir iken, MgO ile 60 dakikada gerçekleşmiştir. 0.1 g adsorban dozu ilave edildiğinde MgO ile %40 giderim verimi, MgOC ile %91 florür giderimi elde edilmiştir. Adsorban miktarı daha da artırılıp 0.5 g çıkartıldığında giderim verimleri artarak MgO ile %85’e, MgOC ile ise %98’e kadar yükselmiştir.

Viswanathan ve Meenakshi (2010) çalışmalarında, çitosan (chitosan) ile modifiye edilmiş bir başka adsorban olan zirkonyum(IV)-tungstophosphate (ZrWPCs)’ın florür giderimi üzerindeki verimini incelemişlerdir. ZrWPCs’in yüzey alanı 3.55 m²/g ve pH_{pzc} değeri 2.84’dür. Florür giderimi pseudo-ikinci derece kinetiği ve Freundlich izotermi ile uyum göstermiştir. Deneysel çalışmalar 30°C sıcaklıkta yürütülmüştür. pH 3’de florür giderimi maksimum olurken, pH 11’de minimum olarak elde edilmiştir. Asidik şartlarda yüzeydeki pozitif yük florürün adsorplanarak giderimini sağlamakta, alkali şartlarda ise florür iyonu OH⁻ iyonu ile yarıştığından proses veriminde azalma meydana gelmektedir. Optimum işletme koşulları pH 7, 0.1 g/50 mL adsorban dozu olarak saptanan çalışmada, başlangıç florür konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda, florür adsorplama kapasitesi 2025 mg F/kg olarak tespit edilmiştir. 200 mg/L konsantrasyonundaki klorür, sülfat ve nitrat iyonunun florür gideriminde hiçbir etkisi olmaz iken, NaHCO₃’ın hidrolizi sonucu oluşacak olan HCO₃⁻ iyonu ile birlikte ortamda OH⁻ iyonları artacağından ortamın pH’sı yükselerek florür giderim verimi üzerinde negatif etki göstermektedir.

Alümina ile kaplı, sulu mangan oksitin (HMOCA) 25°C sıcaklıkta florür giderimindeki rolünün incelendiği bir çalışmada, temas süresi (1-4 saat), başlangıç florür konsantrasyonu (10-70 mg/L), pH (3-12) ve yabancı iyonların etkileri değerlendirilmiştir (Teng ve diğ. 2009). HMOCA yüzey alanı 315.5 m²/g ve pH_{pzc} değeri 5.9’dur. Florür adsorpsiyonu başlıca iyon değişimi ile gerçekleşmekte olup, giderim Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir. Nitrat ve klorür

konsantrasyonu < 300 mg/L ve fülvik asit (FA) <30 mg/L olduğunda florür giderimine olumsuz hiçbir etki göstermez iken, 300 mg/L konsantrasyonda fosfat, sülfat ve bikarbonat iyonları florür gideriminde %10'luk bir düşüşe neden olmaktadır. Yüksek florür giderimi pH 4-6 arasında gerçekleşmekte olup, pH 5.2, 5 g/L adsorban miktarı ve 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, 6 mg/L başlangıç florür konsantrasyonu olan çözeltide %95 giderim verimi elde edilmektedir.

Gao ve diğ. (2009), sulu çözeltide sentetik olarak hazırlanan hidroksiapatit (HAP) ile florür giderimini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar 25°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Florür giderim kinetiği pseudo-ikinci derece ile gerçekleşmiş olup Freundlich izotermi uyumluluk göstermiştir. En iyi giderim performansı düşük partikül çapında gerçekleşmiştir. Bu çalışmada florür konsantrasyonu ve pH azaldıkça florür giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Maksimum proses verimine pH 5, 0.5 g/25 mL adsorban dozunda ve 120 dakikada ulaşılmıştır. Bu işletme koşullarında başlangıç 5 mg/L florür konsantrasyonunda yaklaşık %99'luk bir giderim verimi elde edilmiştir.

Sujana ve diğ. (2009), amorf yapıdaki Fe/Al hidroksitin, florür giderimindeki etkisini incelemişlerdir. Fe ve Al tuzları pH 7.5 da farklı oranlarda karıştırılıp ön çöktürme yapılarak hazırlanmış, florür gideriminde pH, sıcaklık, başlangıç florür konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Başlangıç florür konsantrasyonu 20 mg/L, 2 saatlik süre, 30°C sıcaklıkta, adsorban dozu 0.5 g/L ve pH 4'de gerçekleşen deneylerde giderim verimleri Çizelge 2.7'de verilmiştir (Sujana ve diğ. 2009). Çizelge 2.7 incelendiğinde en iyi florür giderimin Fe:Al oranı 1 olduğunda gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 2.7: Farklı Fe:Al oranları için giderim verimleri.

	pH _{pzc}	Yüzey alan (m ² /g)	Florür adsorplama kapasitesi (mg/g)
Fe:0	4.8	231.6	≈ 22mg/g
3 Fe:Al	4.8	234.8	≈ 22 mg/g
2 Fe:Al	5.1	245.6	≈26 mg/g
Fe:Al	5.4	268	≈ 28 mg/g
Al:0	6.1	108	≈20 mg/g

Tang ve diğ. (2009) ise yürüttükleri çalışmada, granül demir hidroksitin (GFH) florürü adsorplama kapasitesinin belirlenmesinde, iyonik güç, pH ve yabancı

iyonların etkilerini incelemişlerdir. GFH adsorban maddesinin yüzeyi heterojen olup; yüzey alanı 206 m²/g, izoelektrik noktası pH_{pzc} 7.8'dir. Yapılan çalışmalar neticesinde florür adsorpsiyonunun iyonik güçten etkilenmediği ancak ortam pH'nın giderimde büyük rol oynadığı sonucuna varılmıştır. pH >7 olduğu zaman demir çözülmeye başlamakta ve adsorban üzerinde pozitif yük azalmasından, pH <3 olduğunda ise florür HF formuna dönüşmesinden dolayı, adsorplanma verimi düşmektedir. Bu sebeple en iyi florür giderimi pH 3-6.5'da gerçekleşmektedir. GFH ile florür gideriminde Freundlich izotermi ve kinetik olarak pseudo-ikinci derece uyum göstermektedir. Deneysel çalışmalar 25°C sıcaklıkta yürütülmüş olup, 10 g/L adsorban dozunda ve 24 saat süre sonunda, başlangıç florür konsantrasyonu 10 mg/L olması durumunda 1 mg/g adsorpsiyon giderim kapasitesi, 50 mg/L olması durumunda ise 5 mg/g adsorpsiyon giderim kapasitesi elde edilmiştir.

Biyolojik (denitrifikasyon) ve fizikokimyasal su arıtım proseslerinin birlikte kullanıldığı başka bir çalışmada ise 24 adet sentetik olarak hazırlanmış numune üzerinde nitrat ve florür gideriminin verimi araştırılmıştır. Bu çalışmada alum çamuru ile florür gideriminin toz aktif karbon ile birlikte kullanımı incelenmiştir. Giriş florür iyonu konsantrasyonu 6-20 mg/L aralığında alınmış ve pH 5.8–6.5 arasında çalışılmıştır. Deneyler sonucunda, denitrifikasyon sonrasında alkalinitesi yüksek arıtılmış su üzerinde yürütülen defloridasyon prosesi için ekstradan kireç ilavesine gerek kalmadığı ve florür konsantrasyonun 1.5 mg/L gibi kabul edilebilir bir seviyeye inmiş olduğu ifade edilmiştir (Mekonen ve diğ. 2001).

Yapılan birçok araştırma sonucunda, sulu çözeltilerden florür gideriminde, adsorban yüzeyinde Al³⁺, La³⁺ ve Y³⁺ iyonlarının bulunmasının, florürün seçiciliğini ve giderimi artırdığını göstermektedir (Ku ve Chiou, 2002).

Çizelge 2.8'de literatürden adsorpsiyonun, su ve atıksu içerisinde bulunan florür iyonu için giderme verimlerine yönelik yapılan çalışmaların özeti sunulmuştur.

2.2.3 İyon değiştirme esasına dayalı prosesler

Anyonik ve katyonik iyon değiştiricilerin her ikisi de florür gideriminde kullanılmaktadır. 1940 yılında gerçekleştirilmiş olan iki basamaklı bir iyon değiştirme prosesinde, birinci basamakta sodyum iyonları bir katyon değiştirici ile giderilmekte, ikinci basamakta ise hidrojen florür bir anyon değiştirici malzeme ile

çözültiden uzaklaştırılmaktadır. Bu proses ile 10 mg/L'lik florür konsantrasyonu 1 mg/L'nin altına düşürülebilmektedir (Url-3).

Söz konusu proses ile %90-95 arası florür giderimi sağlanırken, aynı zamanda tat-koku giderimi de gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra;

- sülfat, fosfat, karbonat ve alkalinitenin giderim verimini olumsuz etkilemesi,
 - reçinenin rejenerasyonunda problem yaşanabilmesi,
 - reçinenin pahalı olmasından dolayı pahalı bir sistem olması,
 - pH ayarı için ön arıtma gereksinimi olması ve arıtma sonrası atık uzaklaştırılmasının sağlanması,
 - arıtılmış suyun pH'sının çok düşük ve klorürünün yüksek olması,
- gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

2.2.4 Membran prosesler

Ters ozmoz (TO) ve elektrotializ florür giderimi amacı ile kullanılan membran filtrasyon prosesleridir. Ters osmoz prosesinde basınç uygulaması ile yarı geçirgen membrandan su geçirilerek, çözünmüş kirleticiler çözültiden ayrılmaktadır. Bu sisteme girmeden önce atıksuların ön arıtımı gerekmektedir. Elektrotializ prosesi ise ters ozmoz sistemi ile benzerlik göstermekle birlikte bu proseste basınç yerine elektrik akımı uygulanarak iyon formundaki kirleticiler su veya atıksudan ayrılmaktadır.

Membran prosesler de florür gideriminin yanı sıra, askıda katı madde, inorganik kirleticiler ve organik mikro kirleticilerin giderimi de sağlanmaktadır. Kimyasal madde ilavesi olmaması, çok az bakım gerektirmesi, membranın dayanma süresinin uzun olması, geniş pH aralıklarında çalışılabiliyor olması bu prosesin avantajları arasında yer almaktadır (Pickard ve Bari, 2004; Meenakshi, 2006).

Ortalama 460 mg/L florür içeriği olan elektronik endüstrisi atıksularının, toplam alanı 10 m² olan ters ozmoz membran sistemi kullanılarak, herhangi bir ön arıtma ya da ek kimyasal ilavesi olmaksızın, yaklaşık olarak %98'i bulan bir verimle florürü giderdiği tespit edilmiştir (Pickard ve Bari, 2004).

EPA tarafından belirlenen En Uygun Teknolojiler (BAT_s) kapsamında florür giderimine yönelik 3 yöntemin giderim verimleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.8: Su ve atıksularda adsorpsiyonun florür giderimindeki verimleri.

Numune tipi	Kullanılan Malzeme	pH	Ads* dozu	Sıcaklık (°C)	Yüzey alan (m ² /g)	Ads* çapı	Süre (dk)	Giriş kons. F (mg/L)	verim (%)	Referans
İçme Suyu	Charfines-bentonit kaolinite	2.8	100 mg (50 mL)	32		106µ	240	5	40	Srimurali ve diğ. 1998
	Alumla doyurulmuş aktif alümina	6.5	8 g/L				180	20	99	Tripath, 2006
	Sırf aktif alümina	7	4 g/L					13.2	70	
Sentetik olarak hazırlanmış numune ve atıksu	Gözenekli hidroksi apatit				235			19000	89	Hammari ve diğ. 2004
	Aktif alumina	7	4 g/L		250			13.8	~70	Ghorai ve Pant, 2004
	Yaprak tozu	2	10 g/L	29		600µ	180	15	100	Jamode ve diğ. 2004
	Kalsine Mg-Al-CO ₃ hidroksitleri (CLDH)	6	2 g /1.8 L	30	240.6		360	50	98	Lv ve diğ. 2006
								20	96	
	Arıtılmış alum çamuru	6	4 g/L	30				20	70	Sujana ve Thakur, 1998
	% 99 saf kalsit	~7	33.3g/L	22		150µm	1440	700	99	Turner ve diğ. 2005
	Yüksek safiyette boksit, besleme (feed) boksit, manganез cevheri, manganез cevherlerinin hidroksitleri	5.5	10 g/L		33.16		120	10	~70	Mohopatra ve diğ. 2004
	Hidroksiapatit, fluorspar, demir iyonlarıyla aktif edilmiş kuartz	6	100 mg		0.052		100	2.5.10 ⁻⁵ - 6.34.10 ⁻²	90	Fan ve diğ. 2003
	Kalsit, kuartz									
	Orijinal ve aktif kırmızı çamur	5.5	0.4 g/50 mL		20.7		120	21	82	Çengeloğlu ve diğ. 2002
	Aktif alümina	6	5 g/L	30	160	0.063m m	240	50	85	Young Ku, 2001
	Aktif alümina	5.6	2 g/500 mL	25				15		Lounici, 1997
	Titanyum ile aktive edilmiş Boksit	6	4g/L (50 mL)	27			60-90	10	85	
								15	70	

* Adsorban

Çizelge 2.9: EPA'nın belirlemiş olduğu BAT_s kapsamında florür giderme verimleri (Pickard ve Bari, 2004).

	Giderim Verimi	Su Kaybı	Optimum Şartlar
Aktif Alümina	%85-95	%1-2	pH 5.5-8.3 (yüksek pH'da verim azalır); < 360 mg/L SO ₄ ; < 1000 mg/L TÇM; < 250 mg/L Cl ⁻ , < 0.5 mg/L Fe; < 0.05 mg/L Mn; < 4 mg/L TOK; < 30 mg/L silika; < 0.3 NTU bulanıklık;
Ters Ozmoz	%85-95	%40-60	< 30 mg/L silika , <15% su kaybı için; partikül olmayacak
Ters Elektrotializ	%85-95	%20-30	Proses silika tarafından etkilenmez 3000-5000 mg/L TÇM için çok ekonomiktir.

2.2.5 Elektrokoagülasyon

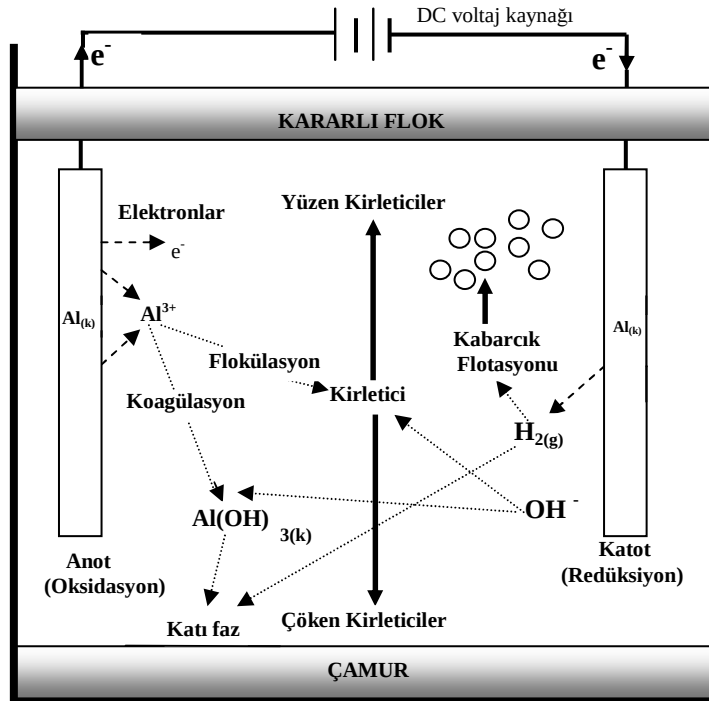
Elektrokimyasal yöntemler mevcut metotların yanı sıra, deşarj atıksularından kaynaklanan problemlerin giderilmesi için etkili bir alternatif metot olarak günümüzde yer almakta olup elektrotepozisyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon olmak üzere 4 grupta yer almaktadır (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyon (E.K.) prosesi son yıllarda enerji tüketimini minimuma indirmeyi ve atıksulardan kirleticilerin arıtımını maksimuma çıkarmayı hedefleyen bir arıtma uygulaması olarak gündeme gelmektedir. E.K. prosesi atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotların kullanıldığı birçok fiziksel ve kimyasal prosesi içermektedir (Vardar, 2006). Böylelikle oluşan reaksiyonlar sonucunda su ve atıksu arıtımında, elektrokimya, adsorpsiyon, flotasyon ve koagülasyon reaksiyonları arasında bir etkileşim söz konusu olduğu da görülmektedir (Holt ve diğ. 2005). Bu proseste koagülan, uygun anot materyalinde elektrolitik oksidasyon ile elektrokoagülatör içerisinde üretilerek, atıksu içinde bulunan (metal ya da diğerleri) zıt yüklü iyonlarla reaksiyona girerek ya da oluşan metal hidroksitlerin floklarıyla üzerine adsorbe olarak giderilmektedir (Mollah ve diğ. 2001). Şekil 2.2’de elektrokoagülatör içerisinde alüminyum elektrotlarının kullanılması ile meydana gelen reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir. Kirleticilerin giderim mekanizmaları metal iyon üretimi oksidasyonla ile anotta gerçekleşirken, katotta ise hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Bu proses;

- elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanmasıyla,
- destabilize olmuş partiküllerin flokları oluşturmak üzere yumaklaşması, olmak üzere 3 adımı kapsamaktadır. Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması;
- kurban anodun oksidasyonu sonucu oluşan iyonların etkileşimi ile çift tabakanın etrafındaki yüklü türlerin bastırılmasıyla,
- elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt yüklü iyonlar ile sudaki mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu ile,
- flok oluşumuyla,

gerçekleşmektedir (Vardar, 2006). Bunların dışında elektrokoagülasyon pilinde;

- atıksuda bulunan kirleticilerin katodik indirgenmesi,
 - kolloidal partiküllerin koagülasyonu,
 - çözeltideki iyonların elektroforetik göçü,
 - elektrotlarda oluşan O_2 ve H_2 kabarcıkları ile koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu,
 - metal iyonlarının katot indirgenmesi,
 - diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler,
- gibi fiziko-kimyasal prosesler de meydana gelmektedir.



Şekil 2.2: Elektrokoagülasyon ile giderim mekanizmaları (Emamjomeh ve Sivakumar, 2006).

Kolloidal karışımları destabilize etmek ve çözünmüş metal ve diğer inorganik kirleticileri sulu fazdan katı faza geçirmek ve oluşan katı fazı filtrasyonla ayırmak için kimyasal koagülasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu uygulamalarda, koagülan ve koagülasyon yardımcısı olarak alum, kireç, demir tuzları ve/veya polimerler kullanılmaktadır. Söz konusu uygulamalar sonucu yüksek miktarda bağlı su içeren dolayısıyla filtrasyonu ve susuzlaştırılması zor olan yüksek hacimde çamur oluşmaktadır. Kimyasal koagülasyonda ile arıtılmış su bazı durumlarda toplam

öznm katı konsantrasyonu yüksek olduğundan endüstriyel uygulamalarda tekrar kullanımı mümkün olamamaktadır (Url-4).

E.K. prosesi, atıksudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi ve böylelikle stabil çökelti oluşturarak atıksudan ayrılması prensibine dayanmaktadır. E.K. sistemlerinin diğer kimyasal arıtma sistemlerine kıyasla, atıksu karakterine bağlı olarak daha az kimyasal madde kullanılması ve daha az çamur oluşumu gibi üstünlükleri yer almaktadır. Atıksuyun içerisinden elektrik akımı geçirilerek metaller, hidrokarbonlar ve organik maddeler de dahil olmak üzere askıdaki ve çözünümü katılar destabilize olmaktadır. Destabilize olan iyonlarda, farklı elektrik yüklü parçacıklar ile birleşerek (koagüle olarak) kelti oluşturmakta ve oluşan çökelti çeşitli çöktürme yöntemleri ile sıvı fazdan ayrılmaktadır (Url-4).

2.2.5.1 Elektrokoagülasyonun uygulama alanları

Elektrokoagülasyon, yağ atıkları, boyalar, askıda partiküller, kimyasal ve mekanik cila atıkları, p sızıntı sularındaki organik maddeler, maden ocağı atıkları, florür gideriminin yanı sıra, ağır metal içeren atıksuların ve süt, iki, kağıt, petrol - alüminyum, gübre, yarı iletken, kimyasal solvent ve plastik üretimi, cam, taşıt fabrikaları, kereste endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmaktadır (Malmaison, 1991; Veressina ve diğ. 2001; Mollah ve diğ. 2001; Url-1; Url-4). EK prosesi farklı karakterdeki atıksulardan kirleticilerin gideriminde etkili olabilmekle birlikte aynı zamanda yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında da etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu prosesin kullanıldığı bazı alanlar;

- yeraltı suyu arıtımı,
- içme suyu arıtımı,
- evsel atıksu arıtımı,
- temaslı soğutma kuleleri kirlenmiş suları,

olarak sıralanabilmektedir.

2.2.5.2 Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon proseslerinin diğer arıtma yöntemlerine nazaran üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

- uygulama sonrası yüksek kaliteli arıtılmış su elde edilebildiği durumlarda arıtılmış su yeniden tesis içinde veya diğer amaçlar için kullanılabilir.
- elektrokoagülasyon ile arıtılmış sular, temiz ve renksiz olması sebebiyle alıcı ortam deşarj standartlarını rahatlıkla sağlamakta (EPA) ve arıtım sonrası deşarj maliyetinin düşmesine sebep olmaktadır.
- elektrokoagülasyon ile oluşan floklar, kimyasal floklara benzerlik göstermekle birlikte bu flokları daha büyük, daha az su bağlı, daha stabil ve bununla birlikte filtrasyonla daha hızlı ayrılabilir.
- kimyasal koagülasyon uygulaması ile yüksek hacimli ve suyunu kolay veremeyen arıtma çamuru oluşmasına karşın E.K. prosesi sonunda oluşan çamur genellikle metal oksit ya da metal hidroksitlerden meydana gelmektedir. Dolayısıyla E.K. prosesi ile daha düşük hacimli ve suyunu daha kolay verebilen çamur üretilmektedir.
- E.K. prosesinin işletme giderleri birçok standart arıtma yöntemine nazaran daha ekonomik olabilmektedir.
- E.K. prosesi elektrokoagülatör ve güç kaynağından oluşmakta, bu sebeple bakımı kolay bir prosestir.
- E.K. ile daha küçük kolloidal partiküllerin arıtımı, uygulanan elektrik akımıyla daha hızlı hareket etmelerinden dolayı daha mümkün olmaktadır.
- E.K. prosesinde, kimyasal arıtmada olduğu gibi nötralizasyon için aşırı kimyasal madde ilavesi gerekmediğinden, ikincil kirleticilerin de oluşumu engellenmiş olmaktadır.
- elektroliz sırasında oluşan hidrojen gazı balonları, kirleticiyi çözeltinin yüzeyine taşıyarak, bunların yüzeyde toplanmalarını sağlamaktadır.

Diğer arıtma yöntemlerine nazaran dezavantajları ise;

- elektrotlar oksidasyon sonucu atıksu içerisine çözündüklerinden düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekmektedir.
- elektrik kullanımından dolayı pahalı bir sistem olabilmektedir.

- bazı durumlarda atıksu karakterine bağlı olarak katod su geçirmez oksit film tabakası ile kaplanmakta ve bu oluşum E.K. veriminde düşüşe sebep olabilmektedir.
- atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması diğer bir ifade ile bünyesinde elektrolit bulundurması gerekmektedir.
- katotta üretilen H₂ gazı çökelmeyi engellemektedir.
- bazı durumlarda arıtılmış su ve atıksularda demir ve alüminyum konsantrasyonları standartların üstünde olabilmektedir.
- metal hidroksitler uygun elektrot arası açıklıklar seçilmemesi durumunda elektrotlar arasında birikebilmektedir (Mollah ve diğ. 2001; Veressina ve diğ. 2001; Uğurlu, 2004; Özgürses, 2003; Url-1; Url-4).

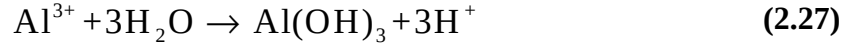
2.2.5.3 Elektrokoagülasyonda meydana gelen reaksiyon tipleri

Elektrokoagülasyon en basit tanımıyla, elektrolit hücre, anot ve katottan oluşmaktadır. Güç kaynağı ile bağlantı sağlandığında katot pasif halde kalmaya maruz bırakılırken, anotta oksidasyon sebebiyle elektrokimyasal aşınma meydana gelmektedir. Atıksu arıtımında, metal aşınma hızlı olacağından, yüzey alanı daha büyük elektrotların kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla paralel ya da seri bağlı monopolar elektrot hücreleri kullanılmaktadır. Hücrelerin seri bağlanmasında, aynı akım bütün elektrotlarda geçerken hücrelerin paralel olarak bağlanmasında ise elektrik akımı tüm elektrotlara eşit olarak bölünmektedir. Elektrokoagülasyon ucuz olmaları ve kolay temin edilmeleri nedeniyle prosesinde alüminyum ve demir elektrotları kullanılmaktadır (Mollah ve diğ. 2001).

Alüminyum elektrotları

Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum anotunun ayrışması sonucu, Al³⁺, Al(OH)₂⁺ gibi türler (düşük pH'da) oluşmaktadır. Ardından uygun pH aralığında önce Al(OH)₃, sonrada polimerize olmuş Al_n(OH)_{3n} bileşiği meydana gelmektedir. Alüminyum anotunda (Chen, 2004);



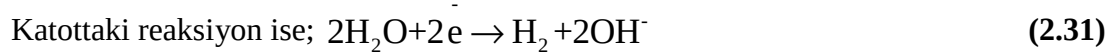


reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bununla birlikte pH'a bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi türler de ortamda bulunabilmektedir.

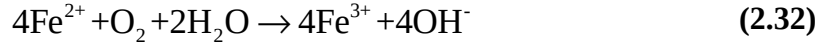
Demir elektrotlar

Demir elektrotu kullanıldığında, demir iyonları (Fe^{3+}) çözelti pH'ına bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katı fazı ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ gibi polimerik hidroksi kompleksleri oluşmaktadır. Demir anotunun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir. Bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e sonuçta ise $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşmektedir (Uygun, 2003).

Demir anotunda;



Anot ve katot da gerçekleşen bir başka toplam reaksiyon ise;



şeklindedir. Bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonları koagülan olarak, partiküllerin flokülasyonu için oldukça verimlidir. Hidrolize olmuş alüminyum iyonları Al-O-Al-OH gibi geniş bir zincir ağı kurarak, su veya atıksu içerisindeki kirleticileri adsorplamaktadır. Alüminyum elektrotu genellikle su arıtımında, demir elektrotu ise atıksu arıtımında kullanılmaktadır.

2.2.5.4 Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler

Elektrokoagülasyon uygulamasında proses verimi üzerinde etkili olan parametreler;

- ❖ elektrot malzemesinin cinsi,
- ❖ elektrotlar arası mesafesi,
- ❖ akım yoğunluğu,
- ❖ elektrolitin cinsi,

- ❖ çözeltinin iletkenliği,
- ❖ arıtılacak parametrenin giriş konsantrasyonu,
- ❖ yabancı iyonların mevcudiyeti,
- ❖ başlangıç pH'sı,
- ❖ sıcaklık,
- ❖ süre,

olarak sıralanmaktadır.

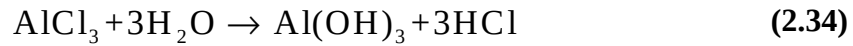
Elektrot malzemesinin cinsi, elektrokoagülasyonda kullanılan malzemelerin seçiminde düşük maliyete ve düşük oksidasyon potansiyeline sahip olması önemli bir faktördür. Kullanılan elektrot malzemeleri genellikle karbon, yumuşak çelik, demir, grafit titanyum ve alüminyum'dur (Ghosh ve diğ. 2008). Demir elektrot, halojen organik bileşikleri oksitlemede test edilmiş bir yeteneğe sahip olmasının yanı sıra tuz içeriği yüksek atıksularda başarılı kullanımı ve elektro oksidasyon için diğ er anot malzemelerine kıyasla daha düşük maliyeti olması nedeniyle tercih edilmektedir (Bejankiwar, 2005). Elektrotların kullanım ömrünü uzatmak için, deneyler sonrasında uygun çözelti ile yıkanması ve durulanması faydalı olmaktadır. Alüminyum plakalar atıksu arıtımında, Al^{3+} iyonunun yüksek koagülasyon verimi nedeniyle tek başına veya demir plakalarla kombinasyon halinde uygulama alanı bulunmaktadır. Alüminyum elektrotunun demir elektrota karş ılık tercih edilmesinin bir sebebi de kalıntı demirin hava ile çok ç abuk reaksiyona girerek okside olması ve bu sebeple de çık ışı suyunun renkli olmasına sebep olmasıdır (Hu ve diğ. 2008). Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonları bulunuyorsa katot malzemesi olarak paslanmaz ç elik kullanılması tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

Akım yoğunluğu ya da yük yükleme si, elektrokoagülasyon sistemine uygulanan akım, elektrotlardan aç ığ a çıkacak olan Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının miktarını belirlemektedir. Akım yoğunluğunun çok yüksek uygulanması akım veriminde düş üşe neden olabilmektedir. Bir E.K. sisteminin elektrotlarının uzun süre kullanılabilmesi için akım yoğunluğunun 2.0-2.5 mA/cm² aralığ ında seç ilmesi önerilmektedir (Chen, 2004). Aynı zamanda uygun akım yoğunluğunun seç imi arıtılacak su veya atıksuyun debisinin yanı sıra pH ve sıcaklık parametreleri dikkate alınarak yapılmalıdır (Chen, 2004). Alüminyum elektrotlarının akım verimi klorür iyonlarının bulunması

durumunda meydana gelen oyuk korozyonunun etkisiyle %120-140'lara çıkar ıken, demir elektrotlarında bu verim %100 civarında kalmaktadır. Artık florür konsantrasyonundaki azalmanın yük yüklemesinin artmasıyla gerçekleşeceği beklenmektedir. Bununla birlikte yüksek yük yüklemesi ile birlikte, daha fazla gaz baloncukları oluşarak, arıtılmış suda oluşan çamurun uzaklaştırılmasını kolaylaştıracağı bilinmektedir.

Çözeltilerin iletkenliği, elektrokimyasal prosesler için çözeltinin iletkenliği önemli bir faktördür. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin iletkenliği elektrolit çözeltisinin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Elektrokoagülasyonda elektrolit kaynağı olarak, oldukça yüksek iletkenlik ve yüksek çözünürlüğe sahip, düşük maliyetli ve aktif klorün güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle genellikle NaCl kullanılmaktadır (Kim ve diğ. 2002).

Anyon ve katyonlar, Klorür iyonu su veya atıksuyun iletkenliğini artırarak enerji tüketimini düşmesini ve suda mevcut bulunan HCO_3^- veya SO_4^{2-} iyonlarının olumsuz etkilerinin azalmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte klorür iyonu, oyuk korozyonu oluşturarak daha fazla $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının oluşmasına yardım etmektedir.



Karbonat veya sülfat iyonlarının bulunması ayrıca, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile çözünürlüğü düşük katı faz oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyinde ayrı bir tabaka meydana getirmektedir. Bu oluşumda elektrotlar arasında potansiyeli artırarak, akım veriminin azalmasına sebep olmaktadır.

pH, elektrokoagülasyon üzerinde su veya atıksuyun pH'sı, metal hidroksitlerin yanı sıra akım verimini de etkilemektedir. pH elektrokoagülasyon esnasında oluşan metal hidroksitlerin çözünürlüğünü belirleyici bir parametredir (Chen, 2004). Alüminyum elektrotlarının akım verimi, nötral şartlardan ziyade alkali ya da asidik şartlarda daha yüksektir. Çok asidik ve bazik pH değerlerinde metal hidroksit çözünürlüklerinde artış görülecek ve buna bağlı olarak koagülasyona dayalı flok oluşumunda azalmalar meydana gelecektir. Elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda;





reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar uyarınca asidik pH'larda kuvvetli oksidan olan HOCl oluşumu, nötr veya hafif alkali pH'larda OCl⁻ oluşumu meydana gelmektedir. Çok yüksek pH'larda (pH>11) ise OCl₃⁻ ve OCl₄⁻ oluşumu nedeniyle oksidan gücünde önemli düşüşler görülmektedir (Vardar, 2006).

Elektrokoagülasyon ile arıtım sonrası çıkış suyunun pH'ı asidik atıksular için artma, alkali atıksular için azalma eğiliminde olması elektrokoagülasyon prosesin avantajlarından bir tanesi sayılabilmektedir. Asidik koşullarda pH'daki bu artışın nedeni katotlarda oluşan hidrojen olduğu tespit edilmiştir (Vardar, 2006).

Sıcaklık, elektrokoagülasyon teknolojisi kullanımı uzun yıllardır var olmasına karşılık sıcaklığın bu proses üzerindeki etkisi çok fazla araştırılmamıştır. Su arıtımında alüminyum elektrot kullanıldığında akım veriminin başlangıçta sıcaklık ile arttığı, 60°C'de maksimum akım verimine ulaşılması ile de artışın durduğu saptanmıştır. 60°C'den sonraki sıcaklık artışları akım veriminde düşüşe neden olmaktadır. Sıcaklık ile akım veriminin artması elektrot yüzeyi üzerindeki alüminyum oksit tabakasının parçalanması sonucu aktivitenin artması nedeniyle gerçekleşmektedir. Sıcaklık çok yüksek iken elektrot yüzeyinde birikme eğilimi fazla olan flokların meydana gelmesi ile sonuçlanan gözenekli Al(OH)₃ oluşumu gerçekleşmektedir (Chen, 2004).

2.2.5.5 Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri

Elektrokoagülasyon performansının iyileştirilmesi için elektrot polaritesinin zaman zaman değiştirilmesi gerekmektedir. Performans artırımı tek kutuplu elektrokoagülasyon pillerinin paralel veya seri bağlanması sonucu elde edilen farklı reaktör tipleri ile de sağlanabilmektedir. Elektrokoagülasyon reaktörlerindeki iletken metal plakalar "kurban elektrotlar" olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi sonucu anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve katodun pasivasyonu minimize olmaktadır. Tek kutuplu elektrotların seri bağlanması durumunda içteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı elektrotların kullanıldığı sistemlerde ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak

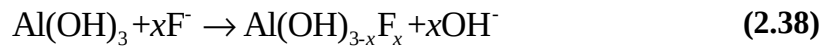
gerekmektedir. Çünkü seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu nedenle reaktör içinde her yerde akım aynı değerdir (Mollah ve diğ. 2004).

Elektrotların paralel çift kutuplu bağlanması durumunda, bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmektedir. Reaktördeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortamdaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır. Bu reaktör düzeni basit olup, kullanım sırasında bakımı kolaydır.

Elektrokoagülasyon sisteminin basit olması için elektrot plakaları genellikle çift kutuplu mod esas alınarak düzenlenmektedir (Mollah ve diğ. 2004).

2.2.5.6 Elektrokoagülasyon prosesi ile florür giderimi

Elektrokoagülasyon prosesi, farklı karakterdeki birçok endüstriyel atıksuyun arıtımında etkili bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna rağmen E.K. prosesinin florür gideriminde kullanımı ile ilgili literatürde kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde yer alan bu çalışmalarda alüminyum elektrotunun elektroliz ile defloridasyon prosesinde kullanılabileceği ifade edilmektedir. Alüminyum anotunun ayrışması sonucu oluşan Al^{3+} iyonu, polimerize olmuş $Al(OH)_3$ katı fazına dönüşmekte ve Denklem (2.38)'de görüldüğü üzere $Al(OH)_{3-x}F_x$ bileşiğini oluşturmaktadır (Shen ve diğ. 2003).

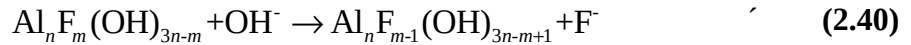
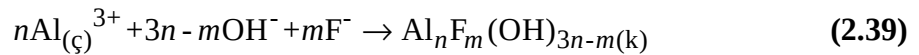


Bununla beraber, Ming ve diğ. (1983) tarafından yapılan çalışmada Al^{3+} iyonunun AlF_6^{3-} formuna dönüşebileceği ve sodyum tuzu ilavesi ile de suda çözünmeyen Na_3AlF_6 bileşiğini oluşturabileceği ifade edilmiştir.

Emamijomeh ve Sivakumar (2006) tarafından yapılan çalışmada, akım yoğunluğu, elektrot mesafesi ve giriş florür konsantrasyonu gibi kritik parametrelerin florür giderimi üzerine etkileri, elektrokoagülasyon/flotasyon (ECF) prosesinde hem monopolar hem de bipolar alüminyum elektrotlarının kullanılması durumları için araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, 10-25 mg/L konsantrasyon aralığında florür içeren sentetik olarak hazırlanmış numune üzerinde 25°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Elektrokimyasal hücre içerisinde 5 alüminyum anot ve katot elektrotu aralarındaki

mesafe 5-15 mm aralığında olacak şekilde bağlanmış ve 0.04-0.1 mA/cm² aralığında akım uygulaması yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında, düşük akım uygulamalarında anottan açığa çıkacak olan alüminyum iyonu daha düşük miktarda olacağı ve florür gideriminin de buna paralel olarak düşük olacağı rapor edilmiştir. Elektrotlar arası mesafenin 5mm'den 15 mm'ye çıkması durumunda, elektrotlar arasındaki direncin artacağı dolayısıyla giderim veriminde düşüşe sebep olacağı belirtilmiştir. Bununla birlikte, uygulanan akımın, sadece koagülan dozunu belirlemediği aynı zamanda reaktör içerisindeki karıştırma hızı üzerinde de etkili olduğu ifade edilmiştir. Emamijomeh ve Sivakumar (2006), yürüttükleri bu çalışmada akım yoğunluğu sabit tutularak başlangıç florür konsantrasyonunun artırılması durumunda, yeterli alüminyum hidroksit formu oluşamayacağından çıkış florür konsantrasyonunun da yükseleceğini ve başlangıç florür konsantrasyonunun artması durumunda reaksiyon hızının azaldığını ifade etmişlerdir. Bu çalışma çerçevesinde yapılan değerlendirmeler sonucunda en iyi florür giderim veriminin, giriş florür konsantrasyonunun 10 mg/L, akımın 1.5 A, elektrotlar arası mesafenin 5 mm ve bekleme süresinin de 55 dakika olduğu şartlarda gerçekleştiği belirtilmiştir. Al³⁺/F⁻ oranının ise ECF sisteminde monopolar ya da bipolar olması durumunda önemli bir fark yaratmadığı rapor edilmiştir.

Zhu ve diğ. (2007), elektrokoagülasyon (E.K.) ile florür gideriminde yeni bir yaklaşım kullanarak florür giderim mekanizmalarını, elektrotlar tarafından giderim ve alüminyum hidroksit flokları tarafından adsorplama olmak üzere 2 guruba ayırmışlardır. E.K. prosesinde florür giderme mekanizması olarak;



reaksiyonları çerçevesinde Al_n(OH)_mF_k^{3n-m-k} kompleksinin oluşumu tanımlanmıştır. Sudaki florür iyonları alüminyum hidroksit flokları tarafından adsorplanarak giderilmenin yanı sıra sudaki hidroksil iyonları ile de yer değiştirerek çöktürülmüş olan katı fazdan tekrar su fazına geçebildiği (2.40) nolu denklemde de görülmektedir. Yürütülen deneysel çalışmada işletme parametreleri olarak; elektrotlar arası mesafe, giriş (başlangıç) pH değeri, yük yükleme, akım yoğunluğu, elektrot alan/hacim oranı (A/V) ve giriş florür konsantrasyonu ele alınmıştır. Florür kaynağı olarak NaF

kullanılarak numuneler sentetik olarak hazırlanmış ve bu numunelerde giriş konsantrasyonu 3-15 mg F⁻/L ve iletkenlik 500-750 µs/cm olarak seçilmiştir. Elektrokoagülatörde elektrotlar arası mesafe 10 mm olacak şekilde 2 monopolar alüminyum (90 mm×60 mm) kullanılmıştır. A/V oranı 18 m²/m³ olarak alınmıştır. Bu çalışmada optimum başlangıç pH değeri, maksimum florür gideriminin sağlandığı 6.5 olarak belirlenmiş, daha yüksek pH değerlerinde ise, katotta hidrojen gazının üretimi ile birlikte, Al(OH)₃ floklarından hidroksil iyonlarının florür iyonu ile yer değiştirerek ayrıldığı tespit edilmiştir. Yük yüklemesi 1.55 F/m³'e ulaştığında florür gideriminin %91'lere ulaştığı ancak bu değer daha da artması durumunda anot yüzeyinde yüksek konsantrasyonda Al³⁺ iyonunun bulunması ile florür iyonunun elektrot üzerinde birikerek flok üzerinde adsorpsiyon verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir. 0.926 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda ise 10 dakika içerisinde adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Florür konsantrasyonu 3 mg/L'den 15 mg/L'ye çıktığında giderme veriminin %92'den %80'e düşmesi nedeniyle artan florür konsantrasyonu ile proses veriminin olumsuz yönde etkilendiği rapor edilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise farklı debilerde, sürekli akımda çalışabilen bir elektrokoagülasyon reaktöründe florür giderimi incelenmiştir. Yürütülen deneysel çalışmada anot yüzey alan/reaktör hacim oranı 46 m²/m³ oranını veren 8 adet bipolar alüminyum elektrot kullanılmıştır. 0.47 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1.25 m³/saat ve 0.9 m³/saat debide yürütülen çalışmalarda 3 mg/L giriş florür konsantrasyon değeri, WHO tarafından belirlenen (<1.5 mg/L) çıkış florür limitleri altına indirilememiştir. Daha düşük akım yoğunluğunun ve debinin uygulandığı diğer deneysel çalışmalarda (0.2–0.3 mA/cm², 0.6-0.8 m³/saat) reaktörün ilk 5 dakika içerisinde kararlı hale ulaşarak çıkış florür konsantrasyonunun istenilen seviyeye indiği belirlenmiştir. Bu uygulama sonucunda 12 dakika içerisinde WHO tarafından belirlenen çıkış florür limitlerine ulaşıldığı gözlenmiş ve istenilen limitlerde çıkış F⁻ konsantrasyonunu elde etmek için uygun akım yoğunluğunun belirlenmesinde Al/F ağırlık oranının kullanımının iyi bir yaklaşım olabileceği belirtilmiştir. Akım yoğunluğunun artırılması ile bu tip reaktörlerde florür giderim veriminin düşeceği ifade edilmiştir (Mameri ve diğ. 2001).

Shen ve diğ. (2003) elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerinin beraber kullanılması durumu için sentetik olarak hazırlanmış numunelerde florür giderimini

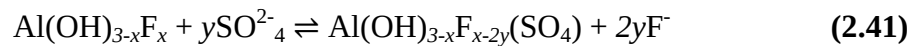
incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarında her birinin boyutu 55 mm×100 mm×3 mm, etkin alanı 50 cm² olan bipolar 3 alüminyum elektrot kullanılmış ve giriş F⁻ konsantrasyonu 15 mg/L olarak seçilmiştir. Bu çalışmada 500 C/L akım yoğunluğu, 20 dakika bekleme süresi ve pH~6'da yürütülen deneylerde çıkış florür konsantrasyonunun, 2 mg/L'nin altına indiği rapor edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde üretilen Al³⁺ iyonlarının miktarı yük yüklemesi ile orantılı olduğu ancak giriş florür konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda akım yoğunluğu ile birlikte reaksiyon süresinin de artması gerektiği belirtilmiştir.

Literatürde, elektrokoagülasyon prosesi ile florür giderimi üzerine suda mevcut bulunan Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Br⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻ gibi iyon türlerinin etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir (Shen ve diğ. 2003; Hu ve diğ. 2003; Hu ve diğ. 2005a). Hu ve diğ. (2003) tarafından yürütülen çalışmada, suda yabancı iyon bulunmaması durumunda anot yüzeyinin yapısı defloridasyon öncesi ve sonrası incelenmiştir. Elektrokoagülasyon reaksiyonu sonunda anot yüzeyinde %70'in üzerinde serbest alüminyum biriktiği ve jelatimsi bir tabakanın oluştuğu belirtilmiştir. Suda yabancı iyon bulunmaması durumunda ise bu iyonların Al³⁺ iyonuna olan ilgisi sebebiyle, florürün alüminyum hidroksit üzerinde tutulmasının engellenerek florür giderim veriminin azaldığı belirtilmiştir. Al³⁺ iyonun seçiciliği $F^{-} \gg SO_4^{2-} \gg Cl^{-} \gg NO_3^{-}$ sırası ile verilmektedir. Suda mevcut hiçbir iyon bulunmaması durumunda verimin %100 yakın olduğu, ancak florür iyonu ile birlikte klorür ya da nitrat olması durumunda verimin %80-90 arasında olduğu, sülfatın bulunması durumunda ise, bu değerlerin %20-60'lara düştüğü rapor edilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada ise klorür iyonunun, elektrot üzerinde meydana getirdiği oyuk korozyonu sebebiyle daha fazla Al(OH)₃ flokları oluşturduğu bu sebeple de giderim verimini artırdığı, fosfat iyonlarının E.K. prosesinde hidroliz olması sebebiyle ortamın pH'sını artırdığı, bromür ve sülfat iyonları ile birlikte florür iyonları ile yarıştukları için giderim verimini azalttığı belirtilmiştir (Shen ve diğ. 2003). Hem sentetik hem de atıksu üzerinde aynı şartlarda yürütülen deneysel çalışmalarda, atıksuda aynı süre sonunda elde edilen florür konsantrasyonlarının, sentetik suya göre yaklaşık olarak %40 daha yüksek olduğu, bunun da atıksu içerisinde bulunan diğer iyonlardan (SO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻) kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır (Drouiche ve diğ. 2008). Sülfat konsantrasyonu 0 M'dan 0.001 M'a çıkarıldığı bir diğer çalışmada ise çıkış florür ve AKM konsantrasyonun yaklaşık 5 kat arttığı belirtilmiştir (Hu ve diğ. 2005a).

Elektrokoagülasyon prosesi ile florür gideriminde pH'ın etkisinin incelendiği bir çalışmada, giriş pH değerinin yüksek olması durumlarında, koagülasyon sırasında E.K. elektrotunda OH⁻ iyonlarının da artması sebebiyle çıkış pH'sının da arttığı ve adsorpsiyon proseslerine bağlı olarak daha düşük pH değerlerinin tercih edilmesi gerektiği ifade edilmiştir (Shen ve diğ. 2003). Bu çalışmada Al(OH)₃ floklarının oluşacağı optimum pH aralığı 5-7 olarak belirlenmiştir.

Çok düşük pH'larda, OH⁻ iyonu açığa çıkmamasının, Al(OH)₃ floklarının oluşumunu azalttığı ve giderim verimini düşürdüğü ifade edilmektedir (Chen, 2004). Çok yüksek pH aralıklarında ise AlO₂⁻ iyonun oluştuğu ifade edilmiştir. Florür giderim verimin yüksek olduğu pH aralığının 5-7 olduğu belirtilmiştir (Chen, 2004). Hu ve diğ. (2005a) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise giriş pH değerinin düşük olmasının E.K. prosesinde florür giderimi için uygun olduğu, çıkış pH değerinin ise alüminyum iyonlarının tampon olarak görev yapmasından dolayı pek değişmediği rapor edilmiştir. Emamijomeh ve Sivakumar (2006) tarafından yürütülen çalışmada ise reaksiyon süresince pH değerinin 6 ile 8 arasında değişim gösterdiği belirtilmiştir.

