

139792

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK ÇAMURLAR ve DOĞAL MALZEMELER İLE
SULARDAN FLORÜR İYONU GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

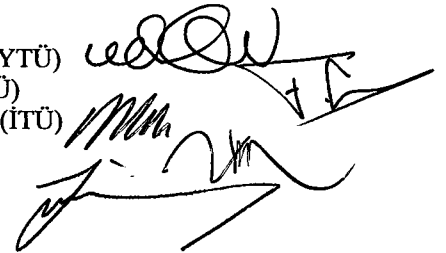
139792-

Yük. Müh. Mehmet BEYHAN

**F.B.E Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 20 Ocak 2003
Tez Danışmanı : Doç Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)
: Prof. Dr. Hulusi BARLAS (İÜ)
: Doç. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)



İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. FLORÜR İYONU.....	4
2.1 Elementin Genel Özellikleri	4
2.2 Florür İyonunun Çevrede Bulunuşu	4
2.3 Florür İyonunun Sağlık Üzerindeki Etkileri	8
2.4 Florür İyonu Standartları	10
2.5 Florür İyonu Analizi	11
2.5.1 İyon seçici elektrot metodu.....	12
3. FLORÜR İYONU GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	13
3.1 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları.....	13
3.1.1 Adsorpsiyon mekanizmaları	13
3.1.2 Adsorpsiyon izotermi	16
3.1.3 Florür iyonu gideriminde adsorpsiyon uygulamaları	20
3.1.3.1 Aktif alümina adsorpsiyonu.....	20
3.1.3.2 Alüminyum sülfat (alüm) ile koagülasyon	23
3.1.3.3 Magnezyum tuzları ile giderme	26
3.2 İyon Değişimi Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları	26
3.2.1 Florür iyonu gideriminde iyon değişimi uygulamaları.....	28
3.2.1.1 Bone char	29
3.2.1.2 İyon değiştirici reçine	29
3.3 Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları	30
3.3.1 Kireç ile çöktürme	30
3.3.2 Nalgonda tekniği.....	33
3.4 Denenmekte Olan Doğal ve Suni Malzemelerle Giderme	36
3.5 İleri Yöntemler.....	39
3.5.1 Ters osmoz.....	39
3.5.2 Elektrodializ.....	39
3.6 Florür İyonu Gideriminde Alüminyum-Florür Kimyası.....	40
3.6.1 Su ortamında alüminyum.....	40
3.6.2 Sediment ortamda alüminyum	43

4.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER	44
4.1	Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	44
4.2	Florür Giderme İçin Deneysel Olarak Araştırılan Materyaller.....	44
4.2.1	Pomza	45
4.2.2	Bentonit.....	46
4.2.3	Perlit.....	46
4.2.4	Boksit çamuru	47
4.2.5	İçme suyu arıtma tesisi filtre üst tabaka malzemesi	48
4.2.6	İçme suyu arıtma tesisi alüm çamurları	49
4.2.7	Alüminyum sülfat	50
4.2.8	Alüminyum hidroksit.....	51
4.2.9	Alüminyum oksit (Aktif alümina)	51
4.2.10	Alüminyum tozu	52
4.3	Deneysel Solüsyon Hazırlamada Kullanılan Sular	52
4.4	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	53
4.5	Florür Giderme Araştırmaları Deneysel Yöntemleri	55
4.5.1	Kesikli (batch) şartlarda florür iyonu gideriminin araştırılması	55
4.5.2	Florür iyonu gidermede kullanılan materyallerinin aktifleştirilmesi ve rejenerasyonu	56
4.5.3	Florür iyonu gidermede kullanılan materyallerin zeta potansiyelinin belirlenmesi.....	57
5.	DENEYSEL ARAŞTIRMA SONUÇLARI	58
5.1	Optimum Karıştırma Süresi ve Optimum pH Araştırması Sonuçları	58
5.2	Düşük Konsantrasyonda Florür İyonu İçeren Sulardan Çeşitli Materyaller ile Florür İyonu Gideriminin Araştırılması Sonuçları	61
5.2.1	Pomza ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	61
5.2.2	Bentonit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	63
5.2.3	Perlit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	64
5.2.4	Boksit çamuru (Kırmızı Çamur) ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları.....	65
5.2.5	Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtre üst malzemesi ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	66
5.2.6	Distile su ile kontrol çalışması sonuçları	67
5.2.7	Alüm çamurları ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları.....	68
5.2.7.1	Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Temmuz 2001 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	68
5.2.7.2	Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Ekim 2001 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	73
5.2.7.3	Ömerli içme suyu arıtma tesisi Mart 2002 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	84
5.2.8	Saf alüminyum bileşikleri ile florür iyonu giderimi çalışma sonuçları	85
5.2.8.1	Alüminyum sülfat ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları.....	85
5.2.8.2	Alüminyum hidroksit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları	86
5.2.8.3	Alüminyum oksit (Al_2O_3) ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları.....	87
5.2.8.4	Alüminyum tozu ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları.....	88
5.3	Florür İyonu Gidermede Kullanılan Materyallerin İçme Suyu Kalitesine Etkileri.....	89
5.4	Yüksek Florür İyonu Konsantrasyonlarının Gideriminin Araştırılması Sonuçları	90
5.5	Aktifleştirme ve Rejenerasyon Çalışmaları Sonuçları.....	93
5.6	Farklı İyon Etkisinin Florür İyonu Giderimi Üzerine Etkisi	96

5.7	Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	98
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	100
6.1	Optimum Karıştırma Süresi ve Optimum pH Araştırması Sonuçlarının Değerlendirilmesi	100
6.2	Düşük Konsantrasyonda Florür İçeren Sulardan Çeşitli Materyallerle Florür Giderme Çalışmaları Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	101
6.3	Florür İyonu Tutulma Mekanizması	110
6.4	Florür İyonu Gidermede Kullanılan Materyallerin İçme Suyu Kalitesine Etkileri	111
6.5	Aktifleştirme ve Rejenerasyon Çalışmaları	112
6.6	Farklı İyon Etkisi	113
6.7	Yüksek Konsantrasyonda Florür İyonu Gideriminin Araştırılması.....	114
6.8	Adsorpsiyon İzotermi	115
6.9	Zeta Potansiyeli Ölçümleri	118
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	120
	KAYNAKLAR.....	123
	ÖZGEÇMİŞ.....	127



SİMGE LİSTESİ

A	Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
a	Langmuir izotermi sabiti
b	Langmuir izotermi sabiti
c	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)
C	Denge halindeki çözeltide adsorbent konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)
C _s	Çözeltideki adsorbentin doygunluk konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)
K	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorbentin ağırlığı (mg veya g)
n	Freundlich izotermi sabiti
x	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
x _m	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADA	American Dental Association
Å	Angström
AWWA	American Water Works Association
BET	Brunaur-Emmet-Teller
BV	Bed Volume (Yatak Hacmi)
CDTA	Cyclohexylenediamine-tetraacetic acid
EPA	Environmental Protection Agency
LD ₅₀	Öldürücü doz
MCL	Maximum Contaminant Level
NAS	National Research Council
NEERI	National Environmental Engineering Research Institute
NIPDWR	National Interim Primary Drinking Water Regulations
NTU	Nefleometric Turbidity Unit
RMCL	Recommended Maximum Contaminant Level
TISAB	Total Ionic Strength Adjusting Buffer
TS	Türk Standartları
UK.MAFF	United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food
USEPA	US Environmental Protection Agency
USPHS	US Public Health Service
WHO	World Health Organization