Zuo ve diğ. (2008) yürüttükleri bir çalışmada, elektrokoagülasyon-flotasyon prosesi ile içme suyunda florür giderimi üzerinde başlangıç pH değerinin ve suda bulunan diğer iyonların etkisini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarda aktif alanı 64 cm² olan, 160×47×4mm boyutunda, aralarındaki mesafe 4 mm olan bipolar bağlı 3 alüminyum elektrotu kullanılmıştır. Başlangıç florür konsantrasyonun 4-6 mg/L seçildiği çalışmada, başlangıç pH değeri düştükçe florür gideriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. pH 4-7 aralığında çalışıldığında 0.55-0.87 mg/L F⁻ değerine ulaşılıyor iken, pH 8 ve üzerine çıkıldığında çıkış florür konsantrasyonun 1.6 mg/L'ye yükseldiği saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar (2.38) no'lu denklemle de uyum sağladığı görülmektedir. Diğer iyonların etkileri incelendiğinde, numunede hiç sülfat (SO₄²⁻) iyonu bulunmadığı durumda çıkış F⁻ konsantrasyonu 0.87 mg/L iken, sülfat konsantrasyonu 250 mg/L'ye artırıldığında çıkış F⁻ konsantrasyonu 1.85 mg/L'ye yükselmiştir.



söz konusu çalışmada klorür iyonunun iki farklı şekilde florür gideriminde etkisi olduğu belirlenmiştir. İlk etki alüminyum elektrotlarının üzerindeki pasif film oluşumunu bozması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu etkiyle klorür konsantrasyonu

arttıkça E.K. veriminde de bir artış meydana gelmektedir. İkinci etkisi ise sülfat iyonunda da olduğu gibi, klorür iyonunun florür iyonu ile iyon yarışının fazla olmadığı ve bu durumun florür gideriminde engelleyici bir rol oynamadığını göstermektedir. Kalsiyum (Ca^{2+}) iyonunun etkisi, CaF_2 katı fazının oluşumu ile florür giderim verimindeki artıştır. Zira ortamda Ca^{2+} olmadığı şartlarda çıkış F^- konsantrasyonu 0.87 mg/L iken, Ca^{2+} konsantrasyonu 250 mg/L'ye yükseltildiğinde F^- 0.23 mg/L'ye düşmesi de oluşan CaF_2 katısının oluşumu ile açıklanmaktadır. Ancak kalsiyum konsantrasyonu 150 mg/L'nin altında iken CaF_2 oluşmadığı da saptanmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda, E.K. prosesinde florür giderimi için optimum pH'nın 6-7 olduğu, giriş F^- konsantrasyonu 4 mg/L iken yük yüklemesi 3 F/m^3 ve 2.2 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile bu değerin 1mg/L'nin altına indirildiği, sülfat iyonunun florür gideriminde olumsuz, kalsiyum iyonunun da olumlu etkiye sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

İçmesularında elektrokoagülasyon ile florür gideriminin çalışıldığı bir başka çalışmada başlangıç florür konsantrasyonu 4–10 mg/L arasında alınarak, alüminyum elektrotların farklı bağlanmaları durumunun proses performansı incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 25°C'de, akım yoğunluğu 25–62.5 mA/cm^2 aralığında, aktif yüzey alanı 40 cm^2 ve birbirlerine mesafesi 5 mm olacak şekilde, boyutları 150×100×2mm olan alüminyum elektrotları kullanılarak yürütülmüştür. Bipolar bağlamada 4 elektrot, monopolar bağlanmada ise 2 elektrot kullanılmıştır. Monopolar bağlama ile yapılan çalışmada 25 mA/cm^2 akım uygulamasında giriş F^- konsantrasyonu 4 mg/L alındığında 35 dakika sonunda florür konsantrasyonunun 1 mg/L'ye indiği, giriş değerlerinin sırasıyla 6, 8 ve 10 mg/L olması durumunda 45 dakika sonunda sırasıyla, çıkış florür değerlerinde 1.4- 1.8 ve 2.2 mg/L değerlerine ulaşılmıştır. Bipolar bağlanma şeklinde ise başlangıç florür konsantrasyonu 10 mg/L alındığında 25 mA/cm^2 akım ve 45 dakika sonunda 1.7 mg/L değerine ulaşılmış ve her iki bağlama şeklinde de istenilen 1.5 mg/L değerine ulaşılamamıştır. Bipolar bağlamada daha fazla giderim olması, kullanılan fazla elektrot sayısına bağlı olarak daha fazla yüzey alan olması ve uygulanan akım yoğunluğunun daha şiddetli olması ile açıklanmıştır (Ghosh ve diğ. 2008).

Elektrokoagülasyon prosesi ile sürekli sistemde, başlangıç pH değeri (4-7), başlangıç florür konsantrasyonu (5-25 mg/L), akım yoğunluğu (1.25-5 mA/cm^2) ve akış hızı (150-400 mL/dk) gibi farklı işletme parametrelerin proses verimi üzerinde etkilerinin

araştırıldığı bir başka çalışmada monopolar alüminyum elektrotları ile florür giderimi incelenmiştir. Deneyisel çalışma kapsamında, 950×200×3mm boyutunda 2 alüminyum elektrotu kullanılmıştır. Sentetik numune NaF ve NaCl ile hazırlanmış, iletkenliği 0.005 M NaCl ile yükseltilmiştir. pH ayarlamaları ise 1 M NaOH ve 1:5 HCl ile yapılmıştır. Akım yoğunluğu, E.K. prosesi içerisinde koagülan dozunu belirleyerek, giderim hızını etkilediğinden önemli bir parametre olmaktadır. Toplam alüminyum miktarının artan akım ile arttığı ve bu çalışmada maksimum alüminyum konsantrasyonu olan 355 mg/L'ye 5 mA/cm² akım yoğunluğu ve 150 mL/dk hızında ulaşıldığı tespit edilmiştir. 150 mL/dk hızında ve giriş florür konsantrasyonu 10 mg/L alındığında, akım 1.25 mA/cm²'den 5 mA/cm²'ye çıkarılması durumunda çıkış florür konsantrasyonu sırasıyla 1.37 mg/L ve 0.12 mg/L olurken, giriş F⁻ konsantrasyonu 25 mg/L'ye yükseltildiğinde ise bu değerler 8.8 mg/L ve 2.5 mg/L olarak elde edilmiştir. Florür giderimi için optimum pH değerinin de 6-8 arasında olduğu tespit edilmiş, giriş florür konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 6 olduğunda çıkış florür konsantrasyonu 0.74 mg/L olur iken, başlangıç pH değeri 8'e yükseltildiğinde florür konsantrasyonun da 1.04 mg/L'ye yükseldiği rapor edilmiştir. Bunun ile birlikte çıkış alüminyum konsantrasyonları incelendiğinde Al/F oranı 1.3-17.5 arasında olduğunda alüminyum konsantrasyonu 0.2 mg/L'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Emamjomeh ve Sivakumar 2009). İçme suyunda E.K. ile florür gideriminin yapıldığı bir çalışmada, çıkış alüminyum değerinin 0.83–1.1 mg/L arasında olduğu belirtilmiş bunun da içme suyu standartlarındaki 0.2 mg/L değerini aştığından alternatif giderim olarak elektrokoagülasyon-flotasyon sonrası filtrasyon önerilmiştir (Zuo ve diğ. 2008).

Hu ve diğ. (2005a) tarafından yarı iletken (semi-conductor) atıksularından florür giderimi amacıyla yürütülen çalışmada proses verimini araştırmak amacıyla anyonik yüzey aktif maddesi olarak sodyum dodesil sülfatın (SDS) kullanılmıştır. Bu çalışmada CaF₂ çöktürmesi sonrası çıkış suyunda elektrokoagülasyon-flotasyon prosesinin uygulanmasının florür giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneyisel çalışmalar, 7 alüminyum elektrotunun paralel bağlanmasıyla, bipolar kesikli reaktörde ve başlangıç florür konsantrasyonu 27.8 mg/L, pH 2.52 olan numuneler üzerinde yürütülmüştür. SDS konsantrasyonunun 1 mg/L'den 5 mg/L'ye arttıkça çıkış florür konsantrasyonunda bir değişiklik olmadığı ve bu değer 5-6 mg/L arasında kaldığı ancak artan SDS konsantrasyonu ile sudaki askıda madde

gideriminin %99'lara çıktığı tespit edilmiş ve yüzey aktif maddesi olarak kullanılan SDS çözeltinin yüzey gerilimini azaltıcı ve flotasyon sırasında daha küçük gaz kabarcıkları oluşturucu rol oynadığı ifade edilmiştir. Akım yoğunluğunun 500 C/L'nin üstüne çıkılması durumlarında AKM giderim veriminin %97'ye ulaştığı ve çıkış florür konsantrasyonunun artan akım yoğunluğu ile azaldığı belirtilmiştir. Aynı çalışmada elektrokoagülasyon-flotasyon prosesi boyunca pH kontrolünün, defloridasyon reaksiyonlarından dolayı oldukça güç olduğu ifade edilmiş ve E.K. prosesinde başlangıç pH değeri 4 ile 8 arasında çalışıldığında çıkış pH değerinin alüminyum hidroksit tampon kapasitesinden dolayı pek değişmediği saptanmıştır. Bununla birlikte çıkış pH değerinin 7 ve daha üzerine olması durumlarında oluşan hidro-floro-alüminyum çökeleğinin çözünürlüğünün arttığı ve bundan dolayı çıkış florür konsantrasyonunun da artacağı belirtilmiştir. Bu çalışma çerçevesinde en iyi florür giderme verimine başlangıç asidite ve florür konsantrasyonu $[H^+] \approx [F^-] = 27.8$ mg/L (1.46 mM) ve çıkış pH değeri 7 olduğunda ulaşılabileceği ifade edilmiştir.

Anyonik yüzey aktif maddesi olarak sodyum dodesil sülfatın kullanıldığı bir başka çalışmada, CaF_2 çöktürmesi sonrası çıkış suyunda E.K.-E.F. prosesi ile sürekli sistemde sentetik olarak hazırlanmış numunede florür giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar bipolar 9 alüminyum elektrotu ile (100×40 mm), elektrotlar arası mesafe ise 10 mm olarak ayarlanıp, 5-50 mg/L arasında SDS dozlaması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Giriş florür konsantrasyonu 27.8 mg/L olduğu bu çalışmada, SDS konsantrasyonu artıkça çıkış florür konsantrasyonunun da anyonik yüzey aktif maddenin CaF_2 kristalizasyonu üzerinde inhibitör etkisi yarattığından dolayı arttığı, yük yüklemesinin artmasıyla da hem kesikli hem de sürekli sistemde florür gideriminde fark olmamasına karşılık azalarak 10 mg/L F^- seviyesine ulaştığı tespit edilmiştir (Hu ve diğ. 2008).

Hu ve diğ. (2005b) tarafından elektrokoagülasyon ile florür giderimi üzerine, hidroksit ve florür iyonlarının Al^{3+} iyonuna molar oranlarının (Υ_{OH} ve Υ_F) etkileri araştırılmıştır. Υ_{OH} , $\Upsilon_{OH} = [OH^-]/[Al^{3+}]$, Υ_F , $\Upsilon_F = [F^-]/[Al^{3+}]$, Υ_{OH} ve Υ_F toplamı ise Υ_{OH+F} olarak ifade edilmiştir. Deneysel çalışmalar, 7 alüminyum elektrotunun paralel biçimde bağlanmasıyla, bipolar kesikli reaktörde, elektrot alanları $8cm \times 9cm = 72$ cm^2 olacak şekilde yürütülmüştür. Elektrotlar arası mesafe 1 cm alınmış ve akım 0.4 A olarak sabitlenmiştir. Deneysel çalışmalarda elektrot dışındaki akım yoğunluğu

8.16 mA/cm², elektrot yüzeyinde ise 5.56 mA/cm² olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar giriş florür konsantrasyonu 25 mg/L olan sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde, 25°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Koagülasyon sırasında farklı alüminyum dozlarında, Υ_{OH+F} ile çıkış florür konsantrasyonu arasındaki bağlantı incelenmiş ve başlangıç Al³⁺ dozu 1 mM olarak alındığında Υ_{OH+F} değerinin 3 olması gerektiği belirtilmiştir. Bu değer 3'ü geçmesi durumunda ise çıkış florür konsantrasyonunda hızlı bir yükseliş görüldüğü ifade edilmiştir. Başlangıç alkalinitesinin sıfır ve başlangıç asiditesinin başlangıç F⁻ konsantrasyonuna eşit olması durumunda, Υ_{OH+F} parametresinin alüminyum dozundan bağımsız ve elektrokoagülasyon reaksiyonu boyunca 3'e eşit olduğu belirtilmiş ve defloridasyon verimin yaklaşık %100'e ulaşabilmesi için Υ_{OH+F} toplamının yaklaşık 3 olması gerektiği ifade edilmiştir.

Elektrokoagülasyon ile florür gideriminin incelendiğini bir başka çalışmada, elektrolit olarak NaCl çözeltisinin bulunduğu ortamda elektrokimyasal reaktöre paralel olarak yerleştirilmiş alüminyum elektrotlarının anodik çözülmesiyle oluşan Al-adsorbanları ile florür arıtımı gerçekleştirilmiştir (Yang ve Dluhy, 2002). Deneysel çalışmada, pH, akım yoğunluğu, NaCl miktarı, reaksiyon süresi ve voltaj gibi işletme parametrelerinin florür giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 5 alüminyum elektrodu paralel olarak yerleştirildiği reaktörde, elektrotlar arası mesafe 4 mm olarak ayarlanmış ve reaktör hacmi 560 cm³ olarak seçilmiştir. Düşük iletkenlikte, 0.75 mA/cm² akım yoğunluğu oluşturmak için 14 V'a ihtiyaç duyulurken işletme sırasında bu akımı koruyabilmek için 27 V'a kadar çıkmak gerektiği saptanmış, bu şartlar altında pH 6.2'de ve 12 dakika sonunda Al adsorbanlarının (8mL/L) oluştuğu tespit edilmiştir. Fakat akım yoğunluğunun artması ile anot yüzeyinin oksit film tabakası ile kaplanarak pasivize olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple iletkenliğin artırılması yönünde deneylere devam edilmiş ve 50 mg/L NaCl çözeltisi ile 0.75 mA/cm² akım yoğunluğu sağlanması için sadece 7.2 V ihtiyaç duyulduğu belirlenerek hem enerji tüketiminin azalması hem de absorban oluşumunun artması sağlanmıştır. 1.5 mA/cm² akım yoğunluğunun olduğu reaktör içerisinde, 150 mg/L NaCl çözeltisi ile 12 dakika sonunda 80 mL/L Al adsorbanı oluşturulmuş ve bu taze oluşturulan absorbanlar ayrı bir kap içerisine alınarak florür giderimi uygulamasında kullanılmıştır. 17 mg/L'lik florür konsantrasyonunun 2 dakika sonunda pH 8'de 2 mg/L'ye kadar düştüğü tespit

edilmiştir. Çözeltinin pH değeri HCl ile 6.3'e getirildiğinde florür konsantrasyonunun 0.1 mg/L'ye kadar da indiği deneysel çalışmalar sonucu belirlenmiştir.

Hu ve diğ. (2007) Langmuir denkleminde türetmiş oldukları VOK (variable order kinetic), değişken derece kinetik modelini, elektrokoagülasyon ile florür giderim kinetiğine uygulamışlardır. Bu kapsamda alüminyum elektrotlarının kullanıldığı E.K. proses kinetiğinde, başlangıç florür konsantrasyonu, akım ve başlangıç asiditesinin etkileri incelenmiştir. Daha önceki çalışmalarda E.K. ile florür giderim kinetiği birinci derece reaksiyon olarak belirlenmiştir. Ancak burada birinci derece kinetik sabitinin giriş florür konsantrasyonundan bağımsız olması gerektiği, buna karşılık deneysel çalışmalarda bu sabitin giriş florür konsantrasyonunun artması ile azalması sebebiyle pseudo-birinci derece reaksiyonuna daha çok uygun görüldüğü belirlenmiştir. Alüminyum floklar ile giderilen florür Langmuir denklemi ile E.K. sırasında anottan açığa çıkan alüminyum hızı ise Faraday kanunu ile ifade edilmiştir. Deneyler bipolar kesikli reaktörde 7 alüminyum elektrotu ile yürütülmüştür. Her elektrotun aktif yüzey alanı 72 cm^2 ($8\text{cm} \times 9\text{cm}$) olup, dış elektrotun aktif alanı ise ($7\text{cm} \times 7\text{cm}$) elektrik akımının dağılımını engellemek amacıyla azaltılmıştır. Alan/Hacim oranı 40.9 m^{-1} , magnetik karıştırıcının hızı ise 400 rpm'dir. Her reaksiyondaki klorür konsantrasyonu voltaj artışını önlemek amacıyla 5 mM olarak alınmıştır. Yürütülen deneysel çalışmada giriş florür konsantrasyonu (15-25 mg/L) arttıkça birinci derece kinetik sabitinin azaldığı, buna karşılık çıkış florür konsantrasyonunun da arttığı görülmüştür. Uygulanan akım yoğunluğunun arttıkça çıkış florür konsantrasyonunun azaldığı, ve bu değere ulaşmak için gerekli sürenin de azaldığı belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin etkisi incelendiğinde, E.K. süresi boyunca tüm OH^- iyonlarının alüminyum iyonları ile reaksiyona girerek $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı fazı oluşturması sebebiyle çözelti pH'sının çok az değişmesi beklenirken, $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ oluşması sebebiyle reaksiyona giren OH^- iyonlarının sayısı giderilen florür iyonuna denk düşmekte olduğu ve bu sebepten dolayı çıkış pH değerinde yükselmeler görüldüğü belirlenmiştir. Farklı giriş asidite değerleri ile yürütülen çalışmalarda VOK modelinin ancak çok az asiditeye sahip ya da başlangıç asiditesinin florür konsantrasyonundan fazla olduğu çözeltilerde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca giriş florür konsantrasyonu çok yüksek olduğu durumda

açıĝa çıkacak hidroksil iyonlarından dolayı pH değişimi ani olabileceğinden dolayı VOK modelinin kullanımının uygun olmadığı tespit edilmiştir.

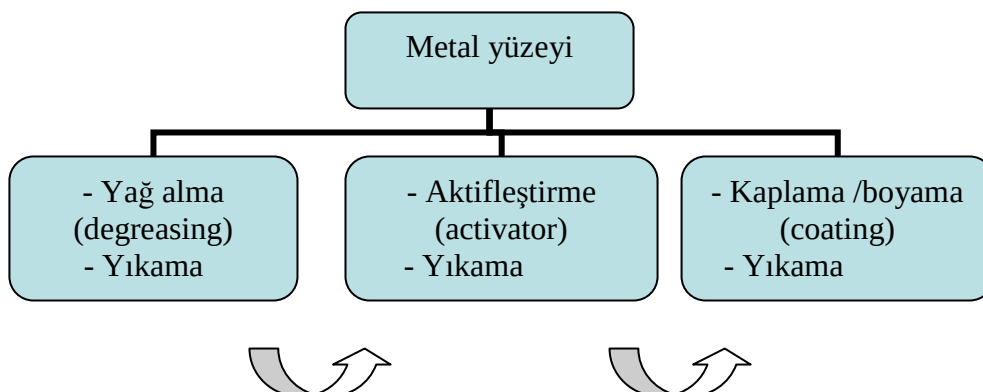
3. ALÜMİNYUM YÜZEY İŞLEME ATIKSULARI

3.1 Metallerin Yüzey Arıtımı

Yüzey arıtım işlemi, bir ürün oluşumu olmayıp, metal yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve metalin bir sonraki kullanım amacına yönelik metal yüzeyinde yapılan bir uygulamadır (Url-8). Metallerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi uygulamaları genellikle;

- dekorasyon,
- direncini ya da dayanıklılığını artırmak,
- korozyonun önlenmesi,

amaçlarından birine hizmet etmek üzere yapılmaktadır. Yüzey arıtımında kullanılan prosesler basit bir şema ile Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Yağ alma, aktifleştirme ve kaplama proseslerini takiben gerçekleştirilen yıkama işlemlerinin ardından en son olarak kurulama işlemi yapılmaktadır. En son gerçekleştirilen kurulama işlemi dışında, her bir banyoda yüksek hacimlerde su kullanılmakta ve kullanılan bu sular atıksu oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 3.1: Metallerin yüzey temizlemesi için basitleştirilmiş akım şeması (Url-8).

3.2 Metal Yüzeyinden Yağ Alma ve Krom Kaplama Prosesleri

Bir metal yüzeyi başka bir metalle kaplamak için kaplanacak yüzeyin öncelikle temizlenmesi gerekmektedir. Yüzey temizliği, yüzeye yapılan kaplamanın her yere eşit dağılımının sağlanması ve yüzeye tam olarak yapışabilmesi bakımından önem kazanmaktadır.

Metal yüzeylerinin temizlenmesi için değişik yöntemlerin kullanılması söz konusudur. Bu yöntemler tek başına veya gerektiğinde birkaçı birlikte kullanılabilir (Url-6). Sözü edilen yöntemler;

- çözücü (solvent) yağ alma
- alkali yağ alma
- emülsiyon (iki fazlı) yağ alma
- elektrikli yağ alma
- dağlama (asit ve alkaliye daldırma)

sıralanabilmektedir.

3.2.1 Çözücü (solvent) ile yağ alma

Çözücü ile yağ alma basit bir temizleme işlemidir. Bir çözücü (diğer maddeleri çözen bir sıvı) kullanılarak metal yüzeyindeki kirlilik giderilmektedir. Metal yüzeyinde en sık rastlanan kirlilik türü gres ve yağdır. Cila, katran, reçine, zambak ve katı yağlara daha az rastlanır. Bu tip kirleri gidermek için kerosen, benzin, karbon tetra klorür gibi birçok çözücü mevcut olmasına karşılık, bunlardan çoğu patlayıcı ve alev alıcı özelliğe sahip olmasından ötürü çok azı kullanıma müsaittir. Çözücü ile yağ almada temizlenecek parça, çözücünün bulunduğu tanka el ile veya mekanik olarak daldırılır. Parça tankta iken çözücü sıvı ve/veya çözücünün buharı tıpkı suyun bir şeker parçasını çözmesi gibi, malzemenin yüzeyindeki yağı çözmektedir.

3.2.2 Çözücüsüz temizleme – alkali yağ alma

Alkali yağ alma uygulamasında temizlenecek malzeme sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum metasilikat gibi kuvvetli alkali kimyasal içeren bir banyoya batırılır ve kaynama noktasına gelinceye kadar ısıtılır. Bu temizleme uygulaması gres yağı ve yağların olduğu kadar katı metal ve kir parçacıklarının giderilmesinde de etkili bir yöntemdir. Bu tip banyoların önemli bir etkisi de tüm bitkisel ve hayvansal yağları sabunlaştırmasıdır.

3.2.3 Emülsiyon ve çift fazlı temizleme

Emülsiyon ve çift fazlı temizleme uygulamasında kullanılan temizlik çözeltisi iki farklı temel sıvının karışımı veya sıvıların bileşiminden oluşmaktadır. Bir faz (çözücü), yağları ve gresleri kolayca çözerken diğer faz olan sulu faz, deterjan kalitesini artıracak alkalileri içermektedir. Temizleme çözeltisi içerisinde bağlayıcı olarak bilinen kimyasal (molekülünün bir ucuna su diğer ucuna yağ, çözücü vb. bağlanarak bileşik oluşturan madde) bulunması durumunda, ortamda iki farklı faz ayırımı olmayacak devamlı olarak emülsiyon halinde kalacaktır (suyun içinde çözücü veya çözücünün içinde su). Bu tip bir temizleyiciye emülsiyon temizleyicisi olarak adlandırılmaktadır. Bağlayıcılar ve emülsiyon sıvıları belli bir miktara indirgenebilmekte ya da iki faz tabakaya ayrılarak çift fazlı temizleyici ortaya çıkmaktadır. Tipik bağlayıcı kimyasallara çam yağı, kresilik asit, tetralin, hekzalin ve potasyum oleat örnek verilebilmektedir (Url-6).

3.2.4 Elektrikle temizleme (anodizing)

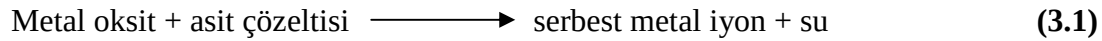
Elektrik uygulaması ile (anotlama) gerçekleştirilen bu temizleme işlemi elektrolitik yüzey oksidasyon prosesidir. Metallerin elektrikle temizlenmesinde kullanılan alkali yağ alma gibi alkali temizleme çözeltileri, bazik özelliktedir. Çözeltilerin bileşimleri, her bir metal için farklılık göstermektedir. Temizlenecek parça, anot veya katot olarak kullanılarak çözeltiden elektrik akımı geçirilmektedir. Buradaki temizleme işleminde sabunlaştırma, emülsiyon oluşturma ve alkali banyoda akımsız yapılan deflokülasyon, ayrıca anotta veya katotta oluşan (hidrojen ve oksijen) gaz kabarcıklarının oarak temizleme etkisi rol oynamaktadır (Url-6).

Alüminyum anotlama prosesine tabi tutulan materyallerin başında gelmektedir. Üzerinde alümina tabakası oluşturulmaktadır ve elektrolit olarak genellikle sülfürik asit kullanılır. Anotlama esnasında, negatif yüklü anyonlar anot üzerinde birikirken, anot üzerinde elektron kaybı olmakta ve metal ile oksijen iyonu reaksiyona girerek metal yüzeyi oksitlenir (Url-8).

3.2.5 Asit ve alkali ile dağlama (pickling)

Herhangi bir metal asitle dağlamadan veya aside daldırılmadan önce yüzeyindeki kirlerin yağ, gres vb. giderilmesi gerekmektedir. Ardından gerçekleştirilen dağlama işleminin prensibi ise, asitle gerçekleştirilen dağlama banyosunda mevcut bulunan

asit, metal yüzeyindeki pası veya oksit tabakasını metale zarar vermeden çözmekte ancak uygulama sırasında metal yüzeyinde az da olsa bir tahribata yol açmaktadır (Url-6). Bir başka deyişle asitle temizleme (pickling), yağı alınmış metal yüzeyinin, diğer yüzey arıtma prosesleri öncesi, oksit tabakanın temizlenmesi, parlatılması, alkali film tabakasının nötralize edilmesi ve kaplama öncesi metalin aktifleştirilmesi için gerçekleştirilen kimyasal olarak uygulanan metal ayırma işlemidir. Asitle temizleme prosesi boyunca, oksit film tabakası ya da metalin korozyon ürünleri, asit bazlı kimyasalların ilavesiyle kimyasal reaksiyonlar çerçevesinde giderilmektedir. Kuvvetli bir oksit tabakanın etkili bir şekilde giderilmesi için, sıcaklığa, zamana ve de belirli asit konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. Genellikle hidroklorik asit ve sülfirik asit kullanılmaktadır. Bazı özel durumlarda hidroflorik asit ve fosforik asit ya da her ikisinin karışımı kullanılmaktadır. Asitle dağlama çözeltisinde bulunan ve inhibitör olarak bilinen maddeler yardımı ile temizlenmiş metal yüzeye asidin etkisi minimum düzeyde tutulmaktadır. Asitle temizleme;



kimyasal reaksiyonu ile tanımlanmaktadır. Asit çözeltisi içerisinde metalin çözünürlüğü arttıkça, çözeltide iyon konsantrasyonunda artmaktadır. Ancak bu yöntem, metal içeriği ile sınırlı olmaktadır (Url-8).

Metallerin asit ile dağlama işlemi 3 farklı şekilde olabilmektedir. Bu yöntemler;

- inorganik yapıda tek asit ile,
- iki ya da daha fazla asidin kombinasyonu şeklinde (organik ya da inorganik asit),
- yüzey aktif madde ve inhibitör içeren tek ya da çoklu asit kombinasyonunu,

içermektedir. Genel olarak asit ile dağlama işleminde inorganik asit olarak hidroklorik, sülfirik, hidroflorik ve fosforik asit ile kullanılmaktadır (Rudy, 2001). Her bir uygulamada kullanılacak asit türü ve miktarı farklılık göstermektedir.

3.3 Alüminyum Yüzey Temizleme Prosesi

Alüminyum yüzey temizleme banyolarında genellikle, asidik bazlı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bunun amacı, kromat banyolarına alkali taşınımını engelleyerek bu banyoların ömrünü uzatmak ve aynı zamanda alüminyumların işlem

ve çekme sırasında oluşan çözümü zor yağların temizlenmesini, alkali ihtiva eden kimyasallardan çok daha kısa sürede gerçekleştirmesidir.

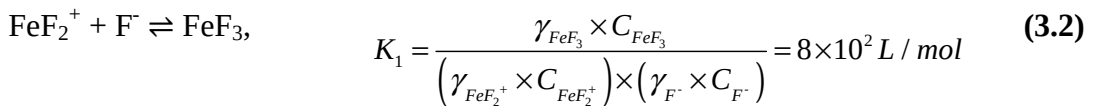
Yüzey temizleme işleminin ardından yapılan durulama işlemi ile bir önceki banyodan malzeme üzerinde kalan kimyasal, yağ ve aşınmış alüminyum fazlalıklarını temizleyerek bir sonraki banyonun kirlenmesini önlemektir. Durulama tanklarına taşınan sıvı miktarı iletkenlik ölçümleri ile belirlenebilmektedir. Dolayısıyla durulama, metal yüzey temizleme işlemlerinde önemi yadsınamayacak bir aşama olmaktadır. Durulama işleminin yetersiz veya yanlış yapılması, yüzey hazırlama ile ilgili yapılan tüm işlemlerin faydasının ortadan kalkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı durulama tanklarının çift olması, taşırmalı olması ve hatta hava karıştırılmalı olması tavsiye edilmektedir (Url-7).

3.4 Metal Yüzey İşleme Prosesi Atıksuları ve Bu Atıksuların Karakterlerini Temsil Edici Atıksuların Arıtılması İle İlgili Literatür

Alüminyum yüzey işleme atıksuları ile ilgili literatürde yapılan çalışmaların yetersizliği sebebiyle, bu tür atıksuları karakterize edebilecek florür konsantrasyonu yüksek atıksular için literatür değerlendirilmesi bu bölümde ayrı olarak verilmiştir.

Sartor ve diğ. (2009), yapmış oldukları çalışmada paslanmaz çelik yüzey işleme prosesi için kullanılan HF ve HNO₃ karışımıyla asitle dağlama işlemi atıksularında sıfırın altındaki sıcaklıklarda kristalizasyonu ile birlikte komplekslerin formasyonunu araştırmışlardır. Bu çalışma kapsamında incelenen paslanmaz çeliğin asit dağlama prosesi atıksuyu, 200-250 g/L nitrat, 45-55 g/L florür ve 30-60 g/L metal (Fe:Ni:Cr oranı 36:5:9) içermektedir. Bu numuneler üzerinde yürütülen çöktürme prosesi, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve FeF₃'ün herhangi bir kimyasal ilavesi olmaksızın -35°C'de çöktüğü tespit edilmiştir.

Paslanmaz çelik yüzeyi asitle dağlama işlemi hem HF hem de HNO₃ asidi içermekle birlikte, her iki asit çözünmüş metaller ile kompleks yapıda bileşiklerde oluşturulabilmektedir. Demir ile oluşan kompleks türler ve denge reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



$$\text{FeF}_3 (\text{k}) + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_4^-, \quad K_2 = \frac{\gamma_{\text{FeF}_4^-} \times C_{\text{FeF}_4^-}}{(\gamma_{\text{FeF}_3} \times C_{\text{FeF}_3}) \times (\gamma_{\text{F}^-} \times C_{\text{F}^-})} = 1 \times 10^2 \text{ L / mol} \quad (3.3)$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeNO}_3^2, \quad K_3 = \frac{\gamma_{\text{FeNO}_3^2}}{(\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \times C_{\text{Fe}^{3+}}) \times (\gamma_{\text{NO}_3^-} \times C_{\text{NO}_3^-})} = 9.8 \text{ L / mol} \quad (3.4)$$

Çözünürlük sabitleri incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda, demir nitrata nazaran FeF_3 'ün çökebileceği tespit edilmiştir. Bu tür proses atıksularında yüksek sıcaklıklarda demir florür'ün kristalizasyonu ancak çözelti içeriğinin asit ve metallerce zenginleştirilmesi ile (örneğin buharlaşma) gerçekleştirilebilmektedir. Bu uygulama hem fazla enerji gerektirmekte, hem de kısmi basınç dolayısıyla HF asidin atıksu içerisinde kaybına sebep olarak FeF_3 kristal oluşumunu da olumsuz yönde etkilenmektedir. Sıfırın altındaki sıcaklıklarda çalışılarak hem 3–4 kat daha fazla enerjiden tasarruf edilmekte, hem de buharlaşma ile florür kaybı gerçekleşmeyeceğinden demir florür kristal oluşumunun gerçekleşeceği sonucuna varılmaktadır.

Alüminyum anotlama prosesi atıksuları ile ilgili yapılan bir çalışmada MgO ile bu atıksu da yüksek konsantrasyonlarda bulunan fosfor gideriminin verimi incelenmiştir (Chimenos ve diğ. 2006). Metal anotlama işleminde genellikle %3-6 nitrik asit, %10-20 sülfürik asit ve %80-85 fosforik asit karışımı kullanıldığından, oluşan atıksular oldukça yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve fosfor içermektedir. Atıksudaki fosfor ve sülfat konsantrasyonları sırası ile 3240 ve 2360 mg/L'dir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneysel çalışmada düşük kalitedeki LG (low-grade) MgO'nin saf MgO'e göre daha ucuz olması sebebi ile LG-MgO kullanılmıştır. İlk aşamada MgO ilavesi ile fosfor giderimi gerçekleştirildikten sonra ikinci aşama da kireç ilavesi ile sülfat giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde atıksudaki tüm fosforların çöktürülmesi için gerekli LG-MgO dozu 24 g/L, reaksiyon süresi de yaklaşık 6 saat olduğu belirlenmiştir (Chimenos ve diğ. 2006).

Gouider ve diğ. (2009) ise fosforik asit ile gübre üretimi atıksularında florür giderimini araştırmışlardır. İki aşamalı yürütülen deneysel çalışmanın ilk kısmında, $\text{HF}/\text{H}_2\text{SiF}_6$ ve H_3PO_4 içeren asidik karakterdeki orijinal atıksuda, potansiyometrik titrasyon yapılarak florür giderimi, ikinci kısımda ise, $\text{HF}/\text{H}_2\text{SiF}_6$ ve H_3PO_4 ilavesi yapılarak hazırlanmış sentetik çözeltilerde kireç ile çöktürme prosesi uygulanarak atıksuyun arıtımı hedeflenmiştir. İlk aşamadaki deneysel çalışmalar sonucunda

ortamda HF ve H_3PO_4 bulunması durumunda florür gideriminde % 97-98, ortamda H_2SiF_6 ve H_3PO_4 bulunması durumunda %93-95 giderim verimi elde edilmiştir. İkinci aşamadaki deneysel çalışmalar sonucunda ise ortamda HF ve H_2SiF_6 asit bulunması durumunda fosforun çöktürülerek giderim verimi %99.8 olurken, her iki asidin olmadığı ortamda yalnızca H_3PO_4 olması durumunda bu giderim veriminde %82'in üzerine çıkılamadığı tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmada gübre üretimi atıksularından fosfor ve florürün kireç ilavesi ile çöktürülerek giderimi mümkün olduğu rapor edilmiştir. Demir (3+) ve alüminyum tuzlarının ilavesi ise fosforun çöktürülerek giderimi sağlanırken, bu aşamada oluşan stabil F^-/Al^{3+} ve F^-/Fe^{3+} kompleks türleri, kalsiyum florürün çöktürülerek giderilmesinde inhibitör etkisine neden olmuştur.

4. KALSİYUM FLORÜR ÇÖKTÜRMESİ

4.1 Kalsiyum Florürün Tanımı ve Özellikleri

Kalsiyum florür (CaF_2), “fluorspar” ya da “fluorite” olarak adlandırılan saf haliyle %51.1 oranında kalsiyum, %48.9 oranında florür içeren mineral bir maddedir. Kalsiyum florür genellikle kübik kristal şeklinde olup kalsit, kuartz, sülfat, fosfat gibi içerisinde mineralleri barındıran farklı renklerden meydana gelmektedir. Şekil 4.1’de doğada bulunan kristal şeklinde bulunan CaF_2 katı bileşiği gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Kristal yapıda CaF_2 bileşiği

Ticari CaF_2 kalitesine ve asit, metalürjik veya seramik ayırımının içerisinde olma özelliklerine göre;

- asit içerisinde (acidspar): min. %97 CaF_2 , %1 CaCO_3 , %1.5 SiO_2
- metalürjik (metspar) : min. %80 CaF_2 , max. %15 SiO_2
- seramik sınıflandırma : %80–96 CaF_2 , %3 SiO_2

şeklinde sınıflandırılmaktadır (British Geological Survey, 2005). Bu özellikler göz önüne alınarak, kalsiyum florürün kalitesi onun nihai kullanımını da belirlemektedir. Dünyamızda kalsiyum florürün 1/3’ü metalürjik kalite formunda yer almakta ve alüminyum sanayisinde kullanılmaktadır. Seramik kalite formundaki CaF_2 ise genellikle cam ve seramik endüstrisinde ve asit kalitesindeki CaF_2 ise hidroflorik asit (HF) üretiminde kullanılmaktadır (British Geological Survey, 2005). Optik bileşiklerin dizaynında ve sistemlerde kullanılan en önemli materyallerden birisi olarak da yer almaktadır (Chen ve diğ. 2002).

4.2 Kalsiyum Florürün Kristalizasyon Kinetiği

Florürün kalsiyum tuzları ilavesi ile CaF_2 katı fazı olarak çöktürülmesi su ve atıksulardan florür gideriminde kullanılan bir arıtma uygulamasıdır. Literatürde bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilmiş ve özellikle CaF_2 'ün kristalizasyon kinetiğinin incelendiği birçok çalışma yer almaktadır (Yoshikawa ve Nancollas, 1984).

CaF_2 kristalinin oluşumu için günümüzde kullanılan farklı teknikler yer almaktadır. Bu tekniklerin başında horizantel büyüme tekniği, Bridgman-Stockbarger ve normal kristal çekme (pulling) tekniği gelmektedir (Chen ve diğ. 2002). Yoshikawa ve Nancollas (1984)'in çalışmalarında CaF_2 kristalizasyon hızı;

$$\frac{dn}{dt} = k_g \times s \times K_{so}^{p/v} \times \sigma^p = k' \times s \times \sigma^p \quad (4.1)$$

olarak ifade edilmiştir. Burada;

k' = sabit,

k_g = kristalizasyon hız sabiti,

s = başlangıçtaki çekirdek yüzey alanının bir fonksiyonu,

v = elektrolit formülündeki iyon sayısı,

p = etkili reaksiyon derecesi,

σ = rölatif aşırı doygunluk,

K_{so} = tuzun çözünürlüğü,

olarak verilmektedir. Rölatif doygunluk ise;

$$\sigma = \left[(IP)^{\frac{1}{v}} - K_{so}^{\frac{1}{v}} \right] / K_{so}^{\frac{1}{v}} \quad (4.2)$$

olarak tanımlanmaktadır (Yoshikawa ve Nancollas, 1984). Denklem (4.2) de yer alan “IP” iyonlar çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Söz konusu çalışmada Grup II (magnezyum, stronsiyum, kalsiyum ve baryum) florür tuzlarının sulu çözeltilerde 25°C 'de kristalizasyon kinetiğini incelemiştir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen çalışmalarda iyonik güç ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Çizelge 4.1'de söz konusu çalışmada elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 4.1: CaF₂'ün Kristalizasyon Kinetiği (25°C) (Yoshikawa ve Nancollas, 1984).

	T. metal (10 ³ mol/L)	σ	Hız (mol × m ² /dk)	k' (hız/ σ^p)	k (m/sn)
	0.45	0.8	2.70×10^{-5}	4.13×10^{-5}	1.69×10^{-11}
CaF ₂	0.55	1.2	5.20×10^{-5}	3.68×10^{-5}	1.50×10^{-11}
I= 0.02	0.65	1.59	1.07×10^{-4}	4.43×10^{-5}	1.81×10^{-11}
	0.75	1.98	1.744×10^{-4}	3.98×10^{-5}	1.61×10^{-11}
				$(4.04 \pm 0.32) \times 10^{-5}$	$(1.65 \pm 0.12) \times 10^{-11}$

Deneyssel çalışmalar sonunda, CaF₂'nin p etkili reaksiyon derecesi değerinin ($0.4 < \sigma < 2$) aralığında 1.9 ± 0.2 olduğu, ortamda ortofosfat ve organik fosfor olması durumunda büyüme hızının azaldığı ve kristalizasyon hızının her durumda elektrolitin kristal yüzey (bulk) difüzyonundan çok yüzey prosesleri ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise 25–37°C'de eşit miktarlarda Ca(OH)₂ ve HF ilavesi ile düşük karıştırma hızında (< 100 rpm) saf sulu çözeltide CaF₂'ün büyüme kinetiği incelenmiştir. Endüksiyon periyodunda iletkenliğin genelde 400 ms/cm değerinde sabit kaldığı, ancak yüksek giriş konsantrasyonlarında bu periyodun daha kısa süreceğinden belirlenemeyeceği, kristal oluşumu devam ettikçe iletkenliğin 200 ms/cm değerine kadar azaldığı ve sabitlendiği belirlenmiştir. İletkenlik ve sıcaklık arttıkça CaF₂ oluşumunun hızlandığı belirlenmiştir (Møller ve Madsen, 1985).

Tai ve diğ. (2006) çalışmalarında pH kontrollü yürütülen yarı kararlı ortamda akışkan yatakta CaF₂'ün büyüme kinetiğini araştırmışlardır. Kristal büyüme hızı birim zamanda tüketilen florür iyonu hızından belirlenmiştir. Bu çalışmada aşırı doygunluk, sıcaklık, iyonik güç ve pH parametrelerinin kristal büyüme kinetiğine etkilerini incelemişlerdir. Aşırı doygunluk değeri; $\sigma = (IP / K_{sp})^{1/3} - 1$ olarak ifade edilmiştir. Deneyssel çalışmalar, artan kalsiyum konsantrasyonu ile birlikte aşırı doygunluğun arttığını ancak pH değerinin 6'dan büyük olduğu zamanlarda pH'nın aşırı doygunluğa bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Aşırı doygunluk değerinin çok yüksek olduğu değerlerde, özellikle atıksu ve kimyasal maddelerin karıştığı akışkan yatağın dip kısmında, çekirdekleşmenin kendiliğinden gerçekleştiği ve bunun da sistemin bozulmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle çözeltideki kirletici türler çözeltinin pH'sının yanı sıra florürün de çözünürlüğünü etkilediği

görülmektedir. İyonik gücün ise 0.5 M'ın üstüne çıkmadığı sürece büyüme hızına pek etkisinin görülmediği, yüksek iyonik güçte büyüme hızının düşük iyonik güce karşılık %15 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ oranının >1 olduğu durumlarda büyüme daha hızlı gerçekleşmektedir.

CaF_2 'ün 25°C 'de kristalizasyon kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada aşırı doyumluk ve iyonik güç sabit tutularak bazı metal iyonlarının kristalizasyon hızına etkisi araştırılmıştır (Hamza, 1991). Bu çalışmada aşırı doyumluk; $\sigma = ([\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^{1/3} - ([\text{Ca}^{2+}]_0[\text{F}^-]_0^{1/3}) / ([\text{Ca}^{2+}]_0[\text{F}^-]_0^{1/3})$ denklemi ile ifade edilmiştir. $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{F}^-]^{1/3}$ ve $[\text{Ca}^{2+}]_0$, $[\text{F}^-]_0$ değerleri t anında ve denge anındaki serbest kalsiyum ve florür iyonlarını göstermektedir. Kristalizasyon hızı ise $R = k \times s \times \sigma^n$ olarak ifade edilmiş olup k, hız sabitini, s, kristal çekirdek üzerindeki büyüme alan sayısı oranını (proportional to the number of growth sites available on the seed crystals), n, ise reaksiyon derecesini ifade etmektedir. Kalsiyum florür kristalleri KF ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Kristallerin elde edilişi sırasında iyonik güç 0.15 M'da sabit tutulmuş ve karıştırma işlemi bir ay boyunca sürdürülmüştür. 2.10^{-4} mol/L konsantrasyonundaki magnezyum, kurşun ve çinko iyonlarının kristalizasyon üzerine etkisi incelendiğinde sırası ile %85.5, %74.59 ve %72.99 oranında kristalizasyon hızında düşüşler tespit edilmiştir. Kristalizasyon hızındaki bu düşüş, kristal yüzey alanın inhibitörler tarafından çevrilmesiyle açıklanmış ve inhibisyon etkisi en yüksek iyonlar sırasıyla $\text{Mg} > \text{Pb} > \text{Zn}$ olarak belirlenmiştir. Magnezyum iyonun CaF_2 'nin çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ise, magnezyum içermeyen sentetik olarak hazırlanmış deniz suyunda kalsiyum florürün çözünürlüğünün, orijinal deniz suyundaki çözünürlükten 1.5 kat daha az olduğu tespit edilmiştir (Url-5).

Polielektrolitler uzun yıllardan beri kristalleşme kinetiğinin gelişiminde, kristal maddenin davranışlarının gözlenmesinde kullanılan maddeler arasında yer almaktadır. Özellikle flokülant, dispersant ve moleküler ağırlıklarına bağlı olarak kristal büyüme inhibitörü olarak yer almaktadır. Bu bağlamda Vreugd ve diğ. (1990) 3 çeşit polielektrolitin (molekül ağırlığı 1100–3800 g arasında değişen) CaF_2 kristalinin büyüme kinetiği üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar da, NaF ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri kullanılmış olup tüm çözeltilerde iyonik gücü sağlamak amacıyla 0.1 M NaNO_3 ilavesi yapılmıştır. Deneyler pH 7'de, 25°C 'de ve doymuş kalsiyum florür çözeltisi konsantrasyonu

1.96×10^{-4} mol/L olacak şekilde yürütülmüştür. 0.1 M NaNO_3 çözeltisi içerisinde CaF_2 'nin çözünürlüğü 1.48×10^{-10} mol/L³ olarak belirlenmiştir. Kristalin büyüme evresi için 4 ay bekletilmiş ve deneysel çalışmalar polietilen kaplarda gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olan 3 polielektrolitin pozitif yüklü CaF_2 kristalleri üzerinde adsorpsiyon izotermeleri incelendiği çalışmalarında, numuneler 0.5 - 2 g/50 mL CaF_2 katısı olacak şekilde pH 7'de yürütülmüştür. Numuneler pH 7'de 25°C'de 24 saat çalkalandıktan sonra 0.22 µm Milipore filtrelerden geçirilmiş ve 50°C'de kurutulmuştur. Polielektrolitlerin artan molekül ağırlıkları ile CaF_2 kristalleri üzerinde birikimin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca aynı konsantrasyonda polielektrolit ilavesinin, CaF_2 kristallerinin büyümesini eşit derecede engellediği rapor edilmiştir.

Yonezawa ve diğ. (2002) tarafından yürütülen bir çalışmada, 11 farklı metal florürün, CaF_2 kristali gelişimi üzerine etkisi incelenmiştir. Tek CaF_2 kristal oluşumu, azot atmosferinde, sulu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile HF asidin 700°C'de yüksek ısı ve basınç altında reaksiyona girmesi ile oluşturulmuştur. Çalışma doğrultusunda 800 g CaF_2 içerisine 20'şer mg MF_x ilaveleri yapılmıştır. Yürütülmüş bu çalışmadan elde edilmiş sonuçlar;

- erime noktalarının CaF_2 'e nazaran daha düşük olduğundan kurşun, lityum ve sodyum florürlerin kristal üzerinde birikimlerinin olmadığını,
- alüminyum, magnezyum, stronsiyum ve baryum florürlerinde, 2+ değerlikli metallerin Ca^{2+} ile yer değiştirmelerinden dolayı kristal üzerinde birikimlerinin olduğunu,
- krom, demir, nikel ve bakır florürlerinin CaF_2 üzerinde süblimasyon karakterlerinden dolayı birikmediğini,

göstermiştir.

4.3 Kalsiyum Florürün Çözünürlüğü

Kalsiyum florürün kristalizasyon kinetiğinin incelenmesinin ardından, bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak incelenmiş olan CaF_2 faz diyagramlarının hazırlanmasına yardımcı olmak üzere, kalsiyum florürün çözünürlüğü ile ilgili literatür bilgileri derlenmiştir.

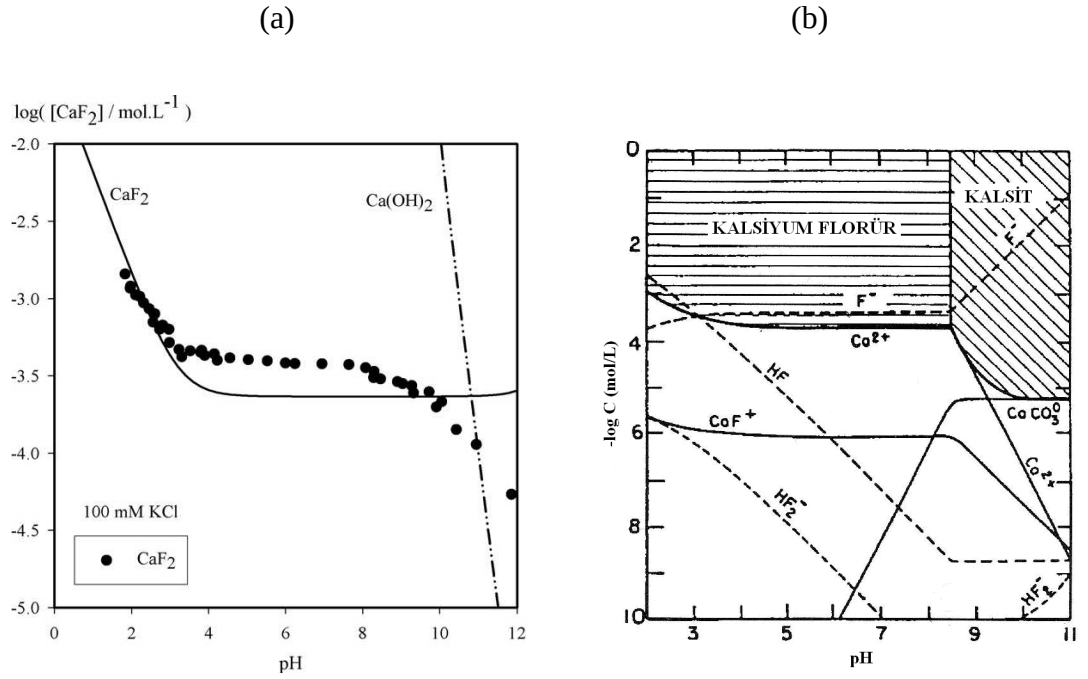
Tai ve diğ. (2006), tarafından yürütülen çalışmada 25°C 'de ortamda $\text{CaCl}_2\text{-NaF-H}_2\text{O}$ bulunması durumunda sistem bileşenleri belirlenmiş ve Çizelge 4.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2: 25°C 'de Ortamda $\text{CaCl}_2\text{-NaF-H}_2\text{O}$ bulunması durumunda oluşabilecek türler.

$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$C_{\text{T,F}} = [\text{F}^-] + [\text{CaF}^+] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^-]$
$\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{CaF}^+$	$C_{\text{T,Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaF}^+] + [\text{CaOH}^+]$
$\text{H}^+ + \text{F}^- \leftrightarrow \text{HF}$	$C_{\text{T,Cl}} = [\text{Cl}^-]$
$\text{HF} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{HF}_2^-$	$C_{\text{T,Na}} = [\text{Na}^+]$
$\text{CaOH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	
$\text{CaF}_2(\text{k}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	

Çizelge 4.2'de verilen türlere ilave olarak CaFOH türünün de bir başka çalışmada tespit edildiği belirtilmiştir (Pan ve Darwell, 2007). Şekil 4.2'de ise pH'a bağlı olarak CaF_2 için ilgili literatürden verilen çözünürlük diyagramları görülmektedir.

Deniz sediment suyunda (interstitial waters of marine sediments) CaF_2 'ün çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada, çözünürlüğün sadece kalsiyum ve florür iyonu konsantrasyonuna bağlı olmadığı, ortamda bulunan magnezyum iyonu (florür ile oluşturacağı komplekslerden dolayı) konsantrasyonuna da bağlı olduğu saptanmış ve deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre CaF_2 çözünürlüğü 2.9×10^{-10} olarak bulunmuştur (Url-5). Vreugd ve diğ. (1990), tarafından yürütülen çalışmada ise 0.1 M NaNO_3 çözeltisi içerisinde CaF_2 'nin çözünürlüğü $1.48 \times 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2: CaF₂ için pH-çözünürlük diyagramları (a) 37±0.1°C’de 100mM KCl içerisinde (Pan ve Darwell, 2007). (b) atmosferik CO₂ ortamında (Attia ve diğ. 1988).

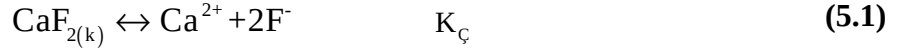
CaF₂’ün çözünürlüğünün incelendiği bir başka çalışmada ise katı titrasyon metodu kullanılmıştır. Bu metot, 100 mM KCl çözeltisi içerisinde, pH 2.3- 9.5 aralığında, 37°C’de kalsiyum florür için uygulanmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda CaF₂ çözünürlüğünün pH < 8’in altında gerçekleştiği, bu pH değerinin üzerinde CaFOH olarak yeni bir türün tespiti elde edilen verilerden belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada cam kap (borosilikat cam) yüzeylerinde florürün adsorpsiyonu ya da reaksiyonunun gerçekleşmesi problemi, kullanılan wax-lined cam operatörleri ile elimine edilmiştir. Bunun için 5 g wax/100 mL aseton çözeltisi ile kullanılan malzeme kaplanmıştır. Kaplanmamış cam malzeme kullanıldığında CaF₂ çözünürlüğünün teorik olarak belirlenen değerin üzerinde olduğu buna karşılık wax ile kaplanmış cam malzeme kullanıldığında teorik olarak belirlenen değerde görüldüğü tespit edilmiştir (Pan ve Darwell, 2007).

5. KALSİYUM FLORÜR ÇÖKTÜRMESİNİN MODELLENMESİ

5.1 Teorik İnceleme

Bu çalışma kapsamında $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için pH'a bağlı olarak florür çözünürlüğünün hesaplanması hedeflenmiştir. Söz konusu sistemin teorik olarak çözümünde ilk adım sistemde oluşan türlerin belirlenmesidir. Bu aşamada en ideal sistemi karakterize etmek üzere CaF_2 katı fazının distile suya ilave edilmesi durumu için tür belirlemesi yapılmıştır. Bölüm 4'de verilen literatür değerlendirmesi ışığında kapalı sistem koşulu dikkate alınarak yapılan teorik incelemede söz konusu sistemde oluşacak türler: Ca^{2+} , CaF^+ , CaOH^+ , F^- , HF , HF_2^- , $\text{CaF}_2(\text{k})$, H^+ , OH^- olarak sıralanabilmektedir. pH ayarı için NaOH veya HCl kullanılması durumunda söz konusu türlere ilaveten Cl^- ve Na^+ sistemde bulunacaktır. Dolayısıyla $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için 11 bilinmeyenli bir teorik model oluşturulmuştur. Bu teorik modelde kullanılan denklemler aşağıda sıralanmıştır;

CaF_2 'nin suda çözünme reaksiyonu;



şeklinde verilebilir ve çözünürlük çarpımı $K_{\text{ç}}$ ise;

$$K_{\text{ç}} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 \quad (5.2)$$

olarak kullanılabilir.

Kalsiyumun, florür ile yaptığı kompleks oluşum reaksiyonu;



olarak yazılabilir ve bu kompleksin stabilite denklemi;

$$K_{\text{CaF}^+} = \frac{[\text{CaF}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]} \quad (5.4)$$

olarak ifade edilebilmektedir.

Kalsiyumun, hidroksil ligandı ile oluşturduğu hidroksido kompleks oluşum reaksiyonu;



olarak verilebilir ve bu kompleksin stabilite denklemi;

$$K_{\text{CaOH}^+} = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]} \quad (5.6)$$

olarak yazılabilmektedir.

HF'in dissosiyasyon (iyonlaşma) reaksiyonu;

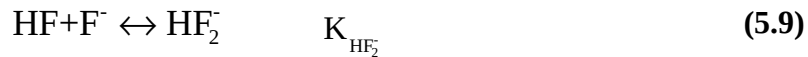


olarak yazılabilir ve bu reaksiyon için denge denklemi;

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (5.8)$$

olarak ifade edilebilmektedir.

HF₂⁻'nin oluşum reaksiyonu ise;



olarak ifade edilebilir ve bu reaksiyon için denge denklemi;

$$K_{\text{HF}_2^-} = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}] \times [\text{F}^-]} \quad (5.10)$$

şeklinde yazılabilmektedir.

Suyun iyon çarpımı;

$$K_{su} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \quad K_{su} \quad (5.11)$$

olarak verilmiştir.

Teorik çözüm için gerekli olan diğer denklemler ise kalsiyum, florür, pH ayarı için kullanılan sodyum veya klorür için kütle dengeleri ve ortamdaki elektriksel yüklü iyonlar için yazılan elektronötrallite bağıntısıdır. Ancak sistem CaF₂ katı fazının distile su içerisine ilave edilmesi şeklinde oluşturulduğundan kalsiyum ve florür için kütle dengeleri yerine çözünürlük denklemleri kullanılmıştır.

Kalsiyum için çözünürlük (S) bağıntısı;

$$[S] = [Ca^{2+}] + [CaF^+] + [CaOH^+] \quad (5.12)$$

olarak ve florür için çözünürlük bağıntısı ise;

$$[2S] = [F^-] + [CaF^+] + [HF] + 2[HF_2^-] \quad (5.13)$$

olarak yazılabilmektedir.

Alkali koşullar yaratmak üzere pH ayarı için NaOH kullanılması durumunda sodyum için kütle dengesi;

$$C_{T,Na} = [Na^+] \quad (5.14)$$

olarak ifade edilebilmektedir. Asidik koşulları temsil etmek üzere pH ayarı için HCl kullanılması durumunda ise klorür için kütle dengesi;

$$C_{T,Cl} = [Cl^-] \quad (5.15)$$

olarak yazılabilmektedir. Söz konusu sistem için elektronötrallite koşulu;

$$[F^-] + [OH^-] + [HF_2^-] = [CaF^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [H^+] \quad (5.16)$$

şeklinde ifade edilmiştir. CaF_2 - H_2O sistemi için oluşturulan teorik modelin çözümünde kullanılan dissosiyasyon, denge ve stabilite sabitleri Çizelge 5.1’de topluca verilmiştir.

Çizelge 5.1: Teorik çözümde kullanılan sabitler (25°C).

	Sabit	Kaynak
$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow CaF_2(k)$	$K_{\zeta} = 10^{-10.7}$	
$Ca^{2+} + F^- \leftrightarrow CaF^+$	$K_{CaF^+} = 10$	Tai ve diğ. 2006
$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow CaOH^+$	$K_{CaOH^+} = 10^{1.305}$	Tai ve diğ. 2006
$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$	$K_{a,1} = 10^{-3.18}$	Attia ve diğ. 1988
$HF + F^- \leftrightarrow HF_2^-$	$K_{HF_2^-} = 10^{0.53}$	Hamza, 1991
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$K_{su} = 10^{-14}$	Tai ve diğ. 2006

Yukarıda tanımlandığı şekilde oluşturulan teorik modelin çözümü Windows Vista Excel 2003’den yararlanılarak yapılmıştır. Verilen her bir pH değeri için gerçekleştirilen iteratif (deneme-yanılma) çözüm sırasında ilk olarak (5.12) ve (5.13)’de verilen denklemlerin farkını sıfır yapacak florür değeri hesaplatılmış bu adımı takiben elektronötralliteyi (Denklemler 5.16) sıfırlayacak pH değerlerine bağlı olarak klorür veya sodyum miktarları hesaplatılmıştır. pH’a bağlı olarak her bir tür

için hesaplanan konsantrasyonlar izelge 5.2’de topluca verilmiştir. Teorik özüm sonucu elde edilen pH-florür çözünürlük eğrisi şekil 5.1’de görölmektedir.

Çizelge 5.2: CaF₂ – H₂O sistemi için teorik çözüm.

pH	Ca ²⁺ (mol/L)	F ⁻ (mol/L)	CaF ⁺ (mol/L)	CaOH ⁺ (mol/L)	HF (mol/L)	HF ²⁻ (mol/L)	C _{T,Na} (mol/L)	C _{T,Cl} (mol/L)	C _{T,F}	
									(mol/L)	(mg/L)
2	1.09×10 ⁻³	1.35×10 ⁻⁴	1.45×10 ⁻⁶	2.20×10 ⁻¹⁴	2.05×10 ⁻³	9.38×10 ⁻⁷	1.00×10 ⁻²	---	2.18×10 ⁻³	41.52
3	3.16×10 ⁻⁴	2.51×10 ⁻⁴	7.94×10 ⁻⁷	6.37×10 ⁻¹⁴	3.80×10 ⁻⁴	3.24×10 ⁻⁷	1.38×10 ⁻³	---	6.33×10 ⁻⁴	12.03
4	1.88×10 ⁻⁴	3.26×10 ⁻⁴	6.12×10 ⁻⁷	3.78×10 ⁻¹³	4.94×10 ⁻⁵	5.46×10 ⁻⁸	1.49×10 ⁻⁴	---	3.76×10 ⁻⁴	7.15
5	1.72×10 ⁻⁴	3.40×10 ⁻⁴	5.86×10 ⁻⁷	3.48×10 ⁻¹²	5.15×10 ⁻⁶	5.94×10 ⁻⁹	1.51×10 ⁻⁵	---	3.46×10 ⁻⁴	6.57
6	1.71×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁷	3.45×10 ⁻¹¹	5.17×10 ⁻⁷	5.99×10 ⁻¹⁰	1.51×10 ⁻⁶	---	3.43×10 ⁻⁴	6.51
7	1.71×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁷	3.45×10 ⁻¹⁰	5.17×10 ⁻⁸	5.99×10 ⁻¹¹	5.14×10 ⁻⁸	---	3.43×10 ⁻⁴	6.51
8	1.71×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁷	3.45×10 ⁻⁹	5.17×10 ⁻⁹	5.99×10 ⁻¹²	---	9.88×10 ⁻⁷	3.43×10 ⁻⁴	6.51
9	1.71×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁷	3.45×10 ⁻⁸	5.17×10 ⁻¹⁰	5.99×10 ⁻¹³	---	1.00×10 ⁻⁵	3.43×10 ⁻⁴	6.51
10	1.71×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁷	3.45×10 ⁻⁷	5.17×10 ⁻¹¹	6.00×10 ⁻¹⁴	---	1.00×10 ⁻⁴	3.43×10 ⁻⁴	6.51
11	1.68×10 ⁻⁴	3.44×10 ⁻⁴	5.80×10 ⁻⁷	3.40×10 ⁻⁶	5.21×10 ⁻¹²	6.10×10 ⁻¹⁵	---	1.00×10 ⁻³	3.45×10 ⁻⁴	6.55

5.2 CaF₂ Katı Fazının pH'a Bağlı Çözünürlüğünü Belirlemek Üzere Yürütülen Deneysel Çalışmalar

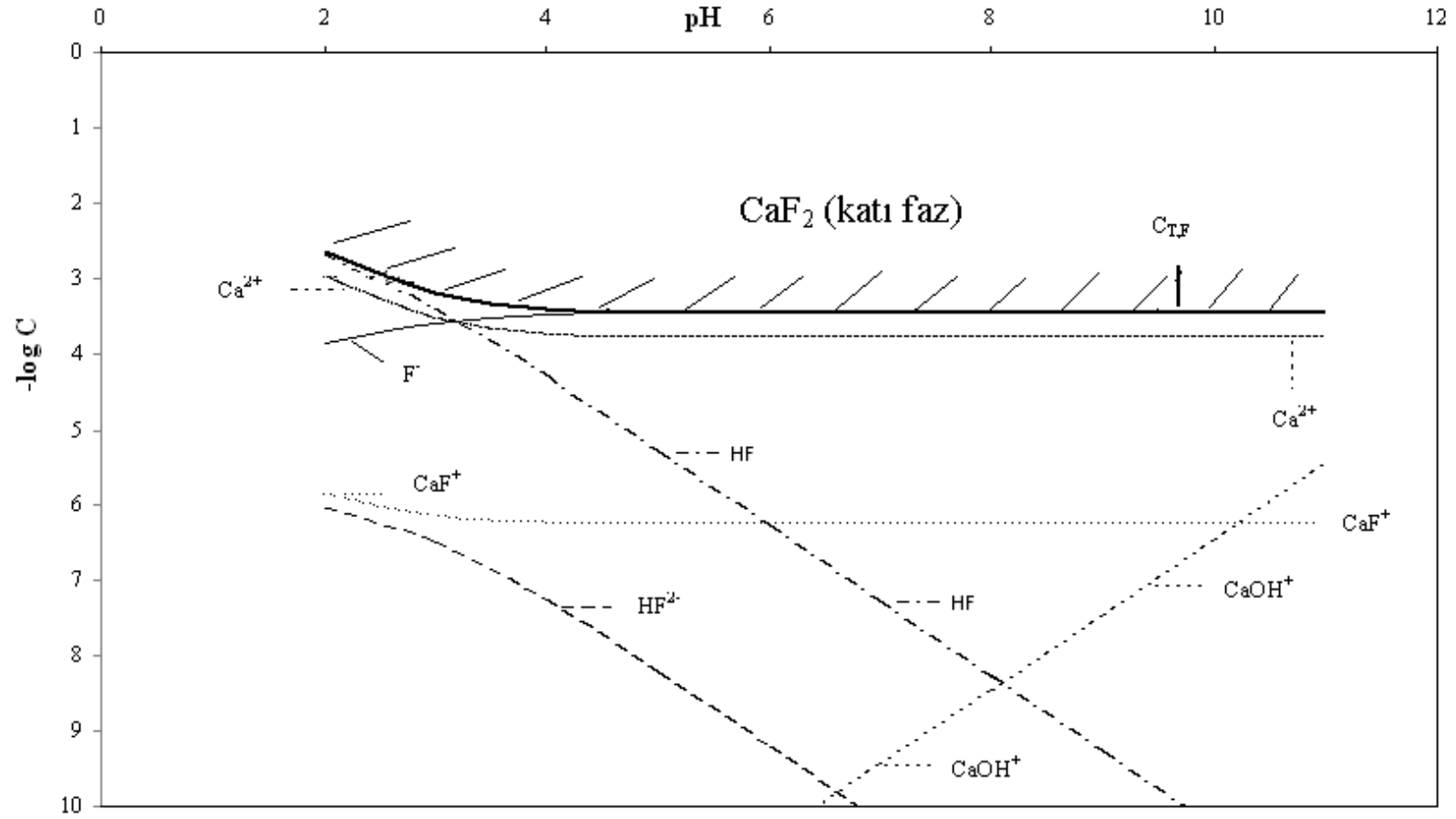
CaF₂-H₂O sistemi için Bölüm 6.12'de tanımlandığı şekliyle yürütülen deneysel çalışmada pH'a bağlı olarak ölçülen toplam florür konsantrasyonları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3: CaF₂-H₂O sistemi için deney sonuçları.

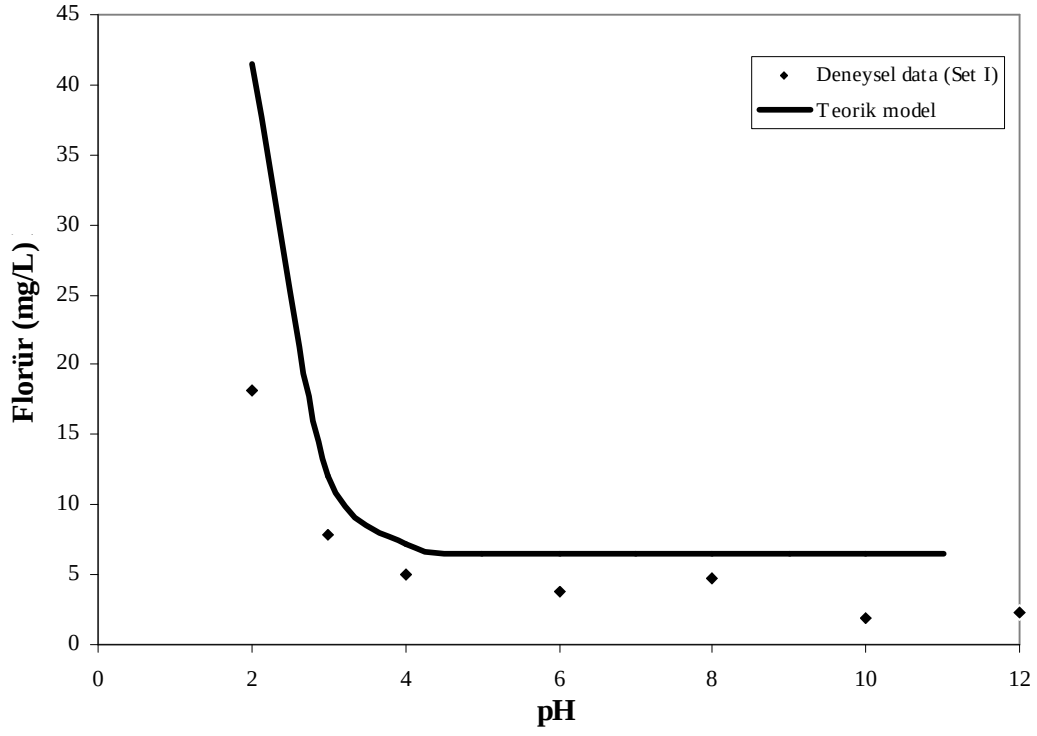
Florür (mg/L)			
pH	Teorik çözüm	Deneysel çalışma	
		SET I*	SET II**
2.04	41.52	18.15	31.50
3.09	12.03	7.80	9.12
4.06	7.15	5.00	6.44
6.02	6.51	3.81	3.65
7.99	6.51	4.70	4.28
10.02	6.51	1.89	2.78
11.93	6.55	2.35	--

Süre; * 6 ay, ** 9 ay

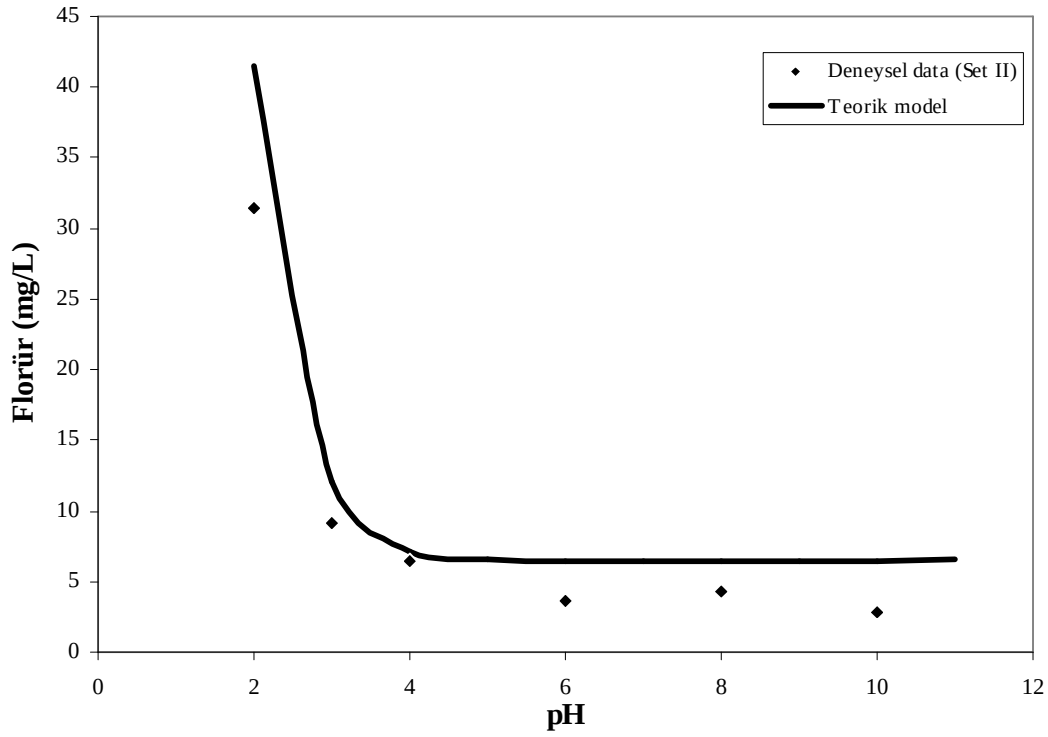
Deneysel çalışmadan pH'a bağlı olarak elde edilen florür konsantrasyonları teorik çözüm ile karşılaştırmalı olarak Set I ve Set II için sırasıyla Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü üzere deneysel olarak elde edilen florür konsantrasyonları teorik çözümler ile uyum içerisinde olmak ile birlikte 6 ve 9 aylık bir zaman dilimine karşı gelen reaksiyon sürelerinde deneysel olarak ölçülen florür konsantrasyonları daima düşük değerler olarak elde edilmiştir. Teorik modelin kullanımı ile elde edilen değerler ile deneysel olarak ölçülen değerler arasındaki fark, teorik modelin çözümünde kullanılan denge ve stabilite sabitlerin seçimi ile izah edilebilmektedir. Söz konusu sabitlerin değiştirilmesi ile model çözümleri tekrar yapılmış ancak bu uygulamada da deneysel olarak ölçülen sonuçlara ulaşamamıştır.



Şekil 5.1: CaF_2 faz diyagramı.



Şekil 5.2: $\text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi (Set I).



Şekil 5.3: $\text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi (Set II).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Bu çalışma kapsamında yüksek konsantrasyonda florür içeren atıksuları karakterize etmek amacıyla bir alüminyum yüzey işleme endüstrisinden alınan numuneler kullanılmıştır. Alınan atıksu numuneleri için planlanan deneysel çalışma esasları aşağıda belirtilmiştir.

6.1.1 Elektrokoagülasyon

Bu çalışma kapsamında yürütülen E.K. uygulamalarında;

- akım yoğunluğunun,
- pH,
- NaCl konsantrasyonunun,

florür ile birlikte atıksu bünyesinde bulunan alüminyum, ortofosfat, organik madde gibi diğer kirleticilerin giderimi üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yukarıda sıralanan işletme parametrelerinin, kireç ile çöktürülerek ön arıtımı gerçekleştirilmiş ve ham numuneler üzerinde E.K. ile florür ve diğer kirleticilerin giderimlerinde, etkilerinin incelendiği deneysel çalışma düzenleri oluşturulmuştur.

6.1.2 CaF_2 Çöktürmesi ve CaF_2 çözünürlüğünün belirlenmesi

Bu çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamasında CaF_2 'ün çözünürlüğü farklı pH'larda distile su içerisine CaF_2 katı fazının ilave edilmesiyle deneysel olarak belirlenmiştir. Verilen bir pH için deneysel olarak belirlenen CaF_2 'nin çözünürlüğünün, deneysel çalışma kapsamındaki alternatif arıtma yöntemlerinden biri olan kireç ile çöktürme deney sonuçları ile karşılaştırılmasının yapılması hedeflenmiştir.

İkinci aşamada ise atıksu numunesi üzerinde kalsiyum tuzu ilavesiyle yürütülen CaF_2 çöktürme deneyleriyle;

- farklı pH'larda CaF_2 katı fazı oluşumunun florür giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi,
- yüksek konsantrasyonlarda florür, alüminyum ve ortofosfat içeriğine sahip atıksuyun, stokiometrik dozda kalsiyum tuzu ilavesiyle CaF_2 çöktürmesinde florür, alüminyum ve KOİ için alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayamaması nedeniyle, uygulanacak alternatif arıtma yöntemleri olan elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve koagülasyon prosesleri öncesi bir ön arıtma uygulaması olması ve bunlara bağlı olarak optimum pH aralığının tanımlanması,

hedeflenmiştir.

6.1.3 Koagülasyon-Flokülasyon

Literatürde alum tuzları kullanılarak florür giderimi ayrıntılı olarak Bölüm 2'de verilmiştir. Alüminyum yüzey işleme endüstrisinden alınan numunelerde işletme parametreleri olarak pH ve alum dozu etkisinin incelendiği alum ile koagülasyon uygulamalarıyla;

- florür başta olmak üzere, alüminyum ve KOİ giderimi için optimum işletme koşullarının belirlenmesi,

hedeflenmiştir.

Alum ile koagülasyon deneyleri, florür giderimindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla hem ham numunede hem de kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numunelerde gerçekleştirilmiştir.

6.1.4 Adsorpsiyon

Literatürde florür giderimi için uygun metotların bir tanesi de adsorpsiyon olarak verilmektedir. Mevcut atıksuda florür konsantrasyonu yüksek olduğu için deneysel çalışmalar kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numunelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde florür giderimi için adsorban madde seçiminde, kolay elde edilebilir ve ucuz olması sebebiyle kil bazlı ağartma toprağı (attapulgit clay), kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kireç kaymağı ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) kullanılmıştır. Literatürden yapılan incelemelerde, kireç kaymağı ve ağartma toprağı ile düşük florür konsantrasyonlarında, kalsiyum karbonat ile yüksek florür konsantrasyonlarında yüksek giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon uygulamaları ile;

- ağartma toprağı (attapulğite clay), kalsiyum karbonat ve kireç kaymağı (kalsiyum hipoklorit) gibi düşük maliyeti olan adsorban maddeler ile florür gideriminin incelenmesi ve uygun adsorban maddenin seçilmesi,
- florür, alüminyum ve KOİ giderimleri için farklı adsorban dozu ve pH'nın sistem verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi,
- kalsiyum, ortofosfat ve sülfat gibi yabancı iyonların florür gideriminin üzerindeki etkisinin belirlenmesi,

hedeflenmiştir.

6.2 Deneylerin Yürütülüşü

Elektrokoagülasyon deneyleri, ham ve kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 3 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında sürdürülmüş olup, reaktörde aşırı ısınma meydana gelmesi durumunda bu süre kısaltılmıştır. Elektrokoagülasyon deneyi sırasında numunenin iletkenliğini sağlamak amacıyla elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Proses performansı pH, florür, alüminyum ve KOİ ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

Alum ile koagülasyon uygulamaları, ham numune ile gerçekleştirilen deneylerde pH ayarı NaOH ve kireç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numunelerde ise florür gideriminde etkisinin yüksek olması sebebiyle sadece kireç kullanılarak yürütülmüştür. Koagülasyon deneyleri 100 mL hacmindeki numunelere hızlı karıştırma esnasında alum ilavesini takiben pH ayarlaması ve 2 mg/L polielektrolit ilavesi yapılarak, 30 dakika yavaş karıştırmanın ardından 1 saat çöktürülerek gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, florür, alüminyum, KOİ ve koagülan üzerindeki yük dağılımının belirlenmesi amacıyla zeta potansiyeli ölçümü ile değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde ise, GEOHELLAS, MAK 200 SuperFlo marka ağartma toprağı (attapulğite clay), adsorpsiyon deneyleri öncesi ön işlemden geçirilmiştir. 0.1 M HCl asit içerisinde 12 saat bekletildikten sonra 105°C'de 4 saat kurutulmuştur. Atıksu numunesi ile yürütülen adsorpsiyon deneyler, 25°C sabit sıcaklıkta, 50 mL numune hacmi ve 150 rpm karıştırma hızı ile yaklaşık 1 hafta boyunca pH'nın dengeye gelmesi beklenerek devam edilmiştir. Sentetik numuneler ile yürütülen adsorpsiyon deneyleri ise, 25°C sabit sıcaklıkta, 250 mL numune hacmi ve 175 rpm hızı ile

yaklaşık 1 hafta boyunca pH'nın dengeye gelmesi beklenerek devam edilmiştir. pH ayarları HCl ve NaOH ile yapılmıştır.

CaF₂ katı fazının pH'a bağlı çözünürlüğünü belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmalarda, 500 mL'lik erlenler içerisine 0.25 g CaF₂ katısı ve yaklaşık 250 mL distile su ilave edilmiştir. pH değerleri 0.1N, 0.01N HCl ve NaOH ile 2, 3, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanarak, 25°C sabit sıcaklığa ayarlı karıştırıcıda çalkalanmaya bırakılmıştır. pH kontrollü yürütülen söz konusu deneyler, farklı zaman dilimlerinde sonlandırılan iki farklı set halinde gerçekleştirilmiştir. Set I, 6 ay sonunda sonlandırılırken Set II ise 9 ay boyunca devam edilmiştir. Deney sonunda numuneler 0.45 µm'lik membran filtre kağıdından süzildikten sonra SPANDS metodu ile florür ölçümleri yapılmıştır.

6.2.1 Çamur analizleri

Elektrokoagülasyonda oluşan koagülan miktarını ve çamur karakterizasyonunu belirlemek amacıyla, askıda katı madde (AKM) ölçümleri yapılmış ve oluşan çamur miktarları tayin edilmiştir. Oluşan çamurların çökebilirliğinin tespit edilebilmesi için Imhoff hunisinde 30 dakika boyunca 1L çamur çöktürülerek çamur hacim indeksi (SVI) hesaplanmıştır. SVI değeri, 30 dakikada çöken çamur hacminin (mL), askıda madde miktarına (mg/L) oranının, 1000 ile çarpımına eşit olmaktadır.

Optimum işletme koşullarında yürütülen elektrokoagülasyon, kireç ile çöktürme ve koagülasyon uygulamalarından elde edilen çamurlar, Türk Standartları Enstitüsü tarafından tanımlanan TS EN 12457-4 (2004) bağlı olarak Katıdan Sızma Analizlerine (Katıdan Özütleme) tabi tutulmuştur. Bu katıdan sızma analizleri için çamur önce 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş olan çamura, sıvı katı oranı 10L/kg olacak şekilde distile su ilavesi yapılarak, 24 saat karıştırıcıda bekletilmiştir. Karıştırıcıdan alınan numunelerin 15 dakika çökmesi beklendikten sonra, üst fazdan alınan numuneler 0.45µm membran filtre kağıdından süzülerek florür, alüminyum ve KOİ analizler yapılmıştır (TS EN 12457-4).

Katıdan Sızma Analizlerine ilave olarak çamur yapısı ve karakterlerinin belirlenmesi amacıyla, çamur yüzeyindeki yük dağılımını belirlemek için zeta potansiyeli ve X ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD) ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri, oluşan çamur numunesinde hiç bir ön hazırlık yapılmaksızın hemen

yürütülmüştür. XRD analizi ise, E.K. prosesinden elde edilen çamur numunesinin 180°C’de 2 gün boyunca etüvde kurutulup dane boyutunun küçültülmesini takiben gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kil bazlı ağartma toprağının kimyasal yapısının diğer bir ifadeyle element içeriğinin belirlenmesi için de XRF analizi TÜBİTAK Endüstriyel Hizmetler Birimi Laboratuvarında yaptırılmıştır. XRF analizinde ölçüm toz olarak hazırlanan numune, numune kabında preslenip tablet haline getirildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

6.3 Materyal ve Metot

Deneylerin yürütülüşü sırasında ham ve kireç ile çöktürülerek ön arıtımı gerçekleştirilmiş kompozit numuneler kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde Şekil 6.1’de gösterilen 10 L’lik elektrokoagülatör kullanılmıştır. Deneyler elektrotlararası 3 mm olan, her birinin yüzey alanı 33.59 cm² olan 8 adet silindir alüminyum elektrotları kullanılarak yürütülmüştür. Güç kaynağı olarak maksimum 60 volt ve 20 A akımda çalışan XFR 60-20 1200 Watt serisi kullanılmıştır.

Kalsiyum florür çöktürme deneyleri, çözeltide homojenliğin sağlanması amacıyla bir manyetik karıştırıcı ve bunun üzerine yerleştirilen bir cam reaktörde pH kontrollü ve karbondioksit girişinin önlemek için kapalı sistem koşullarının sağlandığı bir düzende yürütülmüştür.

Koagülasyon-flokülasyon deneyleri 100 mL numune hacminde, kimyasal madde olarak Al₂(SO₄)₃×18H₂O kullanılarak, çözeltide homojenliğin sağlanması amacıyla bir manyetik karıştırıcı ve bunun üzerine yerleştirilen cam beherde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri, sabit sıcaklığa ayarlanabilen için ısıtıcılı bir çalkalayıcıda, 50-250 mL arasındaki numune hacminde, adsorban madde olarak kil bazlı ağartma toprağı (attapulgit clay), kalsiyum karbonat ve kireç kaymağı (Ca(OCl)₂) kullanılarak yürütülmüştür. Ağartma toprağı ve Ca(OCl)₂ ile ilgili genel özellikler Çizelge 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.1: Deneysel çalışmada kullanılan elektrokoagülatör ve güç kaynağı

Huang ve diğ. (2007)'nin yürütmüş oldukları çalışmada kullandıkları doğal ve asit ile aktive edilmiş attapulğite adsorban maddesinin kimyasal yapısı incelendiğinde, asit ile aktive edilmesi ile birlikte adsorban madde üzerinde alüminyum, magnezyum, demir ve kalsiyum miktarlarının azaldığı, silisyum oranının ise izafi olarak arttığı tespit edilmiştir. Asit ile aktivasyon uygulaması sırasında silisyum oranının artması ile birlikte daha etkin bir adsorban haline getirildiği belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında HCl asit ile aktive edilmiş ağartma toprağının kimyasal yapısı, literatürden elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında benzerlik gösterdiği tespit edilmiş ve HCl asit ile aktive edilerek daha etkin bir adsorban haline getirilmesi hedeflenmiştir.

Kireç kaymağı ise, içme suyu ve atıksu arıtma tesislerinde ve havuzlarda kullanılan dezenfektan bir maddedir. Neme karşı dayanıksız olduğu için her zaman kapalı ambalajlarda muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 6.1: Ağartma toprağının genel özellikleri ve kimyasal yapısı.

Materyal tipi	Attapulgate clay
Görünüşü	Bej toz şeklinde
Nem oranı (105°C)	%14
pH	8.5
Yoğunluk (g/cm ³)	0.63
Partikül boyut dağılımı (µm),	d10 10 d50 35 d90 70
Genel özellikler	Fiziksel olarak aktive edilmiş, metal adsorplama özelliğine sahip,
Kimyasal yapısı	
Bu çalışmada kullanılan HCl asit ile aktive edilmiş ağartma toprağı	%49.4 SiO ₂ , %6.8 Al ₂ O ₃ , %10.9 Fe ₂ O ₃ , %0.05 Na ₂ O, %16 K ₂ O, %0.4 TiO ₂ , %14.1 MgO, %0.6 CaO, % 0.6 Cr ₂ O ₃ , %0.25 NiO, %0.2 MnO ₂ , ve % 0.6 Cl
Doğal attapulgate (Zhang ve diğ. 2009)	%58.4 SiO ₂ , %12.1 MgO, %9.5 Al ₂ O ₃ , %0.4 CaO, %0.56 TiO ₂ , %0.05 MnO, %5.26 Fe ₂ O ₃ +FeO, %1.1 Na ₂ O ve %1.24 K ₂ O
Doğal attapulgate (Huang ve diğ. 2007)	%63.9 SiO ₂ , %8.2 MgO, %11.9 Al ₂ O ₃ , %1.6 CaO, %1.4 TiO ₂ , %0.5 MnO, %9.7 Fe ₂ O ₃ , %1.0 SO ₂ ve %1.9 K ₂ O
Asit ile aktive edilmiş attapulgate (Huang ve diğ. 2007)	%74.8 SiO ₂ , %5.9 MgO, %10.5 Al ₂ O ₃ , %1.3 TiO ₂ , %0.4 MnO, %4.5 Fe ₂ O ₃ , %0.9 SO ₂ ve %1.8 K ₂ O

Çizelge 6.2: Kireç kaymağı, Ca(OCl)₂'nin genel özellikleri.

Görünüş	Beyaz granül
Partikül boyutu	8×30
Aktif klor miktarı (%)	70 min.
Toplam klor miktarı (%)	68 min
Nem (%)	5.5-10.0
CaCO ₃ (%)	3 max.
Ca(OH) ₂ (%)	2 max.
CaCl ₂ (%)	2 max.
NaCl (%)	12-16
MgCl ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (%)	< 0.01

pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720 marka pH metre ile yapılmıştır. pH ayarlamaları aksi belirtilmedikçe HCl veya NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Numune analizleri, numuneler 0.45µm membran filtre kağıdından süzildükten sonra yapılmıştır.

Alüminyum ölçümleri asit ile parçalama işlemi yapıldıktan sonra Standart Metotlarda yer alan “Eriochrome Cyanine R Metodu” ile, KOİ ölçümleri “Open Reflux” metodu ile yapılmıştır. Florür ölçümlerinde ise aşağıda belirtildiği üzere atıksu karakterine bağlı olarak en uygun analiz metodu seçimi yapılmış ve ölçümler iyon seçici elektrot yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern marka Zeta Sizer Nano ZS cihazı ile çamur analizleri ise Bruker D8 XRD Diffractometer cihazı ile yapılmıştır. XRF analizi ise XRF (X-Ray Spectrometer) Philips PW 2404 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyona esas olan diğer tüm analizler Standart Metotlara (APHA, 1998) uygun olarak yapılmıştır.

6.3.1 Florür analizi için doğru yöntemin belirlenmesi

Standart Metotlar (APHA, 1998), florür iyonunun hassas bir şekilde tayininin halk sağlığı açısından çok önemli olduğuna işaret ederek, en uygun ölçüm yöntemi olarak, iyon seçici elektrot ve kolorimetrik metotları önermektedir. Fakat bu metotlarda girişim yapıcı iyonlar hatalara neden olabilmektedir. Çizelge 6.3’de florür ölçümünde girişime sebep olan maddeler verilmiştir. Numune içerisinde girişim yapıcı bu maddelerin bulunması durumunda, distilasyon işlemi ile bu etkilerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Distilasyon sırasında tüm florür iyonları, 6.2’deki denkleme göre asidik şartlarda çok az iyonlaşabilen hidrojen florür gazına dönüştürülmektedir.



Buharla açığa çıkan hidrojen florür yoğunlaştırılarak tutulmaktadır. Florür analizi distilasyon işleminden sonra elde edilen distilatlar üzerinde yürütülmektedir. Bu amaçla kolorimetrik yöntemler kullanılmaktadır. Söz konusu yöntem, florür iyonunun bazı reaktifler eklenerek oluşturduğu rengin absorban değerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Yukarıda belirtilen ölçüm prensiplerine dayanarak, bu çalışma kapsamında ilk olarak girişimi önlemek amacıyla yapılan distilasyon işlemi için deneysel çalışmalar, reaksiyona etkisi olabilecek sıcaklık, zaman, kaynama taşı seçimi gibi birçok faktör göz önüne alınarak yürütülmüştür. Ancak deneylerde istenilen verimler elde

edilememiştir. Bu sebeple iyon seçici elektrot ve SPANDS metodu ile florür ölçümlerinde alüminyumun girişim etkisini önleyecek başka yöntemler araştırılmıştır.

İlk olarak SPANDS metodu için Çizelge 6.3’de de ifade edilmiş olan Standart Metotta belirtilen tolere edilebilecek alüminyum konsantrasyonu için farklı florür ve alüminyum konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Çıkan sonuçlar, florür ölçümünde gerçek değerlerden sapmalar meydana gelmesinden dolayı alüminyum girişiminin önlenemediğini göstermektedir.

İyon seçici elektrot yöntemi ile florür ölçümü, hücre içindeki lantanyum florür kristalinin çözeltide bulunan florür iyonu ile potansiyel oluşturması esasına dayanmaktadır. Florür iyonu aktivitesi, çözeltinin toplam iyonik gücüne ve pH’ ya bağlıdır. Uygun bir tamponun ortama verilmesi durumunda, florürle kompleks yapıcı maddeler üzerinde üniform bir iyonik kuvvet sağlayıp, pH’ ı ayarlayarak, daha önce oluşmuş olan kompleksler parçalanmış olmaktadır. Bu sebeple elektrot yöntemi ile florür ölçüm öncesi numuneye TISAB çözeltisi ilave edilmektedir. TISAB II çözeltisi (500 mL distile su içerisine 57 mL glacial asetik asit ve 58 g sodyum klorür ilave edilerek çözeltinin soğuması beklendikten sonra 5 M NaOH ile pH 5-5.5 arasına getirilerek distile su ile 1L’ye tamamlanarak hazırlanır) ile yürütülen deneylerde bu ayıracın alüminyum girişimini engelleyemediği tespit edilmiştir. Bu sebeple deneylere 100 mg/L ve üzeri alüminyum girişimini önleyebilecek olan TISAB IV çözeltisi (500 mL distile su içerisine 84 mL konsantre HCl ilave edildikten sonra, 242 g hidroksimetil aminometan ve 230 g sodyum tartarat ilave edilip distile su ile 1L’ye tamamlanarak hazırlanır) ile devam edilmesine karar verilmiştir. TISAB IV çözeltisi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda florür ve alüminyum kullanılarak hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülen florür analizi için bu ayıracın uygun olduğu tespit edilmiştir.

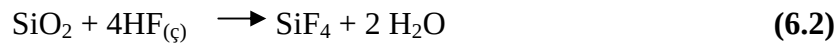
Çizelge 6.3: Florür ölçümünde girişime sebep olan maddeler ve konsantrasyonları (APHA, 1998).

Madde	Elektrot metodu		SPADNS metodu	
	Kons. mg/L	Hata tipi	Kons. mg/L	Hata tipi
Alkalinite (CaCO ₃)	7000	+	5000	--
Alüminyum (Al ³⁺)	3	--	0.1†	--
Klorür (Cl ⁻)	20000		7000	+
Klor	5000			
Renk ve bulanıklık				
Demir	200	--	10	--
Hekzametafosfat	50000		1	+
Fosfat	50000		16	+
Sülfat	50000	--	200	--

† Anlık okuma. Artan zaman ile tolere edilebilecek değer: 2 saat sonunda 3 mg/L;
4 saat sonunda 30 mg/L Al³⁺

6.3.2 Numunelerin saklanması

Düşük pH'a sahip olan HF içeren sulu çözeltiler, asit ile aşınmaya ya da cam yüzeylerde çözünmeler meydana gelmesine sebep olmaktadır. pH'a bağlı olarak bu reaksiyon;



şeklinde gerçekleşmekte ve oluşan SiF₄ (tetra florosilan) formasyonunun numunelerin saklanması sırasında ölçüm sonuçlarını etkileyebileceği için bir risk oluşturacağı düşünülmektedir. Numunelerin saklanması ve deneysel çalışmaların yürütülmesinde plastik test tüplerinin kullanılmasıyla bu risk söz konusu olmamaktadır. Yüksek pH'lar da ise, borosilikat cam kullanımının inert etki yaratabileceği söz konusu olmaktadır. Ancak bu etkinin sadece korozyon etkisi olmadığı, ayrıca cam yüzeylerde oluşan çökeleklerin analiz sonuçlarının sapmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Parafin ile kaplanmış yüzeyler ile bu problemin önüne geçildiği tespit edilmiştir (Pan ve Darwell, 2007). Møller ve Madsen, (1985)'de yürüttükleri deneysel çalışmada, HF asidin cam malzemeyi aşındırmış olmasından dolayı deneysel çalışmalarda ve numunelerin saklanmasında pyrex cam kullanımını tercih edilmiştir.

Yürütülen deneysel çalışmada numunelerin saklanması için, herhangi bir etkinin söz konusu olmaması için, cam kaplar yerine polipropilen kaplar tercih edilmiştir.

6.4 Atıksu Karakterizasyonu

Deneylerin yürütüldüğü atıksu numuneleri boyama öncesi alüminyum yüzey işlemlerinin yapıldığı bir alüminyum yüzey işleme tesisinden temin edilmiştir. Tesiste yer alan alüminyum yüzey işleme prosesi 2'şer tonluk 4 adet banyodan oluşmaktadır. Yüzey temizleme banyosunda alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakaların giderilmesi için, %19 hidroflorik asit (HF), %8.5 fosforik asit (H₃PO₄) ve %1.2 oranında tensit (noniyonik yüzey aktif madde) kullanılarak hazırlanan bir banyoda alüminyum yüzeyler temizlenmekte ve ardından durulamaya geçilmektedir. Üçüncü banyoda metal üzerinde alüminyum-krom-oksit tabakası oluşturularak boya tutması sağlanmakta ve sonrasında durulama yapılmaktadır. Banyolar haftada bir ya da iki haftada bir boşaltılarak bir arıtma tesisine gönderilmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan kompozit numuneler, alüminyum yüzey temizleme ve arkasından yapılan durulama banyosundan alınan atıksuların hacimsel olarak 1:1 oranında homojen bir biçimde karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan kompozit numunelerin karakterizasyonu Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Her üç kompozit numunenin karakterizasyonu incelendiğinde, banyoların kullanım sürelerine bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi atıksuyunun asidik karakterde olup, florür, alüminyum ve çözünmüş madde konsantrasyonunun yüksek olduğu yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir.

Çizelge 6.4: Atıksu karakterizasyonları.

	Birim	Kompozit I numunesi	Kompozit II numunesi	Kompozit III numunesi
pH		2.65	2.52	2.43
İletkenlik	(ms/cm)	1.98	2.42	3.98
TÇM	(mg/L)	6670	14184	10018
Sülfat	(mg/L)	603	1818	1914
Florür	(mg/L)	3180	6490	5160
Yağ-gres	(mg/L)	*	15	20
Alüminyum	(mg/L)	2694	4689	2555
T.Demir	(mg/L)	9.1	11.2	5.54
Mangan	(mg/L)	0.67	< 1	0.35
KOİ	(mg/L)	484	749	722
Klorür	(mg/L)	86	500	580
Yüzey aktif madde	(mg/L)	0.01	0.01	0.01
PO₄-P	(mg P/L)	*	1000	714

* ölçüm yapılmamıştır.

6.5 Deney Sonuçları

6.5.1 Elektrokoagülasyon ile florür giderimi

Elektrokoagülasyon (E.K.) uygulamaları ham numuneler ve kireç ile çöktürülerek ön arıtmadan geçirilmiş numuneler üzerinde yürütülmüştür. E.K. uygulamalarında işletme koşullarının proses performansı üzerinde etkileri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda elektrolit olarak kullanılan NaCl konsantrasyonu, başlangıç pH'sı ve akım yoğunluğunun atıksu bünyesinde bulunan başta florür olmak üzere, alüminyum, sülfat, fosfat ve organik madde gibi diğer kirleticilerin giderimi üzerinde etkileri incelenmiştir.