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 İçme suyu kaynaklı endemik florosis hastalığının görüldüğü ülkeler.....	8
Şekil 3.1 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.....	16
Şekil 3.2 Langmuir izotermi.....	17
Şekil 3.3 Freundlich izotermi	18
Şekil 3.4 BET izotermi	19
Şekil 3.5 Başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 2,86 ve 5,0 mg/l olan iki numunenin alüm koagülasyonu sonrası elde edilen arıtma değerleri	25
Şekil 3.6 Katyon değiştirici bir reçinenin yapısı a) İyon değişiminden önce, b) İyon değişiminden sonra	27
Şekil 3.7 (a) Florür iyonu giderimi için gerekli kalsiyum, (b) Kireç ile arıtmadan sonra pH 'ın bakiye florür üzerindeki etkisi	31
Şekil 3.8 Değişik solüsyon sıcaklıklarında florür iyonu adsorpsiyonunun zamana karşı değişimi.....	36
Şekil 3.9 Temas süresinin florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi.....	37
Şekil 3.10 pH değerlerinin florür iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	38
Şekil 3.11 Fosfat, sülfat ve nitrat iyonlarının florür iyonu giderimi üzerine etkisi	39
Şekil 4.1 Florür elektrodu ve iyon metre (resim-1), jar test cihazı (resim-2), orbital inkübatör (resim-3), numune filtrasyon düzeneği (resim-4)	55
Şekil 5.1 Karıştırma süresinin F^- konsantrasyonu üzerine etkisi.....	59
Şekil 5.2 Karıştırma süresinin F^- giderme verimi (%) üzerine etkisi	59
Şekil 5.3 Florür iyonu giderimine pH değerinin etkisi.....	60
Şekil 5.4 Pomza dozuna olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	63
Şekil 5.5 Bentonit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	64
Şekil 5.6 Perlit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu konsantrasyon artışı (%).....	65
Şekil 5.7 Boksit çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu konsantrasyon artışı (%)..	66
Şekil 5.8 Ömerli içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	67
Şekil 5.9 Çeşitli dane boyutlarındaki Kağıthane Temmuz-2001 alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	70
Şekil 5.10 Çeşitli malzeme çapı ve solüsyon sıcaklıklarında Kağıthane Temmuz alüm çamuru malzeme dane boyutuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri. 72	
Şekil 5.11 Kağıthane Temmuz alüm çamurunun çeşitli sıcaklıklarda dane boyutlarına göre ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	73
Şekil 5.12 Çeşitli dane boyutlarındaki Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	74
Şekil 5.13 İşlem görmemiş alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	75

Şekil 5.14 10°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	77
Şekil 5.15 20°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	78
Şekil 5.16 30 °C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	79
Şekil 5.17 40°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	80
Şekil 5.18 50°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	81
Şekil 5.19 +30 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri.....	82
Şekil 5.20 +16 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri.....	83
Şekil 5.21 Çeşitli dane boyutlarındaki Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesis alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	85
Şekil 5.22 Alüminyum sülfat dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri	86
Şekil 5.23 Alüminyum hidroksit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri	87
Şekil 5.24 Aktif alümina dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri	88
Şekil 5.25 Alüminyum metali tozu dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri	89
Şekil 5.26 Yüksek konsantrasyonda alüminyum oksit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	92
Şekil 5.27 Yüksek konsantrasyonda alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri.....	93
Şekil 5.28 Materyallerin aktifleştirilmeden önce ve sonraki florür iyonu giderme verimleri..	95
Şekil 5.29 Ömerli alüm çamuru ile yapılan aktifleştirme/rejenerasyon çalışması sonuçları....	96
Şekil 5.30 Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SiO ₂ ve NO ₃ ⁻ iyon miktarlarına bağlı olarak elde edilen florür iyonu giderme verimleri.....	97
Şekil 6.1 Aktifleştirme işleminden önce pomza, bentonit, perlit ve kırmızı çamur ile yapılan florür iyonu giderme çalışmalarının sonuçları	105
Şekil 6.2 Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden temin edilen +30 no 'lu alüm çamurları ile elde edilen florür iyonu giderme verimleri.....	109
Şekil 6.3 Çeşitli alüminyum bileşikleri ve alüminyum tozu ile florür iyonu giderme verimleri	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı endüstriyel atıksularda florür iyonu konsantrasyonları.....	6
Çizelge 2.2 2001 yılında Isparta şehrindeki bazı içme suyu kaynaklarında florür iyonu konsantrasyonları	7
Çizelge 2.3 İçme suyu florür içeriğine göre çocuklara verilmesi gerekli günlük ilave miktarlar9	
Çizelge 2.4 Diş florosisi sınıfları.....	10
Çizelge 2.5 Florür iyonu standartlarının gelişimi.....	11
Çizelge 2.6 Florür iyonu tayininde girişim yapıcı maddelerin konsantrasyonları	12
Çizelge 3.1 Aktif alümina ile florür iyonu giderimi prosesi dizayn kriterleri.....	22
Çizelge 3.2 Florür iyonu giderimi yatırım ve işletme maliyetleri (1980),	23
Çizelge 3.3 Alüm dozu ve kalsiyum konsantrasyonunun florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi.....	25
Çizelge 3.4 Florür iyonu giderme prosesleri ve verimleri.....	32
Çizelge 3.5 İki ayrı fosforik asit tesisinde iki aşamalı çöktürme ile florür iyonu giderimi performansı	33
Çizelge 3.6 Sulardaki florür iyonu konsantrasyonlarını 1 mg/l' nin altına düşürebilmek için gerekli alüm dozları	35
Çizelge 3.7 Fulvik asit varlığında florür iyonu ile alüminyumun kompleksleşmesi.....	42
Çizelge 4.1 Gelincik pomzasının kimyasal bileşimi	45
Çizelge 4.2 Bentonitin kimyasal bileşimi.....	46
Çizelge 4.3 Perlitin kimyasal bileşimi.....	47
Çizelge 4.4 Boksit çamurunun kimyasal bileşimi	48
Çizelge 4.5 Alüm çamurlarının kimyasal bileşimi	49
Çizelge 4.6 Materyallerin elenmelerinde kullanılan elek numaraları ve açıklıkları.....	50
Çizelge 4.7 Aktif alüminanın kimyasal bileşimi	52
Çizelge 4.8 Florürlü solüsyonların hazırlanmasında kullanılan musluk suyu değerleri.....	53
Çizelge 5.1 Optimum karıştırma süresi tayininde F^- konsantrasyonu değişimi	58
Çizelge 5.2 Optimum karıştırma süresinin tayininde F^- giderme verimi (%)	58
Çizelge 5.3 Florür iyonu gideriminde pH değerinin etkisi.....	60
Çizelge 5.4 Pomza ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları	62
Çizelge 5.5 Bentonit ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları.....	64
Çizelge 5.6 Perlit ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları.....	65
Çizelge 5.7 Boksit çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları.....	66
Çizelge 5.8 Ömerli içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları	67
Çizelge 5.9 Distile su ile yapılan kontrol çalışması sonuçları	68