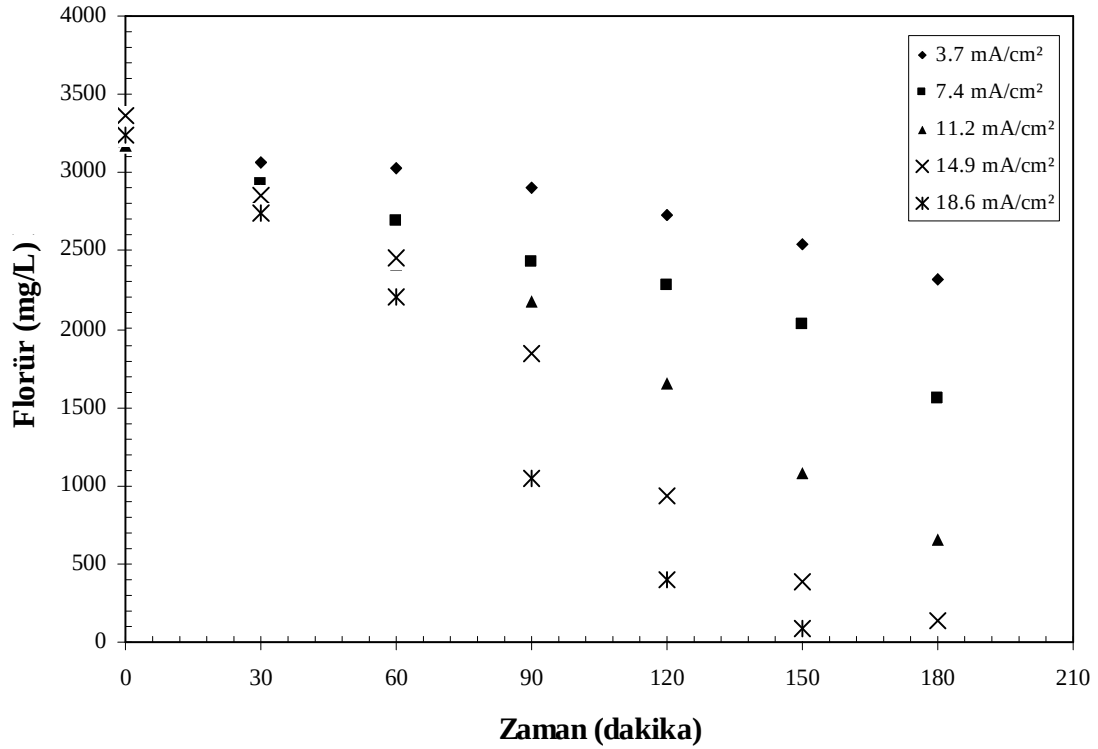
6.5.1.1 Ham numuneler ile yürütülen elektrokoagülasyon uygulamaları

Ham numuneler üzerinde yürütülen denemelerde E.K. proses verimine etki eden faktörlerin incelenmesi hedeflenmiştir. Elektrokoagülasyon uygulamalarında elektrolit olarak NaCl kullanımı, çözelti içerisindeki ve uygulanan akım ile elektrotların çözünmesiyle meydana gelen iyonların iletkenliğinin sağlanması açısından önemlidir. İletkenliğin artması ile birlikte E.K. prosesi için güç tüketimi azalmaktadır. Ayrıca ortamda klorür iyonu bulunması, karbonat ve sülfat iyonlarının, kalsiyum iyonları ile elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturmasını engellemektedir (Vardar, 2006; Mollah ve diğ. 2001). Çünkü oluşacak bu tabaka elektrotlar arası potansiyeli oldukça artırmakta ve akım verimlerinde düşüşe sebep olmaktadır. Ortamda mevcut olduğu bazı durumlarda klorür, klora yükseltgenebilmektedir. Sistemde bu şekilde oluşan klor ise oksidan olarak kullanılarak klorüre indirgemektedir. Söz konusu oluşum oksitlenebilen maddeler üzerinde proses verimini iyileştirici bir rol oynamaktadır. Bu nedenle ortama ilave edilen ve/veya sistemde mevcut olan NaCl sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda güçlü oksitleyicilerin oluşumuna da katkı sağlamaktadır. Deneysel çalışmada kullanılan atıksu bünyesinde çözünmüş madde konsantrasyonunun yüksek olması sebebiyle ilk E.K. denemeleri dışarıdan elektrolit ilavesi yapılmadan, 3.7 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülmüştür. Bu E.K. uygulamasının ilk 30 dakikasında akım yoğunluğunu sabitleyebilmek için 27 V'luk bir enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmuştur. 2 saatlik ilk işletme süresi sonunda ise bu değerin çok yükselerek 40 V değerine ulaşması ile deneyin sonlandırılması uygun görülmüştür. Elde edilen bu sonuçtan hareketle elektrokoagülasyon prosesinin yürütülmesi esnasından dışarıdan elektrolit ilavesine ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Yapılan literatür incelemesi

ışığında, florür gideriminin araştırıldığı diğer E.K. uygulamalarında yukarıda belirtilen avantajları nedeniyle NaCl'nin yaygın olarak kullanılan elektrolit olduğunu göstermiştir (Kim ve diğ. 2002; Yang ve Dluhy, 2002; Emamijomeh ve Sivakumar, 2006; Zhu ve diğ, 2007). Hem bu bilgiler doğrultusunda hem de atıksu bünyesinde klorür bulunması nedeniyle, bu çalışma kapsamında yürütülen E.K. uygulamalarında elektrolit olarak NaCl kullanılmasına karar verilmiştir.

Elektrokoagülasyon proses verimine etki eden bir diğer önemli işletme parametresi ise akım yoğunluğudur (Chen, 2004; Vardar, 2006). Elektrokoagülasyon sistemine uygulanan akım yoğunluğu, elektrotlardan çözünen alüminyum miktarını belirlemektedir. Çok yüksek akım yoğunluklarıyla yürütülen E.K. uygulamaları soğutma yapılmaması durumunda çözeltinin ısınmasına neden olabilmektedir. Bu ısınma proses verimi üzerinde olumsuz etki yapabilmektedir (Vardar, 2006). Düşük akım yoğunlukları uygulandığında ise elektrotlardan çözünen alüminyum miktarı dolayısıyla $Al(OH)_3$ katı fazının miktarı da fazla olmayacaktır. Bu nedenle uygun akım yoğunluğunun belirlenmesi kirleticilerin giderimi açısından önem kazanmaktadır. Yürütülen ilk deneysel çalışmada incelenen numunede florür ve diğer kirleticilerin E.K. prosesi ile giderme verimleri üzerine hem akım yoğunluğunun hem NaCl konsantrasyonunun etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda numunenin orijinal pH değerinde (pH 2.54) yürütülen deneysel çalışmada, Çizelge 6.4'de numune karakteri verilmiş olan Kompozit I kullanılmıştır.

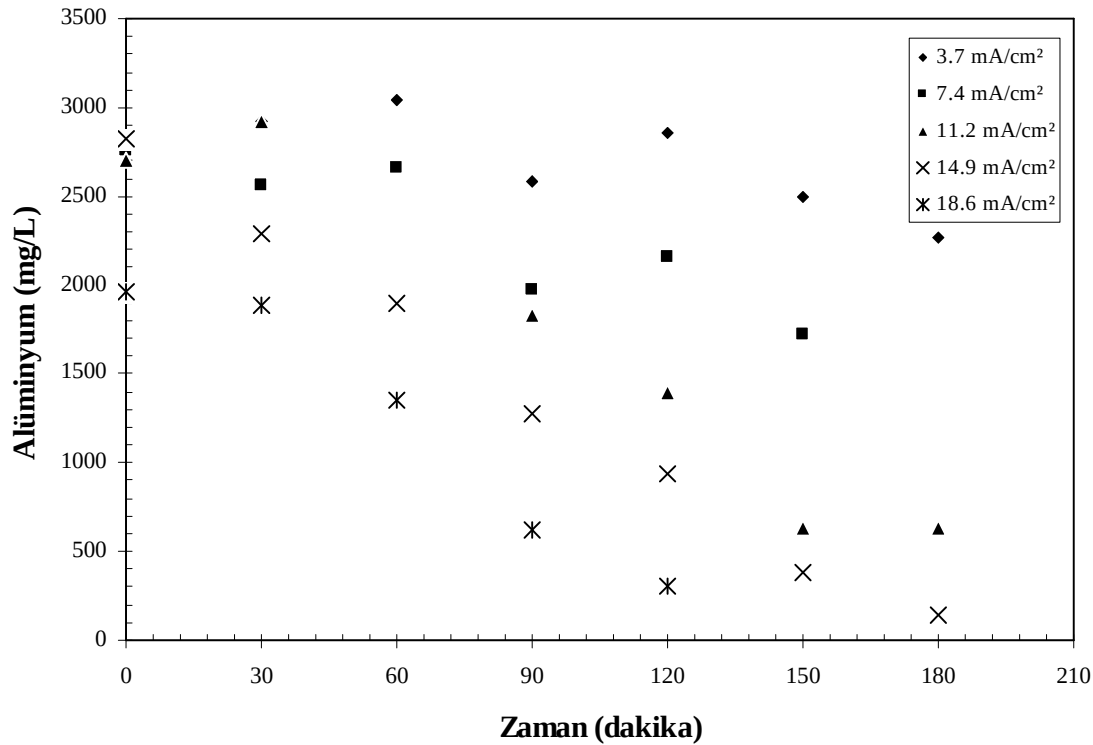
Akım yoğunluğunun E.K. proses verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 500 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 3.7-18.6 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında yürütülen deneysel çalışma sonuçları EK A.1'de kapsamlı olarak verilmiştir. Bu uygulamada zamana karşı elde edilen florür giderimleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀= 2.54; Kompozit I).

Akım yoğunluğunun E.K. uygulaması ile florür giderimi üzerine etkisi incelendiğinde, reaksiyonun ilk 30 dakikasında ölçülen florür konsantrasyonlarından hareketle, 3.7 mA/cm² akım yoğunluğu dışındaki akım yoğunluklarında, akım yoğunluğundaki artışının florür giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı ve maksimum %14 ile sınırlı kaldığı söylenebilmektedir. Uzatılan reaksiyon sürelerinde akım yoğunluğunun florür giderimi üzerinde iyileştirici rol oynadığı Şekil 6.2’de görülmektedir. 150 dakika reaksiyon sürelerinde 7.4 mA/cm² akım yoğunluğunda %36’lık florür giderimi sağlanırken, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda %97’lik bir florür giderimi elde edilmiştir. Bu noktadan hareketle artan akım yoğunluğunun uzatılan reaksiyon sürelerinde florür giderimi üzerinde iyileştirici bir rol oynadığı sonucuna varılabilmektedir. Emamjomeh ve diğ. (2009) tarafından sabit başlangıç florür konsantrasyonunda yürütülen çalışmada akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde olumlu bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Örneğin başlangıç florür konsantrasyonu 25 mg/L olan numune üzerinde yürütülen E.K. uygulamasında akım yoğunlukları sırasıyla 1.25, 2.5 ve 5 mA/cm² olması durumunda çıkış florür konsantrasyonlarının sırasıyla yaklaşık 9.6 ve 2.5 mg/L olduğu belirlenmiştir.

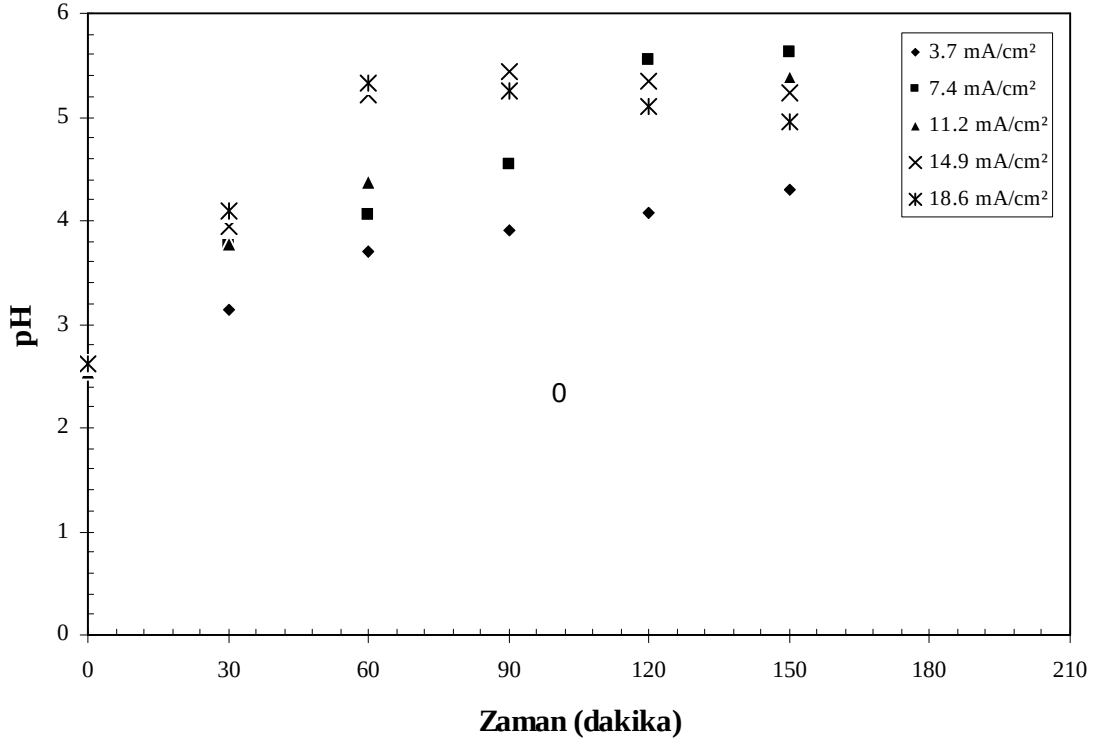
3.7 mA/cm² akım yoğunluğunda düşük florür giderimlerinin elde edilmesi reaksiyon süresi boyunca pH'nın yavaş yükselmesiyle izah edilmektedir. Zira 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 2.54'den 4.54'e yükselmiştir. Reaksiyon süresi sonucunda ulaşılan pH'nın asidik koşulları yansıtması nedeniyle ortamda bulunan alüminyum, Al(OH)₃ flokları şeklinde çöktürülemediği ve çözeltide serbest alüminyum veya alüminyum hidrosokompleksleri olarak bulunduğu, yapılan ölçümler ile doğrulanmıştır (Şekil 6.3). Shen ve diğ. (2003) ve Chen (2004) tarafından yürütülen çalışmalarda da düşük pH'larda yeterli miktarda OH⁻ iyonu açığa çıkmaması nedeniyle Al(OH)₃ flok oluşumunun engellendiği ve Al(OH)₃ flok oluşumu için optimum pH aralığı olan 5-7 yaklaşıldıkça daha yüksek florür gideriminin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.3: Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl= 500 mg/L, pH₀= 2.54; Kompozit I).

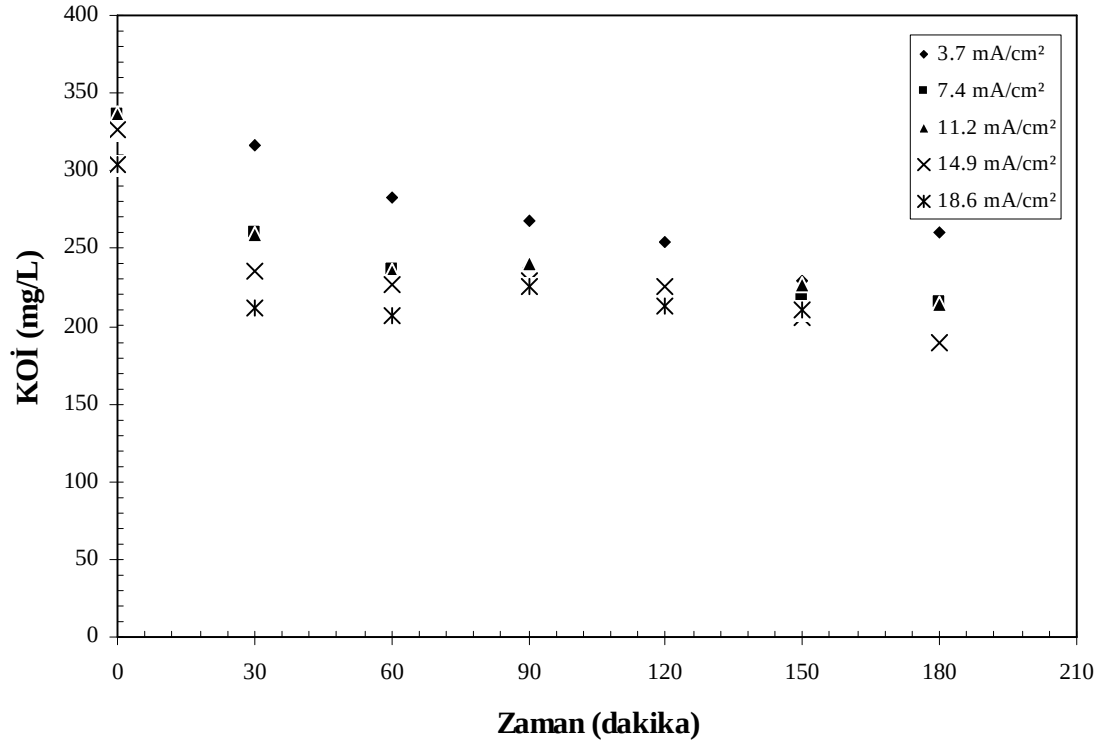
Buna karşın 3.7'den daha büyük akım yoğunluklarında, Şekil 6.4'den görüldüğü üzere, pH değişimleri zamana bağlı olarak daha belirgin olduğu için, Al(OH)₃'in optimum pH'sına yakın çözelti pH'larına daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. Bu durum daha fazla Al(OH)₃ katı fazının çöktürülmesine dolayısıyla çözeltide daha düşük alüminyum konsantrasyonlarının elde edilmesine imkan tanımıştır.

Bu deneysel çalışma adımımda yürütölen E.K. arıtım uygulamalarında zamana karşı elde edilen KOİ konsantrasyonları Şekil 6.5’de gösterilmiştir. Söz konusu şekilden de göröldüğü üzere akım yoğunluğunun KOİ gideriminde belirgin bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. KOİ giderimleri 180 dakikalık reaksiyon sürelerinde %35-40 arasında değışim göstermiştir.



Şekil 6.4: Akım yoğunluğunun pH değışimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I).

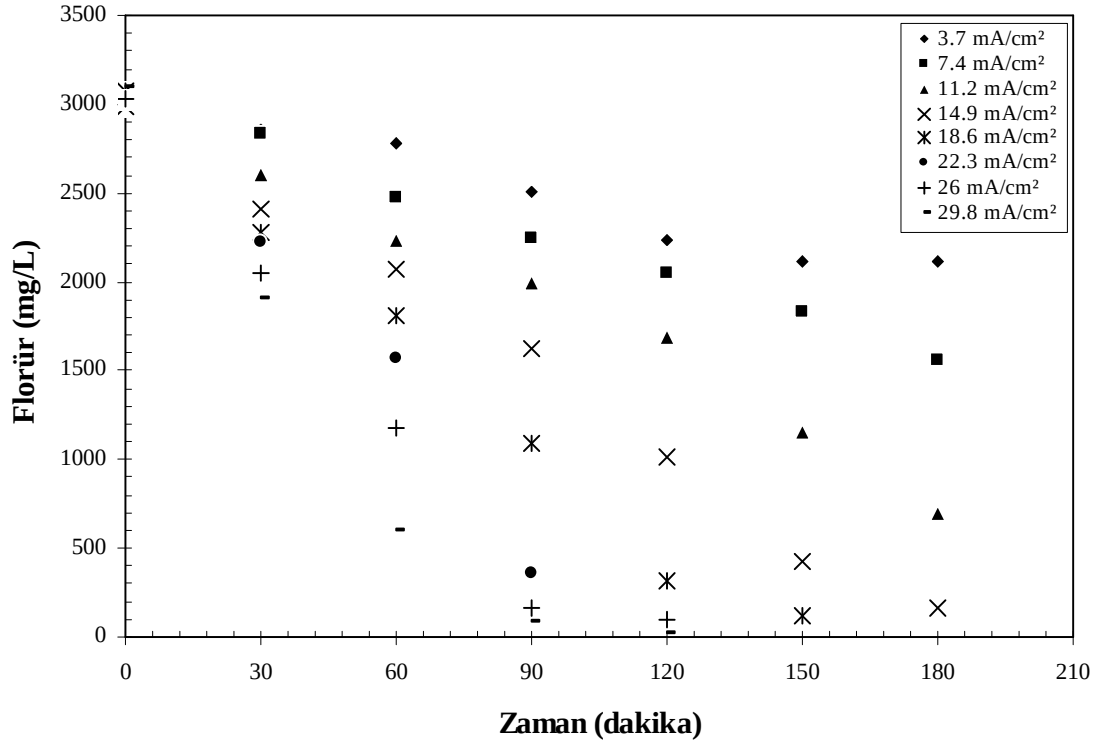
Daha yüksek elektrolit konsantrasyonunu temsil etmek üzere 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda numunenin orijinal pH’sında (2.54) Kompozit I numunesi üzerinde 3.7-29.8 mA/cm² arasında değışen akım yoğunluklarında yürütölen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçlar kapsamlı olarak EK A.2’de verilmiştir. Bu deneylerde zaman bağılı olarak ölçölen florür konsantrasyonları Şekil 6.6’da gösterilmiştir.



Şekil 6.5: Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀= 2.54; Kompozit I).

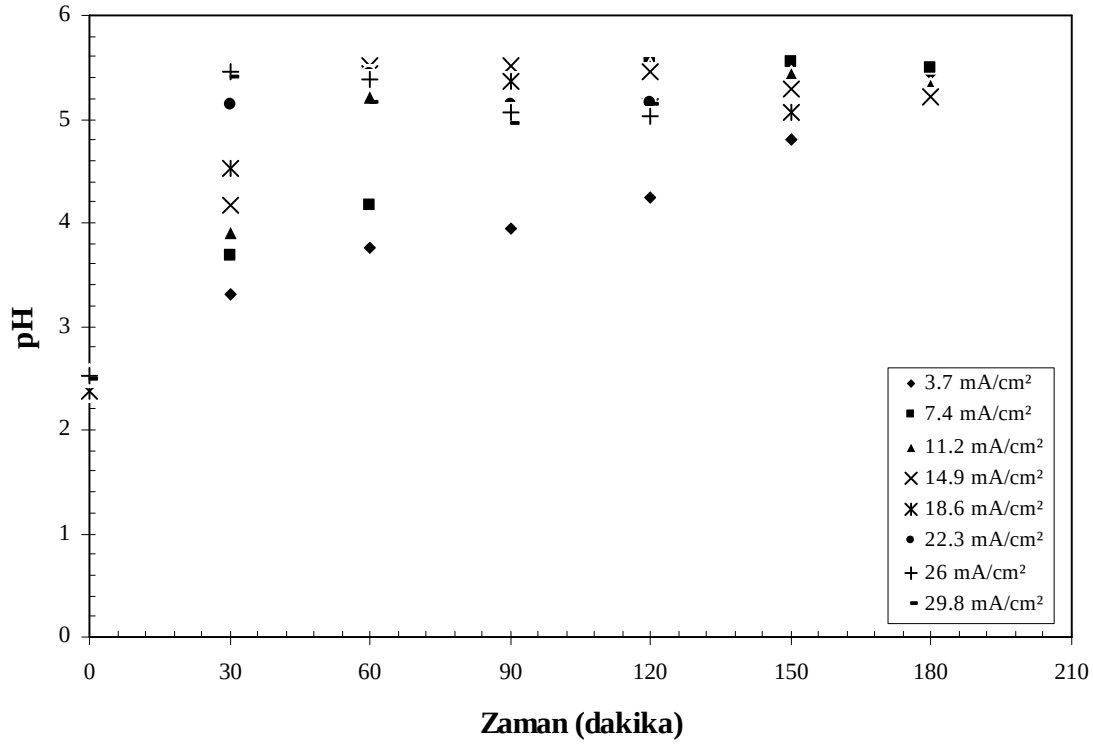
Akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerine etkisi incelendiğinde, 500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarına benzer olarak reaksiyonun ilk 60 dakikasında akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde belirgin bir rol oynamadığı sonucuna varılabilmektedir. Diğer taraftan uzatılan reaksiyon sürelerinde, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda da, artan akım yoğunluklarında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonlarında belirgin azalmalar tespit edilmiştir. EK A.1 ve EK A.2’de sırasıyla 500 mg/L ve 1500 mg/L NaCl konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulaması için zamana bağlı olarak verilen florür konsantrasyonları karşılaştırıldığında, elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderim verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonucuna varılabilmektedir.

1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarında zaman bağlı pH değişimleri (Şekil 6.7) incelendiğinde, artan reaksiyon sürelerinde pH’nın 2.54’den 5.5 civarına yükseldiği görülmektedir. Ancak bu artış 500 mg/L NaCl kullanılan E.K. uygulamalarında tespit edilenlere nazaran daha belirgin olmaktadır. 3.7 mA/cm² akım yoğunluğunda 500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamasında 180 dakika reaksiyon süresinde pH 4.54’e yükselirken, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda 5.44 olarak elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.



Şekil 6.6: Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I).

3.7-29.8 mA/cm² arasında değişen farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. uygulamaları sonucunda ölçülen toplam çamur miktarı Çizelge 6.5’de verilmiştir. Elektrokoagülasyon uygulamaları sonucunda ölçülen çamur, atıksuyun bünyesinde bulunan alüminyumun, Al(OH)₃ olarak çöktürülmesi sonucu oluşan katı fazı ile alüminyum elektrotların çözünmesiyle oluşan Al(OH)₃ katı fazının toplamı olarak ifade edilebilmektedir. Ancak atıksuyun bünyesinde giderilen kirleticiler de, ölçülen toplam çamura katkıda bulunmaktadır. Diğer bir ifade ile toplam çamur, oluşan Al(OH)₃ katı fazı ve çöktürme, adsorpsiyon gibi mekanizmalarla giderilen kirleticilerin toplamına eşittir.



Şekil 6.7: Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I).

Çizelge 6.5: Farklı akım yoğunluklarında 1500 mg/L NaCl’de Kompozit I ile yürütülen E.K. uygulamalarında üretilen çamur miktarları.

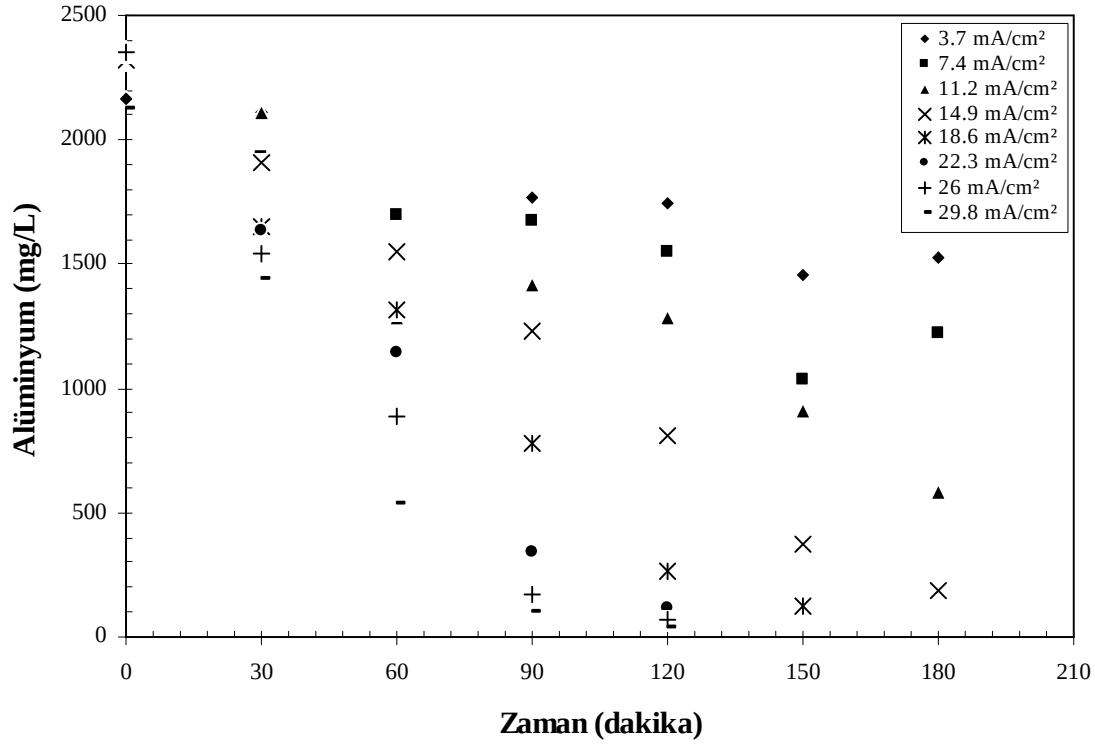
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	İşletme süresi (dakika)	Toplam çamur (mg AKM/L)	SVI (mL/g)
3.7	180	4160	68
7.4	180	7500	42
11.2	180	10045	51
14.9	180	12210	47
16.8	150	12980	55
22.3	120	12510	48
26	120	14360	52
29.8	120	12860	--

Al(OH)₃ katı fazının oluşumunda en önemli faktör çözeltinin pH’sıdır. E.K. prosesi esnasında alüminyumun optimum pH’sına yaklaşıldıkça oluşan Al(OH)₃ flokları miktarında artış meydana gelmektedir. Diğer taraftan atıksuyun bünyesinde bulunan ortofosfatın, 5.5’den büyük pH değerlerinde Al(OH)₃ flokları üzerinde adsorplanarak giderimi söz konusudur (Galarneau ve Gehr, 1997; Pommerenk ve Schafran, 2005).

Ancak ilk deneysel çalışma, ön deneme kapsamında olduğundan bu uygulamalarda fosfor giderimi belirlenmemiştir. Bu çalışmalarda fosfor gideriminin incelenmemesinin bir diğer sebebi, numunelerin temin edildiği alüminyum yüzey işleme tesisi yetkililerinin proses içerisinde fosfor içeren kimyasalların kullanımı hakkında bilgi vermemesidir. Bu nedenle E.K. uygulamaları sonucu oluşan çamurun, muhtevası hakkında bir değerlendirme yapılamamakla birlikte Çizelge 6.5’de verilen toplam çamur miktarları kullanılarak bir değerlendirme yapmak mümkün olabilmektedir. Çizelge 6.5’de görüldüğü üzere 11.2 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar, artan akım yoğunluğuyla toplam çamur miktarında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Diğer taraftan 11.2 mA/cm^2 ’den daha büyük akım yoğunluklarında aynı mertebede çamur miktarı elde edilmiştir.

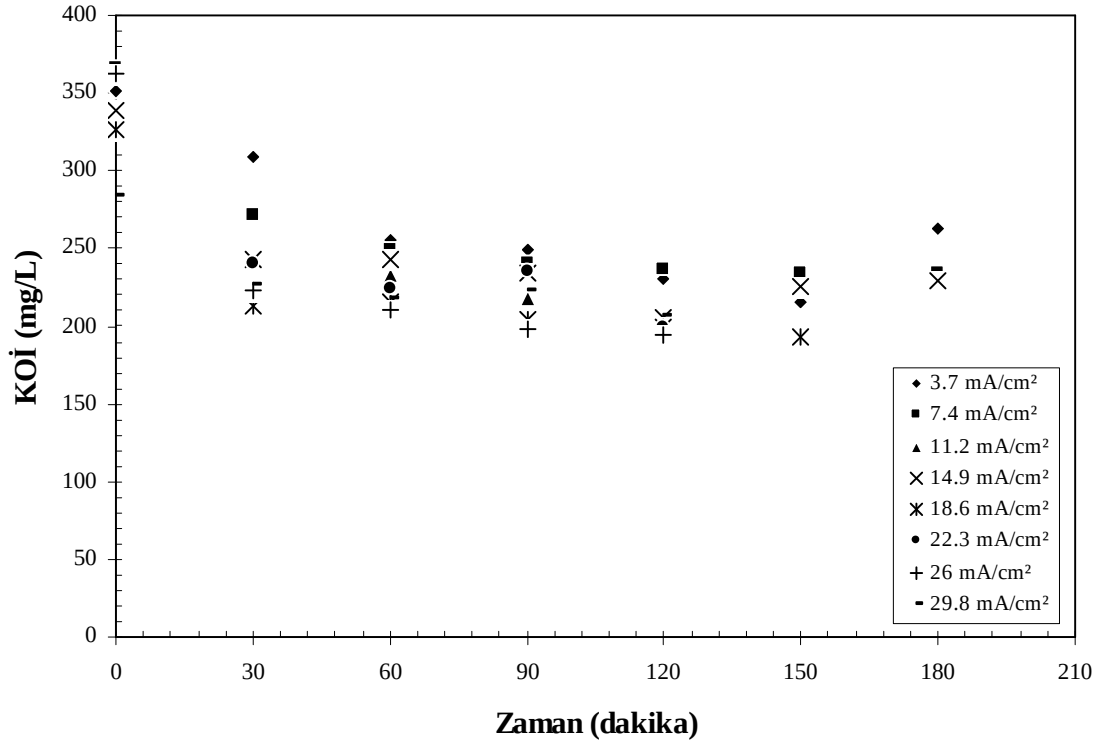
1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda Kompozit I numunesi üzerinde $3.7\text{-}29.8 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamalarında zamana karşı ölçülen alüminyum konsantrasyonu Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekil 6.8’den de görüldüğü üzere artan akım yoğunluğuyla çözeltide ölçülen alüminyum konsantrasyonunda belirgin düşüşler meydana gelmiştir.

Alüminyum konsantrasyonundaki azalmalar ortamda bulunan yüzey aktif maddesinin E.K. uygulamaları esnasında yapısal olarak değişikliğe uğramasıyla izah edilebilmektedir. Noniyonik yapıda olan bu yüzey aktif maddesinin giderimi KOİ ölçümleri ile takip edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda alüminyumun optimum pH’sına yaklaşılmasına rağmen çözeltide yüksek konsantrasyonlarda alüminyumun bulunması söz konusu yüzey aktif maddenin alüminyum ile kompleks olarak bağlı olmasıyla açıklanabilmektedir. Örneğin 3.7 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ulaşılan pH 5.44’dür. 7.4 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise 180 dakikalık reaksiyon süresinde pH 5.49’a yükselmiştir. Dolayısıyla söz konusu her iki akım yoğunluğunda ulaşılan pH değerleri pratik olarak birbirine eşit olduğu söylenebilmektedir. 3.7 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulaması sonunda çıkış suyunda ölçülen alüminyum 1526 mg/L olmasına karşın, 7.4 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yaklaşık 300 mg/L’lik düşüş ile 1220 mg/L alüminyum ölçülmüştür.



Şekil 6.8: Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L, pH₀= 2.54; Kompozit I).

Ortamda herhangi bir kompleks yapıcı bulunmaması durumunda alüminyum çözünürlüğünü kontrol eden tek parametre pH'dır. Dolayısıyla sözü edilen bu iki akım yoğunluklarında, aynı mertebede çözünmüş alüminyum bulunması beklenirken, daha düşük alüminyum konsantrasyonunun ölçülmüş olması pH parametresinin yanında ortamda kompleks yapıcı bir organik maddenin de mevcudiyetine işaret etmektedir (Kabdaşlı ve diğ. 2009). Artan akım yoğunluklarında daha düşük pH değerlerinde daha yüksek alüminyum konsantrasyonlarının ölçülmesi beklenirken, alüminyum konsantrasyonunun daha düşük ölçülmesi de bu görüşü desteklemektedir. Örneğin 14.9 mA/cm² akım yoğunluğunda 180 dakika reaksiyon süresinde çözeltide ulaşılan pH değeri 5.21 iken, çıkış suyunda alüminyum konsantrasyonu 180 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu ise artan akım yoğunluklarında yüzey aktif maddenin yapısal olarak değişikliğe uğradığı, kompleks olarak bağlı alüminyumun serbest forma dönüştüğüne işaret etmektedir. Zira Şekil 6.9'dan da görüldüğü üzere 14.9 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamaları sonucunda KOİ %40 verimle 195 mg/L'ye düşürülmüştür.



Şekil 6.9: Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀= 2.54; Kompozit I).

Organik maddedeki bu azalma da proseste kullanılan yüzey aktif maddesinin yapısal olarak değişikliğe uğradığını göstermektedir. Akım yoğunluğundaki artışın, yüzey aktif maddenin yapısal özelliklerinin değişmesi ve organik maddenin giderimi üzerinde iyileştirici bir rol oynadığı söylenebilmektedir. Bu görüşü desteklemek amacıyla söz konusu E.K. denemeleri çıkış suları, pH 7 civarında kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar daha ileri bölümde Çizelge 6.9'da verilmiştir. Çizelge 6.9'dan da görüleceği üzere çıkış sularında kireç ile çöktürme uygulaması sonunda elde edilen çözeltilerde alüminyum konsantrasyonu 10 mg/L mertebesine düşürülmüştür. Bu ise kalsiyumun alüminyum ile ligand değişimini ve alüminyumun serbest forma dönüşerek Al(OH)₃ olarak çöktürülüp ortamdan uzaklaşması ile izah edilebilmektedir.

1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda Kompozit I üzerinde 3.7-29.8 mA/cm² akım yoğunluğundaki E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında, işletme açısından 18.6 mA/cm² ve bunun üzerindeki akım yoğunluklarında %95'in üzerinde florür gideriminin gerçekleştiği, çıkış suyundaki alüminyum konsantrasyonunun 100 mg/L ve altına düşürüldüğü, KOİ'nin de %40 civarında giderildiği tespit edilmiştir. Bu nedenlerden dolayı florür muhtevası

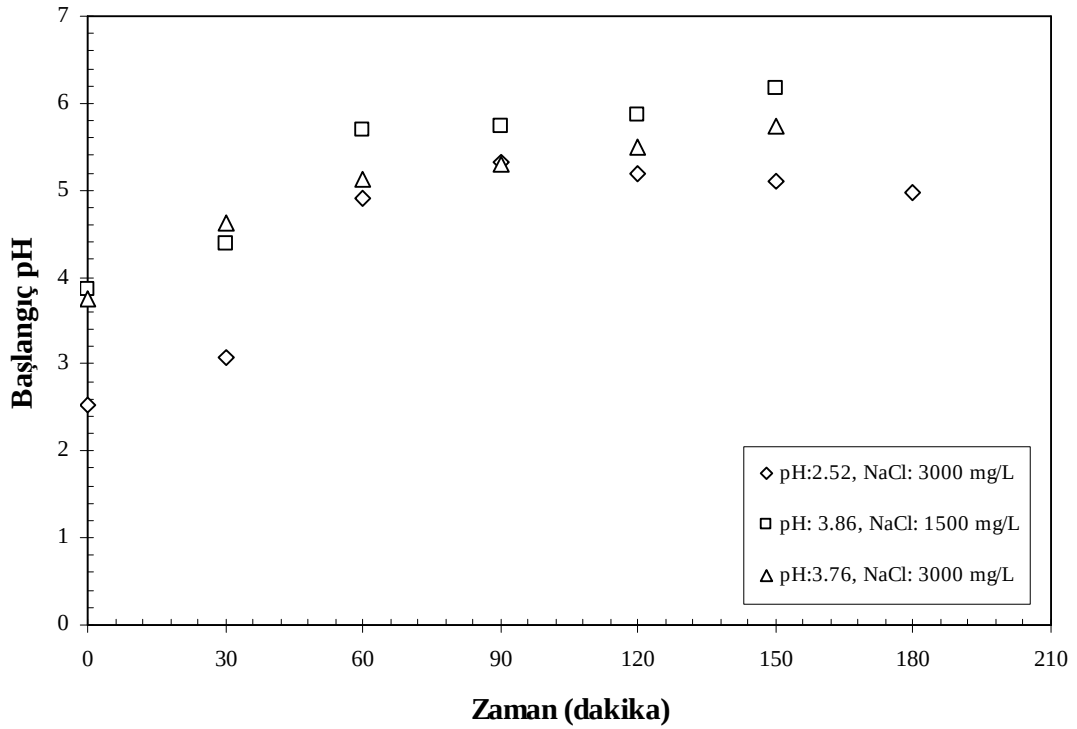
bakımından konsantre numuneyi temsil eden Kompozit II numunesi üzerinde E.K. uygulamalarının 18.6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülmesine karar verilmiştir.

Kompozit II numunesinin Çizelge 6.4'den de görüldüğü üzere, toplam çözünmüş madde muhtevası (14185 mg/L), Kompozit I numunesinin ihtiva ettiğinin yaklaşık 2 katıdır. Buna rağmen hiç elektrolit ilavesi yapılmadan numunenin orijinal pH değerinde gerçekleştirilen E.K. denemesi Kompozit I ile yürütülen benzer şekilde başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bu nedenle akım üretebilmek amacıyla daha yüksek elektrolit (3000 mg/L) ilavesi yapılarak E.K. denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu denemeden elde edilen sonuçlar EK B.1'de verilmiştir. Elektrolit konsantrasyonunun yükseltilmesine rağmen Şekil 6.10'dan da görüldüğü üzere 180 dakikalık reaksiyon süresinde pH 5 civarında kalmıştır. Bu nedenle E.K. uygulaması esnasında ve sonucunda daha yüksek pH değerlerine ulaşabilmek amacıyla numunenin başlangıç pH'sı yükseltilerek $1500\text{-}3000 \text{ mg/L}$ NaCl konsantrasyonunda iki ayrı E.K. uygulaması gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.10'dan da görüleceği üzere yaklaşık olarak pH 4'de başlatılan bu uygulamaların sonunda ulaşılan pH değerleri 6 civarındadır.

Kompozit II numunesi üzerinde 18.6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamasında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonu Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Şekil 6.11'de verilen florür konsantrasyonları mukayese edildiğinde, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonu ve başlangıç pH'sı 3.76'da yürütülen E.K. uygulamasında en yüksek florür giderme veriminin elde edildiği görülmektedir. Bu uygulamada %95'lik bir giderim ile florür konsantrasyonu 150 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 309 mg/L 'ye düşürülmüştür.

Numunenin orijinal pH'sında 3000 mg/L NaCl konsantrasyonu kullanılarak yürütülen E.K. uygulamasında aynı reaksiyon süresinde %80 giderme verimi ile ulaşılan florür konsantrasyonu 1310 mg/L 'dir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle E.K. uygulamasının pH 4'de yürütülmesinin florür giderimi açısından avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır. Zuo ve diğ. (2008) 4 mg/L florür içeren sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde farklı başlangıç pH'larında yürüttükleri E.K. uygulamalarında, artan başlangıç pH'larında florür giderme veriminde düşüşler belirlenmiştir. Aynı zamanda söz konusu çalışmada daha yüksek pH değerlerinde başlatılan E.K. uygulamaları sonucunda, çıkış pH değerlerinde de belirgin artışlar tespit edilmiştir. Başlangıç pH'sı 4'de yürüttükleri E.K. deneyinde çıkış pH değeri ve florür konsantrasyonu sırası ile 6.3 ve 0.6 mg/L olarak; başlangıç pH'sı 7 de

yürüttükleri E.K. deneyinde çıkış pH değeri ve florür konsantrasyonu yaklaşık 8.3 ve 1 mg/L olarak bulunmuştur.



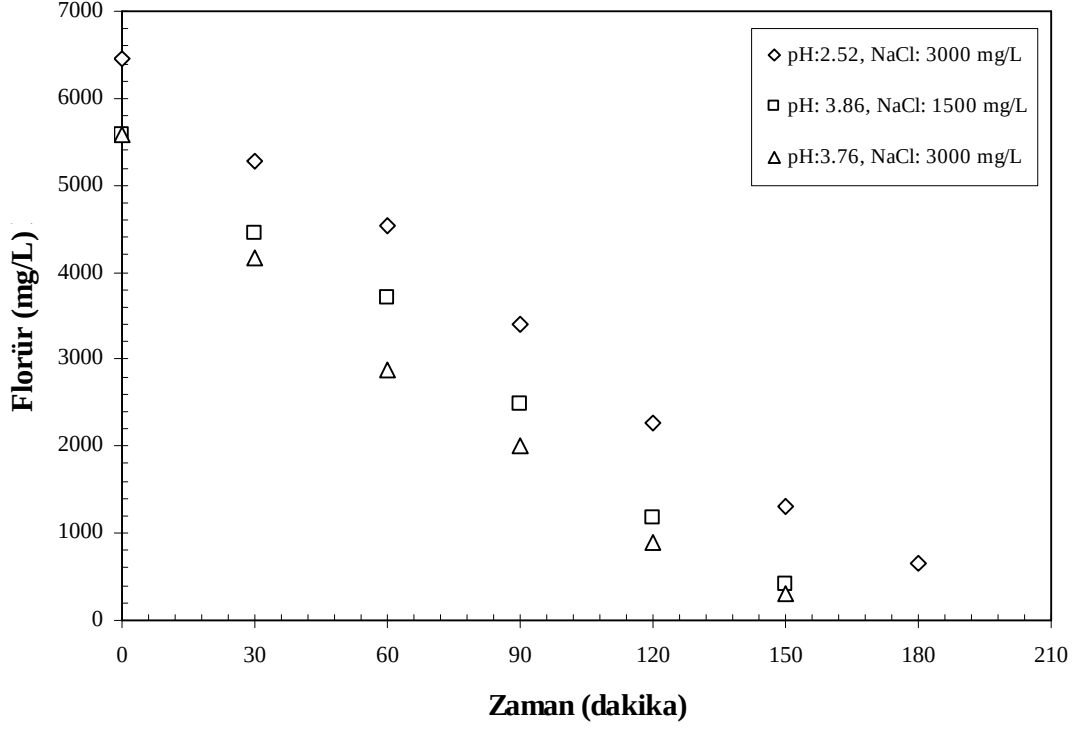
Şekil 6.10: pH ve NaCl konsantrasyonunun pH değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm² akım yoğunluğu; Kompozit II).

Ulaşılan çıkış florür konsantrasyonu açısından bir değerlendirme yapıldığında Kompozit II ile yürütülen E.K. denemelerinde, Kompozit I ile gerçekleştirilenden elde edilenlere nazaran daha yüksek çıkış florür konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu durum ise Kompozit II numunesinin giriş florür konsantrasyonunun Kompozit I'e göre daha yüksek olması ile izah edilebilmektedir.

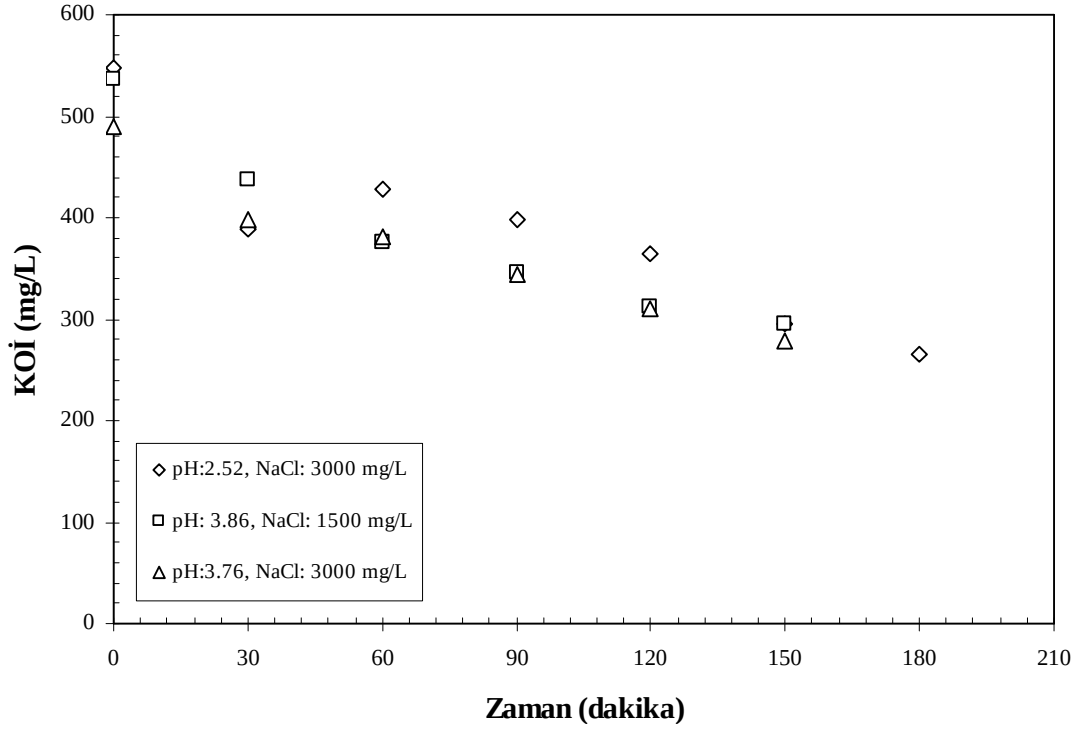
Kompozit II numunesi üzerinde 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamaları sonucunda %45'e varan giderme verimleri ile KOİ 270 mg/L mertebesine düşürülmüştür (Şekil 6.12).

Numunenin orijinal pH'sında (2.52) 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda Kompozit II numunesi üzerinde yürütülen 180 dakikalık E.K. denemeleri sonucunda alüminyum konsantrasyonu 1761 mg/L gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Buna karşılık Şekil 6.13'den de görüldüğü gibi pH 4'de başlatılan E.K. uygulamaları sonunda (150 dakika) alüminyum konsantrasyonu 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında sırasıyla 315 ve 268 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu E.K. uygulamalarında, daha düşük alüminyum konsantrasyonlarına

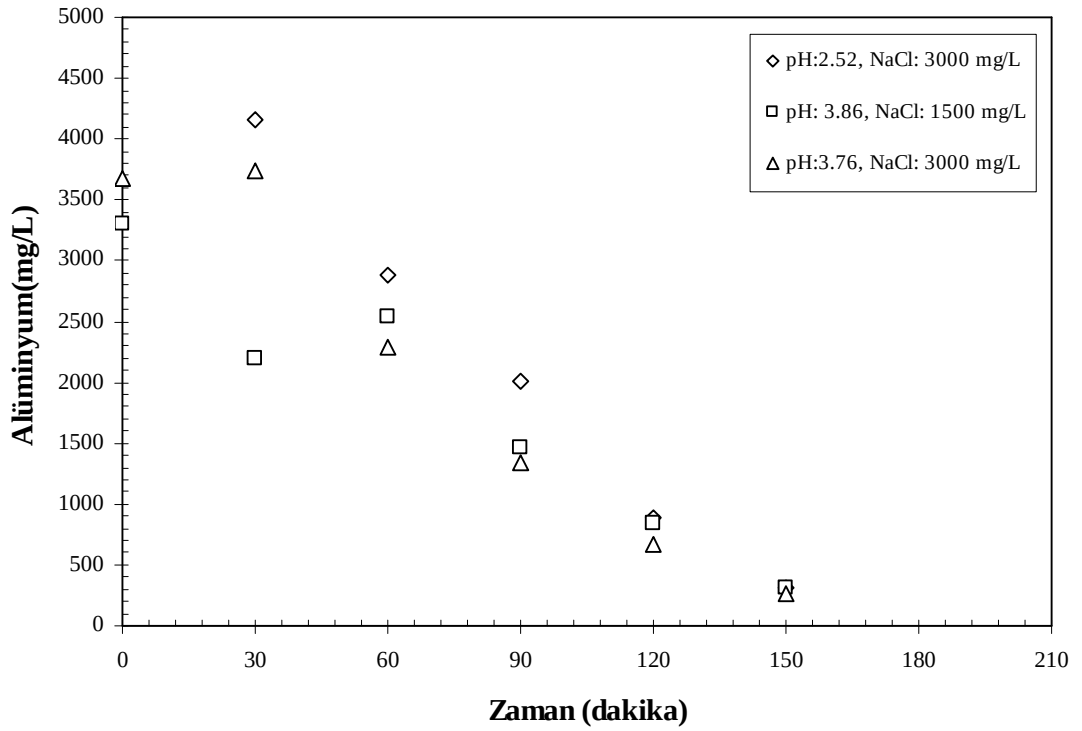
ulaşılması yine yüzey aktif maddesindeki yapısal değişim nedeniyle kompleks olarak bağlı alüminyumun kısmen serbest hale geçerek çöktürülebilir forma dönüşmesi şeklinde izah edilebilmektedir.



Şekil 6.11: pH ve NaCl konsantrasyonunun florür giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm² akım yoğunluğu; Kompozit II).



Şekil 6.12: pH ve NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm² akım yoğunluğu; Kompozit II).



Şekil 6.13: pH ve NaCl konsantrasyonunun alüminyum giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: 18.6 mA/cm² akım yoğunluğu; Kompozit II).

6.5.1.2 Ham numuneler ile yürütülen koagülasyon uygulamaları

Bölüm 2’de literatür bilgileri ışığında florür gideriminin amaçlandığı koagülasyon denemelerinde koagülan olarak alum kullanılmasına karar verilmiştir. Bu denemeler pH ayarlaması için NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak iki farklı hal için gerçekleştirilmiştir. pH 6.5’da pH ayarı için NaOH kullanılarak, 250-2000 mg Al/L arasında değişen alum dozajlarında yürütülen koagülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Kompozit III numunesi üzerinde NaOH kullanılarak pH’nın 6.6’ya ayarlanmasıyla yürütülen koagülasyon uygulamasında %73 verimle florür konsantrasyonu 5160 mg/L’den 1400 mg/L’ye düşürülmüştür. Bu uygulamada florür gideriminde etkili olan mekanizma, atıksuyun bünyesinde bulunan yüzey aktif madde ile kompleks olarak bağlı olmayan alüminyumun, $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları oluşturması ve florürün bu floklar üzerine adsorbe olarak giderilmesiyle izah edilmektedir. Söz konusu koagülasyon denemesinde başlangıçta atıksuda bulunan alüminyumun (2555 mg/L) %75’i $\text{Al}(\text{OH})_3$ olarak çöktürülmüştür. Sadece pH’nın 6.6’ya ayarlanması ile KOİ konsantrasyonunda da yaklaşık %61’lik bir giderim elde edilmiştir.

Çizelge 6.6’dan da görüldüğü üzere 250 mg/L’den 2000 mg/L’ye kadar artan alüminyum dozajlarında florür giderme veriminde bir iyileşme meydana gelmiştir. Bu iyileşme yaklaşık %50 ile sınırlı kalmış ve 2000 mg/L alüminyum dozajında florür konsantrasyonu ancak 730 mg/L’ye düşürülmüştür. Artan alüminyum dozajlarında yürütülen koagülasyon uygulamaları çıkışından elde edilen numunelerin alüminyum konsantrasyonları için bir değerlendirme yapıldığında, ulaşılan konsantrasyonların pratik olarak aynı seviyede olduğu söylenebilmektedir. Söz konusu denemelerin çıkış sularında 500-800 mg/L alüminyumun mevcudiyeti, proste kullanılan yüzey aktif maddesinin alüminyum ile kompleks olarak bağlandığına işaret etmektedir. Zira alüminyum ile koagülasyonda NaOH ile pH ayarlaması yapılması durumunda alüminyumun giderilemeyen bu kısmının, pH ayarlamasında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılması halinde giderilebiliyor olması (Çizelge 6.7) da bu görüşü desteklemektedir.

Çizelge 6.6: Kompozit III üzerinde pH ayarlaması NaOH ile gerçekleştirilen koagülasyon deney sonuçları ($F_0=5160$ mg/L, $KOİ_0=722$ mg/L, $Al_0=2555$ mg/L, $pH_0= 2.43$, $(PO_4-P)_0=714$ mg P/L).

Al dozajı (mg/L)	pH	İlave NaOH (g/L)	Florür (mg/L)	Al (mg/L)	KOİ (mg/L)	Toplam çamur (mg AKM/L)	SVI (mL/g)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözelti iletkenliği (ms/cm ²)
0	6.60	3.60	1400	635	280	11920	9	-40	3.4
250	6.64	4.80	1210	800	--	12085	9	-37	5.1
750	6.50	6.48	1070	780	--	14490	7	-23	9.4
1000	6.49	6.96	970	715	--	16160	6	-21	11.6
1500	6.48	9.60	860	570	260	19000	--	-18	15.3
2000	6.47	11.52	730	470	270	21855	--	-14	19.3

Çizelge 6.7: Kompozit III üzerinde pH ayarlaması kireç ile gerçekleştirilen koagülasyon deney sonuçları ($F_0=5160$ mg/L, $KOİ_0=722$ mg/L, $Al_0=2555$ mg/L, $pH_0= 2.43$, $(PO_4-P)_0=714$ mg P/L).

Al dozajı (mg/L)	pH	İlave Kireç (g/L)	Florür (mg/L)	Al (mg/L)	KOİ (mg/L)	Toplam çamur (mg AKM/L)	SVI (mL/g)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözelti iletkenliği (ms/cm ²)
0	6.90	7.00	78	44	257	17930	5	-0.3	1.3
100	6.96	7.50	47	30	255	19005	4	5.3	1.7
200	7.10	8.00	32	35	280	20195	4	7.1	2.2
300	7.00	8.65	32	31	296	20180	5	9.0	2.6
400	7.04	9.00	26	20	290	22020	4	6.2	2.4
500	7.01	9.08	25	27	294	22580	3	9.5	3.2
750	6.97	10.00	24	16	315	24200	4	--	--
1000	6.98	10.06	23	14	290	25720	4	--	--

Elektrokoagülasyon uygulaması ile alum ve NaOH kullanılarak yürütülen koagülasyon deney sonuçları karşılaştırıldığında, E.K. prosesinin uygulanması esnasında oluşturulan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının yüzeylerini modifiye etmesi nedeniyle daha yüksek florür giderme verimlerinin elde edildiği söylenebilmektedir. EK B.2’de verilen E.K. uygulaması sonucunda 150 dakika işletme süresinde oluşan toplam çamur miktarı 16840 mg/L’dir. Bu uygulama sonunda florür konsantrasyonu 5550 mg/L’den 410 mg/L’ye düşürülmüştür. E.K. prosesinde oluşturulan çamur miktarına yakın çamurun oluşturulduğu 1000 mg/L alüminyum dozajı ile yürütülen koagülasyon uygulamasında ise çıkış suyunda 967 mg/L (Çizelge 6.6) florür konsantrasyonu ölçülmüştür. Çamur miktarlarının birbirine yakın olduğu düşünüldüğünde, E.K. prosesinin uygulama esnasında oluşturulan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarını modifiye edici özelliği nedeniyle oluşan çamurların adsorpsiyon kapasitesinin arttığı sonucunu doğrulamaktadır. Karşılaştırması yapılan deney sonuçlarında farklı numuneler kullanılmakla birlikte (Kompozit II ve III) başlangıç florür konsantrasyonlarının aynı olduğu (E.K. uygulamasında $F_0=5550$ mg/L, koagülasyon uygulamasında $F_0=5160$ mg/L) hatta E.K. uygulamasında daha yüksek giriş florür konsantrasyonu ile başlandığı dikkate alındığında E.K. uygulamasının, pH ayarı için NaOH kullanıldığı alum ile koagülasyon uygulamasına nazaran florür giderimi açısından daha avantajlı olduğu sonucuna varılabilmektedir. Aynı zamanda E.K. prosesinin gerek organik madde giderimi gerekse alüminyum giderimi dikkate alındığında, daha avantajlı bir uygulama olarak ön plana çıktığı söylenebilmektedir.

pH ayarında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’in kullanıldığı 100-1000 mg/L arasında değişen alüminyum dozajlarında yürütülen koagülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7’de verilmiştir. Bu denemelerde florür giderim mekanizması, oluşturulan $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerinde florürün adsorpsiyon ile bağlanması ve aynı zamanda sisteme pH ayarı için ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nedeniyle, florürün CaF_2 katı fazı olarak çöktürülmesidir. Bu denemelerde kullanılan kireç miktarları Çizelge 6.7’de verilmiştir. Çizelge 6.6 ve 6.7’de alum ilavesiz yürütülen deney sonuçları karşılaştırıldığında, pH ayarının kireç ile yapılması durumunda $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorpsiyon ve kalsiyum ile birlikte florürün CaF_2 ile çöktürme mekanizmalarıyla giderilerek ortamdan uzaklaştırıldığı söylenebilmektedir. Zira $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmaması durumunu temsil eden koagülasyon denemesinde (Çizelge 6.6 alüminyum ilavesiz deneme) florür 5160 mg/L’den $\text{Al}(\text{OH})_3$ üzerinde adsorpsiyon ile giderimle 1400 mg/L’ye

düşürülmüştür. Buna karşın pH ayarı için Ca(OH)_2 'in kullanıldığı denemede (Çizelge 6.7 alüminyum ilavesiz deneme) çıkış suyunda florür konsantrasyonu 78 mg/L olarak ölçülmüştür. Her iki koagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği pH değerlerinin birbirine yakın olduğu düşünüldüğünde florür giderimindeki bu belirgin iyileşme florürün CaF_2 katı fazı olarak çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıyla izah edilebilmektedir.

Atıksuyun bünyesinde 714 mg/L (0.023 M) ortofosfat bulunmaktadır. Yürütülen kireç ile çöktürme uygulamalarında ortofosfatın tamamının giderildiği deneysel olarak belirlenmiştir. Daha önce de değinildiği üzere ortamda alüminyum bulunması durumunda 5.5'den büyük pH değerlerinde ortofosfat Al(OH)_3 flokları üzerinde $\text{Al}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ yüzey kompleksi olarak bağlanarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. pH 5.5'in altında ise AlPO_4 katı fazı olarak çöktürülebilmektedir (Galarneau ve Gehr, 1997; Pommerenk ve Schafran, 2005). Al(OH)_3 flokları üzerine bağlanmaya ilave olarak ortamda kalsiyum bulunması durumunda ise ortofosfatın giderim mekanizması, ortofosfatın ya CaHPO_4 katı fazı şeklinde çöktürülmesi ya da Al(OH)_3 flokları üzerinde yüzey kompleksi olarak bağlanmasıdır. pH ayarı için kalsiyum ilavesiyle yürütülen alum ile koagülasyon denemelerinin pH 7'de gerçekleştirildiği düşünüldüğünde, hakim fosfor giderme mekanizmasının Al(OH)_3 flokları üzerinde yüzey kompleksi olarak bağlanarak uzaklaştırma olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte CaHPO_4 katı fazının çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değerlerinde oluşma ihtimali de söz konusudur. Dolayısıyla CaF_2 olarak çöktürülerek giderilecek florür miktarının hesaplanmasında hem bu katı fazın oluştuğu hem de oluşmadığı dikkate alınmıştır. Kalsiyum fosfat katı fazının oluştuğu halin dikkate alındığı ilk yaklaşımda çökelen CaF_2 hesabı, ortama ilave edilen kalsiyumdan CaHPO_4 ve CaSO_4 için gerekli kalsiyum miktarının çıkartılmasıyla bulunan kalan kalsiyum dikkate alınarak yapılmıştır. Bu yaklaşım için;

$$\text{CaF}_2 \text{ olarak çökelebilecek Ca} \approx \text{İlave edilen Ca} - [\text{CaHPO}_4 \text{ ve } \text{CaSO}_4 \text{ için kullanılan Ca}] \quad (6.3)$$

ifadesi kullanılabilmektedir. CaHPO_4 katı fazının oluşmadığı, fosfatın Al(OH)_3 flokları üzerine yüzey kompleksi olarak bağlanarak ortamdan uzaklaştırıldığı durumu karakterize eden ikinci yaklaşımda ise;

$$\text{CaF}_2 \text{ olarak çökelebilecek Ca} \approx \text{İlave edilen Ca} - [\text{CaSO}_4 \text{ için kullanılan Ca}] \quad (6.4)$$

eşitliğiyle hesap yapılabilir. Her iki yaklaşımla hesaplanan CaF_2 olarak çökelebilecek kalsiyum miktarları Çizelge 6.8’de verilmiştir. Birinci yaklaşım esnasında Eşitlik 6.3’de gösterilen CaHPO_4 için harcanan kalsiyum miktarı başlangıç ortofosfat konsantrasyonunun pratik olarak tamamının giderildiği dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu durumda 714 mg/L (0.023 M) fosfatın CaHPO_4 olarak çökmesi sonucunda harcanan kalsiyum miktarı 0.023 M olarak bulunmuştur. Kompozit III ile yürütülen kireç ile çöktürme deneylerinde, sülfatın ise 1914 mg/L’den 61 mg/L’ye düştüğü belirlenmiştir. Bu denemelerde sülfatın CaSO_4 olarak çöktüğü kabulü yapılmıştır. Ulaşılan sülfat konsantrasyonu CaSO_4 katı fazı çözünürlüğünden gelen miktarın oldukça altındadır. Bununla birlikte ortamda aşırı kalsiyum bulunduğundan ortak iyon etkisiyle çözünürlüğün azaldığı düşünülmektedir. Giderilen sülfat (çöken kalsiyum) miktarı 0.0193 M’dır. Bu iki kirleticinin çöktürme ile giderimi için harcanan toplam kalsiyum miktarı 0.0423 M’dır. Bu değer Çizelge 6.8’de 3. kolon olarak verilen, ilave edilen kireç miktarından çıkartılmasıyla CaF_2 çöktürmesinde kullanılabilecek maksimum kalsiyum miktarları hesaplanmış ve bu değerler, Çizelge 6.8’de 6. sütunda verilmiştir. İkinci yaklaşım esas alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen değerler ise 7. sütunda listelenmiştir. Deneysel çalışmada giderilen florürün tamamının CaF_2 olarak çöktürülmesi için gerekli olan teorik kalsiyum ihtiyacı Çizelge 6.8 de sütun 8’de verilen değerler olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden sütun 6 veya sütun 7’de verilen miktarların çıkartılmasıyla söz konusu denemelerde adsorpsiyon mekanizması ile giderilen florürün miktarları yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Birinci yaklaşıma göre yapılan hesaplamalardan hareketle düşük alüminyum dozajlarında adsorpsiyon ile florür giderim mekanizmasının hakim olduğu söylenebilmektedir. Artan alüminyum dozajlarında, ilave edilen kalsiyum miktarlarında da belirgin artışlar meydana gelmesi sebebiyle CaF_2 çöktürmesinin daha baskın bir giderim mekanizması olduğu düşünülmektedir. İkinci yaklaşıma göre yapılan hesaplar ise CaF_2 katı fazı ile florür gideriminin tüm denemelerde baskın olduğuna işaret etmektedir. Bu yaklaşımda alum ilavesiz denemede CaF_2 katı fazının çöktürülmesi ile giderilen florür miktarı %53 olarak hesaplanmıştır. Artan alüminyum dozajlarında ise bu oran gittikçe artarak %89’a ulaşabilmektedir.

Her iki yaklaşım kullanılarak hesaplanan CaF_2 katı fazı miktarları gerçek değerleri değil yaklaşık miktarları temsil etmektedir. Yukarıda izah edildiği üzere gerek ortofosfatın gerekse kalsiyumun giderim mekanizmaları kesin olarak bilinmemektedir.

Bu nedenle pH ayarı için Ca(OH)_2 kullanılması durumunda giderilen florürün ne kadarının CaF_2 katı fazı olarak çöktüğü, ne kadarının Al(OH)_3 flokları üzerine adsorplanarak giderildiği tam olarak belirlenmemektedir.

pH ayarı için Ca(OH)_2 kullanılarak farklı alüminyum dozajlarında yürütülen koagülasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar topluca değerlendirildiğinde 100 mg Al/L konsantrasyonunun üstündeki artan dozajlarda florür konsantrasyonunun 20 mg/L'ler seviyesine indirilebileceği Çizelge 6.7'den de görülebilmektedir. Bu uygulamada kalsiyum ilaveleri ile yüzey aktif madde ile kompleks olarak bağlı alüminyum serbest hale dönüştürülerek giderilmiştir. Söz konusu denemelerde KOİ ise 250 mg/L seviyelerine indirilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlardan hareketle pH ayarının Ca(OH)_2 ile yapıldığı alum ile koagülasyon uygulamasının florür alıcı ortam deşarj standardını (30 mg/L) sağlamada başarılı olduğu, alüminyum ve KOİ için alıcı ortam deşarj standartlarına (alüminyum için 3 mg/L, KOİ için, 140 mg/L, SKKY; Tablo 15.16) ulaşılması açısından ise başarısız olduğu sonucuna varılmaktadır. Bununla birlikte alum ile koagülasyon uygulamasında pH ayarının NaOH yerine Ca(OH)_2 ile yapılmasının proses verimi ve giderme mekanizmaları üzerinde önemli rol oynadığı sonucuna varılabilmektedir.

Çizelge 6.8: Ca(OH)₂ ve alum ile yürütülen alum ile koagülasyon denemeleri için kalsiyum hesaplamaları (F₀= 5160 mg/L, Kompozit III).

Alüminyum dozu (mg/L)	İlave edilen Ca(OH) ₂		Giderilen florür		CaF ₂ olarak çökebilecek Ca miktarı (M)		Giderilen florür için teorik Ca ihtiyacı (M)
	(g/L)	(M)	(mg/L)	(M)	1. yaklaşım	2. yaklaşım	
0	7.00	0.09	5082	0.268	0.0477	0.0707	0.134
100	7.50	0.10	5113	0.269	0.0577	0.0807	0.135
200	8.00	0.11	5128	0.270	0.0677	0.0907	0.135
300	8.65	0.12	5129	0.270	0.0777	0.1007	0.135
400	9.00	0.12	5134	0.270	0.0777	0.1007	0.135
500	9.08	0.12	5135	0.270	0.0777	0.1007	0.135
750	10.00	0.14	5136	0.270	0.0977	0.1205	0.135
1000	10.63	0.14	5138	0.270	0.0977	0.1205	0.135

6.5.1.3 Elektrokoagülasyon prosesini takiben kireç ile çöktürme

1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda 3.7-29.8 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında Kompozit I numunesi üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen üst faz numuneleri üzerine Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir. Bu denemelere ilave olarak ham Kompozit I numunesi üzerinde diğer bir ifadeyle E.K. prosesine tabi tutulmamış numune üzerinde, Ca(OH)₂ ile farklı pH değerlerinde çöktürme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu denemelerde Ca(OH)₂ ile çöktürme uygulaması için florür gideriminin en yüksek olduğu pH değerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda pH 4.03 ve 11.8 aralığında Kompozit I numunesi üzerinde Ca(OH)₂ kullanılarak çöktürme denemeleri yürütülmüş, elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir. Çizelge 6.9'dan görüleceği üzere pH 9.54 ve 11.8'de yürütülen Ca(OH)₂ ile çöktürme denemelerinde florür konsantrasyonu sırasıyla 17 ve 12 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu uygulamalar stokiyometrik üstü kalsiyum dozajları ile gerçekleştirilmiştir. pH'ı 9.54'e yükseltmek için gerekli kalsiyum dozajı stokiyometrik %41 fazlasıdır. pH'ı 11.8'e yükseltmek için ise %265 stokiyometrik üstü kalsiyum dozlaması yapılmıştır. Stokiyometrik altı kalsiyum dozajlarının uygulandığı pH 7.55 ve altındaki pH değerlerinde en yüksek florür giderme verimleri pH 7.11 ve 7.55'de elde edilmiştir.

Çizelge 6.9'dan da görüldüğü üzere Kompozit I numunesi üzerinde Ca(OH)₂ kullanılarak pH 7.11 ve 7.55'de yürütülen Ca(OH)₂ ile çöktürme denemelerinde florür konsantrasyonunun 3020 mg/L'den sırasıyla 46 ve 45 mg/L'ye düşürülmüştür. pH 7.11'de gerçekleştirilen Ca(OH)₂ ile çöktürme denemesi sonucunda alüminyum 10 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 7.55'de gerçekleştirilen çöktürme uygulamasında ise daha düşük alüminyum konsantrasyonuna (4 mg/L) ulaşılmıştır. 3020 mg/L giriş florür konsantrasyonunun tamamını CaF₂ katı fazı olarak çöktürmek için gerekli olan kireç miktarı 5.88 g/L (0.079 M)'dir. pH 7.11 ve 7.55'de yürütülen çöktürme deneylerinde ortama ilave edilen Ca(OH)₂ dozajları sırasıyla 5.2 ve 4.7 g/L olup; bu miktarlar florürün tamamının çöktürülmesi için gerekli olan stokiyometrik kalsiyum dozajının altındadır. Stokiyometrik dozajın altında gerçekleştirilen bu çöktürme deneylerinde %99 gibi oldukça yüksek florür giderimi elde edilmiştir. Bu nedenle farklı akım yoğunluğunda yürütülen E.K. prosesleri çıkış suları üzerinde 2. kademe arıtma olarak

planlanan Ca(OH)_2 ile çöktürme uygulamalarının pH 7.11 ve 7.55’de yürütülmesine karar verilmiştir.

11.2 mA/cm² ve altındaki akım yoğunluklarında yürütülen E.K. uygulamaları çıkış suları stokiometrik altı kalsiyum dozları ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuştur. Çizelge 6.9’dan da görüleceği üzere söz konusu denemelerde florür konsantrasyonu 40 mg/L seviyesine düşürülmüştür. Bu uygulamalar sonucunda 10 mg/L ve altındaki çıkış alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. 14.9 ve 22.3 mA/cm² arasındaki akım yoğunluğunda yürütülen E.K. prosesinden elde edilen çıkış sularında yürütülen kireç ile çöktürme denemelerinde ancak iki pH değerinde (7.32 ve 7.25) florür konsantrasyonu 30 mg/L’nin altına düşürülmüştür. 26 ve 29.8 mA/cm² arasında akım yoğunluklarında yürütülen E.K. proseslerinden elde edilen çıkış sularında yürütülen çöktürme denemelerinde florür deşarj standardının (30 mg/L) altına tekabül eden florür konsantrasyonlarına ulaşılmıştır.

Kireç ile çöktürme uygulamasının E.K. prosesini takiben gerçekleştirildiği deney sonuçlarının genel bir değerlendirilmesi yapıldığında florür alıcı ortam deşarj standardına ancak 26 mA/cm² akım yoğunlukları üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarının çıkış sularında gerçekleştirilen kireç ile çöktürme denemeleri ile ulaşılabilceği söylenebilmektedir. 26 mA/cm² akım yoğunluğunun işletme bakımından yüksek bir akım yoğunluğuna karşı geldiği dolayısıyla enerji maliyetinin oldukça yüksek olacağı düşünüldüğünde, ancak zorunlu kalındığı durumlarda E.K. prosesini takiben Ca(OH)_2 ile çöktürme kombinasyonunun uygulanabileceği görüşüne varılmaktadır. Bu noktadan hareketle Ca(OH)_2 ile çöktürme uygulamasının E.K. prosesinin önündeki diğer bir ifade ile ilk arıtma adımı olarak yürütülmesine karar verilmiş ve deneysel çalışmalar ham suyun kireç ile çöktürme uygulamaları ile sürdürülmüştür.

Çizelge 6.9: Elektrokoagülasyon prosesi çıkış suları üzerinde yürütülen Ca(OH)_2 ile çöktürme denemeleri (E.K koşulları: NaCl 1500 mg/L, Kompozit I, pH_0 : orijinal ham numune, pH_I : E.K. prosesi çıkış, pH_{II} : kireç ile çöktürme öncesi, pH_{III} : kireç çöktürme sonrası).

E.K koşulları			E.K. prosesi çıkış karakteri				Ca(OH) ₂ ile çöktürme sonrası					
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	pH ₀	Süre (dk)	pH _I	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	pH _{II}	İlave Ca(OH) ₂ (g/L)	pH _{III}	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)
--	--	--	2.54*	3020*	362*	2320*	2.55	2.5	4.03	1850	--	1370
							2.61	5.1	5.11	758	235	657
							2.60	6.5	5.39	650	244	453
							2.54	4.7	7.11	46	259	10
							2.52	5.2	7.55	45	245	4
							2.59	8.0	9.54	17	--	27
							2.63	15.0	11.8	12	--	35
							5.17	3.2	7.22	46	225	10
							5.17	3.0	7.53	43	215	8
							5.33	2.1	7.32	44	237	12
7.4	2.52	180	5.49	1555	234	1220	5.34	1.9	7.78	45	230	2
							5.31	1.2	7.39	45	222	11
11.2	2.56	180	5.33	700	229	584	5.30	1.0	7.93	33	222	2
							5.36	0.7	7.48	33	219	8
14.9	2.53	180	5.21	168	195	188	5.37	0.5	7.66	38	208	12
							5.31	0.3	7.32	29	261	8
18.6	2.38	150	5.12	115	193	121	5.35	0.3	7.73	37	238	11
							5.36	0.35	7.25	26	235	9
22.3	2.52	120	5.16	101	200	118	5.35	0.3	7.69	34	239	7
							5.49	0.2	7.23	20	235	7
26	2.52	120	5.02	95	195	67	5.47	0.15	7.73	28	237	6
							5.64	0.2	7.17	12	241	10
29.8	2.49	120	5.14	22	207	36	5.64	0.15	7.70	22	233	7

* E.K. prosesi uygulanmamıştır.

6.5.1.4 Kireç ile çöktürmeyi takiben uygulanan elektrokoagülasyon prosesi

pH 5.1 ile 9.71 aralığında Kompozit II numunesi üzerinde E.K. prosesinden bir önceki ön arıtma adımı olarak Ca(OH)_2 ile yürütülen çöktürme deney sonuçları Çizelge 6.10'da verilmiştir. Çizelge 6.10'dan da görüldüğü üzere çöktürme deneylerinin yürütüldüğü tüm pH değerlerinde numunenin bünyesinde bulunan ortofosfatın pratik olarak tamamı giderilmiştir. Çizelge 6.10'dan da görüldüğü gibi 6.85 ve daha yüksek pH değerlerinde ulaşılan florür giderim verimleri (yaklaşık %99) pratik olarak aynı mertebededir. Bu denemelerde florür çıkış konsantrasyonları 68 mg/L ve altındaki değerler olarak elde edilmiştir. Ca(OH)_2 ile yürütülen çöktürme deneylerinde Çizelge 5.3'de geniş bir pH aralığı için verilen (2.04-11.93) florür çözünürlüklerinden daha yüksek çıkış florür konsantrasyonları elde edilmiştir. Geniş bir pH aralığında deneysel olarak belirlenen florür çözünürlükleri, gerçek atıksuyla yürütülen Ca(OH)_2 ile çöktürme uygulaması çıkış sularında ulaşılan florür konsantrasyonlarının daima altındadır. Gerçek atıksu ile yürütülen denemelerde daha yüksek florür çözünürlüklerinin elde edilmesi, atıksuyun karmaşık bir yapıda olması ve bünyesinde kalsiyum ile çökebilen diğer kirleticileri de (sülfat, ortofosfat) bulunduruyor olması ile izah edilebilmektedir. Bu açıklama 6490 mg/L florür içerecek şekilde NaF kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış numune üzerinde, florüre stokiyometrik dozajda (12.1g/L) kireç ilavesiyle pH 6.85'de yürütülen çöktürme denemesinden elde edilen sonuç ile de desteklenmektedir. Zira bu deneme sonrası çıkış florür konsantrasyonu gerçek atıksuyla ulaşılanın altındaki bir değer olan 28 mg/L olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuç atıksuyun bünyesindeki diğer kirleticilerin florür giderme verimini azaltıcı yönde rol oynadığı görüşünü desteklemektedir.

Florüre benzer giderme verimleri alüminyum için de elde edilmiş olup; 6.85 ve üzerindeki pH değerlerinde çöktürme sonrası çıkış sularındaki alüminyum konsantrasyonları 15 mg/L ve altındaki değerler olarak ölçülmüştür. Bu uygulamalarda %50 civarında KOİ giderimleri sağlanmıştır.

Bir sonraki adım E.K. prosesi olduğundan kireç ile çöktürme prosesinin gerçekleştirildiği pH değeri önem taşımaktadır. Çünkü çöktürme uygulamasının gerçekleştirildiği pH değeri E.K. prosesinin başlatıldığı pH değerine tekabül etmektedir. E.K. prosesinin yürütüldüğü başlangıç pH değeri, uygulama esnasında meydana gelen H_2 gazı çıkışı nedeniyle artış göstermektedir. Bu nedenle E.K.

prosesinin arıtma uygulaması çıkışında alkali pH'lara ulaşılmaması amacıyla nötr veya altındaki pH değerlerinde başlatılması proses esnasında elektrotlardan çözünen alüminyumun yüksek verimle $Al(OH)_3$ olarak çöktürülmesi dolayısıyla proses performansını iyileştirmesi açısından önem taşımaktadır. Kireç ile çöktürme deneylerinin yürütüleceği pH değerinin seçiminde bu hususa dikkat etmek gerekmektedir. pH 6.85'in altında yürütülen kireç ile çöktürme uygulamalarında kirletici parametrelerin gideriminde yüksek verimler elde edilememesi sebebiyle ön arıtma olarak planlanan $Ca(OH)_2$ ile çöktürme uygulamasının pH 6.85-7 arasında yürütülmesine karar verilmiştir.

Kompozit II ve III numuneleri üzerinde pH 6.91 ve 6.73'de kireç ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürme denemelerinden elde edilen çıkış suları üzerinde yürütülen karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.11'de verilmiştir.

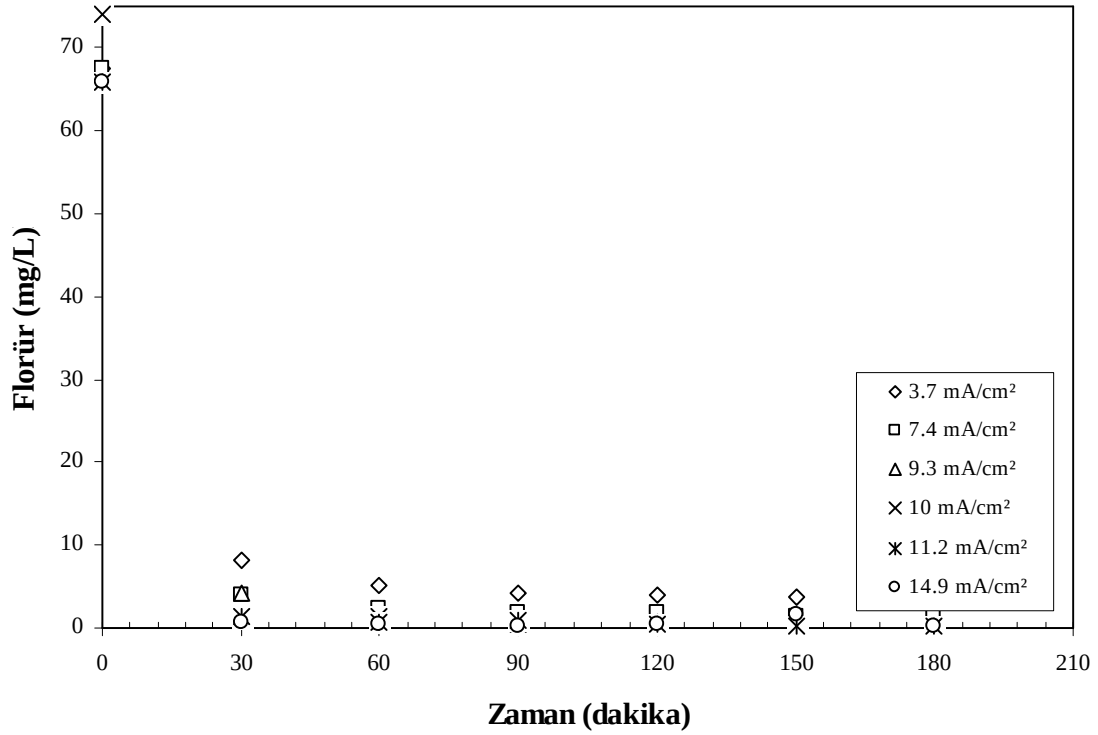
Çizelge 6.10: Kompozit II üzerinde yürütülen $Ca(OH)_2$ ile çöktürme deney sonuçları (F_0 : 6490 mg/L Al_0 : 4689 mg/L KOI_0 : 749 mg/L $(PO_4-P)_0$: 1000 mg P/L).

Çöktürme pH'sı	İlave edilen $Ca(OH)_2$ (g/L)	Çöktürme sonrası			
		Florür (mg/L)	Al (mg/L)	KOI (mg/L)	PO_4-P (mg P/L)
5.10	4.5	1913	558	373	0.76
5.86	5.5	788	223	360	0.06
6.85	8.5	63	15	360	0.01
7.78	10.5	49	3	356	0.06
8.70	12.5	68	4	380	< Ö.L
9.71	16	58	4	354	< Ö.L

Çizelge 6.11: Kireç ile çöktürme sonrası karakterler.

Parametre	Birim	Konsantrasyon	
		Kompozit II	Kompozit III
pH		6.91	6.73
Florür	(mg/L)	68	69
Alüminyum	(mg/L)	46	40
Sülfat	(mg/L)	29	61
PO ₄ -P	(mg P/L)	0.9	0.4
Kalsiyum	(mg/L)	37	41
Klorür	(mg/L)	103	104
KOİ	(mg/L)	375	307

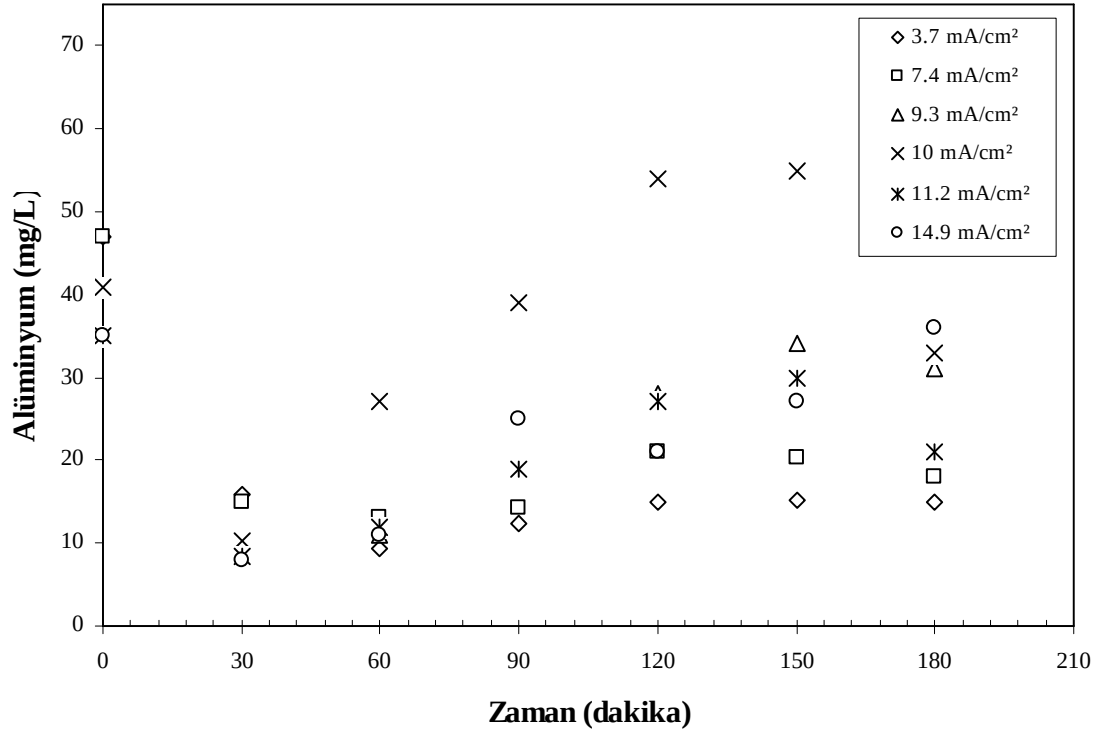
Farklı akım yoğunluklarının elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi, Kompozit II numunesinin kireç ile ön arıtım uygulamasına tabi tutulması sonucunda elde edilen ve karakterizasyonu Çizelge 6.11’de verilen çıkış numunesi üzerinde 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda 3.7 ile 14.9 mA/cm² arasındaki akım yoğunluklarında gerçekleştirilen E.K. deneyinden elde edilen sonuçlar EK C.1’de kapsamlı olarak verilmiştir. Şekil 6.14 bu denemelerden zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonlarını göstermektedir. Şekil 6.14’den de görüldüğü üzere E.K. uygulamasının ilk 30 dakikasında %90’nın üzerinde florür giderimleri elde edilmiştir. 30 dakikadan daha uzun E.K. uygulama sürelerinde ise florür giderim hızında yavaşlanma belirlenmiştir. Akım yoğunluklarındaki artış florür giderme verimleri üzerinde olumlu rol oynamıştır. 9.3 mA/cm² ve üzerindeki akım yoğunluklarında yürütülen E.K. uygulamalarında pratik olarak florürün tamamı giderilmiştir. Buna karşılık 3.7 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamasında çıkış florür konsantrasyonu 3.4 mg/L olarak ölçülmüştür. Florür için alıcı ortam deşarj standardının 30 mg/L olduğu göz önüne alındığında E.K. uygulamalarının yürütüldüğü tüm akım yoğunluklarında 30 dakikalık reaksiyon süresinin standardı sağlamak açısından yeterli olduğu söylenebilmektedir.



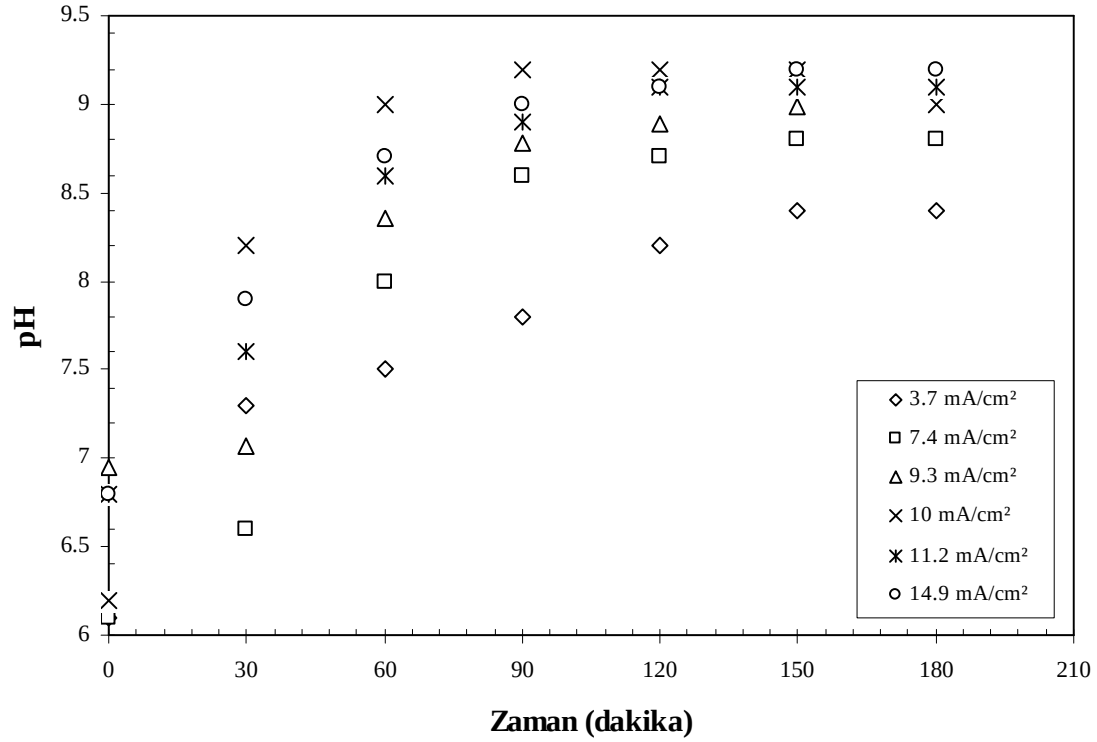
Şekil 6.14: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: NaCl= 1500 mg/L; Kompozit II).

Kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Kompozit II numunesi üzerinde 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda 3.7-14.9 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında yürütülen E.K uygulamalarında zamana bağlı olarak ölçülen alüminyum konsantrasyonları değişimi Şekil 6.15’de verilmiştir. Şekil 6.15’den de görüldüğü üzere aynı zaman diliminde E.K. uygulamalarının yürütüldüğü tüm akım yoğunluklarında birbirine oldukça yakın alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Bununla birlikte aynı zaman diliminde artan akım yoğunluklarında çözeltide daha yüksek pH değerlerine ulaşılmış olması (Şekil 6.16) Al(OH)₃’in optimum pH’ından uzaklaşılmasına ve buna paralel olarak alüminyum konsantrasyonlarında artışa neden olmuştur.

Akım yoğunluğundaki artışın çözeltide zamana bağlı tespit edilen pH değişimi üzerinde belirgin rol oynamadığı söylenebilmektedir. 180 dakikalık E.K. uygulaması sonunda akım yoğunluğuna bağlı olarak çözeltide ulaşılan pH değerleri 8.4-9.2 arasında değişim göstermiştir. Aradaki 0.8 birimlik pH farkı E.K. uygulamasının



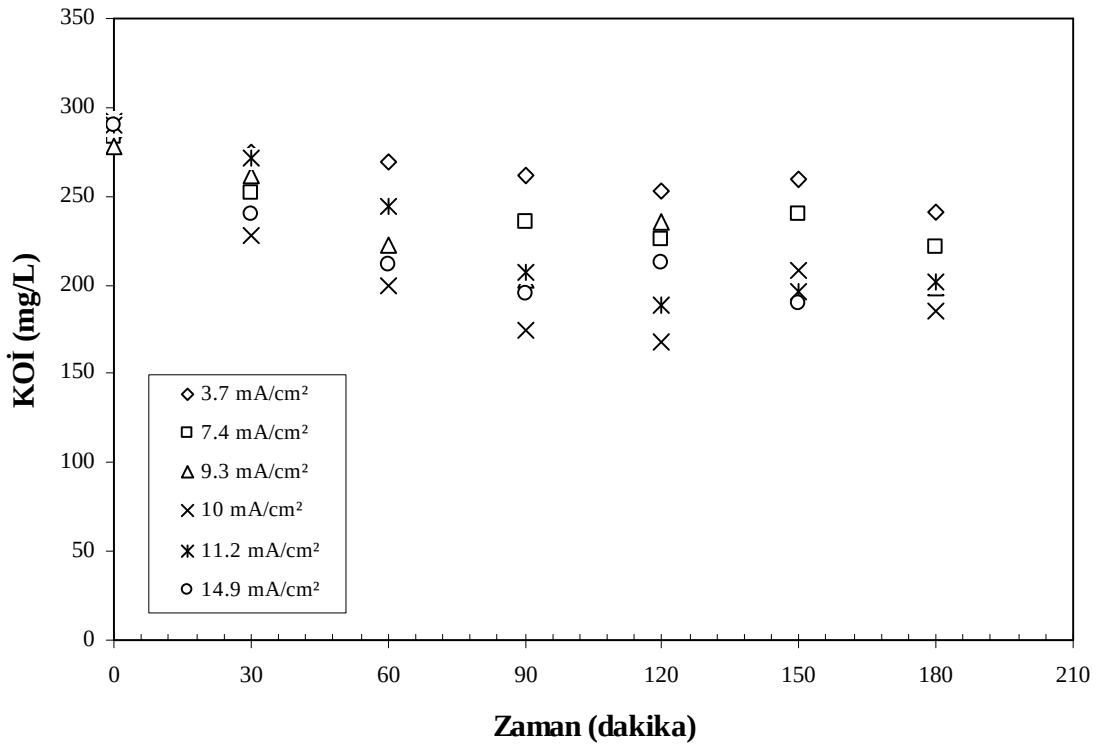
Şekil 6.15: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: NaCl= 1500 mg/L; Kompozit II).



Şekil 6.16: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde pH değişimi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L; Kompozit II).

başlatıldığı pH değerlerinin birbirinden farklı olmasıyla izah edilebilmektedir. Kireç ile ön çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numune üzerinde 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda 3.7-14.9 mA/cm² arasındaki akım yoğunluklarında yürütülen E.K. denemelerinde zamana bağlı olarak ölçülmüş KOİ konsantrasyonları Şekil 6.17’de verilmiştir. Bu uygulamalarda KOİ giderimi %36 ile sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte akım yoğunluklarındaki artışın KOİ giderimi üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu söylenebilmektedir.

3.7-14.9 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarının genel bir değerlendirilmesi yapıldığında, reaksiyonun ilk 30 dakikasında 10 mA/cm² ve üzerindeki akım yoğunluklarında florürün pratik olarak tamamının giderildiği söylenebilmektedir. Söz konusu akım yoğunluklarında 180 dakika işletme süresi sonunda ulaşılan konsantrasyonlarda aynı mertebededir. Bu nedenlerle proses verimine etki eden diğer işletme parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilecek E.K. uygulamalarının 10 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmesine karar verilmiştir.



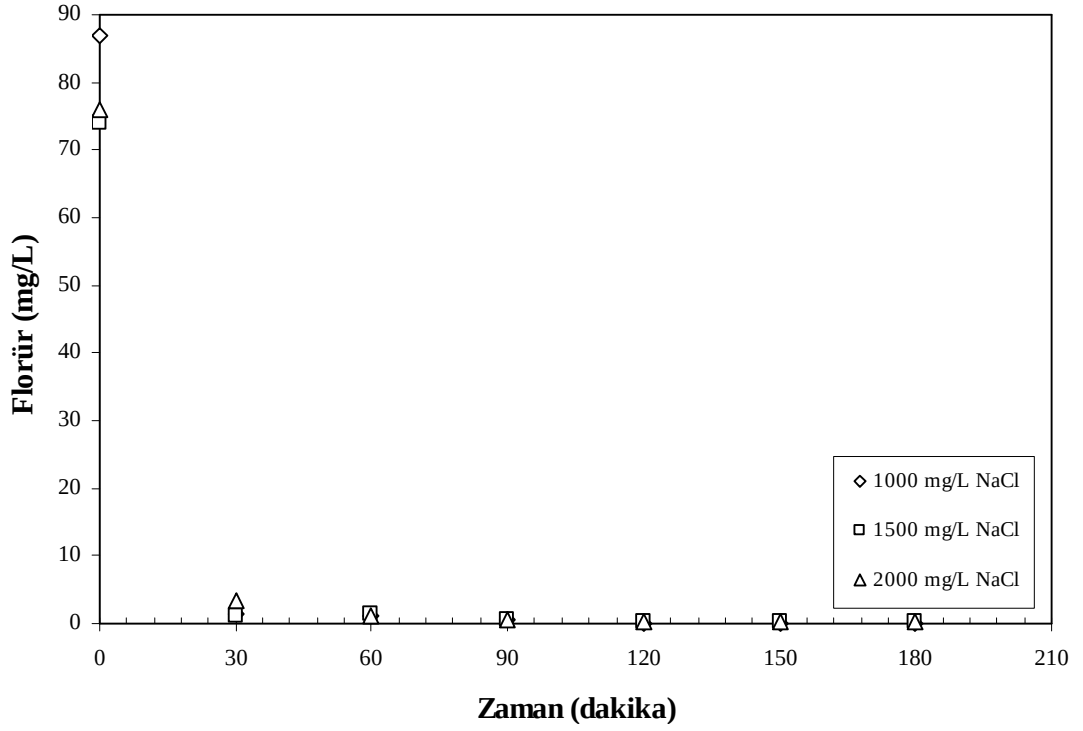
Şekil 6.17: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: NaCl=1500 mg/L; Kompozit II).

Elektrolit konsantrasyonunun elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi,

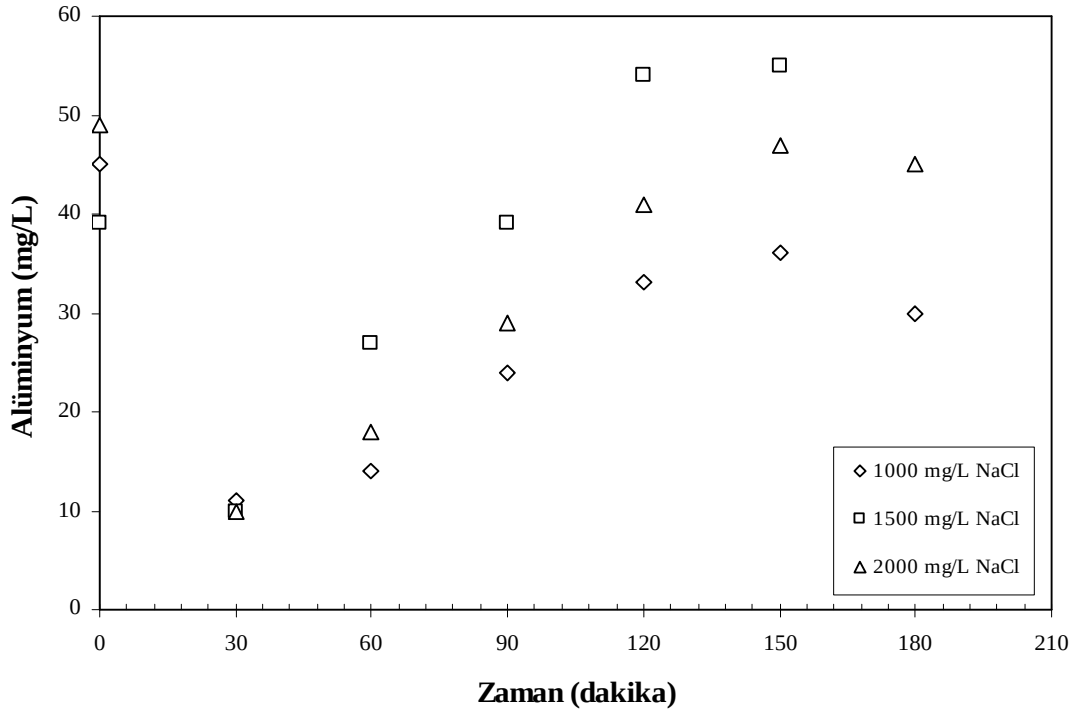
Elektrolit konsantrasyonun E.K. uygulaması proses verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla kireç ile ön çöktürmeye tabi tutulmuş örnekler üzerinde 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1000-2000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçlar EK C.2’de kapsamlı olarak verilmiştir. Şekil 6.18 bu denemelerde zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonlarını içermektedir. Şekil 6.18’den de görüldüğü üzere E.K. uygulamalarının yürütüldüğü tüm elektrolit konsantrasyonlarında reaksiyonun ilk 30 dakikasında florürün pratik olarak tamamının giderildiği söylenebilmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderme verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılabilmektedir.