Çizelge 5.10 Kağıthane Temmuz-2001 alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları	69
Çizelge 5.11 Çeşitli malzeme çapı ve solüsyon sıcaklıklarında Kağıthane Temmuz alüm çamurunun florür iyonu giderimi	71
Çizelge 5.12 Florür iyonu giderme verimlerinin malzeme dane boyutuna ve solüsyon sıcaklığına bağımlılığı	72
Çizelge 5.13 Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları	74
Çizelge 5.14 İşlem görmemiş alüm çamurunun florür iyonu giderime verimi	75
Çizelge 5.15 10°C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi	77
Çizelge 5.16 20 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi	78
Çizelge 5.17 30 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi	79
Çizelge 5.18 40 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi	80
Çizelge 5.19 50 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi	81
Çizelge 5.20 +30 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri	82
Çizelge 5.21 +16 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri	83
Çizelge 5.22 Ömerli içme suyu arıtma tesisi alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları	84
Çizelge 5.23 Alüminyum sülfat ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları	86
Çizelge 5.24 Alüminyum hidroksit ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları	87
Çizelge 5.25 Aktif alümina ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları	88
Çizelge 5.26 Alüminyum tozu ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları	89
Çizelge 5.27 Çeşitli florür iyonu giderme materyallerinin içme suyu kalitesine etkileri	90
Çizelge 5.28 Al ₂ O ₃ ile yüksek konsantrasyonda florür iyonu giderme çalışması sonuçları	91
Çizelge 5.29 Alüm çamuru ile yüksek konsantrasyonda florür iyonu giderme çalışması sonuçları	92
Çizelge 5.30 Materyallerin aktifleştirilmeden önce ve sonraki florür iyonu giderme verimleri	94
Çizelge 5.31 Perlit, boksit çamuru ve alüm çamurunun rejenerasyon çalışması sonuçları	96
Çizelge 5.32 Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SiO ₂ ve NO ₃ ⁻ iyonlarının etkisi	97
Çizelge 5.33 Çeşitli pH değerlerinde alüm çamurunun yüzey yükü değişimi	98
Çizelge 5.34 Alüm çamurunun yıkandıktan sonra yüzey yükü değişimi	99
Çizelge 5.35 Yıkama işlemlerinin florür iyonu giderme verimi üzerindeki etkisi	99
Çizelge 6.1 Literatürde elde edilmiş optimum süre ve pH değerleri	101
Çizelge 6.2 Pomza, bentonit, perlit ve boksit çamurunun aktifleştirme öncesi ve sonrası florür iyonu giderme verimleri	104

Çizelge 6.3 Çeşitli sıcaklıklarda işlem gören +30 no' lu Kağıthane Temmuz 2001, Ekim 2001 ve Ömerli Mart 2002 alüm çamurlarının florür iyonu giderme verimleri	108
Çizelge 6.4 Çeşitli alüminyum bileşikleri ve alüminyum tozu ile elde edilen florür iyonu giderme verimleri	110
Çizelge 6.5 Alüm çamuru ve alüminyum oksit ile yapılan yüksek konsantrasyon çalışması sonuçlarının karşılaştırılması	115
Çizelge 6.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izotermi için hesaplanan korelasyon katsayıları	116
Çizelge 6.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izoterm denklemleri	117
Çizelge 6.8 Deneysel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izoterm katsayıları	117
Çizelge 6.9 Birim materyal tarafından adsorplanan F^- miktarı	118



ÖNSÖZ

Tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten, her açıdan yardım, fikir ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ' ye çok teşekkür ediyorum.

Tez izleme komitesi toplantılarında, yaptığım çalışmaları okuyup değerlendiren ve özgün fikirleri ile bu çalışmaya katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK ve Doç. Dr. İsmail TORÖZ' e de çok teşekkür ediyorum.

Uzun ve zahmetli deneysel çalışmalar boyunca, fikir, destek ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Arş. Gör. İsmail TOSUN' a da çok teşekkür ediyorum.

Bu çalışmanın yapılması için gerekli laboratuvar imkanlarının sağlanmasında, çalışmanın yürütüldüğü laboratuvar cihazlarının temininde ve deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasında bana yardımcı olan Süleyman Demirel Üniversitesi Rektörlüğüne, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanlığına ve Çevre Mühendisliği Bölümünde görev yapmakta olan tüm hocalarıma, mesai arkadaşlarıma ve öğrenci asistanlarına da çok teşekkür ediyorum. Ayrıca, Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yapılan, kimyasal analiz çalışmaları ve sağlanan laboratuvar imkanları için de burada görev yapmakta olan tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma da çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve moral desteği veren sevgili eşim Ş. Gülin BEYHAN' a, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve tüm yakın çevreme de çok teşekkür ediyorum.

ÖZET

Su ortamlarındaki florür iyonunun kaynağı doğal formasyonlardan kaynaklanabildiği gibi yüksek konsantrasyonda florür içeren elektronik, cam, alüminyum ve demir çelik gibi endüstrilerin atıksu deşarjlarından da kaynaklanmaktadır. Florür iyonu, yüksek konsantrasyonlarında sucul ortam canlı hayatına ve içme sularında standart değerin üzerinde bulunması ile de konsantrasyona bağlı olarak, dişlerde kalıcı lekeler, iskelet sisteminde florosis hastalığına ve ileri boyutta toksik etkilere sebep olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, sulardan florür iyonu gideriminde alüminyum içeren bazı doğal malzemeler, endüstri tesisi atığı ve içme suyu arıtma tesisi alüm çamurlarının rolü araştırılmıştır. Mukayese yapabilmek ve giderme mekanizmaları hakkında deliller elde edebilmek için, alüminyum sülfat, alüminyum hidroksit, alüminyum oksit ve metalik alüminyum tozu gibi saf alüminyum bileşikleriyle de florür iyonu giderme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın tümünde toplam 10 malzeme için deneysel araştırmalar yapılmıştır.

Doğal malzemeler olarak, pomza, bentonit ve perlit, endüstriyel atık olarak, Seydişehir Alüminyum Tesisinden alınan boksit çamuru ve içme suyu arıtma tesisi atığı olarak da Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden alınan alüm çamurları kullanılmıştır.