10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 1000-2000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonlarında kireç ile ön çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numune üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarında zamana bağlı olarak ölçülen alüminyum konsantrasyonları Şekil 6.19’da verilmiştir. Söz konusu denemelerde reaksiyonun ilk 30 dakikasında minimum alüminyum çözünürlükleri elde edilmiştir. Uzatılan reaksiyon sürelerinde çözeltinin pH’sındaki artışlara paralel olarak (Şekil 6.20) alüminyum konsantrasyonunda da artış meydana gelmiştir. İlave edilen elektrolit konsantrasyonlarına bağlı olarak bazı durumlarda başlangıç alüminyum konsantrasyonuna tekrar ulaşılmıştır. 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda E.K. prosesi ile artırılmış çıkış suyunda artan elektrolit konsantrasyonu ile daha yüksek alüminyum çözünürlükleri elde edilmiştir. Sabit bir elektrolit konsantrasyonunda zamana bağlı pH değişimleri incelendiğinde, reaksiyonun ilk 30 dakikasında pH’daki değişim daha belirgin olup; uzatılan reaksiyon sürelerinde çözeltideki bu değişimler daha yavaş cereyan etmiştir.

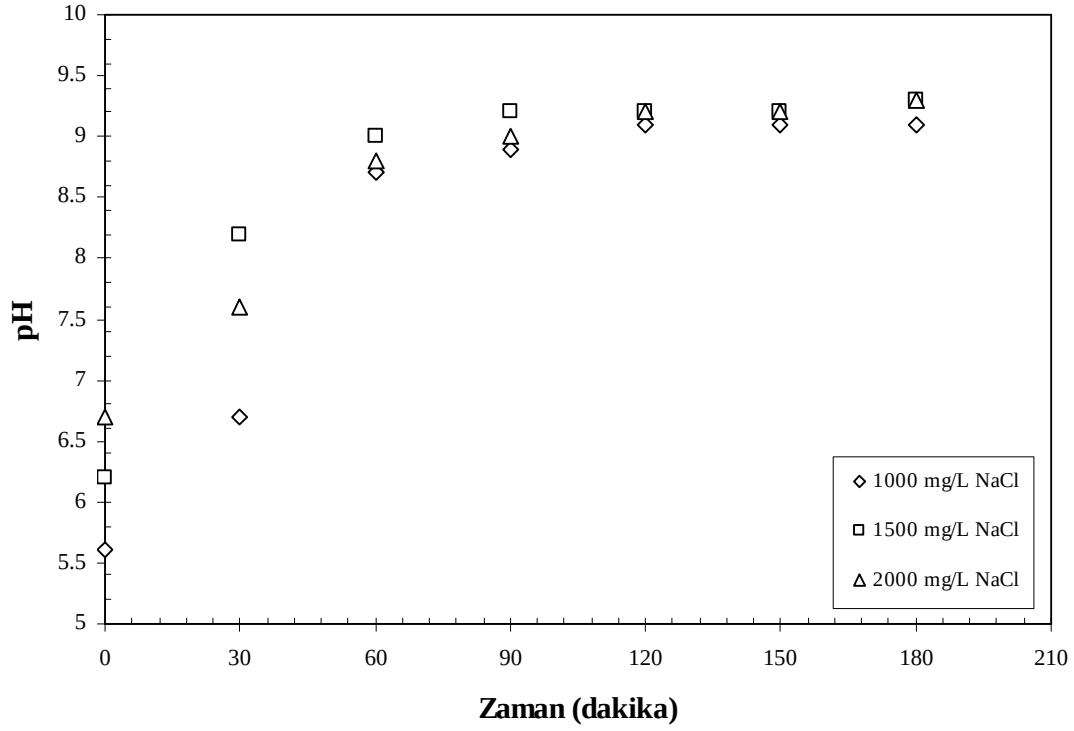
1000-2000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonunda 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kireç ile ön çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numune üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarında zamana bağlı elde edilmiş KOİ değişimleri Şekil 6.21’de verilmiştir. E.K. uygulamalarının yürütüldüğü tüm elektrolit konsantrasyonunda zamana bağlı olarak ölçülen KOİ konsantrasyonlarının birbirine yakın değerler olduğu Şekil 6.21’den de görülmektedir.



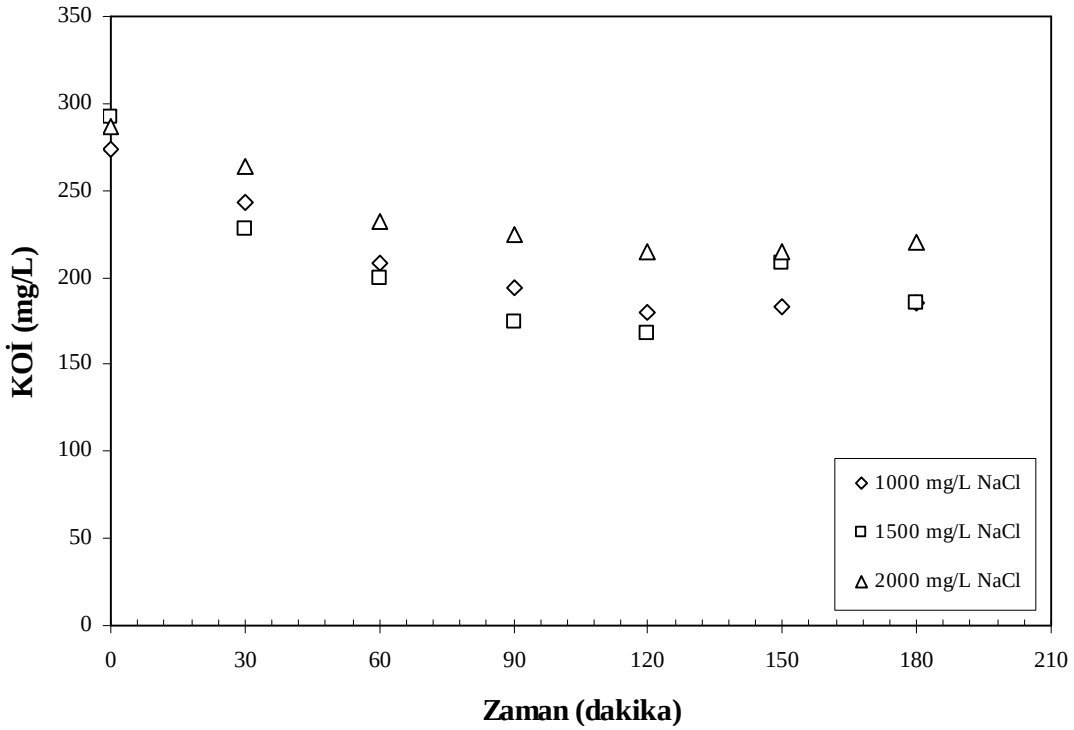
Şekil 6.18: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu= 10 mA/cm²; Kompozit II).



Şekil 6.19: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm²; Kompozit II).



Şekil 6.20: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak pH değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm², Kompozit II).



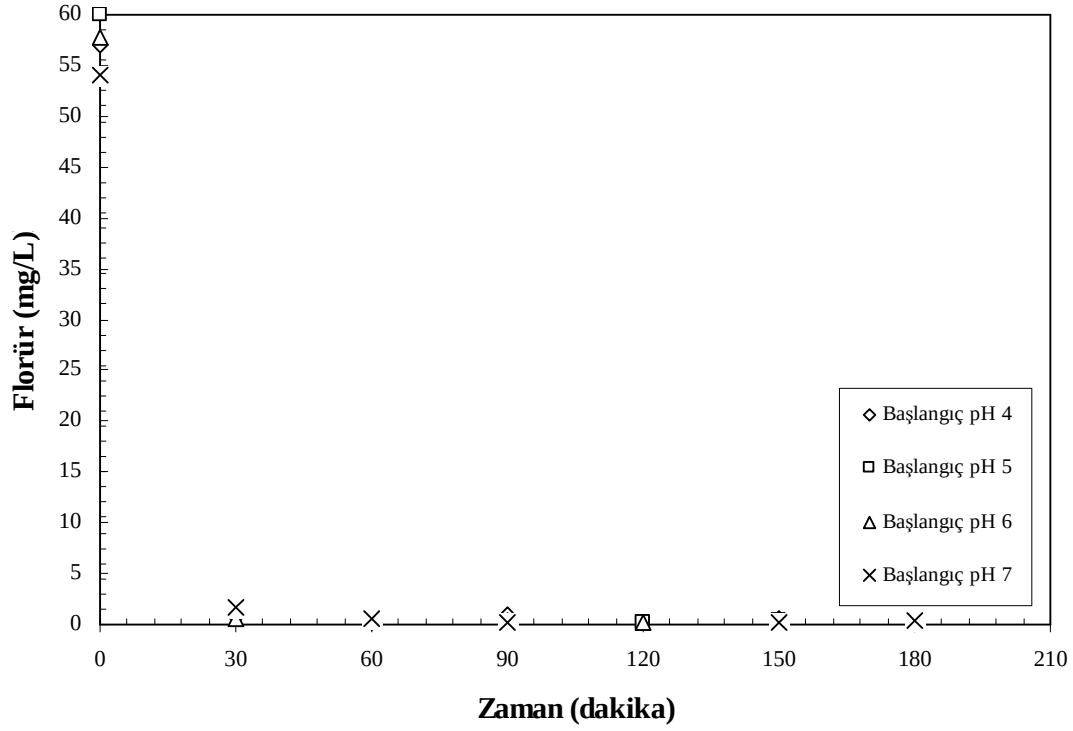
Şekil 6.21: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: akım yoğunluğu=10 mA/cm², Kompozit II).

Elde edilen tüm deneysel çalışma sonuçlarının genel bir değerlendirilmesi yapıldığında elektrolit konsantrasyonundaki artışın kirletici giderme verimleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Bu noktadan hareketle başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmanın en düşük elektrolit konsantrasyonu olan 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

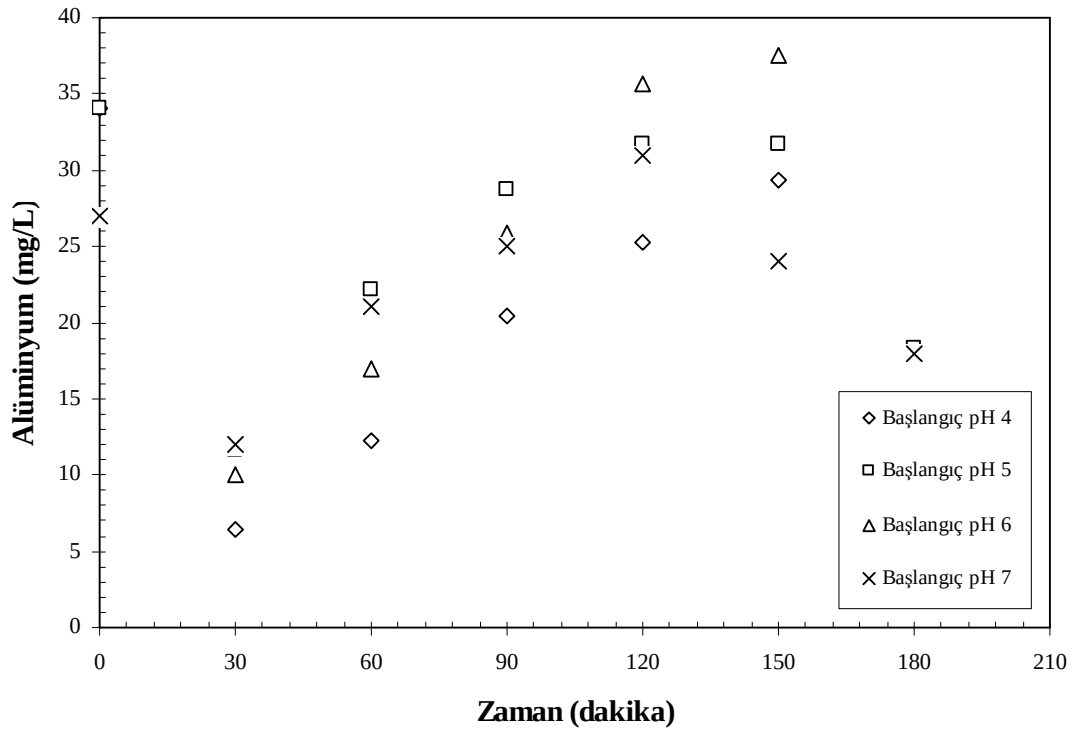
Başlangıç pH'nın elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi,

Kireç ile çöktürme ön arıtım uygulamasına tabi tutulmuş numune üzerinde yürütülen E.K. prosesinde başlangıç pH'sının kirletici giderme verimleri üzerine etkisi Kompozit III numunesi kullanılarak belirlenmiştir. Bu denemeler daha önceden de belirtilen 10 mA/cm² akım yoğunluğu ve 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda başlangıç pH'sı 4-7 arasında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu uygulamalarda numunedeki klorür konsantrasyonunun sabit tutulması amacıyla bu deneysel çalışmada kullanılan tüm numunenin pH'sı HCl kullanılarak 4'e indirilmiş, ortama ilave edilen klorür konsantrasyonu ölçülmüş ve daha sonra numunenin pH'sı NaOH kullanılarak daha sonra istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar EK D'de kapsamlı olarak verilmiştir. Kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş, çıkış suyu karakterleri Çizelge 6.11'de rapor edilen Kompozit III numunesi üzerinde 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, 4 ile 7 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde zaman bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonları Şekil 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.22'den de görüldüğü üzere E.K. uygulamasının ilk 30 dakikalık işletme süresi sonunda deneysel çalışmanın yürütüldüğü tüm pH değerlerinde pratik olarak florür konsantrasyonunun tamamı giderilmiştir. Elde edilen florür giderme verimlerinden hareketle 30 dakikalık bir reaksiyon süresinin florür deşarj standardını sağlamak açısından yeterli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Kompozit III numunesi üzerinde 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve 10 mA/cm² akım yoğunluğunda farklı pH değerlerinde başlatılan E.K. denemelerinde zamana bağlı olarak ölçülen alüminyum konsantrasyonları Şekil 6.23'de verilmiştir. Şekil 6.23 incelendiğinde E.K. uygulamasının ilk 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda minimum alüminyum çözünürlüklerine ulaşıldığı, 30 ila 180 dakika arasındaki zaman dilimlerinde ölçülen alüminyum konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak bir artış meydana geldiği ve



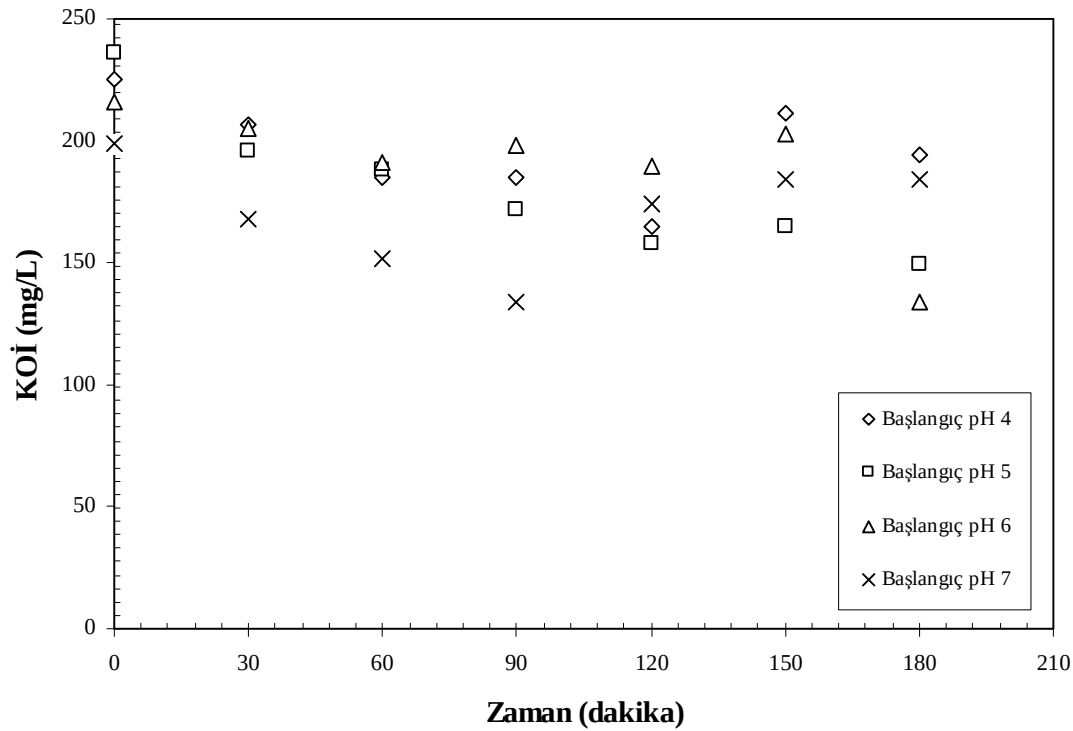
Şekil 6.22: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak florür değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu: 10 mA/cm², NaCl=1000 mg/L; Kompozit III).



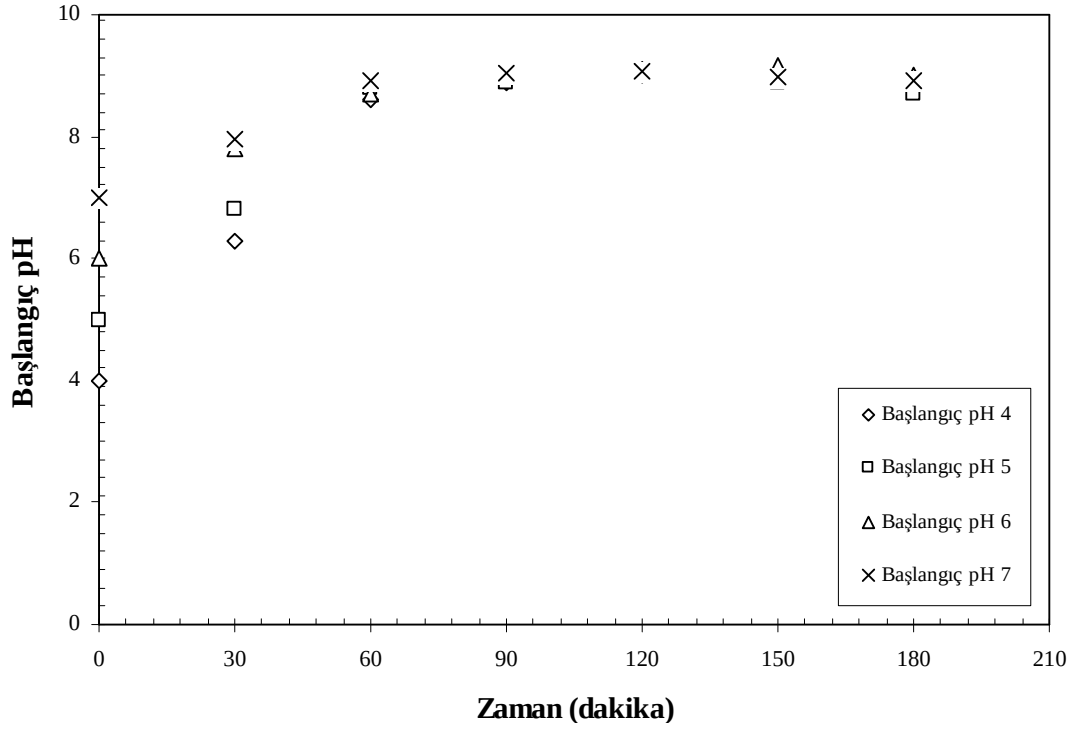
Şekil 6.23: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak alüminyum değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm², NaCl=1000 mg/L; Kompozit III).

180 dakikalık işletme süresi sonunda ise alüminyum konsantrasyonunda belirgin bir azalma söz konusu olduğu söylenebilmektedir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı fazı için optimum pH 6.5'dir. Bu pH değerinde 1 mg/L'nin altında alüminyum çözünürlükleri elde edilmektedir (Snoeyink ve Jenkins, 1980). $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in taze çöktürülmesi durumunda pH 9'da çözünmüş alüminyum konsantrasyonu 8.5 mg/L'dir (Snoeyink ve Jenkins, 1980). EK D.1'den de görüleceği üzere çözelti pH'sı 6.3'e ulaştığında ölçülen alüminyum konsantrasyonu 6.4 mg/L'dir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in optimum pH değerine tekabül eden bu değerde söz konusu numune karakteri ile 1 mg/L'nin altında olması gereken değer yerine 6.4 mg/L olarak alüminyum çözünürlüğü elde edilmiş olması atıksuyun kompleks yapısı ile izah edilebilmektedir. pH 9 civarında $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı fazının çözünürlüğü belirleyen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kompleks türünün konsantrasyonu yaklaşık olarak 8.5 mg/L'dir. Bu değer 6.4 ile toplandığında toplam alüminyum konsantrasyonu yaklaşık olarak 14.9 mg/L hesaplanabilmektedir. Bu ise 180 dakika reaksiyon süresi sonunda ulaşılan 13.4 mg/L (EK D.1) alüminyum konsantrasyonuna çok yakın bir değerdir. Bu noktadan hareketle çözeltide 180 dakika reaksiyon süresi sonunda ölçülen alüminyum konsantrasyonu pratik olarak $\text{Al}(\text{OH})_3$ çözünürlüğünden gelen alüminyum konsantrasyonuna eşit olduğu söylenebilmektedir. Benzer değerlendirmeler bu deney setinde diğer başlangıç pH'larında gerçekleştirilen E.K. uygulaması içinde yapılabilmektedir. 30 ila 180 dakika arasındaki işletme sürelerinde zamana bağlı olarak alüminyum konsantrasyonunda bir artışın meydana gelmesi ise çözeltide alüminyumun kolloid formunda bulunması ile söz konusu kolloidlerin 0.45 μm membran filtre kağıdından süzme işleminde çözünmüş faza geçişi ile diğer bir ifadeyle kolloidlerin 0.45 μm 'den daha küçük boyutta olmasıyla izah edilebilmektedir. EK D'de verilen tüm zeta potansiyelleri incelendiğinde sıfıra yakın olan izoelektrik noktaya ulaşıldığı söylenebilmektedir. Bu noktada yük nötralizasyonu gerçekleşeceğinden kolloidlerin destabilizasyonunun sağlandığı söylenebilmektedir. Kolloidler arası destabilizasyon gerçekleşmekle birlikte agregasyonun sağlanamadığı düşünülmektedir. Agregasyonun gerçekleşmemesi ise çözeltinin kolloidleri disperse edici özelliği ve karıştırma ile flokların parçalanmasıyla izah edilebilmektedir. Agregasyonun sağlanamaması ile 0.45 μm 'den daha küçük kolloidler süzme işleminde çözelti fazına geçerek daha yüksek alüminyum konsantrasyonunun ölçülmesine neden olmuştur.

Farklı başlangıç pH'larında kireç ile ön arıtım işlemine tabi tutulmuş Kompozit III'de, 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen E.K. uygulamasında zamana bağlı KOİ değişimleri Şekil 6.24'de gösterilmiştir. Bu şekil incelendiğinde E.K. uygulamalarının yürütüldüğü tüm başlangıç pH değerleri için zamana bağlı olarak organik madde gideriminde bir artış meydana geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte her E.K. uygulamasında zamana bağlı olarak ölçülen KOİ değerlerinde salınımlar söz konusu olmuştur. Ulaşılan çıkış KOİ değerleri için bir değerlendirme yapıldığında ölçülen KOİ değerlerinin çoğunlukla KOİ alıcı ortam deşarj standartını sağlamadığı (140 mg/L, SKKY; Tablo 15.16) sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6.24: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak KOİ değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm², NaCl=1000 mg/L; Kompozit III).



Şekil 6.25: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı başlangıç pH larında yürütülen E.K. prosesinde zamana bağlı olarak pH değişimi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu=10 mA/cm², NaCl=1000 mg/L; Kompozit III).

Kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Kompozit III numunesinin farklı başlangıç pH'larında başlatılan E.K. prosesi denemelerinden (Şekil 6.25) elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında, başlangıç pH değerinin florür giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı ve 30 dakikalık bir işletme süresinde florürün tamamının giderildiği buna karşın alüminyum konsantrasyonları üzerinde önemli bir rol oynadığı söylenebilmektedir. pH 4'de başlatılan E.K. uygulamasında en düşük alüminyum çözünürlüklerine ulaşıyor olması söz konusu uygulamanın nötr pH'nın altındaki pH değerlerinde yürütülmesinin avantajlı olacağına işaret etmektedir.

Bu noktadan hareketle kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numunenin E.K. prosesi ile arıtımında en yaygın işletme koşulları, 1000 mg/L NaCl konsantrasyonu, 10 mA/cm² akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sı 4 olarak belirlenmiştir. En uygun işletme süresini belirlemek amacıyla söz konusu işletme koşullarında bir E.K. uygulaması gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12: Ca(OH)₂ ile çöktürmeyi takiben E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 3.9, akım yoğunluğu: 10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L , Kompozit III; oluşan çamur miktarı 1545 mg AKM/L).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltilinin iletkenliği (ms/cm)
0	3.9	12.3	58	222	25		
10	6.2	11.7	5	211	11	5.1	2.2
20	6.7	11.4	> Ö.L	204	10	5.0	2.4
30	6.8	11.2	> Ö.L	185	9	2.6	0.7
40	8.2	11.0	> Ö.L	173	12	5.7	2.3
50	8.7	10.7	> Ö.L	165	13	7.3	2.3
60	8.8	10.5	> Ö.L	158	12	0.5	2.3

Çizelge 6.12’den de görüldüğü gibi 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda florürün tamamı giderilmiştir. Söz konusu E.K. uygulamasında zamana bağlı olarak ölçülen alüminyum çıkış konsantrasyonlarının pratik olarak birbirine çok yakın olduğu söylenebilmektedir. 30 dakika işletme süresinde de en düşük alüminyum konsantrasyonuna (9 mg/L) ulaşılmıştır. Reaksiyon süresinin 60 dakika ile sınırlandırılması, yukarıda izah edilen kolloidal yapının oluşmasına imkan tanımaması açısından da avantajlı bir durum olarak görülmektedir. 60 dakika reaksiyon süresi sonunda oluşan toplam çamur miktarı 1545 mg AKM/L’dir. 180 dakika reaksiyon süresinde ise çamur miktarında yaklaşık üç katlık bir artış (5000 mg AKM/L) meydana gelmektedir. Reaksiyon süresinin 30 dakikaya kısaltıldığı diğer bir E.K. uygulamasında oluşan toplam çamur miktarı 935 mg AKM/L olarak ölçülmüştür. Bu uygulamadan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.13’de A seti olarak verilmiştir.

E.K uygulamasında 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda üretilen toplam çamura eşdeğer Al(OH)₃ miktarının oluşturulduğu üç farklı koagülasyon deneyinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.13’de verilmiştir. Bu çizelgede B Seti ile 935 mg AKM/L Al(OH)₃ konsantrasyonuna eşdeğer AlCl₃×6H₂O ilavesi ile yürütülen koagülasyon denemesi, C Seti ile 935 mg AKM/L Al(OH)₃ konsantrasyonuna eşdeğer Al₂(SO₄)₃×18H₂O ilavesiyle yürütülen koagülasyon uygulaması tanımlanmıştır.

Çizelge 6.13: Ca(OH)₂ ile kimyasal çöktürme ön arıtımı gerçekleştirilmiş Kompozit III'de E.K. ve koagülasyon deneme sonuçları (E.K. koşulları: akım yoğunluğu: 10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH 4).

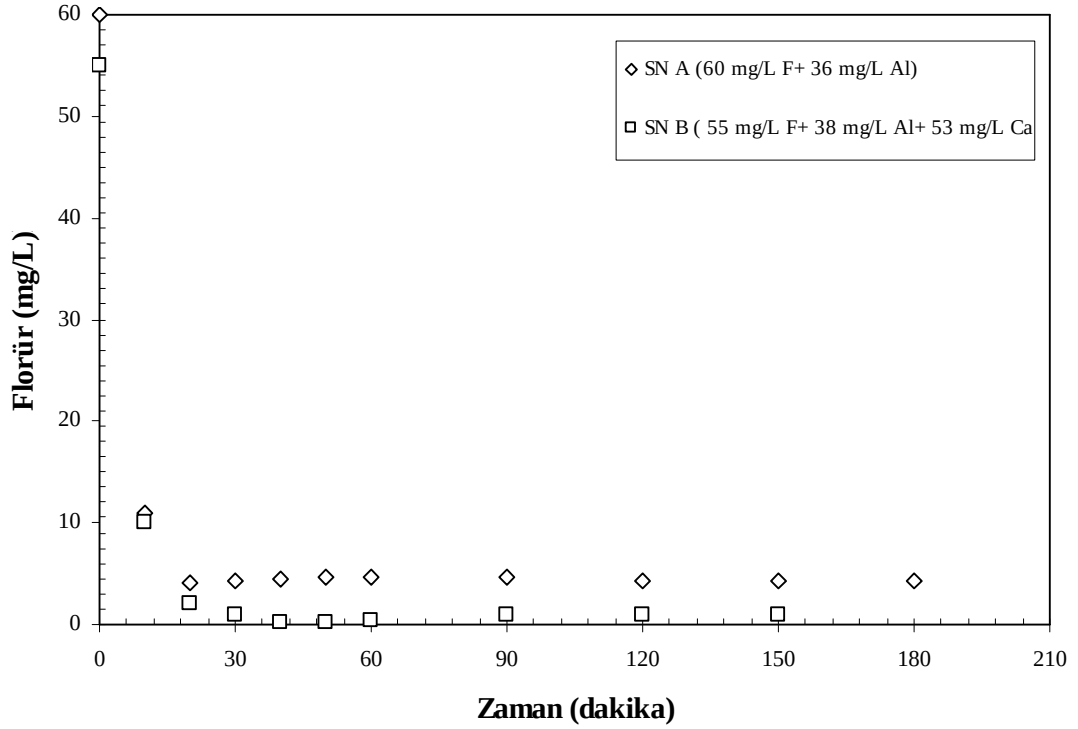
SET	pH	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltilerin iletkenliği (ms/cm)	Toplam çamur (mg AKM/L)
giriş	4.02	57	221	30	--	--	--
A	5.23	1	182	11	5.0	2.4	935
B	5.12	12	220	27	36	4.5	225
C	5.36	18	190	36	-2	4	1380
D	5.47	26	200	30	0.3	0.7	515

B ve C setleri 30 dakika E.K. sonunda ulaşılan pH değeri civarında klasik koagülasyon-flokülasyon denemeleri şeklinde yürütülmüştür. Çizelge 6.13'de D Seti olarak tanımlanan koagülasyon uygulamasında ise distile suya 935 mg AKM/L Al(OH)₃ konsantrasyonuna eşdeğer Al₂(SO₄)₃×18H₂O ilavesi pH'nın 5.22'ye ayarlanması ile oluşturulan çamurun sudan ayrılarak alınıp taze oluşturulmuş floklar olarak kullanılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yürütülen bu denemelerde B ve D setinde oluşan çamur miktarları 935 mg/L'den düşük değerler olarak elde edilmiştir. C setinde ise 935 mg/L'nin üzerinde bir çamur oluşumu söz konusu olmuştur. Bununla birlikte gerek daha fazla gerekse daha az flok oluşumunun gerçekleştiği koagülasyon uygulamalarında Set A'ya göre daha yüksek florür çıkış konsantrasyonları elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ise Set A olarak tanımlanan E.K. prosesi denemesinde oluşturulan Al(OH)₃ floklarının, modifiye olduğu ve E.K. prosesinin taze oluşturulmuş floklarının adsorpsiyon kapasitesini artırıcı yönde rol oynadığı görüşünü desteklemektedir. Zira bu uygulamada florür konsantrasyonu 1 mg/L mertebesine düşürülmüştür. Halbuki Set A'ya göre daha fazla çamurun oluşturulduğu C Setinde çıkış florür konsantrasyonu 18 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar ise E.K. prosesinin, Al(OH)₃ floklarını modifiye edici özelliğine işaret etmektedir.

E.K. prosesinde florür giderim mekanizmasını tanımlamak için iki farklı tipte numune sentetik olarak hazırlanmıştır. Bu numunelerin hazırlanışında kireç ile çöktürme işlemine tabi tutulmuş karakteri Çizelge 6.15'de verilen çıkış suyu kompozisyonu esas alınmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış ilk numune SN A numunesi olarak isimlendirilmiştir. SN A numunesi distile su içerisine 55 mg/L florür eşdeğeri NaF, 38

mg/L alüminyum eşdeğeri $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek elde edilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan ikinci numune olan SN B numunesi ise SN A kompozisyonunda ve 53 mg/L kalsiyum eşdeğeri $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış bu numuneler en uygun işletme koşullarında ($\text{pH}=4$, $\text{NaCl}=1000$ mg/L, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu) E.K. prosesi ile arıtıma tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar EK E’de topluca verilmiştir.

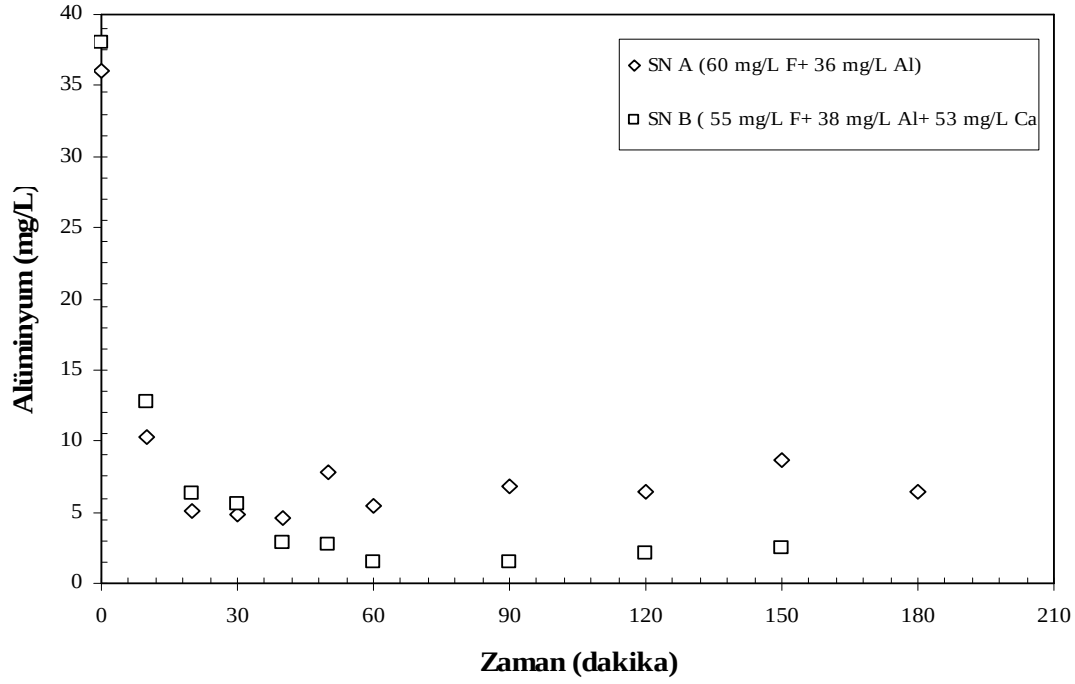
SN A ve SN B numuneleri üzerinde en uygun işletme koşullarında yürütülen E.K. prosesi uygulamaları esnasında zamana bağlı ölçülen florür konsantrasyonları Şekil 6.26’da verilmiştir. Şekil 6.26’dan da görüldüğü üzere ortamda kalsiyum bulunmaması durumunda (SN A numunesi) E.K. prosesinin ilk 10 dakikasını takip eden reaksiyon sürelerinde çıkış florür konsantrasyonları 4 mg/L mertebesinde ölçülmüştür. Ortamda kalsiyum bulunması durumunda ise 30 dakikalık E.K. prosesi sonunda florür 1 mg/L altına indirilmiştir. 40 dakika E.K. prosesi uygulaması sonrasında ise florür ölçüm limiti altına düşürülmüştür. Her iki E.K. uygulamasında ulaşılan florür konsantrasyonları karşılaştırıldığında, ortamda kalsiyum bulunması durumunda, kalsiyum bulunmamasına haline nazaran ilave 4 mg/L’lik bir florür giderimi söz konusu olmuştur. Bu ilave 4 mg/L’lik florür giderimi ise florürün CaF_2 katı fazı olarak çöktürülüp uzaklaştırılmasıyla izah edilebilmektedir. Zira ortamda kalsiyum bulunması durumunda başlangıç kalsiyum konsantrasyonunda zamana bağlı olarak bir düşüş tespit edilmiş olması bu görüşü destekler niteliktedir. Örneğin florür konsantrasyonunun ölçüm limitinin altına düştüğü E.K. prosesinin 40. dakikasında kalsiyum konsantrasyonunda 26 mg/L’lik bir azalma meydana gelmiştir. Yapılan hesaplamalarda kalsiyum konsantrasyonundaki 16 mg/L’lik düşüş yaklaşık 15 mg/L florür giderimine karşılık gelmektedir. Dolayısıyla 4 mg/L’lik florürün, CaF_2 olarak çöktürülmesi için gerekli stokiyometrik dozun (4.2 mg Ca/L) üzerinde kalsiyum giderimi olduğu söylenebilmektedir. 4 mg/L’lik florürü çöktürmek için ortamda bulunması gereken kalsiyum miktarının 4.2 mg/L olduğu düşünüldüğünde ilave florür gideriminin CaF_2 katı fazının oluşumu sonucunda gerçekleştiği sonucuna varılabilmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle ortamda kalsiyum bulunmaması durumunda florür giderme mekanizmasının E.K. prosesiyle taze oluşturulmuş $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorpsiyon olduğu söylenebilmektedir.



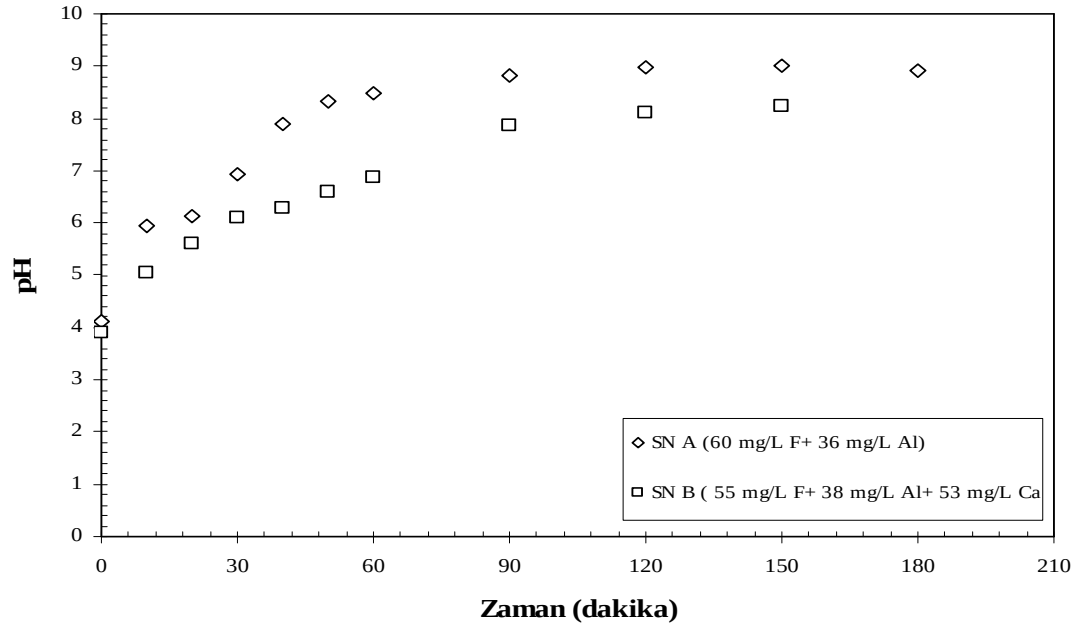
Şekil 6.26: SN A ve SN B numuneleri ile yürütülen E.K. uygulamasında florür değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm², pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).

Ortamda kalsiyum bulunması durumunda ise hakim florür giderme mekanizması yine $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorpsiyondur. Buna ilave olarak düşük oranda da florürün CaF_2 olarak çöktürülmesi ile giderimde söz konusu olmaktadır.

Şekil 6.27’den de görüldüğü üzere ortamda kalsiyum bulunması durumunda (SN B), bulunmamasına nazaran (SN A) daha düşük alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. SN B numunesinde en düşük alüminyum konsantrasyonu 1.5 mg/L olarak ölçülmüştür. Sentetik numuneler (SN A, SN B) üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarında süreye bağlı olarak pH’da meydana gelen değişiklikler Şekil 6.28’de görülmektedir. Bu şekil incelendiğinde ortamda kalsiyum bulunması durumunda çözeltideki pH değişiminin daha yavaş olduğu ve reaksiyonun ilk 60 dakikasında pH’nın 3.9’dan 6.87’ye yükseldiği görülmektedir. Buna karşın ortamda kalsiyum bulunmaması durumunu temsil eden SN A numunesi ile yürütülen E.K. uygulamasında reaksiyonun ilk 30. dakikasında pH 6.94’e ulaşmıştır. Dolayısıyla SN A numunesi ile yürütülen denemede, çözeltideki pH değişiminin daha hızlı olduğu söylenebilmektedir. 150 dakikalık E.K. uygulaması sonunda ise ortamda kalsiyum bulunması durumunda çözelti pH’sı 8.22’ye yükselirken, kalsiyum bulunmaması durumunda çözelti pH’sı 9 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.27: SN A ve SN B numuneleri ile yürütülen E.K. uygulamasında alüminyum değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm², pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).



Şekil 6.28: SN A ve SN B numuneleri ile yürütülen E.K. uygulamasında pH değişimi (E.K koşulları: NaCl=1000 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm², pH=4.11(SN A), pH=3.9 (SN B)).

6.5.1.5 Kireç ile çöktürmeyi takiben uygulanan koagülasyon uygulamaları

Bu deneysel çalışmada kireç ile ön arıtmı gerçekleştirilmiş Kompozit III numunesi bir ikinci kademe arıtma olarak alum ile koagülasyon uygulamasına tabi tutulmuştur. Bu denemelerde pH 6.91’de kireç ile çöktürmeyi takiben katı faz ayrıldıktan sonra elde edilen çıkış numunesi 250-2500 mg Al/L arasında değişen alum dozajlarında koagülasyon uygulamasına tabi tutulmuştur. Söz konusu denemelerde pH ayarı için Ca(OH)_2 kullanılmıştır. Bu iki kademeli arıtma uygulamasından elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14’de verilmiştir.

500 mg/L’nin üzerindeki alum dozajlarında yürütülen denemelerde pratik olarak florürün tamamının giderilebildiği Çizelge 6.14’den de görülebilmektedir. Deneme en düşük alum dozajı olan 250 mg Al/L konsantrasyonunda, pH 6-7 arasında yürütülen koagülasyon denemelerinde %97 civarında florür giderimi elde edilmiş olup; 2 mg/L civarında çıkış florür konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Bu denemelerde 10 mg/L seviyesinde çıkış alüminyum konsantrasyonları elde edilmiştir. Çıkış KOİ konsantrasyonları ise 200 mg/L civarında ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle iki kademeli arıtma uygulamasıyla elde edilen arıtılmış çıkış sularının florür için alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayabileceği buna karşın KOİ ve alüminyum için alıcı ortam deşarj standartları açısından tatmin edici giderme verimlerini sağlayamadığı söylenebilmektedir.

Kompozit III numunesi üzerinde pH ayarı için Ca(OH)_2 kullanılarak gerçekleştirilen alum ile koagülasyon deney sonuçları (Çizelge 6.7) ile iki kademeli yürütülen (kireç ile çöktürme+alum ile koagülasyon) koagülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, iki kademeli arıtmanın gerek florür gerekse diğer kirleticilerin giderimi açısından daha avantajlı olduğu görüşüne varılmaktadır. Sonuçları Çizelge 6.7 ve 6.14’de verilen söz konusu iki uygulamada kullanılan toplam kireç miktarlarının pratik olarak birbirine eşit olduğu dikkate alındığında iki uygulama arasındaki tek fark, iki kademeli arıtmada ortofosfatın, sülfatın ve atıksuyun bünyesinde bulunan alüminyumun ilk kademe arıtımında giderilmeleridir. Böylelikle ikinci kademe arıtmaya söz konusu kirleticiler giderilmiş ve karakteri Çizelge 6.11’de verilen bir atıksu girişi söz konusu olmuştur. Bu durum ise florür giderme veriminde iyileşmeye imkan tanımıştır.

Çizelge 6.14: Kireç ile kimyasal çöktürme ön arıtımı gerçekleştirilmiş Kompozit III’de farklı alum dozlarında yürütülen koagülasyon deneme sonuçları ($pH_0=6.91$, $F_0=69$ mg/L, $Al_0=40$ mg/L, $KOİ_0=307$ mg/L).

Al dozajı (mg/L)	pH	İlave $Ca(OH)_2$ miktarı (g/L)	Florür (mg/L)	Al (mg/L)	KOİ (mg/L)	Toplam çamur (mg AKM/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltilerin iletkenliği (ms/cm^2)
250	5.98	1.0	2.0	10	200	1330	3.1	2.5
250	6.52	1.0	1.6	14	213	1475	1.6	2.3
250	6.95	1.1	2.2	13	195	1375	2.9	2.5
300	6.55	1.2	1.4	10	219	1560	2.0	2.8
400	6.52	1.4	1.1	16	200	1695	1.8	3.2
450	5.98	1.8	1.1	7	196	2310	1.8	3.5
500	5.99	2.0	1.1	13	--	2410	1.3	3.6
500	6.46	1.7	0.6	22	220	2570	0.16	3.8
600	6.46	2.3	>Ö.L	17	209	3130	0.8	3.0
750	6.46	2.9	>Ö.L	23	214	3850	1.6	2.9
850	6.48	3.3	>Ö.L	18	209	4365	1.8	2.9
1000	6.54	3.8	>Ö.L	15	214	5310	1.8	2.9
2500	6.48	10	>Ö.L	10	190	26745	2.2	3.0

6.5.1.6 Kireç ile çöktürmeyi takiben yürütülen adsorpsiyon uygulamaları

Bu bölüme kadar sonuçları verilen arıtma alternatifleri, gerek tek başlarına gerekse kombinasyonlar halinde ön arıtma veya son arıtma olarak kullanıldıklarında, en uygun işletme koşullarında florür deşarj standardının sağlanmasında başarılı olmaktadır. Buna ilaveten bazı arıtma kombinasyonları ile florür içme suyu deşarj standardının (1.5 mg/L) altına indirilmektedir. Diğer taraftan şimdiye kadar denenmiş olan arıtma prosesleri ve bunların kombinasyonları gerek alüminyum gerekse KOİ alıcı ortam deşarj standartlarını sağlamak açısından yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle organik madde gideriminde alternatif bir arıtma adımı olarak kullanılabilen adsorpsiyon fiziko-kimya prosesinin de, bu çalışma kapsamında kireç ile çöktürmeyi takiben ikinci bir arıtma metodu olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin seçiminde dikkat edilen bir husus da bu metodun içme suyu arıtımı açısından da çok uygun olduğu ve seçilen adsorbanlara bağlı olarak önemli kullanma potansiyelin bulunmasıdır.

Adsorpsiyon denemelerinde kullanılacak olan adsorban maddenin seçiminde, arıtma etkinliğinin yanı sıra kolay elde edilebilirlik ve ucuz olması kriterleri dikkate alınmıştır. Dolayısıyla bu kriterlerin sağlandığı kil bazlı ağartma toprağı (natural bleaching earth), kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kireç kaymağının ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) kullanılabilirliğinin ön deneylerle belirlenmesine karar verilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde karakteri Çizelge 6.15’de verilen kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Kompozit III numunesi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde denge haline ulaşmak için gerekli olan süre yürütülen ön denemeler ile belirlenmiştir. Söz konusu ön denemelerden elde edilen sonuçlar dengeye ulaşmak için 1 haftalık çalışma süresinin yeterli olacağını göstermiştir. Bu nedenle adsorpsiyon denemeleri 1 haftalık zaman diliminde gerçekleştirilmiştir.