Çalışmalar, kesikli deney şartları kullanılarak, içme suyu ve endüstriyel ölçekte florür iyonu gideriminin araştırılması, materyallerin aktifleştirilmesi/rejenerasyonu ve su ortamındaki bazı farklı anyonların florür giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi hedeflerine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, pomza ve bentonitin yapılarında bulunan alüminyum bileşiklerine ve yapılan aktifleştirme işlemlerine rağmen, florür iyonu giderimi sağlamadığı görülmüştür. Boksit çamuru ve perlit ise aktifleştirilerek iyi bir florür iyonu tutucu materyal özelliği kazandırılmıştır. Kurutulmuş Kağıthane ve Ömerli alüm çamurları ile doz ve dane çapına bağlı olarak %50-%90 aralığında florür iyonu giderimi başarılmıştır.

Alüm çamuru ile elde edilen başarı nedeniyle yüksek konsantrasyonda florür iyonu içeren endüstriyel atıksuları arıtmak için de araştırma yapılmış ve uygulamaya yönelik tatminkar sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışılan malzemelerin aktifleştirme ve rejenerasyondan sonra kullanılması sonucunda meydana gelen madde kaybı ve malzemelerin kullanılması ile su kalitesi üzerine olan etkileri de araştırılmış ve aktifleştirme ve rejenerasyondan sonra alüm çamurunun daha iyi tutma kabiliyeti kazandığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Florür, Florür Giderimi, Alüm Çamuru, Adsorpsiyon, Doğal Malzemeler

ABSTRACT

The source of fluoride ion in water environments results from natural formations and industrial effluents such as electronics, glass, aluminum and steel. Depending to its concentration, fluoride ion can cause harmful effects on aquatic environment and human bodies such as dental and/or skeletal fluorosis and toxic effects.

In this study, the role of removal of fluoride ion by some un-tested natural materials such as pumice, bentonit and perlite, an industrial sludge as bauxite sludge provided from Seydişehir Aluminum Plant and alum sludge and rapid filter top side material obtained from Kağıthane and Ömerli drinking water treatment plants of Istanbul is investigated. To make a comparison and understand the mechanism of fluoride ion removal, some pure aluminum compounds such as aluminum sulfate, aluminum hydroxide, aluminum oxide and metallic aluminum powder has been used. Totally 10 materials has been tested in the removal studies.

Batch type experimental studies were conducted in order to get information about fluoride removal capabilities from low- and high-content fluoride waters, the effect of the activation/regeneration treatment of different materials, and the effects of some anions apart from fluoride on the removal.

Pumice and bentonite are found to be inefficient on removal of fluoride ion even with activation and regeneration treatments. Contrarily, following the activation treatment, bauxite sludge and perlite had enriched capability.

An excellent removal was obtained with 103°C dried alum sludge samples from drinking water treatment plants. By alum sludge being a waste type, up to 90% removal was achieved depending to dosage and particle size.

In addition to low-content fluoride works, high-content fluoride wastewaters from some type of industrial facilities were tested by alum sludge samples, and satisfactory removal efficiencies were received.

Key Words: Fluoride, Removal of Fluoride, Alum Sludge, Adsorption, Natural Materials

1. GİRİŞ

İçme sularında insan sağlığı açısından belirli bir konsantrasyon aralığında bulunması gerekliliği sebebiyle, sulardan fazla florür iyonunun giderimi, dünyada araştırılan önemli çevre sorunlarından birisi olmuştur. 1,5 mg/l' den fazla florür iyonu içeren bir içme suyunun uzun süre tüketilmesi, dişlerde ve iskelet sisteminde florosis hastalığına neden olmakta, 4 mg/l 'den fazla konsantrasyona maruz kalındığında nörolojik hasarlar ve daha ileri boyutta toksik etkiler görülmektedir (WHO, 1984). Bunun yanında florür iyonu, içme sularında, özellikle çocuklar için diş gelişimi ve sağlığı açısından 1-1,5 mg/l konsantrasyon aralığında bulunmalıdır. Bu durum, özellikle gelişmekte olan çocuklarda diş çürümelerini en aza indirerek sağlıklı bir şekilde dişlerin korunmasını sağlamaktadır. Dolayısı ile içme sularında florür iyonunun 1 mg/l' den az olan yerlerde sulara suni olarak florür iyonu ilave edilmektedir, bu açıdan florür iyonu, içme sularında fazlalığı yanı sıra azlığı ile de önem kazanmıştır.

Doğal yollarla içme sularına karışan florür iyonu, yerkabuğunun doğal yapısında genelde florspar (CaF_2), kriyolit (Na_3AlF_6) ve florapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) bileşikleri şeklinde bulunur. Bu bileşikler, yer altı suları ile temas ettiğinde çözünerek sularda florür iyonu konsantrasyonunu arttırmaktadır.

Özellikle Hindistan, Kenya, Tanzanya, Meksika, Tayland, Çin ve ülkemizin bazı içme suyu kaynaklarında, kabul edilen içme suyu standartlarının üzerinde florür iyonu bulunmaktadır. Ülkemizde içme sularında florür iyonunun etkili bir şekilde görüldüğü yerlerden biri de Isparta şehridir. Şehir, içme sularında bulunan florür iyonu nedeniyle geçmişte çeşitli inceleme ve araştırmalara konu olmuştur. Şehir merkezine 11 km mesafede bulunan Gölcük krater gölü ve çevresinin sahip olduğu jeolojik yapı, yer altı sularındaki florür iyonunun kaynağı durumundadır. Bu bölgedeki bazı yer altı içme suyu kaynaklarında florür iyonu konsantrasyonu, 2-4 mg/l 'lik değerleri ile günümüzde kabul edilen içme suyu standartların üzerindedir. Geçmişte Isparta şehrinde yaşayan insanları önemli ölçüde etkileyen problem bugün, içme suyu kaynağının değiştirilmesi ile büyük oranda çözülmüştür. Fakat şehrin batısında bulunan bazı yer altı suyu kaynaklarında sorunun devam ettiği ve bu bölgede bu suların kullanıldığı bilinmektedir. Bu sebeple, Isparta şehrinde yaşayan bir çok kişinin dişlerinde, halen kalıcı kahverengi lekelere rastlamak mümkündür.

Olumsuz etkilerin giderilmesi için çeşitli doğal veya suni malzemelerin kullanıldığı florür iyonu giderme yöntemleri kullanılmaktadır. İçme suyu alanında, en sık kullanılan florür iyonu

giderme yöntemleri, aktif alümina adsorpsiyonu, iyon değişimi ve bone char yöntemleridir. Endüstriyel atıksu arıtımında ise kireçle çöktürme yöntemi çok yaygın kullanılmaktadır. Aktif alümina, iyon değişimi ve bone char yöntemlerinin pahalı olması ve kireç ile çöktürmenin de önemli hacimde çamur problemlerine neden olması bu yöntemlerin içme suyu alanında kullanılmalarının sınırlı kalmasına neden olmuştur.

Florür iyonu, endüstriyel olarak özellikle cam, seramik, alüminyum, demir çelik ve elektronik endüstrisi atıksularında da yüksek miktarda bulunmaktadır ve alıcı ortama zarar vermemesi için kontrol edilmesi gerekmektedir.