Adsorban olarak CaCO_3 ve $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ’nın kullanıldığı 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerden edilen sonuçlar Çizelge 6.16’da verilmiştir. CaCO_3 ile yürütülen denemelerin gerçekleştirildiği pH seçiminde, CaCO_3 ’ın çözünürlüğünün mümkün olduğu kadar düşük olduğu pH değerinin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Aksi takdirde ilave edilen CaCO_3 ’ın bir kısmının çözüneceği ve çözünürlükten gelen kalsiyumun florürü CaF_2 olarak çöktürmesi söz konusu olacaktır. İlave edilen tüm CaCO_3 ’ın adsorban olarak kullanılması amacıyla çözünürlüğün mümkün olduğu kadar

az olduğu pH 8.2’de, 10-70 g/L arasında değişen CaCO_3 dozajlarında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu uygulamalarda %50 civarında florür giderimi elde edilmiştir. Ulaşılan çıkış florür konsantrasyonu 30 mg/L civarında kalmıştır. Alüminyum çıkış konsantrasyonu ise, yaklaşık %35 civarında bir giderim ile 20 mg/L civarında kaldığı deneysel çalışmalar sonunda tespit edilmiştir. KOİ giderimi ise artan CaCO_3 adsorban dozu ile birlikte yaklaşık %20 ile sınırlı kalmıştır.

Çizelge 6.15: Kireç ile çöktürme uygulaması çıkış suyu karakteri (Kompozit III)

Parametre	Birim	Konsantrasyon
pH	---	6.91
Florür	mg/L	60
Alüminyum	mg/L	31
Sülfat	mg/L	52
$\text{PO}_4\text{-P}$	mg P/L	0.6
Kalsiyum	mg/L	51
Klorür	mg/L	68
KOİ	mg/L	220

Çizelge 6.16: Kireç kaymağı ve CaCO_3 ile yürütülen adsorpsiyon denemeleri.

Adsorban	pH	Adsorban dozu (g/L)	Adsorpsiyon sonrası		
			Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	KOİ (mg/L)
CaCO_3	8.19	10	36	17	190
	8.17	20	32	16	184
	8.13	30	30	19	176
	8.12	40	30	14	173
	8.20	50	32	16	173
	7.40	60	10	11	172
	8.15	60	24	22	164
	8.17	70	30	27	171
	8.17	70	30	27	171
Ca(OCl)_2	6.76	50	34	8	---
	6.79	100	39	9	---

Kireç kaymağı ile pH 6.8 ve 50 ve 100 g/L adsorban dozlarında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde ise, başlangıç florür konsantrasyonu 60 mg/L olan numunede florür gideriminin %30 olduğu deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Alüminyum çıkış konsantrasyonu ise yaklaşık %70 giderim verimi ile 8 mg/L civarına indirilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi kireç kaymağı ve CaCO_3 ile yürütülen denemelerde istenilen giderme verimlerine ulaşamamıştır. Söz konusu denemelerde florür ve organik

madde için ulaşılan giderme verimleri alıcı ortam deşarj standartlarını sağlaması bakımından tatmin edici olmamakla birlikte, özellikle kireç kaymağı ile yürütölen adsorpsiyon uygulamalarında önemli düzeyde alüminyum gideriminin sağlanabileceği ön denemelerle belirlenmiştir. Bu nedenle kireç ile çöktürmeyi takiben yürütölecek adsorpsiyon denemelerinde ağartma toprağının kullanılmasına karar verilmiştir. Zira gerçekteşirilen denemeler ağartma toprağının potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini işaret etmiştir.

Ağartma toprağı ile yürütölen ilk denemelerde 75 g/L sabit adsorpsiyon dozunda, 25°C sabit sıcaklıkta ve 3.8 ile 6.91 arasında değişen pH değerlerinde bir seri adsorpsiyon denemesi gerçekteşirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.17'de verilmiştir. Bu deneysel çalışma kapsamında pH aralığının seçiminde Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) yaptıkları araştırma esas alınmıştır. Söz konusu çalışmada 20 mg/L florür içeren sentetik numuneler üzerinde asit ile ön işleme tabi tutulmuş atık ağartma toprağı kullanılarak pH'nın florür giderme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) çalışmasında kullanılan ağartma toprağı, yemeklik yağ üretim endüstrisinde ham materyal amaçlı kullanılıp daha sonra katı atık olarak uzaklaştırılan atık ağartma toprağının asit ile muamele edilmesiyle yeniden kullanılmıştır. Diğer bir ifadeyle Mahramanlıoğlu ve diğerleri (2002) tarafından asit ile muamele edilmiş atık ağartma toprağı florür giderimi amacıyla kullanılmış ve pH'nın etkisi 3.5 ile 8 arasında incelenmiştir. Bu çalışmada ise kullanılan ağartma toprağı hiç kullanılmamış olup sadece Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) tarafından tanımlandığı ve Bölüm 6.2'de izah edildiği şekliyle HCl asit ile ön işleme tabi tutulmuştur.

Çizelge 6.17'den de göröldüğü üzere adsorpsiyon prosesinin yürütöldüğü tüm pH değerlerinde florür ve KOİ parametreleri alıcı ortam deşarj standartlarının altına indirilmiştir. Ulaşılan alüminyum konsantrasyonları ise 24 mg/L ve altındaki değerler olarak elde edilmiştir. Sabit adsorban dozajında farklı pH'larda, ağartma toprağı ile yürütölen adsorpsiyon denemelerinde, florür ve KOİ açısından alıcı ortam

Çizelge 6.17: pH'nın ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemesi üzerine etkisi (F_0 : 60 mg/L, Al_0 : 31 mg/L, KOI_0 : 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).

pH	Adsorban dozu (g/L)	Adsorpsiyon sonrası		
		Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	KOI (mg/L)
6.91	75	25	20	79
6.09	75	18	11	86
5.70	75	12	11	72
5.35	75	12	24	59
5.10	75	11	12	57
4.95	75	12	9	72
4.51	75	16	21	53
3.80	75	24	24	65

deşarj standartları sağlanmasına karşın ölçülen alüminyum konsantrasyonlarının,deşarj standardının üzerinde kalması sebebiyle, farklı adsorban dozajlarında denemeler yapılmasına karar verilmiştir.Bu kapsamda gerçekleştirilen denemelerin iki farklı pH'da yürütülmesi planlanmıştır. Uygulamanın yürütüldüğü ilk pH değeri kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numunenin orijinal pH'sına yakın olan 7'dir. İkinci pH ise Çizelge 6.17'de sonuçları verilen denemelerde en yüksek giderme verimlerinin elde edildiği pH 5.1'dir. pH 7 civarında 25 ile 200 g/L dozaj aralığında ağartma toprağı ile yürütülen ilk set adsorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.18'de verilmiştir.

Çizelge 6.18'den de görüldüğü üzere pH 7'de ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemelerinde artan adsorban dozajı ile florür giderim veriminde belirgin iyileşmeler meydana gelmiştir. Denemenin yürütüldüğü en yüksek adsorban dozajında (200 g/L) florür konsantrasyonu 9 mg/L'ye düşürülmüştür. 125 g/L ve üzerinde yürütülen adsorpsiyon denemelerinde 10 mg/L'nin altında alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılmıştır ve çıkış KOİ konsantrasyonları da 80 mg/L civarında ölçülmüştür.

Çizelge 6.18: Farklı dozajlarda pH 7’de ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon denemeleri (F_0 : 60 mg/L, Al_0 : 31 mg/L, KOI_0 : 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).

pH	Adsorban dozu (g/L)	Adsorpsiyon sonrası		
		Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	KOI (mg/L)
7.02	25	40	21	135
7.05	50	31	21	92
6.99	60	26	9.4	100
6.91	75	25	20	79
6.98	100	22	14	67
7.01	125	16	10	83
6.92	150	12	6	83
6.94	175	11	6	88
6.92	200	9	9	85

pH 5.1 civarında 75 ile 225 g/L arasında değişen adsorban dozajında gerçekleştirilen ikinci set adsorpsiyon denemelerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 6.19’da verilmiştir. Bu denemelerde artan adsorban dozajlarında yine florür giderme verimlerinde belirgin iyileşmeler meydana gelmiştir. 225 g/L adsorban dozajında pH 5.01’de çıkış florür konsantrasyonu deşarj standardını sağlayacak konsantrasyona düşürülmüştür. Bu denemelerde artan adsorban dozajlarında pratik olarak birbirine çok yakın KOİ giderimleri elde edilmiş ve 60 mg/L mertebesinde çıkış KOİ değerlerine ulaşılmıştır. Ölçülen alüminyum konsantrasyonları da 10 mg/L’nin altındaki değerler olarak elde edilmiştir. Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) tarafından ağartma toprağı dozajının florür giderme verimi üzerine etkisinin incelendiğı bir çalışmada, bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde artan adsorban dozajı ile florür giderme veriminde belirgin bir iyileşme tespit edilmiştir.

Çizelge 6.19: Farklı dozajlarda pH 5.1’de ağartma toprağı ile yürütölen adsorpsiyon denemeleri (F₀: 60 mg/L, Al₀: 31 mg/L, KOİ₀: 220 mg/L, kireç ile çöktürme sonrası Kompozit III).

pH	Adsorban dozu (g/L)	Adsorpsiyon sonrası		
		Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	KOİ (mg/L)
5.10	75	11	11.5	57
5.16	100	11	7.3	79
5.07	125	8.0	5.6	---
5.05	150	5.0	5.7	62
5.03	175	3.0	5.8	58
5.04	200	1.5	9.2	62
5.01	225	1.0	9.9	---

Çizelge 6.18 ve 6.19’da verilen adsorpsiyon sonrası çıkış konsantrasyonları karşılaştırıldığında aynı adsorban dozajında pH 5.01’de yürütölen denemelerde daha yüksek giderme verimleri elde edildiğı söylenebilmektedir. Ağartma toprağı ile yürütölen adsorpsiyon denemelerinde en yüksek giderme verimlerinin elde edildiğı 5.01’in en uygun işletme koşulu olduğı sonucuna varılabilmektedir. Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) tarafından asit ile muamele edilmiş atık ağartma toprağı ile florür giderimine pH’nın etkisinin incelendiğı çalışmada azalan pH ile adsorpsiyon veriminde belirgin iyileşmeler rapor edilmiş ve en yüksek florür giderimi pH 3.5’da, en düşük giderme verimi ise pH 8’de elde edilmiştir. Bu çalışmada ise Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) tarafından elde edilen sonuçların aksine asidik pH’ı temsil etmek üzere pH 3.8’de yürütölen denemede florür gideriminde belirgin bir iyileşme tespit edilememiştir. Buna karşın pH 5.01’de ise uygun ve yeterli bir florür giderimi sağlanmıştır. Bu noktadan hareketle ağartma toprağının, atıksu bünyesinde bulunan diğerkirleticileri arıtma performanslarını belirlemek amacıyla atıksu bünyesinde bulunan kirleticilerin adım adım ilave edildiğı sentetik olarak hazırlanmış numuneler (Çizelge 6.20) kullanılmıştır. Söz konusu numunelerin hazırlanmasında kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numune karakteri (Çizelge 6.15) esas alınmıştır.

Sadece 61 mg/L florür eşdeğeri NaF içeren sentetik olarak hazırlanmış (SN I) ile pH 5.08’de, 25°C sabit sıcaklıkta, 200 g/L adsorban dozajında yürütülen adsorpsiyon deneyinde florür için denge konsantrasyonu 1.6 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu değer kireç ile ön çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş atıksu ile aynı şartlarda yürütülen adsorpsiyon denemesinde ölçülen florüre paraleldir (Çizelge 6.19; çıkış florür konsantrasyonu: 1.5 mg/L). SN I numunesinin içerisine 33 mg/L alüminyum eşdeğeri $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ilavesi ile hazırlanan SN II numunesi üzerinde aynı reaksiyon koşullarında (pH 5.3, 25°C sabit sıcaklık, 200 g/L ağartma toprağı) gerçekleştirilen adsorpsiyon denemesinde florür denge konsantrasyonu 2.1’e yükselmiştir. Bu denemede alüminyum 33 mg/L’den 1.2 mg/L’ye indirilmiştir. Sadece 33 mg/L alüminyum eşdeğeri $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ’nun distile suya ilave edilmesiyle hazırlanan SN III numunesinde aynı reaksiyon koşullarında ortamda bulunan alüminyumun tamamının giderildiği tespit edilmiştir. SN II ve SN III örnekleri üzerinde ağartma toprağı kullanılarak yürütülen adsorpsiyon uygulamalarından elde edilen çıkış numunelerinin kalsiyum ve klorür içeriklerinin pratik olarak birbirine eşit olduğu Çizelge 6.20’den de görülmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarının yürütüldüğü pH’ların pratik olarak birbirine çok yakın olduğu düşünüldüğünde, iki numune arasındaki tek fark başlangıçta SN II numunesinin bünyesinde 61 mg/L florür içeriyor olmasıdır. Bu noktadan hareketle ortamda florür bulunmasının alüminyum giderme verimi üzerinde etkili olabildiği ancak bu etkinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu söylenebilmektedir.

Kullanılan ağartma toprağının sülfat giderme potansiyelini araştırmak üzere 48 mg/L sülfat eşdeğeri Na_2SO_4 kullanılarak hazırlanan SN IV numunesi üzerine aynı reaksiyon koşullarında (25°C sabit sıcaklık, 200 g/L ağartma toprağı) ve pH 5.34’de yürütülen adsorpsiyon denemesinde çıkış sülfat konsantrasyonu 20 mg/L olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuç asit ile muamele edilmiş ağartma toprağının sülfat anyonunu giderebilme kabiliyetini gösterebilmektedir. 50 mg/L kalsiyum eşdeğeri $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanan numune (SN V) ile pH 5.28’de ve aynı reaksiyon koşullarında (25°C sabit sıcaklık, 200 g/L ağartma toprağı) yürütülen adsorpsiyon deneyi çıkışında kalsiyum denge konsantrasyonu 210 mg/L olarak ölçülmüştür. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olduğu düşünüldüğünde ölçülen bu konsantrasyon ağartma toprağından bir miktar kalsiyumun çözeltiye geçtiğine işaret etmektedir. Kullanılan ağartma toprağından çözeltiden kalsiyum geçişi, bünyesinde kalsiyum ihtiva etmeyen

SN I-SN II numuneleriyle yürütülen adsorpsiyon deneylerinde de tespit edilmiştir. Zira Çizelge 6.20’den de görüleceği üzere adsorpsiyon prosesine tabi tutularak arıtılan çıkış numunelerinde belirli seviyede (150-190 mg Ca/L) kalsiyum ölçülmüştür.

Mahramanlıoğlu ve diğ. (2002) tarafından adsorban olarak asit ile muamele edilmiş atık ağartma toprağı kullanılarak yürütülen bir çalışmada ortamda bulunan diğer iyonların florür giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. 20 mg/L florür konsantrasyonunda 5 ile 25 mg/L arasında değişen diğer anyon konsantrasyonlarında (fosfat, nitrat, sülfat) yürütülen denemelerde florür giderimini olumsuz yönde en çok etkileyen anyon fosfat, en az etkileyen ise sülfat olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan bu çalışma kapsamında sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile atıksu numunesi üzerinde aynı reaksiyon koşullarında yürütülen adsorpsiyon deney sonuçlarından hareketle, ortamda bulunan diğer anyon veya katyonların florür giderme verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Bununla birlikte gerçek atıksu numunesi ile yürütülen adsorpsiyon denemesinde daha yüksek alüminyum denge konsantrasyonuna ulaşılması (9.2 mg/L) atıksuyun kompleks yapısı ile izah edilebilmektedir. Zira sentetik numuneler, gerçek numunede bulunan organik maddeyi bünyesinde bulundurmamaktadır. Bu denemelerin 200 g/L dozu ile yürütülmüş olması adsorpsiyon için yeterli aktif bölgenin mevcut olduğuna işaret etmektedir. Dolayısıyla iki deneme arasındaki en önemli fark organik maddenin bulunup bulunmaması ile izah edilebilmektedir.

Sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde ağartma toprağı kullanılarak yürütülen adsorpsiyon deneme sonuçları dikkate alınarak uygulanan bu proseste kirleticilerin giderme mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda ağartma toprağının HCl ile aktive edilmesi nedeniyle, adsorbandan çözeltiye klorür ve kalsiyum geçişinin söz konusu olup olmadığını tahkik etmek üzere iki deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin ilki HCl ile aktive edilmiş ağartma toprağının doğrudan distile suya ilave edilmesi ve pH’nın sentetik numuneler ile yürütülen denemelerin gerçekleştirildiği pH civarına (5.4) ayarlanması şeklinde yürütülmüştür. İkinci deneme ise birinci denemeye paralel olarak gerçekleştirilmiş olup, bu denemede ağartma toprağı HCl ile aktive edildikten sonra distile su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. İlk denemede bir haftalık reaksiyon süresi sonucunda kullanılan ağartma toprağı birim miktarı başına (g) 11.4 mg klorür ve 0.9 mg kalsiyumun reaksiyon çözeltisine salındığı tespit edilmiştir. İkinci denemede ise birim adsorban başına reaksiyon çözeltisine salınan klorür miktarı

3.8 mg ve kalsiyum miktarı ise 0.3 mg'dır. Gerçekleştirilen bu denemeler, aktivasyon amacıyla HCl asit ile ön işlem aşamasında klorürün adsorban üzerinde tutulduğu, distile su ile yıkama işlemiyle tutulanların ise bir kısmının giderilebildiğine işaret etmektedir. Atıksu numunesi üzerinde ağartma toprağı ile yürütülen uygulamalarda, hiç yıkama işleminden geçirilmemiş sadece HCl asit ile aktive edilmiş adsorban kullanılmıştır. Bu nedenle yürütülen tüm denemelerde reaksiyon çözeltisine klorür geçişi söz konusu olmuştur. Çizelde 6.20'de de gram adsorban başına reaksiyon çözeltisine proses süresinde salınan klorür miktarları mg cinsinden verilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere florürün iyon değişimi esnasında hidroksil ligandlarında belirgin bir artış gözlenirken, buna paralel olarak uygulanan prosesin sonunda klorür iyonunun da reaksiyon çözeltisine salındığı sonucuna varılmaktadır. Ağartma toprağı ile yürütülen tüm denemelerde ortama hidroksil iyonlarının salınımı nedeniyle pH'da belirgin artışlar meydana gelmiştir. Florür giderme mekanizmasının adsorpsiyon olması durumunda hem pH'nın değişmeyeceği hem de klorür iyonu salınımının olmayacağı düşünüldüğünde, hakim giderme mekanizmasının iyon değişimi olduğu görüşüne varılmaktadır. Reaksiyon çözeltisi pH'sının hidroksil salınımı ile arttığı düşünüldüğünde ise HCl asit ile modifiye edilmiş ağartma toprağının anyon değişimine imkan tanıdığı ve florürün, hidroksil iyonları ile anyon değişimi çerçevesinde giderildiği sonucuna varılmaktadır. Elde edilen bu sonuç Zhang ve diğ. (2009) tarafından magnezyum ve alüminyum tuzları ile modifiye edilmiş attapulgitte kullanılarak gerçekleştirilen florür gideriminde elde edilenlere benzerdir. Zira söz konusu çalışmada da OH⁻ iyonlarının salınımı ve pH'daki artış, florürün iyon değişimi ile gideriminin hakim mekanizma olduğunu işaret etmektedir.

Killerde potansiyeli belirleyen iyonlar H⁺, OH⁻ ve bunlara bağlanan kompleks iyonlardır. Düşük pH'larda;



oluşumu;

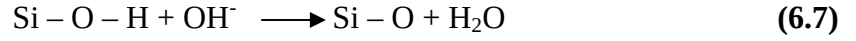


olarak gösterilebilmektedir. Burada yüzeyde (+) yük hakimdir. Yüksek pH'de

Çizelge 6.20: Sentetik olarak hazırlanmış numune tanımları ve ağartma toprağı ile yürütülen adsorpsiyon sonuçları (ağartma toprağı 200 g/L, 25°C).

Numune	Adsorpsiyon öncesi						Adsorpsiyon sonrası							
	pH	Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	Sülfat (mg/L)	Kalsiyum (mg/L)	Klorür (mg/L)		pH	Florür (mg/L)	Alüminyum (mg/L)	Sülfat (mg/L)	Kalsiyum (mg/L)	Klorür (mg/L)	Klorür*
						I	II							
SN I	5.06	61	---	---	---	---	356	5.08	1.6	--	--	152	1600	6.2
SN II	5.05	61	33	---	---	160	304	5.13	2.1	2.7	--	165	1140	3.4
SN III	4.99	---	33	---	---	140	174	5.33	--	2.9	--	163	1200	4.4
SN IV	5.09	---	---	48	---	---	304	5.34	--	--	20	190	1600	6.5
SN V	5.05	---	---	---	50	100	304	5.28	--	--	--	210	1320	4.6

I: Kullanılan kimyasal ilavesinden kaynaklanan; II: pH ayarı için ilave edilen HCl den kaynaklanan ; (*) adsorbandan çözeltiye salınan miktar



oluşumu;



olarak gösterilebilmektedir. Burada ise yüzeyde (-) yük hakimdir.

İzoelektrik nokta veya pH_{pzc} altında (+) yükler yüzey anyonlarını çekerek bağlamaktadır. pH_{pzc} üstünde ise katyonlar (-) yüklü yüzey tarafından çekilerek bağlanmaktadır. Bazı minerallerin izoelektrik noktaları Çizelge 6.21’de verilmiştir.

Çizelge 6.21: Mineraller ve izoelektrik noktaları.

Mineral	pH_{pzc}
Na-feldispar	6.8
Kaolinit	2- 4.6
Montmorillonit	< 2-3
Geotit	5.9-6.7
Gibbsit	10
Kuartz	1-3

Yalnız bu çizelgede verilen izoelektrik nokta pH’ları herhangi bir ön işlemten geçirilmemiş malzemeler için verilmiştir. Buna göre anyon değişiminin gerçekleşebilmesi, pH’nın 4’den küçük olduğu değerlerde söz konusu olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan malzemenin pH_{pzc} değeri bilinmemektedir. Literatürde yer alan kil bazlı malzemelerin pH_{pzc} değerleri dikkate alındığında pH 3 ile 4 arasında bir değer olması muhtemel görülmektedir. Ancak yapılan ön işlemler ile izoelektrik noktaya gelen pH’ların değişmesi söz konusudur. Teorik açıdan bir değerlendirmesi yapıldığında pH’nın düşmesi ile iyon değişimi verimi artmakta ancak bu artışın hangi mertebede olduğu bilinmemektedir. Bu çalışmada yapılan ön denemeler göstermiştir ki florür giderimi asidik pH’lara inildiğinde, pH’nın 3.8’e kadar düşürülmesiyle, florür gideriminde belirgin iyileşmenin meydana gelmediği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 5 civarındaki pH’nın florür giderimi açısından, deşarj standartlarına bağlı olarak değerlendirme yapıldığında, uygun ve yeterli sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan bu çalışmada florürün yanı sıra diğer parametrelerin özellikle

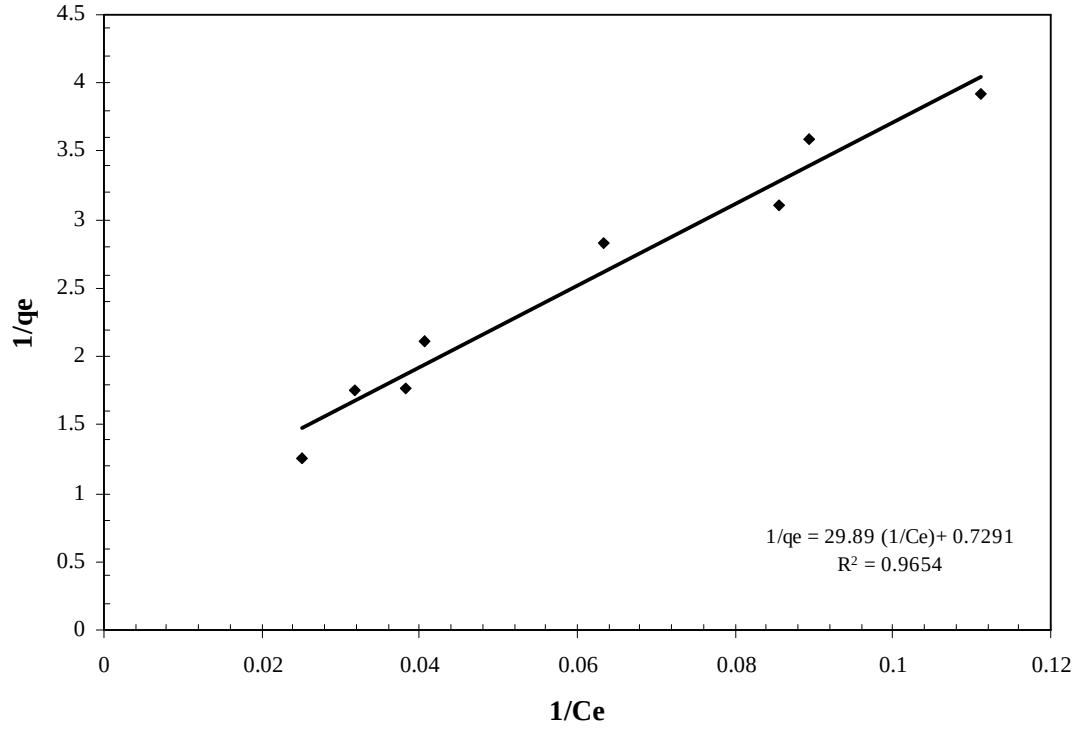
alüminyum ve organik madde giderimi de hedeflenmektedir. Bu kapsamda alüminyum giderimi için pH önem kazanmaktadır. Dolayısıyla florür giderimi için yukarıda sözü edilen pH 5 değeri $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının oluşması için gerekli optimum pH'sına yakın bir değer olduğundan, alüminyum giderimi açısından da uygun görülmektedir. Asit alanda iyonik bir bağlanma ile organik maddenin gideriminin gerçekleştiği düşünüldüğünde, pH 5 değeri, organik madde giderimi açısından da uygun bir değer olmaktadır.

Diğer taraftan uygulanan proses süresinde pH, OH^- iyonlarının çözeltiye geçmesi nedeniyle değişmektedir. Bu çerçevede daha düşük pH'larda çalışılması halinde pH'nın sabit tutulmasında işletme bakımından problem ile karşılaşmakta ve aynı zamanda kimyasal madde sarfiyatı da söz konusu olabilmektedir. Bu kapsamda yapılan değerlendirmeler özetlendiğinde proste florür giderimi için temel mekanizmanın elektrostatik etkileşime dayanan iyon değişimi olduğu esas alınmış ve uygulama pH'sı yukarıda yapılan açıklamalar çerçevesinde 5 olarak seçilmiştir.

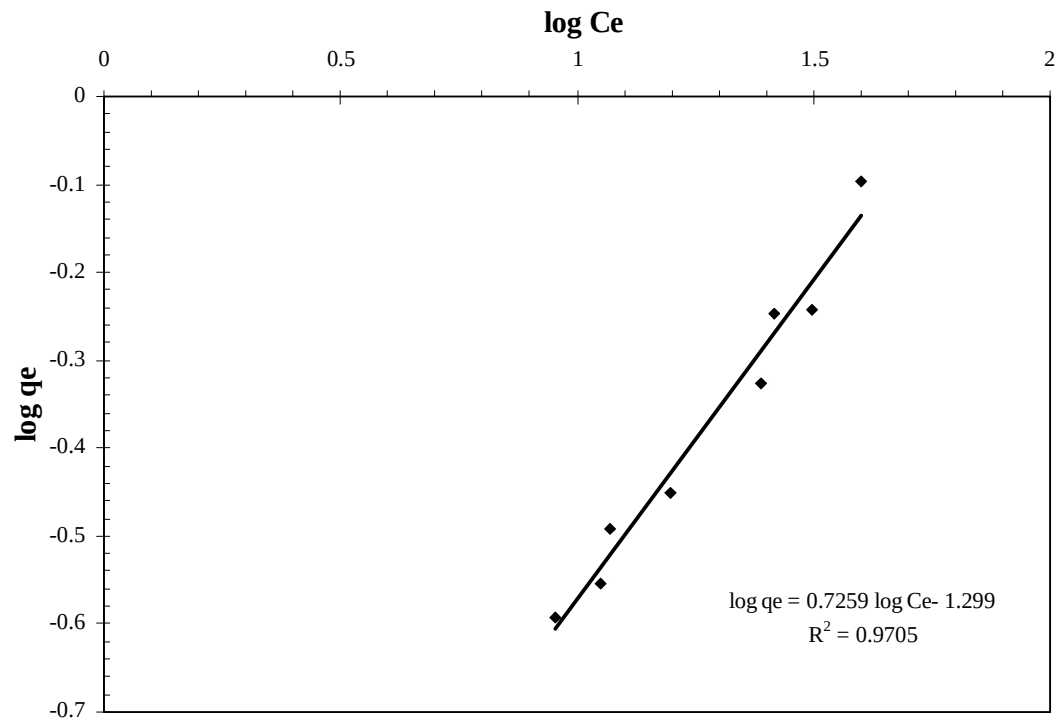
Adsorpsiyon izotermi

Kireç ile çöktürülerek ön arıtımı gerçekleştirilmiş Kompozit III numunesi üzerinde pH 6.91 ve 7.04 aralığında, 25°C sabit sıcaklıkta, 25 ile 200 g/L arasında değişen adsorban dozlarında yürütülen adsorpsiyon deney sonuçlarından (Çizelge 6.18) elde edilen veriler ile Langmuir, Freundlich ve D.R. izotermi çıkartılmıştır. Üç adsorpsiyon izotermi kullanılarak gerçekleştirilen veri analizinden elde edilen sonuçlar Langmuir izotermi için Şekil 6.29'da, Freundlich izotermi için Şekil 6.30'da, D.R. izotermi içinde Şekil 6.31'de verilmiştir.

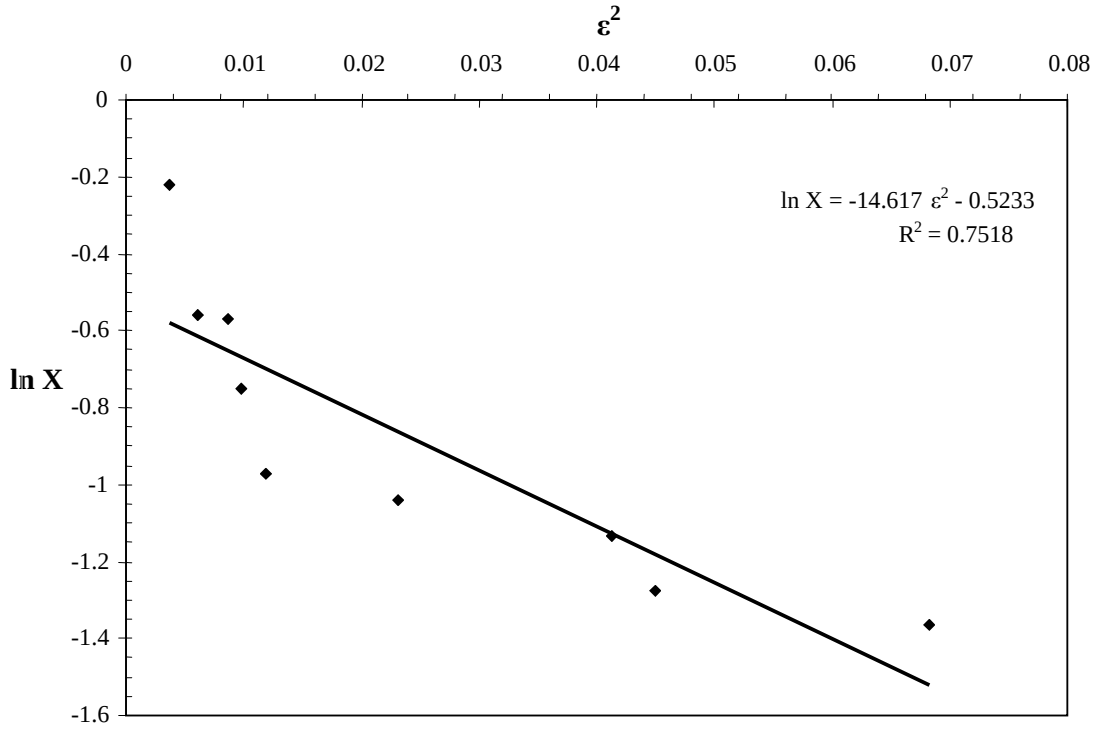
Langmuir, Freundlich ve D.R. izotermi için gerçekleştirilen veri analizi sonuçları karşılaştırıldığında 25°C sıcaklıkta, pH 7'de, kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş numunenin adsorpsiyon denemelerinden florür için elde edilen dataların regreasyon katsayısı daha büyük olduğu için ($R^2=0.971$) Freundlich izotermine uyum sağladığı söylenebilmektedir.



Şekil 6.29: pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyumu.

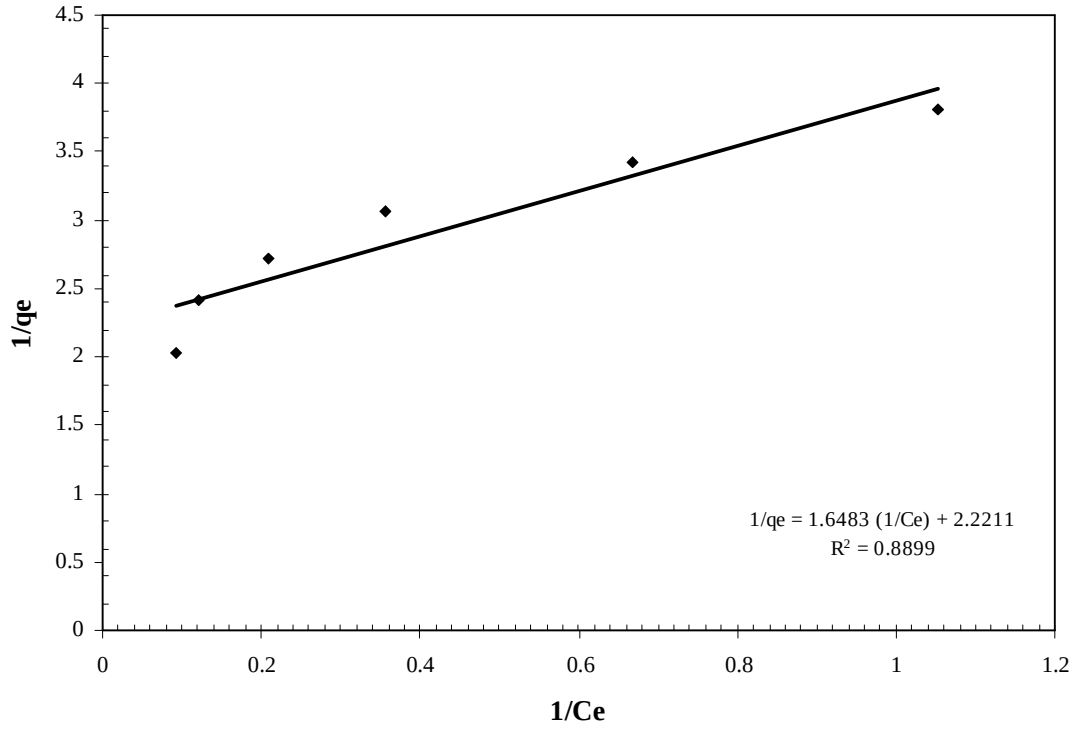


Şekil 6.30: pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyumu.

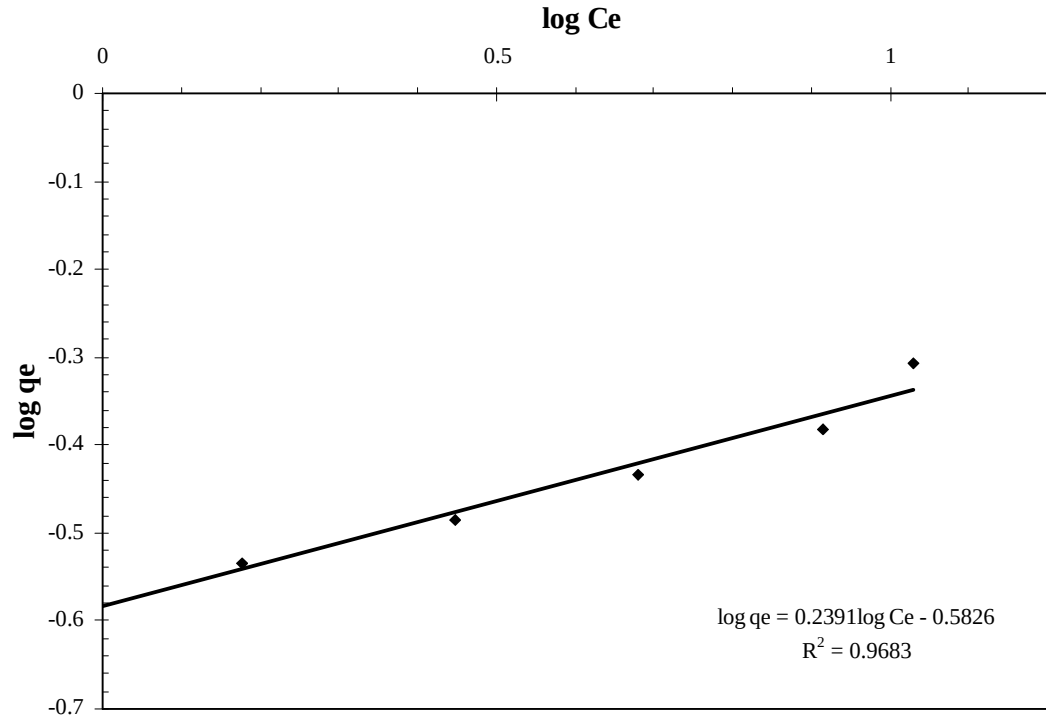


Şekil 6.31: pH 6.91-7.04 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin D.R. izoterminde uyumu.

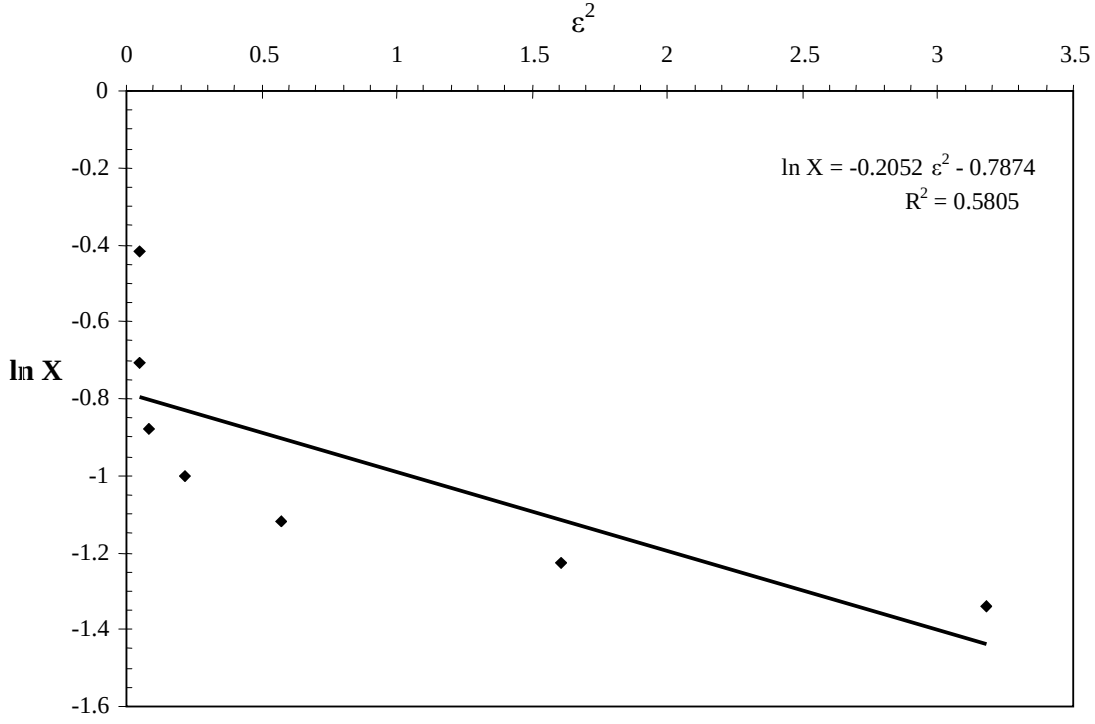
Kireç ile çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Kompozit III numunesi üzerinde pH 5.01-5.10 aralığında, 25°C sabit sıcaklıkta, 75 ile 225 g/L arasında değişen adsorban dozlarında yürütülen adsorpsiyon deney sonuçlarından (Çizelge 6.19) elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve D.R. izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Söz konusu adsorpsiyon izoterm bağıntıları kullanılarak yapılan veri analizinden elde edilen sonuçlar Langmuir izotermi için Şekil 6.32’de, Freundlich izotermi için Şekil 6.33’de, D.R izotermi için ise Şekil 6.34’de verilmiştir.



Şekil 6.32: pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyumu.



Şekil 6.33: pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyumu.



Şekil 6.34: pH 5.01-5.10 aralığında yürütülen adsorpsiyon verilerinin D.R. izotermine uyumu

pH 6.91-7.04 için elde edilene benzer şekilde 25°C sabit sıcaklıkta pH 5.01-5.10'de gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinden florür için elde edilen dataların Freundlich izotermine uyum sağladığı tespit edilmiştir. Çizelge 6.22'de Langmuir, Freundlich ve D.R izoterm sabitleri ve regreasyon katsayıları topluca verilmiştir.

Çizelge 6.22: Ağartma toprağı ile florür gideriminde kullanılan Langmuir, Freundlich ve D.R. adsorpsiyon izoterm sabitleri ve regrasyon katsayıları.

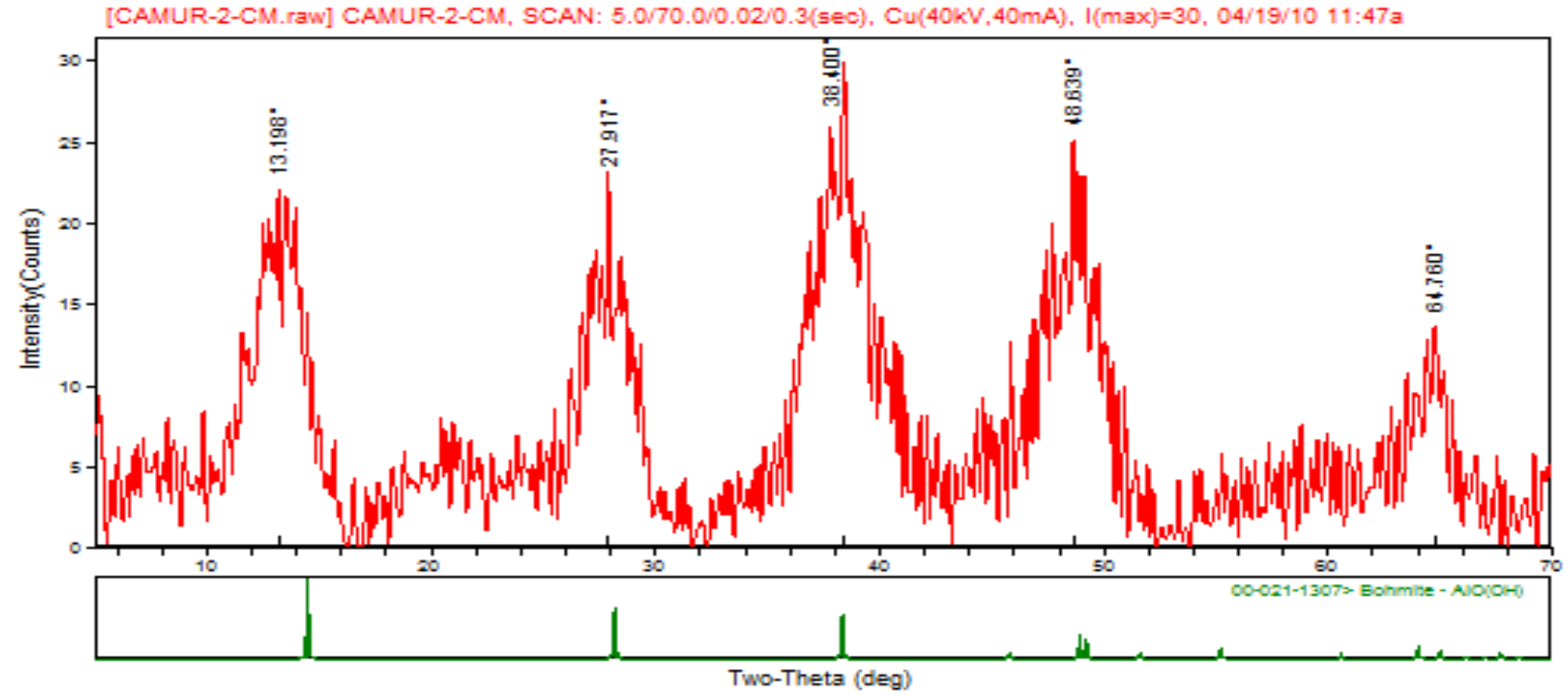
pH	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			D.R izotermi			
	$1/Q^0$	1/b	R^2	K_F	1/n	R^2	X_m	K	E	R^2
6.91-7.04	0.854	33.78	0.965	0.052	0.71	0.971	0.52	-14.6	0.18	0.75
5.01-5.10	1.966	1.00	0.889	0.26	0.24	0.968	0.79	-0.21	1.56	0.58

6.5.2 Arıtma Çamurlarının Özellikleri

Kompozit III numunesi kullanılarak kireç ile çöktürmeyi takiben optimum işletme koşullarında (pH 4, akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 , NaCl konsantrasyonu 1000 mg/L) yürütülen E.K. prosesinin 180 dakikası sonunda elde edilen arıtma çamurunda X ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD) analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 6.35’de verilmiştir. XRD analizi, E.K. prosesi arıtma çamurunun amorf yapıda olduğunu ve tamamının AlO(OH) (Boehmite)’den oluştuğunu göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen arıtma uygulamaları sonucu oluşan çamurların karakterini belirlemek üzere Türk Standartları Enstitüsü tarafından TS EN 12457-4 ile tanımlanan sızma analizleri (katıdan özütleme analizleri; Leaching) gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde sıvı/katı oranı 10 L/kg olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.23’de verilmiştir. Söz konusu analizlerde, bu çalışma kapsamında kullanılan atıksuyun arıtımı için belirlenen optimum işletme koşullarında yürütülen proseslerden elde edilen çamurlar kullanılmıştır. Söz konusu optimum işletme koşulları kireç ile çöktürme uygulaması için pH 7, kireç ile çöktürmeyi takiben E.K prosesi için başlangıç pH 4, akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 , NaCl 1000 mg/L ve kireç ile çöktürmeyi takiben koagülasyon prosesi için pH 6.5, 500 mg/L Al dozajıdır.

Çizelge 6.23’den de görüldüğü üzere uygulanan arıtma proseslerinden kireç ile çöktürme uygulamasından elde edilen çamur en fazla florür salınım kapasitesine sahiptir. Florür salınımının en az gerçekleştiği arıtma çamuru ise kireç ile çöktürmeyi takiben koagülasyon prosesinden elde edilendir. Arıtma uygulamalarından elde edilen çamurlar, alüminyum salınımı açısından değerlendirildiğinde kireç ile çöktürme prosesinden elde edilen çamur, alüminyum salınımı en yüksek olanıdır. Ancak uygulanan proseslerde hakim alüminyum giderme mekanizmasının Al(OH)_3 katı fazı şeklinde çöktürme olduğu ve sızdırma deneyinin herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan distile su kullanılarak gerçekleştirildiği düşünüldüğünde, arıtma çamurundan alüminyum salınımının pH’daki düşme nedeni ile Al(OH)_3 katı fazının çözünürlüğünün artması ile açıklanabilmektedir. Çamurun birim miktarı başına salınan organik madde miktarı ise uygulanan her üç proseste aynı düzeyde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.35: Optimum işletme koşullarında yürütülen E.K. prosesinden oluşan çamurun XRD analizi (Kompozit III).

Çizelge 6.23: Arıtma çamurları üzerinde yürütülen katıdan sızma analiz sonuçları.