Günümüzde florür iyonu giderimi amacıyla yapılan araştırmalar doğrultusunda geliştirilen, çeşitli ekonomik materyaller de mevcuttur. Bunlar, klasik yöntemlerle kıyaslandığında daha ekonomik olmaları ve daha geniş çapta uygulama potansiyelleri ile ön plana çıkmaya başlamıştır. Aşağıda, çeşitli malzemelerle yapılmış çalışmalar sıralanmıştır;

- Imai ve ark. (1987), “rare earth oxide” hidratları,
- Kenesato ve ark. (1988), La(III) yüklenmiş şelatlı reçineler,
- Chaturverdi (1990), uçucu kül,
- Killedar ve Bhargava (1992), “fishbone charcoal”,
- Wang ve ark. (1995), “Pleistocene soil” (Çin),
- Wang ve ark. (1995), yüzeyi aktif alümina ile kaplanmış silika jel,
- Wasay ve ark. (1996), silika jel,
- Mayadevi (1996), zeolit,
- Zevenbergen ve ark. (1996), “Ando Soil” (Kenya),
- Lai ve Liu (1996), kullanılmış katalist (spent catalyst),
- Wasay ve ark. (1996), lantanyum emdirilmiş silika jel ve La(III) ve Y(III) emdirilmiş alümina,
- Express India (1998), boksit,
- Weerasooriya, ve ark. (1998), kaolin,
- Srimurali ve ark. (1998), bentonit ve kömür tozu,

- Sujana ve ark. (1998), boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretimi sırasında meydana gelen alüm çamuru,
- Ramos ve ark. (1999), alüminyum emdirilmiş karbon,
- Wang ve Reardon (2001), “heavily-weathered tertiary soil” (Xinzhou, Çin)”
- Raichur ve Basu (2001), “mixed rare earth oxides”,
- Mahramanlıoğlu ve ark. (2002), asit ile muamele edilmiş “spent bleaching earth”,
- Çengelöğlu ve ark. (2002), boksit çamuru.

Bunlardan bentonit, kaolin, zeolit, boksit, Ando Soil, ve Pleistocene Soil volkanik kökenli malzemelerdir ve tabiatda doğal olarak bulunmaktadır. Nispeten ucuz olmaları nedeniyle sulardan florür iyonu gideriminde küçük yerleşim birimleri için araştırılmıştır. Bu araştırmalarda yerel olarak çok miktarlarda bulunan doğal malzemelerin seçildiği dikkati çekmiştir (Kenya’da “Ando Soil”, Çin’de “Pleistocene Soil” vb.). Araştırılan diğer bir materyal grubu ise çeşitli atık materyallerden geliştirilerek yeniden değerlendirilme olanağı olan maddeler olmuştur.

Bu tez çalışmasında, yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, sulardan florür iyonu giderimi amacıyla, ülkemizin sahip olduğu volkanik kökenli bazı doğal materyaller, alüminyum endüstrisi ve içme suyu arıtma tesislerinden atık madde olarak çıkan çamur araştırılmıştır. Bu amaçla; pomza, bentonit, perlit, boksit çamuru, içme suyu arıtma tesislerinden atık madde olarak atılan alüm çamuru ve bu tesislerden temin edilen hızlı kum filtre malzemesi denenmiştir. Giderme mekanizmaları hakkında delil elde etmek amacıyla saf alüminyum bileşikleri ile de çalışmalar yürütülmüş ve yukarıda belirtilen malzemelerin aktifleştirme ve rejenerasyon çalışmaları neticesinde florür iyonu giderimindeki davranışları belirlenmiştir.

Bu araştırma ile ülkemizin çeşitli yörelerinde bol miktarda bulunan doğal malzemeler ile bazı atıkların, florür iyonu gideriminde değerlendirilmesi imkanları araştırılarak, ülkemizin ekonomik değerlerinin efektif olarak kullanılmasına katkıda bulunmaya çalışılmıştır.

2. FLORÜR İYONU

2.1 Elementin Genel Özellikleri

Flor, yeryüzünde 13. çoklukta bulunan elementtir. 1886'da Henri Moissan tarafından Fransa'da keşfedilen flor elementi ismini Türkçe'de "akmak" (*to flow*) demek olan, Latince "*fluere*" kelimesinden almıştır. Ana element flor (F) korozyif, mat yeşilimsi-sarı renkte bir gazdır. Bilinen, en reaktif ve en elektronegatif elementtir. Serbest elementin karakteristik keskin bir kokusu vardır. Bilinen tüm elementlerle florür bileşiklerini oluşturur, tüm organik ve inorganik maddelerle de reaksiyona girer. Flor elementinin;

- Atom ağırlığı: 18,998 g
- Atom numarası: 9
- Erime sıcaklığı: $-219,6^{\circ}\text{C}$
- Kaynama sıcaklığı: $-188,14^{\circ}\text{C}$
- Yoğunluğu, standart şartlarda: 1,696 g/l
- Periyodik tabloda VIIA grubunda bulunan helyum, neon, argon, kripton, ksenon ve radon gibi inert gazlardandır.

İkinci dünya savaşına kadar ticari olarak bulunmayan flor, atom bombası projesi ve nükleer enerji programları nedeniyle yüksek miktarlarda üretilmeye başlanmıştır. Flor ve bileşikleri, uranyum üretimi ve 100'ün üzerindeki florlu kimyasalın üretiminde kullanılır (Benefield et.al., 1982). Florun, meydana getirdiği florspar (CaF_2), kriyolit (Na_3AlF_6) ve florapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) gibi bileşiklerin su ortamında çözünmesiyle sulara (-1) değerlikli iyon halinde bulunur.

2.2 Florür İyonunun Çevrede Bulunuşu

Yüzeysel sulara florür iyonu konsantrasyonu genelde 0.01 – 0.3 ppm arasında bulunur. Yeraltı sularında florür iyonu konsantrasyonları akiferin jeolojik, kimyasal ve fiziksel karakteristiklerine, toprak ve kayaların porozite ve asiditesine, sıcaklığa, diğer kimyasal elementlerin hareketine ve kuyuların derinliğine bağlıdır. Florür iyonuna yer altı sularında, 1 mg/l 'den az olan konsantrasyonlardan 48 mg/l' ye kadar konsantrasyonlara rastlanılmıştır. Kenya ve Güney Afrika'da 25 mg/l' yi aşan, Hindistan'da 38.5 mg/l 'yi bulan konsantrasyon değerleri mevcuttur. Tayland'da Chang Mai' de içme sularında bulunan florür iyonu

konsantrasyonu 10-13 mg/l, (Frangsrekam et. al., 1998) Çin’de Shenyang bölgesinde 4-11 mg/l ‘dir. Çeşitli ortamlarda rastlanılan florür iyonu konsantrasyon değerleri aşağıda sıralanmıştır (De Zuane, 1999).

- Deniz suyunda: ortalama konsantrasyon 1,4 mg/l (Benefield et. al., 1982),
- Nehir sularında: ortalama konsantrasyon 0,2 mg/l (0-6,5 mg/l),
- Kireçtaşı ve dolomitli ortam yeraltı sularında: ortalama konsantrasyon 0,3-0,4 mg/l,
- Killi ve killi şistli ortam yeraltı sularında: ortalama konsantrasyon 8,7 mg/l,
- Granitli kayaç yeraltı sularında: ortalama konsantrasyon 9,2 mg/l.