Proses	Kireç ile çöktürme		E.K. prosesi*		Koagülasyon prosesi*	
	mg/L	g/kg çamur	mg/L	g/kg çamur	mg/L	g/kg çamur
Florür (mg/L)	68	0.6	9.43	0.1	1.4	0.014
Alüminyum (mg/L)	62	0.6	17.7	0.2	20	0.2
KOİ (mg/L)	208	1.9	134	1.5	164	1.7

* kireç ile kimyasal çöktürmeyi takiben uygulanan

SONUÇ VE ÖNERİLER

Florürün insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından içme sularında bulunabilecek maksimum florür miktarı 1.5 mg/L ile sınırlandırılmıştır. Endüstriyel bir faaliyet sonucu bünyesinde florür bulunduran atıksuların alıcı ortama deşarjı için de çeşitli limitasyonlar söz konusudur. Dolayısıyla bünyesinde yüksek konsantrasyonda florür bulunduran atıksular alıcı ortama deşarj edilmeden önce florür konsantrasyonunun deşarj standartını sağlayacak düzeye düşürülme ihtiyacı bulunmaktadır. Söz konusu atıksulardan florür gideriminde fiziko-kimyasal ve kimyasal arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Yapılan literatür araştırması, florür gideriminde yaygın olarak kullanılan arıtma yöntemlerinin kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesi olduğunu göstermiştir. Bu nedenle son yıllarda söz konusu iki prosesin birlikte kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamaları da florür giderimi için potansiyel bir arıtma yöntemi olarak gündeme gelmektedir. Bu çalışmada bünyesinde yüksek konsantrasyonda florür bulunduran numunelere örnek teşkil etmek üzere alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksuları seçilmiştir. Söz konusu endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların, pH'sı düşük (2-3), florür başta olmak üzere alüminyum, sülfat, ortofosfat ve organik madde konsantrasyonları yüksektir. Bu nedenle elektrokoagülasyon prosesi ile florür gideriminin incelenmesinin yanı sıra ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan diğer kirleticilerin de, uygulanacak alternatif arıtma prosesleriyle giderimi önem kazanmaktadır. Bu noktadan hareketle, anılan tüm arıtma yöntemlerinin söz konusu atıksular üzerinde uygulanabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

Ham ve kireç ile çöktürülerek ön arıtımı gerçekleştirilmiş numuneler üzerinde yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarında, proses verimi üzerinde işletme parametreleri olarak akım yoğunluğu, elektrolit olarak NaCl konsantrasyonu ve başlangıç pH'sının etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ham numuneler üzerinde uygulanan E.K. deneme sonuçları incelendiğinde, artan akım yoğunluğunun florür ve

alüminyum giderimi üzerinde iyileştirici bir rol oynadığı, florür için artan pH ile birlikte oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorplanarak %97'lik bir giderim verimi elde edildiği, KOİ gideriminde ise artan akım yoğunluğunun belirgin bir rol oynamadığı sonucuna varılmıştır. Elektrolit konsantrasyonun etkisi incelendiğinde, NaCl konsantrasyonundaki artışın florür ve KOİ giderimi açısından önemli bir etkisinin olmadığı ancak artan pH ile birlikte alüminyum konsantrasyonunda düşüşler elde edildiği tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 2.54'den 3.76'ya yükseltilmesi ile yürütülen E.K. denemelerinde ise sırasıyla florür ve alüminyum giderim verimlerinde sırasıyla, %75 ve %80 daha iyi sonuçların alındığı, KOİ gideriminin ise %45 ile sınırlı kaldığı tespit edilmiştir. Ancak elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde ham numuneler ile yürütülen E.K. uygulamaları sonucunda florür, alüminyum ve KOİ giderimlerinde alıcı ortam deşarj limitlerinin sağlanamadığı belirlenmiştir. Kireç ile çöktürmeyi takiben uygulanan E.K. prosesinden elde edilen sonuçların genel bir değerlendirilmesi yapıldığında, artan akım yoğunluğunun florür gideriminde olumlu rol oynadığı, artan NaCl konsantrasyonu ve başlangıç pH değerinden bağımsız olarak florürün yaklaşık olarak tamamının giderildiği tespit edilmiştir. bununla birlikte E.K. uygulamasının alüminyum ve KOİ giderimi açısından alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayamadığı sonucuna varılmaktadır. İncelenen atıksuyun E.K. prosesi ile arıtımı için optimum işletme koşulları, 1000 mg/L NaCl konsantrasyonu, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, başlangıç pH'sı 4 ve işletme süresi olarak 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Koagülasyon uygulamaları, ham ve ön arıtımı gerçekleştirilmiş numuneler üzerinde pH ayarı NaOH ve kireç kullanılarak yürütülmüştür. pH ayarı NaOH ile yapılan koagülasyon uygulamalarında florür için alıcı ortam deşarj standartları sağlanırken, alüminyum ve KOİ giderimi açısından yeterli düzeyde verim elde edilemediği tespit edilmiştir. pH ayarı kireç ile yapılmış ham ve ön arıtımı gerçekleştirilmiş numuneler üzerinde uygulanan koagülasyon denemelerinde alüminyum giderim mekanizması, yüzey aktif madde ile kompleks yapıcı alüminyumun serbest hale dönüşmesi ile, florür giderim mekanizması ise florürün $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları üzerine adsorbe olması ile birlikte, ortama ilave edilen kireç nedeniyle CaF_2 katı fazı olarak çöktürülmesi şeklinde tanımlanmıştır. Kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numunelere uygulanan koagülasyon denemelerinde, arıtmanın iki kademeli gerçekleştiği düşünüldüğünde, atıksu bünyesinde bulunan yüksek konsantrasyondaki, ortofosfat, sülfat ve alüminyum giderimi gerçekleştiğinden, ham numuneler ile yürütülen koagülasyon denemesi

sonuçlarına nazaran daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kireç ile ön arıtıma tabi tutulmuş numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon prosesi için optimum işletme koşulları pH 6.5 ve alum dozu 500 mg/L olarak belirlenmiş, ancak bu değerler florür için alıcı ortam deşarj standartların sağlıyor iken, alüminyum ve KOİ için alıcı ortam deşarj standartlarını sağlamada yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır.

Kireç ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş numunelerde yürütülen adsorpsiyon denemelerinde, kullanılan adsorban maddeler arasında en iyi giderme verimlerine ağartma toprağı (attapulgate clay) ile ulaşıldığı tespit edilmiştir. İşletme parametreleri olarak farklı pH ve adsorban dozlarının incelendiği denemelerde, pH 5 civarında alıcı ortam deşarj standartlarını sağlaması açısından florür giderimi için uygun ve yeterli sonuçların elde edildiği ve giderim mekanizmasının iyon değişimi ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. pH 5’de yürütülen deney sonuçlarından elde edilen dataların Freundlich izotermine uyum sağladığı tespit edilmiştir. Florür gideriminin sağlandığı pH 5 civarında, $Al(OH)_3$ floklarının oluşması için gerekli optimum pH’a yaklaşılmış olması nedeniyle, alüminyum gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise alıcı ortam deşarj standartlarına ulaşıldığı ve giderim mekanizmasının, asit alanda iyonik bir bağlanma ile organik maddenin gideriminin gerçekleştiği düşünülmektedir.

Aşağıdaki şekilde alüminyum yüzey işleme atıksuları için florür başta olmak üzere diğer kirleticilerin de gideriminin hedeflendiği arıtma yöntemleri ile optimum koşullarda yürütülen deney sonuçlarından elde edilen veriler şematik olarak gösterilmiştir.

Sonuç olarak, alüminyum yüzey işleme endüstrisi atıksularının arıtımında, florür konsantrasyonu için alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanması açısından Alternatif 5, 6 ve 7 nolu arıtma uygulamalarının yeterli olduğu, florür ile birlikte KOİ deşarj standartlarının sağlanması açısından ise Alternatif 7 ile belirtilmiş olan kireç ile ön arıtımı takiben uygulanan adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Alüminyum konsantrasyonu için bir değerlendirme yapıldığında, Alternatif 5 ve 7 nolu arıtma uygulamaları ile alıcı ortam deşarj standartına (3 mg/L) yakın bir değer olan 9 mg/L’ye ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Arıtma alternatifleri

ALTERNATİF 1

Kompozit I

Florür :3180 mg/L
Alüminyum : 2694 mg/L
KOİ : 484 mg/L

Elektrokoagülasyon
(18.6 mA/cm², 1500 mg/L NaCl
150dakika)

Florür :115 mg/L
Alüminyum :121mg/L
KOİ : 193 mg/L

ALTERNATİF 2

Kompozit III

Florür :5160 mg/L
Alüminyum : 2555mg/L
KOİ : 722 mg/L

Koagülasyon
(pH ayarı NaOH ile)
pH 6.5, 2000 mg Al/L

Florür :730 mg/L
Alüminyum : 470 mg/L
KOİ : 270 mg/L

ALTERNATİF 3

Kompozit III

Florür :5160 mg/L
Alüminyum : 2555mg/L
KOİ : 722 mg/L

Koagülasyon
(pH ayarı kireç ile)
pH 7, 1000 mg Al/L

Florür : 23 mg/L
Alüminyum : 14 mg/L
KOİ : 290mg/L

ALTERNATİF 4

Kompozit I

Florür :3180 mg/L
Alüminyum : 2694 mg/L
KOİ : 484 mg/L

Elektrokoagülasyon
(26 mA/cm², 1500 mg/L NaCl)

Florür : 95 mg/L
Alüminyum : 67 mg/L
KOİ : 195 mg/L

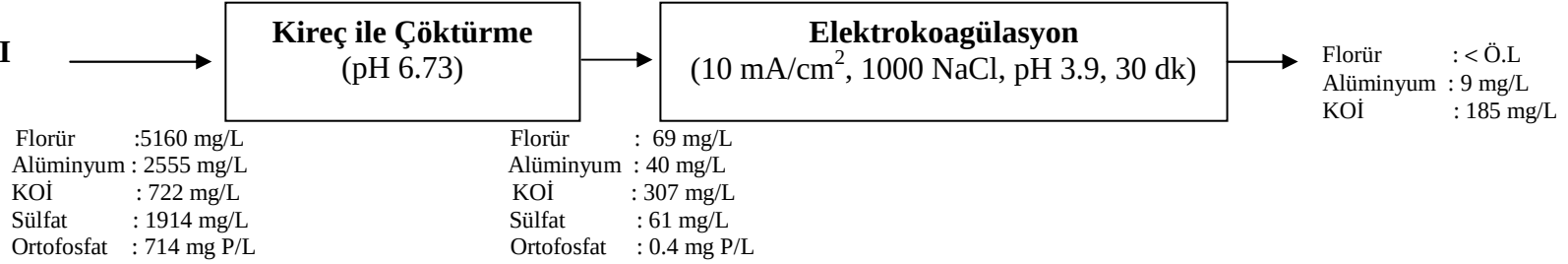
Kireç ile çöktürme
(pH 7.2)

Florür : 20 mg/L
Alüminyum : 7 mg/L
KOİ : 237 mg/L

Arıtma alternatifleri (devam)

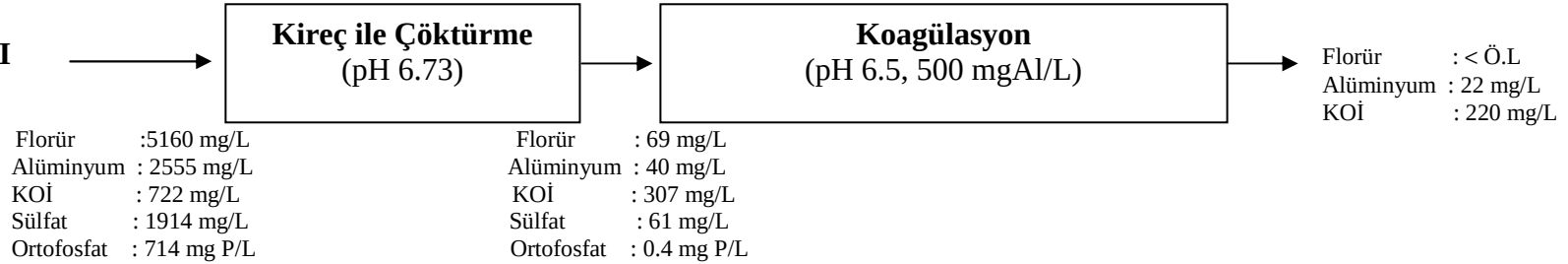
ALTERNATİF 5

Kompozit III



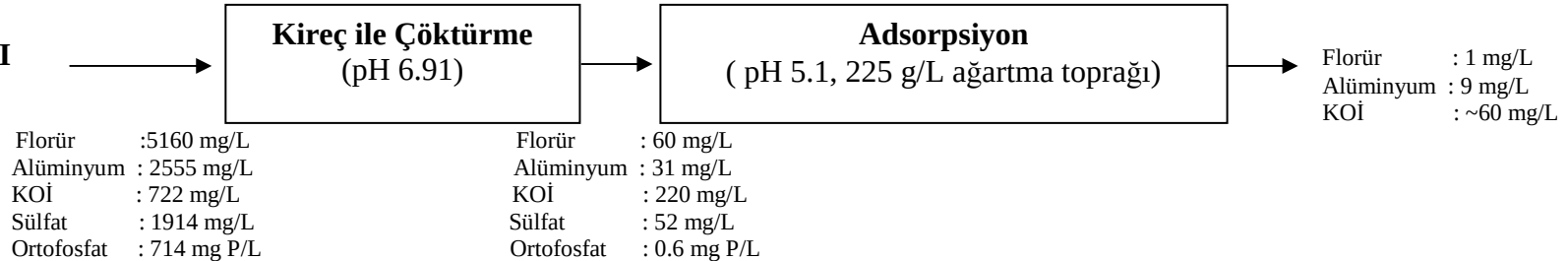
ALTERNATİF 6

Kompozit III



ALTERNATİF 7

Kompozit III



KAYNAKLAR

- Aldaco, R., ve Luis, A. I.,** 2005. Fluidized Bed Reactor for Fluoride Removal, *Chemical Engineering Journal*, **107**, 113-117.
- Attia, A. Y., ve Fuerstenau, W. D.,** 1988/89. The Equilibrium Composition of Hydroxyapatite and Fluorapatite-Water Interfaces, *Colloids and Surfaces*, **34**, 271-285.
- Ayoob, S., Gupta, A. K., ve Venugopal, T. Bhat.,** 2008. A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **38**, 401-478.
- APHA.,** 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition. Washington, D.C.
- Bahena, R. J., Cabrera, R. A., Valdivieso, L. A., ve Urbina, H. R.,** 2002. Fluoride Adsorption onto α -Al₂O₃ and Its Effect On The Zeta Potential at the Alumina-Aqueous Electrolyte Interface, *Separation Science and Technology*, **37(8)**, 1973-1987.
- Bejankiwar, R.S.,** 2005. Electrochemical Treatment of Cigarette Industry Wastewater: Feasibility Study, *Water Research*, Article in Press.
- Benefield, L. D., Judkins, J. J. Jr., ve Weand L. B.,** 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Beyhan, M.,** 2003. Atık Çamurla ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,
- Biswas, K., Gupta, K. ve Ghosh, U.,** 2009. Adsorption of Fluoride by Hydrous Iron(III)-Tin(IV) Bimetal Mixed Oxide From the Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, **149**, 196-206.
- Chauhan, V. S., Dwivedi, P. K., ve Iyengar, L.,** 2007. Investigations on Activated Alumina Based Domestic Defluoridation Units, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 103-107.
- Chen, X., Jinguu, S., Nishimura, S., Oyama, Y., ve Terashima, K.,** 2002. Density and Surface Tension of Molten Calcium Fluoride. *Journal of Crystal Growth*, **240**, 445-453.
- Chen, G.,** 2004. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11-41.
- Chapman, D.,** 1996. *Water Quality Assessments*, Second Edition.

- Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Hernandez, A., Haurie, L., Espiell, F., ve Ayora, C.,** 2006. Optimization of Phosphate Removal in Anodizing Aluminium Wastewater, *Water Research*, **40**, 137-143.
- Çengelöğlu, Y., Kır, E., ve Ersöz, M.,** 2002. Removal of Fluoride from Aqueous by Using Red Mud, *Separation and Purification Technology*, **28**, 81-86.
- Drouiche, N., Ghaffour, N., Lounici, H., Mameri, N., Maallemi, A., ve Mahmoudi, H.,** 2008. Electrochemical Treatment of Chemical Mechanical Polishing Wastewater: Removal of Fluoride –Sludge Characteristic-Operating Cost, *Desalination*, **223**, 134-142
- Dursun, Ş., Karataş, M. ve Öztürk, E.,** 2005. Konya İl Merkezinde Kuyu İçme Sularının Florür Seviyelerinin Tespit Edilmesi, *S.Ü. Fen Ed. Fak. Fen Dergisi*, **26**, 63–70.
- Emamjomeh, M. M., ve Sivakumar, M.,** 2006. An Empirical Model for Defluoridation by Batch Monopolar Electrocoagulation/Flotation (ECF) Process, *Journal of Hazardous Materials*, **B131**, 118-125.
- Emamjomeh, M. M., ve Sivakumar, M.,** 2009. Fluoride Removal by a Continuous Flow Electrocoagulation Reactor, *Journal of Environmental Management*, **90**, 1:2, 1204-1212.
- Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., ve Asai, S.,** 2008. Removal of Fluoride Ions From Aqueous At Low pH Using Schwertmannite, *Journal of Hazardous Materials*, **152** (2), 571-579.
- Fan, X., Parker, D. J., ve Smith, M. D.,** 2003. Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials, *Water Research*, **37**, 4929-4937.
- Fan, Q., Shao, D., Lu, Y., Wu, W., ve Wang, X.,** 2009. Effect of pH, Ionic Strength, Temperature and Humic Substances on the Sorption of Ni(II) to Na-Attapulgite, *Chemical Engineering Journal*, **150**, 188-195.
- Gao, S., Sun, R., Wei, Z., Zhao, H., Li, H., ve Hu, F.,** 2009. Size-Dependent Defluoridation Properties of Synthetic Hydroxyapatite, *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**, 550-556.
- Galarneau, E., ve Gehr, R.,** 1997. Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Res.* **31**, 328-338.
- Ghorai, S., ve Pant, K. K.,** 2004. Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed, *Chemical Engineering Journal*, **98**, 165-173.
- Ghosh, D., Medhi, C. R., ve Purkait, M. K.,** 2008. Treatment of Fluoride Containing Drinking Water by Elektrocoagulation Using Monopolar and Bipolar Electrode Connections, *Chemosphere*, **73**, 1393-1400.
- Gouider, M., Feki, M., ve Sayadi, S.,** 2009. Separative Recovery with lime of Phosphate and Fluoride from an Acidic Effluent Containing H₃PO₄, HF and/or H₂SiF₆, *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 962-968.
- Grzmil, B., ve Wronkowski, J.,** 2006. Removal of Phosphates and Fluorides from Industrial Wastewater, *Desalination*, **189**, 261-268.

- Hammari, L. E. L., Laghzizil, A., Barboux, P., Lahlil, K., ve Saoiabi A.,** 2004. Retention of Fluoride Ions from Aqueous Solution using Porous Hydroxyapatite Structure and Conduction Properties, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 41-44.
- Hamza, S. M.,** 1991. Crystal Growth of Calcium Fluoride in the Presence of Some Metal Ions, *Journal of Crystal Growth*, **113**, 637-642.
- Holt, P. K., Barton, G. W., ve Mitchell, C. A.,** 2005. The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology. *Chemosphere*, **59**, 355-367.
- Hu, C. Y., Lo, S. L., ve Kuan, W. H.,** 2003. Effect of Co-Existing Anions on Fluoride Removal in Electrocoagulation (EC) Process Using Aluminum Electrodes, *Water Research*, **37**, 4513-4523.
- Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H., ve Lee, Y. D.,** 2005a. Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater by Electrocoagulation-Flotation, *Water Research*, **39**, 895-901.
- Hu, C. Y., Lo, S. L., ve Kuan, W. H.,** 2005b. Effects of the Molar Ratio of Hydroxide and Fluoride to Al(III) on Fluoride Removal by Coagulation and Electrocoagulation, *Journal of Colloidal and Interface Science*, **283**, 472-476.
- Hu, C. Y., Lo, S. L., ve Kuan, W. H.,** 2007. Simulation The Kinetics of Fluoride Removal by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 180-185.
- Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H., ve Lee, Y. D.,** 2008. Treatment of High Fluoride-Content Wastewater by Continuous Electrocoagulation-Flotation System with Bipolar Aluminum Electrodes, *Seperation and Purification Technology*, **60**, 1-5.
- Huang, J. C., ve Liu, J. C.,** 1999. Precipitate Flotation of Fluoride-Containing Wastewater from a Semiconductor Manufacture, *Water Research*, **33**, No.16, 3403-3412.
- Huang, J., Liu, Y., Jin, Q., Wang, X., ve Yang, J.,** 2007. Adsorption Studies of a Water Soluble Dye, Reactive Red MF-3B, Using Sonication-Surfactant-Modified Attapulgitte Clay. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 541-548.
- İslam, M., ve Patel, R.,** 2007. Evaluation of Removal Efficiency of Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Quick Lime, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 303-310.
- İstanbul Su Kalitesi Raporu,** 2004.
- Jamode, A. V., Sapkal, V. S., ve Jamode, V. S.,** 2004. Defluoridation of Water Using Inexpensive Adsorbents, *J. Indian Science*, Sept-Oct, **84**, 163-171.
- Kabdaşlı, I., Arslan, T., Hancı, T. Ö., ve Alaton, İ. A.,** 2009. Complexig Agent and Heavy Metla Removals from Metal Plating Effluent by Electrocoagulation with Stainless Stell Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 838-845.

- Kagne, S., Japtap, S., Thakare, D., Devotta, S., ve Rayalu, S. S.,** 2009. Bleaching Powder: A Versatile Adsorbent for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution, *Desalination*, **243**, 22-31.
- Kim, T. H., Park, C., Shin, E. B., ve Kim S.,** 2002. Decolorization of Disperse and Reactive Dyes by Continuous Electrocoagulation Process, *Desalination*, **150**, 165-175.
- Kobyas, M.,** 1998. *Flor Giderme*, ders notu,
- Kong, Y., Yuan, J., Wang, Z., Yao, S., ve Chen, Z.,** 2009. Application of Expanded Graphite/Attapulgite Composite Materials as Electrode for Treatment of Textile Wastewater, *Applied Clay Science*, **46**, 358-362.
- Ku, Y., ve Chiou H. M.,** 2002. The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina, *Water, Air and Soil Pollution*, **133**, 349-360.
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Ji, M., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Song, H., Choi, J. Y., Yang, J S., ve Jeon, B. H.,** 2009. Defluoridation From Aqueous Solutions by Granular Ferric Hydroxide (GFH), *Water Research*, **43**, 490-498.
- Lounici, H., Addour, L., Belhocine, D., Grib, H., Nicolas, S., Bariou, B., ve Mameri, N.,** 1997. Study of a New Technique for Fluoride Removal From Water, *Desalination*, **114**, 241-251.
- Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Drouiche, M., Pauss, A., ve Mameri, N.,** 2004. Fluoride Removal With Electro-activated Alumina, *Desalination*, **161**, 287-293.
- Lv, L., He, J. Wei, M., Evans, D. G., ve Duan, X.,** 2006. Factors Influencing the Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Calcined Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, **B133**, 119-128.
- Ma, Y., ve Wang, S.,** 2009. Characteristics and Defluoridation Performance of Granular Activated Carbons Coated with Manganese Oxides, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2-3), 1140-1146.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., ve Bicer, I.,** 2002. Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution by Acid Treated Spent Bleaching Earth*. *Journal of Fluoride Chemistry*, **115**, 41-47.
- Malmaison R.,** 1991. *Water Treatment Handbook*, Lavoisier Publishing Degremont, Sixth Edition.
- Mameri, N., Lounici, H., Belhocine, D., Grib H., Piron, D. L., ve Yahiat, Y.,** 2001. Defluoridation of Sahara Water by Small Plant Elecrtocoagulation Using Bipolar Aluminium Electrodes, *Separation and Purification Technology*, **24**, 113-119.
- Meenakshi., ve Maheshwari, R. C.,** 2006. Fluoride in Drinking Water and Its Removal, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, Issue 1, 456-463.
- Mekonen, A., Kumar, P., ve Kumar, A.,** 2001. Integrated Biological and Physiochemical Treatment Process for Nitrate and Fluoride Removal, *Water Research*, **35**, 13, 3127-3136.

- Miessler G. L., ve Donald A. T.,** 2002. *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Ming, L., Sunrui, Y., Zhangjun, H., Bina, Y., Wel, L., Liu, P., ve Kefichero, F.,** 1983. Elimination of Excess Fluoride in Potable Water with Coarcervation by Electolysis Using Aluminum Anode, *Fluoride*, **20** (2) 54.
- Mohopatra, D., Mishra, D., Mishra, S. P., Chaudhury, G. R., ve Das, R. P.,** 2004. Use of Oxide Minerals to Abate Fluoride from Water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 355-359.
- Mollah, Y. M., Schennach, R., Parga, J. R., ve Cocke, D. L.,** 2001. Electrocoagulation (EC)-Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.
- Mollah, Y., Morkovsky, P., ve Gomes, A.G.,** 2004. Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199-210.
- Møller, H., ve Madsen, H. E. L.,** 1985. Growth Kinetics of Calcium Fluoride in Solution, *Journal of Crystal Growth*, **71**, 673-681.
- Ndiaye, P.I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C., ve Charbit, F.,** 2005. Removal of Fluoride from Electronic Industrial Effluent by RO Membrane Separation, *Desalination*, **173**, 25-32.
- Nigussie, W., Zewge, F., ve Chandravanshi, B. B.,** 2007. Removal of Excess Fluoride From Water Using Waste Residue From Alum Manufacturing Process, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 954-963.
- Özgürses, M.T.,** 2003. Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Pan, H.B., ve Darwell, B.W.,** 2007. Solubility of Calcium Fluoride and Fluorapatite by Solid Titration, *Archives of Oral Biology*, **52**, 861-868.
- Patterson, J.W.,** 1985. *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Butterworth Publishers, USA.
- Pickard, B., ve Bari, M.,** 2004. Feasibility of Water Treatment Technologies for Arsenic and Fluoride Removal from Groundwater. Conference paper, Accession number: ADA522243, November
- Pickards, P. A., ve Reynold, T. D.,** 1996. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Boston, Second Edition.
- Pommerenk, P., ve Schafran, G.,** 2005. Adsorption of Inorganic Ligands onto Hydrous Aluminum Oxide: Evaluation of Surface Charge and the Impacts on Particle and NOM Removal During Water Treatment, *Environmental Science and Technology*, **39**, 6429-6434.
- Rudy, S.F.,** 2001. Pickling and Acid Dipping, *Metal Finishing*, **99**, 183-190.
- Sartor, M., Buchloh, D., Röneger, F., ve Reichardt, T.,** 2009. Removal of Iron Fluorides From Spent Mixed Acid Pickling Solutions by Cooling Precipitation at Extreme Temperatures, *Chemical Engineering Journal*, **153**, 50-55.

- Shen, F., Chen, X., Gao, P., ve Chen, G.,** 2003. Electrochemical Removal of Fluoride Ions From Industrial Wastewater, *Chemical Engineering Science*, **58**, 987-993.
- Snoeyink, V., ve Jenkins, D.,** 1980. *Water Chemistry*, published Canada.
- Srimurali, M., Pragathi, A., ve Karthikeyan, J.,** 1998. A Study on Removal of Fluorides From Drinking Water by Adsorption onto Low-Cost Materials, *Environmental Pollution*, **99**, 285-289.
- Stumm, W., ve Morgan, J. J.,** 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Water*, A Wiley-Interscience Publication, Third Edition USA.
- Sujana, M. G., ve Thakur, R. S.,** 1998. Removal of Fluoride From Aqueous Solution by Using Alum Sludge, *Journal of Colloid and Interface Science*, **206**, 94-101.
- Sujana, M. G., Soma, G., Vasumathi, N., ve Anand, S.,** 2009. Studies on Fluoride Adsorption Capacities of Amorphous Fe/Al Mixed Hydroxides from Aqueous Solutions, *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**, 749-754.
- Sundaram, C., Viswanathan, N., ve Meenakshi, S.,** 2009. Defluoridation of Water Using Magnesia/Chitosan Composite, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 618-624.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği,** 2004, sayı: 25687.
- Şengül, F., ve Müezzinoğlu, A.,** 1995. *Çevre Kimyası*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Tai, C. Y., Chen, P. C., ve Tsao, T. M.,** 2006. Growth Kinetics of CaF₂ in a pH-Stat Fluidized-Bed Crystallizer, *Journal of Crystal Growth*, **290**, 576-584.
- Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., ve Chusuei, C. C.,** 2009. Fluoride Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide: Effects of Ionic Strength, pH, Surface Loading, and Major Co-Existing Anions, *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 774-779.
- Teng, S. X., Wang, S. G., Gong, W. X., Liu, X. W., ve Gao, B. Y.,** 2009. Removal of Fluoride by Hydrous Manganese Oxide-Coated Alumina: Performance and Mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, (2-3), 1004-1011.
- Tripathy, S. S., Bersillon, J. L., ve Gopal, K.,** 2006. Removal of Fluoride from Drinking Water by Adsorption onto Alum-Impregnated Activated Alumina, *Separation and Purification Technology*, **50**, 3, 310-317
- Turner, B. D., Binning, P., ve Stipp, S. L. S.,** 2005. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluoride Precipitation and Surface Adsorption, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9561-9568.
- Uğurlu, M.,** 2004. The Removal of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, **17**, 85-89.

- Uygun, R.**, 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Valdivieso, L. A., Bahena, R. J. J., Song, S., ve Urbina, H. R.**, 2006. Temperature Effect on the Zeta Potential and Fluoride Adsorption at the α - Al_2O_3 /Aqueous Solution Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 1-5.
- Vardar, B.**, 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Veressinina, Y., Trapido, M., Ahelik, V., ve Munter, R.**, 2001. Fluoride in Drinking Water: The Problem and Its Possible Solutions, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, **50**, 2, 81–88.
- Viswanathan, N., ve Meenakshi, S.**, 2010. Development of Chitosan Supported Zirconium (IV) Tungstophosphate Composite for Fluoride Removal, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 459-465.
- Vreugd, C. H., Durville P. F. M., ve Rosmalen G. M.**, 1990. Adsorption Behaviour of Polyelectrolytes in Relation With Crystal Growth Kinetics of Calcium Fluoride, *Journal of Crystal Growth*, **100**, (1-2), 117-124.
- Wajima, T., Umata, Y. Narita, S., ve Sugawara, K.**, 2009. Adsorption Behavior of Fluoride Ions Using a Titanium Hydroxide-Derived Adsorbent, *Desalination*, **249**, 323-330.
- WHO**, 2000. *Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines*, Second Edition, Chapter 6.5 Fluorides, Denmark.
- WHO**, 2003. “Fluoride in Drinking Water”, *Background Document for Development of Guidelines for Drinking-Water Quality*, WHO/SDE/WSH/03.04/06.
- Url-1** <<http://www.ionics.com/pdf/TS4752EUS.pdf>>, alındığı tarih 06.07.2006.
- Url-2** <http://www.fdiworldental.org/sites/default/files/assets/Fluoride_Consultation/Water_Fluoridation/UNICEF_excess_fluoride_paper.pdf>, alındığı tarih 06.07.2006.
- Url-3** <http://www.twadboard.com/photos/nletjune02_08.pdf>, alındığı tarih 11.07.2006.
- Url-4** <<http://www.osbuk.org/>>, alındığı tarih 05.10.2006.
- Url-5** <<http://web.ru/conf/khitariada/5-2000.2/hydroterm13.eng.pdf>>, alındığı tarih 26.12.2006.
- Url-6** <<http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/06.pdf>>, alındığı tarih 03.12.2009.
- Url-7** <http://www.florkimya.com/index.php?c=tb_aluminyum_malzeme/>, alındığı tarih 05.12.2009.
- Url-8** <<http://eippcb.jrc.es/reference/stm.html>>, alındığı tarih 04.03.2010.
- Yang, C., ve Dluhy, R.**, 2002. Electrochemical Generation of Aluminum Sorbent for Fluoride Adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **B94**, 239-252.

- Yonezawa, T., Matsua, K., Tamada, H., ve Kawamoto, Y.,** 2002. Behaviors of Trace Amounts of Metal-Fluoride Impurities in CaF_2 Single-Crystal Grown by Stockbarger's Method, *Journal of Crystal Growth*, **236**, 281-289.
- Yoshikawa, Y., ve Nancollas G. H.,** 1984. The Kinetics of Crystallizations of Group II Fluoride Salts in Aqueous Solution, *Journal of Crystal Growth*, **69**, 357-361.
- Zhang, G., Gao, Y., Zhang, Y., ve Gu, Ping.,** 2005. Removal of Fluoride from Drinking Water by a Membrane Coagulation Reactor (MCR), *Desalination*, **177**, 143-155.
- Zhang, J., Xie, S., ve Ho, Y.,** 2009. Removal of Fluorides Ions From Aqueous Solution Using Modified Attapulgate as Adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 218-222.
- Zhu, J., Zhao, H., ve Ni, J.,** 2007. Fluoride Distribution in Electrocoagulation Defluoridation Process, *Seperation and Purification Technology*, **56**, 184-191.
- Zuo, Q., Chen, X., Li, W., ve Chen, G.,** 2008. Combined Electrocoagulation and Electroflotation for Removal of Fluoride From Drinking Water, *Journal of Hazardous Materials*, **159**, Issue 2-3, 452-457.

EKLER

- EK A.1:** 500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.
- EK A.2:** 1500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-29.8 mA/cm² akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.
- EK B.1:** Kompozit II, pH 2.52, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.
- EK B.2:** Kompozit II, pH 3.86, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.
- EK B.3:** Kompozit II, pH 3.76, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.
- EK C.1:** Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen E.K. prosesi (NaCl: 1500 mg/L, Kompozit II).
- EK C.2:** Elektrolit konsantrasyonunun E.K. prosesi üzerine etkisi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu:10 mA/cm², Kompozit II, kireç ile çöktürme ön arıtımını takiben, oluşan çamur miktarları 1000 mg/L NaCl için 4720, 1500 mg/L NaCl için 6210, 2000 mg/L için 4885 mg AKM/L).
- EK D.1:** Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 4, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 5007 mg AKM /L, SVI= 79 mL/g).
- EK D.2:** Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 5, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 4726 mg AKM /L, SVI= 77 mL/g).
- EK D.3:** Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 6, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 6010 mg AKM /L, SVI= 67 mL/g).
- EK D.4:** Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi (Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 7, Kompozit III, oluşan çamur miktarı, 6354 mg AKM /L, SVI= 68 mL/g).
- EK E.1:** 60 mg /L F ve 36 mg/L Al içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 4.11, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı :3700 mg AKM/L).
- EK E.2:** 55 mg /L F, 38 mg/L Al ve 53 mg/L Ca içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 3.90, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı: 4580 mg AKM/L).

EK A.1

Çizelge A1.1: 500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.

		Zaman (dakika)						
	Akım Yoğunluğu mA/cm ²	0	30	60	90	120	150	180
pH	3.7	2.54	3.14	3.7	3.9	4.08	4.3	4.54
	7.4	2.55	3.76	4.06	4.55	5.55	5.63	5.58
	11.2	2.54	3.77	4.37	5.28	5.36	5.38	5.38
	14.9	2.61	3.94	5.21	5.43	5.35	5.24	5.06
	18.6	2.61	4.09	5.32	5.25	5.11	4.95	*
Volt	3.7	3.6	3.8	3.8	3.9	4.0	4.1	4.4
	7.4	5.8	6.5	7.1	7.9	8.9	8.1	8.8
	11.2	8.0	9.9	11.4	11.2	11.3	12.5	13.4
	14.9	11.7	14.8	16.4	16.5	18.9	21.1	22.3
	18.6	15.2	21	20.9	26.1	30.1	33	*
Florür (mg/L)	3.7	3180	3060	3025	2900	2730	2545	2320
	7.4	3180	2930	2690	2435	2285	2030	1560
	11.2	3180	2860	2420	2180	1660	1080	656
	14.9	3180	2850	2455	1845	936	392	131
	18.6	3180	2740	2210	1050	401	93	*
KOİ (mg/L)	3.7	336	317	283	268	254	229	260
	7.4	336	260	237	234	218	218	215
	11.2	336	259	235	240	227	227	214
	14.9	327	236	227	229	226	205	190
	18.6	304	212	207	226	213	211	*
Alüminyum (mg/L)	3.7	2760	2923	3037	2582	2858	2500	2273
	7.4	2760	2563	2660	1977	2159	1720	1330
	11.2	2700	2924	1915	1834	1395	630	630
	14.9	2826	2289	1899	1281	933	380	141
	18.6	1967	1881	1355	621	310	*	*

* aşırı ısınmadan dolayı ölçüm yapılamamıştır

EK A.2

Çizelge A2.1: 1500 mg/L NaCl konsantrasyonu, 3.7-29.8 mA/cm akım yoğunluğunda Kompozit I ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları.

		Zaman (dakika)						
	Akım yoğunluğu mA/cm ²	0	30	60	90	120	150	180
pH	3.7	2.55	3.31	3.75	3.94	4.24	4.81	5.44
	7.4	2.52	3.69	4.16	5.34	5.53	5.55	5.49
	11.2	2.56	3.9	5.22	5.49	5.51	5.43	5.33
	14.9	2.53	4.17	5.51	5.51	5.45	5.29	5.21
	18.6	2.38	4.53	5.44	5.36	5.12	5.07	*
	22.3	2.52	5.14	5.43	5.14	5.16	*	*
	26	2.52	5.45	5.38	5.06	5.02	*	*
	29.8	2.49	5.41	5.16	4.95	5.14	*	*
Volt	3.7	2.7	2.9	2.8	2.8	2.7	2.7	2.7
	7.4	4.2	4.4	4.5	4.4	4.3	4.3	4.3
	11.2	5.5	6.0	6.2	6.0	6.0	6.1	6.1
	14.9	10.4	11.3	8.1	7.9	7.7	7.7	7.6
	18.6	13.7	10.8	9.9	9.5	9.1	8.9	*
	22.3	16.5	16.8	14.7	13.8	12.9	*	*
	26	14.5	14.6	13	12	11.7	*	*
	29.8	18.5	17.3	15.2	14.2	14	*	*
Florür (mg/L)	3.7	3020	2860	2775	2510	2240	2120	2110
	7.4	3050	2840	2475	2250	2045	1835	1555
	11.2	3015	2610	2240	1990	1685	1155	700
	14.9	2985	2405	2070	1625	1010	424	168
	18.6	3080	2280	1815	1090	321	115	*
	22.3	3028	2220	1565	362	101	*	*
	26	3028	2045	1175	165	95	*	*
	29.8	3095	1905	595	88	22	*	*
KOİ (mg/L)	3.7	352	309	255	249	231	216	--
	7.4	366	272	249	241	237	234	234
	11.2	327	218	233	218	207	225	229
	14.9	339	243	243	234	205	197	195
	18.6	327	213	215	204	199	193	*
	22.3	362	241	224	235	200	*	*
	26	362	223	211	198	195	*	*
	29.8	284	227	218	223	207	*	*
Alüminyum (mg/L)	3.7	2162	2113	*	1769	1747	1453	1526
	7.4	2321	1930	1698	1673	1551	1037	1220
	11.2	2371	2113	1282	1282	1282	914	584
	14.9	2322	1906	1551	1233	812	372	188
	18.6	2351	1649	1318	780	268	121	*
	22.3	1514	1637	1147	342	118	*	*
	26	2351	1539	890	175	67	*	*
	29.8	2126	1441	537	105	36	*	*

EK B.1

Çizelge B1.1: Kompozit II, pH 2.52, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ(mg/L)	Al (mg/L)
0	2.52	5.9	6460	548	4620
30	3.07	5.8	5270	388	3520
60	4.90	5.8	4530	428	3280
90	5.32	5.6	3400	399	2420
120	5.20	5.4	2260	365	1823
150	5.11	5.3	1310	296	-----
180	4.97	5.1	648	266	1761

Toplam çamur: 19680 mg AKM/L

EK B.2

Çizelge B2.1: Kompozit II, pH 3.86, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ(mg/L)	Al (mg/L)
0	3.86	8.1	5578	537	3306
30	4.38	8.7	4452	438	2201
60	5.70	8.5	3698	375	2542
90	5.73	8.4	2482	346	1460
120	5.87	8.5	1186	312	845
150	6.17	8.5	410	295	317

Toplam çamur: 16840 mg AKM/L

EK B.3

Çizelge B3.1: Kompozit II, pH 3.76, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. deney sonuçları.

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ(mg/L)	Al (mg/L)
0	3.76	6.00	5588	489	3676
30	4.63	5.90	4161	399	3736
60	5.12	5.70	2884	381	2296
90	5.30	5.50	2010	343	1338
120	5.50	5.30	894	311	673
150	5.74	5.10	309	278	268

Toplam çamur: 17540 mg AKM/L

EK C.1

Çizelge C1.1: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı akım yoğunluklarında yürütülen EK. prosesi (NaCl: 1500 mg/L, Kompozit II).

		Zaman (dakika)						
	Akım yoğunluğu mA/cm ²	0	30	60	90	120	150	180
pH	3.7	6.1	7.3	7.5	7.8	8.2	8.4	8.4
	7.4	6.1	6.6	8.0	8.6	8.7	8.8	8.8
	9.3	6.95	7.07	8.35	8.78	8.89	8.99	9.08
	10.0	6.2	8.2	9.0	9.2	9.2	9.2	9.0
	11.2	6.8	7.6	8.6	8.9	9.1	9.1	9.1
	14.9	6.8	7.9	8.7	9.0	9.1	9.2	9.2
Volt	3.7	3.0	2.9	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	7.4	5.4	4.9	4.8	4.8	4.7	4.6	4.6
	9.3	8.2	7.5	7.1	6.8	6.5	6.3	6.1
	10.0	6.7	6.0	5.7	5.5	5.3	5.2	5.1
	11.2	10.0	8.4	7.9	7.4	7.1	6.8	6.6
	14.9	12.0	10.6	9.6	8.9	8.3	8.0	7.8
Florür (mg/L)	3.7	68	8.2	5.1	4.2	4.0	3.8	3.4
	7.4	68	4.0	2.3	1.8	1.8	1.5	1.3
	9.3	66	4.3	1.2	0.8	0.8	>Ö.L	>Ö.L
	10.0	74	1.1	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L
	11.2	66	1.5	0.7	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L
	14.9	66	0.8	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L
KOİ (mg/L)	3.7	284	275	269	262	253	259	241
	7.4	284	252	243	235	226	---	221
	9.3	278	262	222	203	---	198	198
	10.0	292	228	199	175	168	---	185
	11.2	290	271	244	207	189	196	---
	14.9	290	240	212	195	213	190	---
Alüminyum (mg/L)	3.7	47	16	9	23	15	15	15
	7.4	47	15	13	14	21	20	18
	9.3	41	9	11	19	28	34	31
	10.0	41	10	---	39	54	55	33
	11.2	35	9	12	19	27	30	21
	14.9	35	8	11	25	21	27	36
Oluşan çamur (mgAKM/L)	3.7							1680
	7.4							4290
	9.3							3675
	10.0							6210
	11.2							---
	14.9							6765

EK C.2

Çizelge C2.1: Elektrolit konsantrasyonunun E.K. prosesi üzerine etkisi (E.K. koşulları: Akım yoğunluğu:10 mA/cm², Kompozit II, kireç ile çöktürme ön arıtımını takiben, oluşan çamur miktarları 1000 mg/L NaCl için 4720, 1500 mg/L NaCl için 6210, 2000 mg/L için 4885 mg AKM/L).

Zaman (dk)	pH			Volt			Florür (mg/L)			KOİ (mg/L)			Alüminyum (mg/L)		
	1000 mg/L	1500 mg/L	2000 mg/L	1000 mg/L	1500 mg/L	2000 mg/L	1000 mg/L	1500 mg/L	2000 mg/L	1000 mg/L	1500 mg/L	2000 mg/L	1000 mg/L	1500 mg/L	2000 mg/L
	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
0	5.6	6.2	6.7	9.4	6.7	7.0	87	74	76	274	292	287	45	39	49
30	6.7	8.2	7.6	8.5	6.0	6.0	1.3	1.1	3.3	243	228	264	11	10	10
60	8.7	9.0	8.8	8.1	5.7	5.7	1.1	1.5	1.1	208	199	232	14	27	18
90	8.9	9.2	9.0	7.7	5.5	5.4	0.7	0.5	0.5	194	175	225	24	39	29
120	9.1	9.2	9.2	7.4	5.3	5.2	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	180	168	215	33	54	41
150	9.1	9.2	9.2	7.2	5.2	5.0	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	183	208	215	36	55	47
180	9.1	9.0	9.3	7.0	5.1	4.9	>Ö.L	>Ö.L	>Ö.L	185	185	220	30	33	45

EK D.1

Çizelge D1.1: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi
(Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 4, Kompozit III,
oluşan çamur miktarı, 5007 mg AKM /L, SVI= 79 mL/g).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltinin iletkenliği (ms/cm)
0	4.0	8.1	57.1	225	34	---	---
30	6.3	7.8	0.71	207	6.4	-0.5	4.97
60	8.6	7.6	>Ö.L	185	12.2	-2.6	5.3
90	8.9	7.5	>Ö.L	185	20.4	-2.2	4.9
120	9.0	7.3	>Ö.L	165	25.3	-2.6	4.4
150	9.0	7.2	>Ö.L	211	29.3	-4.1	4.4
180	8.9	7.2	>Ö.L	194	13.4	1.7	1.8

EK D.2

Çizelge D2.1: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi
(Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 5, Kompozit III,
oluşan çamur miktarı, 4726 mg AKM /L, SVI= 77 mL/g).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltinin iletkenliği (ms/cm)
0	5.0	8.8	60	236	---	---	---
30	6.8	8.5	1.3	196	11.7	2.0	3.1
60	8.8	8.2	>Ö.L	188	22.2	3.2	3.5
90	8.9	8.0	>Ö.L	172	28.7	0.9	2.5
120	9.0	7.8	>Ö.L	158	31.7	-0.9	4.5
150	8.9	7.7	>Ö.L	165	31.7	-2	4.2
180	8.7	7.6	--	149	18.3	1	4.5

EK D.3

Çizelge D3.1: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi
(Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 6, Kompozit III,
oluşan çamur miktarı, 6010 mg AKM /L, SVI= 67 mL/g).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltilinin iletkenliği (ms/cm)
0	6.0	10.5	57.7	216	27	---	---
30	7.8	9.8	0.64	205	10	-0.7	3.3
60	8.7	9.3	>Ö.L	191	17	-0.6	0.6
90	9.0	8.8	>Ö.L	198	25.9	-0.6	1.1
120	9.1	8.5	>Ö.L	190	35.7	-.03	2.8
150	9.15	8.3	>Ö.L	203	37.5	-2.8	3.8
180	9.0	8.1	>Ö.L	134	18	0.5	3.0

EK D.4

Çizelge D4.1: Kireç ile çöktürmeyi takiben farklı pH'lar da yürütülen E.K. prosesi
(Akım yoğunluğu:10 mA/cm², NaCl: 1000 mg/L, pH: 7, Kompozit III,
oluşan çamur miktarı, 6354 mg AKM /L, SVI= 68 mL/g).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	KOİ (mg/L)	Al (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltilinin iletkenliği (ms/cm)
0	7.0	11.6	54	199	27	---	---
30	7.96	10.5	1.65	168	12	0.8	4.3
60	8.92	9.7	>Ö.L	152	21	0.0	4.3
90	9.03	9.2	>Ö.L	134	25	-0.2	3.0
120	9.08	8.8	>Ö.L	174	31	-5.9	4.1
150	8.97	8.6	>Ö.L	184	24	-3.2	3.8
180	8.91	8.4	>Ö.L	184	18	-2.2	3.8

EK E.1

Çizelge E1.1: 60 mg /L F ve 36 mg/L Al içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 4.11, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı :3700 mg AKM/L).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	Al (mg/L)
0	4.11	8.4	60	36
10	5.94	7.8	11	10.3
20	6.14	7.6	4.0	5.1
30	6.94	7.5	4.2	4.8
40	7.88	7.4	4.4	4.6
50	8.34	7.3	4.6	7.8
60	8.48	7.3	4.7	5.4
90	8.81	7.1	4.7	6.8
120	8.99	7.0	4.3	6.5
150	9.00	7.0	4.3	8.7
180	8.92	6.9	4.3	6.5

EK E.2

Çizelge E2.1: 55 mg /L F, 38 mg/L Al ve 53 mg/L Ca içeren sentetik numunede yürütülen E.K. prosesi (E.K. koşulları: pH 3.90, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl=1000 mg/L, oluşan çamur miktarı: 4580 mg AKM/L).

Zaman (dk)	pH	Volt	Florür (mg/L)	Al (mg/L)	Kalsiyum (mg/L)	Zeta potansiyeli (mV)	Çözeltinin iletkenliği (ms/cm)
0	3.90	13.6	55	38	53	---	---
10	5.05	13.6	10	12.7	43	30	1.4
20	5.61	13.6	2	6.3	39	36	1.4
30	6.09	13.4	1	5.6	39	13	0.6
40	6.30	13.1	>Ö.L	2.9	37	*	*
50	6.60	12.9	>Ö.L	2.7	34	*	*
60	6.87	12.8	>Ö.L	1.5	32	28	1.4
90	7.87	12.3	0.84	1.5	30	21	1.4
120	8.11	12.1	0.84	2.1	30	25	1.4
150	8.22	11.9	0.84	2.5	30	21	1.4

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Beyza SAMUK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 19/12/1977

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 1995-1999.

Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği, 2000-2002

Yayın Listesi:

- Tünay O., **Samuk B.**, Ölmez T., and Kabdaşlı I; “Treatment of Antibiotic Formulation Wastewaters by Fenton Process” *J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 11, No. 3, 2008*
- S. Bayar., G. Engin., S. Cerrahoğlu., A.P. Yatmaz., **B. Samuk**; “Cyanide As A Micropollutant: Ecological Effects, Removal Technologies And A Case Study”; X. European Ecological Congress/(8-13 Kasım 2005)/European Ecological Federation, Turkish Ecological Society, Ege University
- H.C. Yatmaz., S. Bayar., **B. Samuk.**, A.P. Yatmaz; “Advanced Oxidation Processes For Treatment Of Pesticides In Water” X. European Ecological Congress/European Ecological Federation, Turkish Ecological Society, Ege University, 8-13 Kasım 2005
- Tünay O., **Samuk, B.**, Ölmez T, and Kabdaşlı I; “Application of Advanced Oxidation to Enhance Biodegradability of Pharmaceutical Industry” by PSp Volume 13-No.10 Fresenius Environmental Bulletin pp965-968, 2004. (Presentation).