Su dağıtım sistemlerinde florür iyonu, özellikle gelişmekte olan çocukların diş sağlığı açısından çok önemlidir. Bugün dünyanın bir çok yerinde su dağıtım sistemlerine yapay olarak florür iyonu verilmektedir. Bazı yerlerde ise florür iyonu fazlalığı söz konusudur. Bu durumda, fazla florür iyonunun giderilerek konsantrasyonun optimum seviyeye düşürülmesi gerekmektedir.

Proses atıksularında önemli miktarlarda florür iyonu bulunan endüstriler, özellikle cam ve seramik üretimi, kok kömürü üretimi, elektrokaplama ve elektronik üretimi, çelik ve alüminyum üretimi, ahşap koruyucu üretimi, pestisit ve gübre üretimidir (Patterson, 1985). Çelik üretiminde meydana gelen florür atıkları, çelik yapım ve şekil verme (sintering) proseslerinden kaynaklanır. Alüminyum üretiminde ise boksit cevherini indirgemedede katalist olarak kullanılan kriyolit (Na_3AlF_6) atıksulardaki florür iyonunun kaynağıdır. Bu proseste florür gaz halinde atmosfere direkt olarak karışır. Oluşan proses fümelerinin bir ıslak arıtıcıdan geçirilmesi ile florür su ortamına girer. Alüminyum endüstrisi atıksularında florür iyonu konsantrasyonu ortalama 107-145 mg/l arasında değişir. Cam üretimi endüstrisinde ise florür iyonu konsantrasyonu 1000-3000 mg/l arasındadır. Florür iyonu, cam ve kaplama endüstrisi atıklarında pH ‘a bağlı olarak genelde hidrojen florür (HF) veya florür (F^-) şeklindedir. Elektrokaplama endüstrisinde ise kurşun, kalay ve bunların alaşımlarını içeren fluoborat banyoları kullanılmaktadır. Yıkama suyundaki seyrelmeye bağlı olarak fluoborat (BF_4^-) iyonları hidroliz olarak daha stabil olan bortriflorürlere (BF_3) ve florür iyonuna dönüşür. Çizelge 2.1’de bazı endüstriyel atıksularda tespit edilen florür iyonu konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı endüstriyel atıksularda florür iyonu konsantrasyonları (Patterson, 1985)

Kaynak	F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	
	Aralık	Ortalama
Bilgisayar Devreleri	-	57,8
Basılmış devre kartları	-	47,5
Alüminyum cevheri eritme	10,2-1400	147,7
Kok tesisi amonyak geri kazanımı ünitesi	10-100	-
Çelik üretimi:		
-Sintering tesisleri	-	8,5
-Blast fırını	0,49-23	14
-Oksijen fırını	3,75-14,5	9,21
-Açık ocak fırını	65-148	106,5
-Elektrik ark fırını	0-20,7	8,2
Alüminyum üretimi (Gaz yıkama atıksuyu)	-	<1000
Fosfat cevheri cüruf söndürme fırını	73-270	-
Fosforik asit üretimi:	30-150	-
	4000-12000	-
	-	11100
	-	1460
Fosfat gübresi tesisi atığı:	-	308
	-	1050
Hidrojen florür üretimi:	-	13
	-	193
Cam üretimi:		
-Televizyon resim tüpü	-	143
-Akkor ampul soğutma	-	2800
-Preslenmiş ve şişirilmiş cam	194-1980	-
Floroborat kaplama banyosu	-	134
Titanyum kireçlenmeyi önleme banyosu	60000-99500	-
Alüminyum oksidasyonu önleme banyosu	-	2250
Çelik alaşımı kireçlenmeyi önleme banyosu	16000-39600	-
Asidik kömür temizleme atığı	-	81

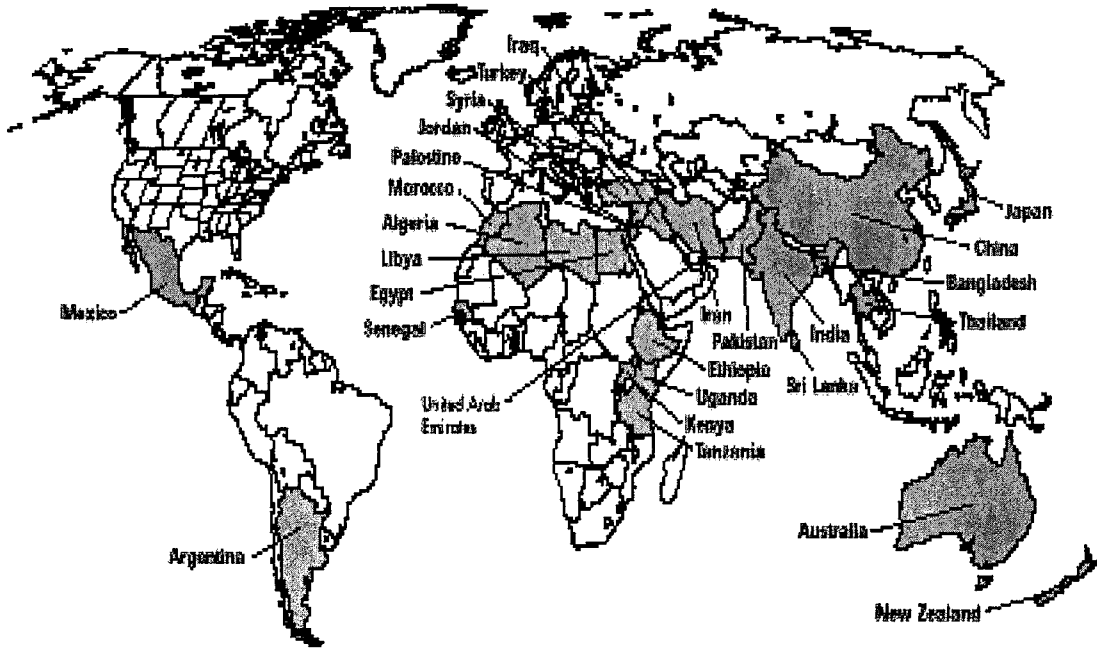
Ülkemizde Diş Hekimliğinde florür iyonu konusunda ilk araştırma ve yayın 1955'te Prof. Dr. Pertev Ata tarafından Isparta'da gerçekleştirilmiştir. Isparta'da içme sularındaki florür iyonu miktarını tespit etmiş ve 10-18 yaşlarındaki çocukların dişlerini çürük ve dış görünüş bakımından incelemiştir. Afyon ilindeki çocukları da kontrol grubu olarak kullanmıştır. Ülkemizde florür iyonu ile ilgili olarak tespit edilen diğer kayıtlar; 1960'da Isparta'da kullanılan suların florür iyonu miktarını bildiren bir tebliğ, 1961'de Havza ve Vezirköprü'de lekeli mine vakalarının görüldüğü ve Ağrı ve Doğubeyazıt'ta bazı köylerde lekeli mine vakaları ile ilgilidir. Ancak ülkemizde bugüne kadar en yaygın bilinen ve nüfus olarak en çok insanın etkilendiği lekeli mine bölgesi Isparta şehir merkezidir (Kartöz, 1992).

Bu tez çalışması kapsamında, Isparta şehrindeki bazı kaynakların florür iyonu açısından durumu incelenmiş ve Çizelge 2.2'de verilen değerler ölçülmüştür. Ölçülen değerler, şehrin batı kısmında yer alan kaynaklarda suyun sağlık açısından riskli düzeyde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.2 2001 yılında Isparta şehrindeki bazı içme suyu kaynaklarında florür iyonu konsantrasyonları

Kaynaklar	Konsantrasyon (mg/l)
Karbuç Çeşmesi	0,78
Yenice Mah. Çeşmesi	2,63
Bezirgan Suyu	0,68
Yakaören Köyü Çeşmesi	0,76
Milas Kavşağı Çeşmesi	1,73
Kumlusu Çeşmesi	2,70
Isparta şehir şebekesi	0,31
Üniversite şebekesi	0,58

Dünyanın çeşitli yerlerinde içme sularında görülen florür iyonu konsantrasyonları ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir. Günümüz dünyasında, yüksek konsantrasyonda florür içeren içme sularından kaynaklanan florosis hastalığı problemi ile mücadele eden 25 ülke vardır. Hindistan'da 6 milyonu çocuk olmak üzere toplam 62 milyon kişi (Vaish, 1996) ve Meksika'da 5 milyon kişi (Diaz Barriga et. al, 1997) florür iyonundan etkilenmektedir. Şekil 2.1'de dünyada florür iyonu probleminin görüldüğü ülkeler gösterilmiştir.



Şekil 2.1 İçme suyu kaynaklı endemik florosis hastalığının görüldüğü ülkeler (Diaz Barriga et. al, 1997)

2.3 Florür İyonunun Sağlık Üzerindeki Etkileri

Dişlerin flor ihtiva ettiğini ilk defa Morichini, bildirmiş ve bunu takip eden yıllarda bir çok araştırmacı dişlerdeki flor miktarının diş sağlığını etkilediğini savunmuştur. 1902’de ABD’de Colorado Springs’te, diş hekimi Frederick Mc Kay, hastalarının çoğunda dişlerde kahverengi ve kalıcı lekeler olduğunu tespit etmiş ve bu dişlerin lokal sebeplerle meydana gelebileceğini düşünerek, bunlara lekeli mine adını vermiştir. 1906’da Britton, evlere ait kuyuların terk edilip, derin açılmış kuyulardan şehre su verilmesi sonucu yeni suyu içmeye başlayan çocuklarda daha önce görülmeyen lekeli minenin meydana geldiğini görmüş ve sulara hangi konsantrasyonda florür iyonunun lekeli mine oluşumuna neden olduğunu araştırmaya başlamıştır. Bu araştırmalar sırasında elde edilen bir sonuç da lekeli mine ihtiva eden dişlerin diğerlerine göre çürüğe karşı daha fazla dayanıklı olmasıdır. (Kartöz, 1992)

İçme sularında, florür iyonu konsantrasyonun yetersiz olduğu durumlarda, özellikle yaş aralığı 6 ay ile 16 yaş olan çocuklar için sulara florür iyonu ilavesi gerekmektedir. Çizelge 2.3’de çeşitli yaş aralıklarında çocuklara verilmesi gerekli florür iyonu miktarları gösterilmiştir. Günlük florür iyonu ihtiyacı, çocuklarda 10 kg. için 0,4 mg, yetişkinlerde 1,5

mg, hamile kadınlarda ise 2,05 mg olarak hesaplanmıştır. Bunun 0,254-0,50 mg'lık kısmı gıdalardan alınır geri kalanı da içme suyundan temin edilir (Public Health Service, 1990).

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) raporları gereğince; Isparta şehrinde, iklime bağlı su tüketim miktarı da göz önüne alınarak, içme sularındaki maksimum florür iyonu miktarının 1,2 mg/l olması gerektiği belirlenmiştir. Buna karşılık, Isparta ve çevresinde, florür iyonu miktarı fazla olan volkanik arazide tarım yapıp, ekinler florürlü sularla sulandığı için yöre halkı, normalde gıdalarla alması gereken 0,25-0,50 mg florürden çok daha fazla florür iyonu almaktadır. Bu durumda, Samsar (1983)'a göre, içme sularının, 1 mg/l' den daha fazla florür iyonu ihtiva etmesi bölge halkında kronik florür zehirlenmesine neden olacaktır.

Çizelge 2.3 İçme suyu florür içeriğine göre çocuklara verilmesi gerekli günlük ilave miktarlar (ADA, 1995)

Yaş	İçme Suyundaki Florür İyonu Konsantrasyonu (ppm)		
	< 0,3	0,3-0,6	> 0,6
0 - 6 ay	-	-	-
6 ay - 3 yıl	0,25 mg/gün	-	-
3 - 6 yıl	0,50 mg/gün	0,25 mg/gün	-
6 - 16 yıl	1,0 mg/gün	0,50 mg/gün	-

Florür iyonunun sağlık üzerindeki faydalı etkileri belli bir konsantrasyon aralığındadır. Genelde kabul edilmiş ortalama değer 1,0 mg/l' dir. Bu değer, çocuklarda yaşa bağlı olarak, genelde ise ortalama sıcaklığa göre değişiklik gösterir. Kabaca, 0,8 – 1,5 mg/l aralığındaki florür iyonu konsantrasyonları insan sağlığına faydalı etkiler göstermektedir. Bu faydalı etkiler ergenlik çağında, optimum düzeyde florürlü su içen insanlarda diş çürümelerinde azalma olarak ortaya çıkar (Murray et al. 1982). Diş çürümelerindeki azalma, florür iyonlarının kalsiyum iyonlarıyla bağlanarak ve diş minelerini kuvvetlendirmesi ile meydana gelir. Bu şekilde sağlanan diş çürümeleri vakalarındaki azalma, yüksek olan diş tedavi masraflarını azaltmakta ve ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Eğer aşırı miktarda florür iyonuna maruz kalınırsa, diş florosisi ile beraber iskelet florosisi de görülür. Fakat, bu durum, daha nadirdir (Stevenson, 1957). Uzun bir müddet, 4 mg/l' den daha fazla konsantrasyonda florür iyonuna maruz kalındığında az sayıda asemptomatik osteoklerosis vakası görülür. 10-40 mg/l konsantrasyon aralığında florür iyonuna maruz kalındığında bireylerde crippling florosisle rastlanılır. Dean (1942), ABD'de yaptığı geniş kapsamlı incelemeler sonucu 97 yerleşim yerinde florosisli dişlere rastlamıştır. Lekeli mineyi başlatan en az florür iyonu miktarını 1 mg/l olarak bulmuştur. Bu miktarda florür iyonu

bulunan suyu içenlerin yaklaşık %10'nunda lekeli mine tespit etmiştir. Çizelge 2.4'te Dean tarafından yapılan diş florosisi sınıflandırması verilmiştir.

Çizelge 2.4 Diş florosisi sınıfları (Dean, 1942)

Sınıf	Kriter – Diş Minesinin Durumu
Normal	Düzgün, parlak, yüzeyi solmuş, krem rengi-beyaz arası, yarı saydam
Başlangıç	Birkaç beyaz benek veya beyaz leke
Çok az	Diş yüzeyinin %25'inden az kısmında, küçük, opak ve kağıt beyazlığında benekler
Az	Diş yüzeyinin %50'sinden az kısmında opak alanlar
Orta	Tüm diş yüzeyinde etkilenme, sivri yüzeylerde göze çarpan bir yıpranma ve kahverengi lekeler
Şiddetli	Tüm diş yüzeyinde leke veya oyuk biçiminde kalıcı kahverengi lekeler

1-5 mg/kg dozda florür iyonuna maruz kalındığında akut toksik etkiler görülür. Toksisite semptomları; mide bulantısı, kusma, ishal ve karın ağrısı sık meydana gelen krizler biçiminde görülür. Kalp atışlarında ritim bozuklukları ve koma hali de toksik etkiler arasındadır (Duxbury, et al. 1982). Toksikolojik etki olarak; 250-450 mg/kg doza maruz kalınlığında şiddetli semptomlar, 4,0 g/kg doza maruz kalındığında ölüme sebebiyet verir. Öldürücü doz LD₅₀ 0,5 g/kg ila 2,5 g/kg arasında değişmektedir (De Zuane, 1999).

Potansiyel kanserojen olarak değerlendirilen florür iyonu ile yapılan araştırmalar neticesinde, kemik kanseri vakalarında, sularında florür iyonu olan ve olmayan topluluklar arasında önemli bir farklılık bugüne kadar görülmemiştir (Mahoney, et.al. 1991).

2.4 Florür İyonu Standartları

İçme sularında bulunan florür iyonunun sağlık üzerindeki etkileri anlaşıldıkça florür iyonu standartlarında da zaman içinde gelişmeler olmuştur. Bu standartların gelişimi aşağıda Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Türkiye'de TS 266'ya göre, içme sularında florür iyonu için müsaade edilen değer 1,0 mg/l ve maksimum değer 1,5 mg/l alınmaktadır.

Çizelge 2.5 Florür iyonu standartlarının gelişimi (De Zuane, 1999)

Standartın verildiği kurum	Standart değeri
USPHS 1925	Standart yok
USPHS 1942	1,0 mg/l
USPHS 1946	1,5 mg/l
USPHS 1962	1,4-2,4 mg/l (maksimum sıcaklığa bağlı olarak)
USPHS 1962	0,7-1,7 mg/l (optimum sıcaklığa bağlı olarak)
NIPDWR	1,4-2,4 mg/l (sıcaklığa bağlı olarak)
WHO (Guidelines)	1.5 mg/l (iklim şartları ve su tüketimine bağlı olarak)
WHO (European)	0,7-1,7 mg/l (sıcaklığa bağlı olarak)
Avrupa Birliği	0,7-1,5 mg/l (sıcaklığa bağlı olarak)
Sekonder MCL (1989)	2,0 mg/l
RMCL (1985)	4,0 mg/l
NAS	Optimum değerler aşılmamalıdır
USEPA (sınıflandırma)	Kanserojen değil
MCL (1986)	4,0 mg/l
MCL (1993)	4,0 mg/l

2.5 Florür İyonu Analizi

Florür iyonu analizi için kullanılan yöntemler aşağıda sıralanmıştır:

- İyon seçici elektrot metodu,
- SPADNS metodu,
- Complexone metodu ve
- Alizarin Visual metodu.

Standard Methods, (1995), florür iyonunun hassas bir şekilde tayininin halk sağlığı açısından çok önemli olduğuna işaret ederek, yukarıda sayılan metotlar arasında en uygun olanlarını elektrot ve kolorimetrik metotlar olarak göstermektedir. Fakat bu metotlarda da girişim yapıcı iyonlar hatalara neden olabilmektedir. Çizelge 2.6'da florür iyonu tayininde girişime neden olan maddeler verilmiştir. Girişim yapıcı bu maddeler ortamda varsa, distilasyonla uzaklaştırılır ve florür iyonu analizi yapılır.

Elektrot metodu, konsantrasyon aralığı 0,1 – 10 mg/l ve üzeri için uygundur. Endüstriyel atıklardaki floroboratlara gibi maddeler elektrotla tayin yönteminde hataya neden olmaktadır. İçme suları ve temiz sularda ölçümler bir iyon metre veya uygun bir pH metre ile çoğunlukla distilasyon gerekmeden yapılabilir (Standard Methods, 1995).

Çizelge 2.6 Florür iyonu tayininde girişim yapıcı maddelerin konsantrasyonları (Standard Methods, 1995)

Madde	Elektrot Yöntemi		SPADNS Yöntemi	
	Konsantrasyon (mg/l)	Hata çeşidi	Konsantrasyon (mg/l)	Hata çeşidi
Alkalinite (CaCO_3)	7000	+	5000	-
Alüminyum (Al^{+3})	3,0	-	0,1	-
Klorür (Cl^-)	20000		7000	+
Klor	20			
Renk ve Bulanıklık				
Demir	200	-	10	-
Hekzametafosfat ($[\text{NaPO}_4^{3-}]$)	50000		1.0	+
Fosfat (PO_4^{3-})	50000		16	+
Sülfat (SO_4^{2-})	50000	-	200	-

2.5.1 İyon seçici elektrot metodu

İyon seçici elektrot ile florür iyonu tayini prensip olarak, hücre içindeki lantanyum florür kristalinin çözeltide bulunan florür iyonu ile potansiyel oluşturmaktır. Florür iyonu aktivitesi, çözeltinin toplam iyonik gücüne ve pH' ya bağlıdır. Uygun bir tamponun ortama verilmesi, florürle kompleks yapıcı maddeler üzerinde üniform bir iyonik kuvvet sağlar, pH' yi ayarlar, daha önce oluşmuş kompleksleri kırar. Daha sonra elektrotla konsantrasyon ölçülür.

Florür iyonu özellikle alüminyum ve demir gibi çok değerlikli katyonlarla kompleks oluşturur. Kompleksleşmenin şekli; çözeltinin pH' sına, florür iyonu miktarına ve kompleks yapıcı metal türlerine bağlıdır. Bu kompleksleşmeyi önlemek için CDTA (cyclohexylenediamine-tetraacetic acid) kullanılır. Bu madde, girişim yapıcı katyonlarla kompleks oluşturarak florür iyonlarının serbest kalmasını sağlar. Asidik çözeltelerde, F^- zayıf iyonize olmuş HF.HF kompleksi oluşturur. Bu durumda CDTA tampon çözeltisi (TISAB II), ortamın pH 'sini 5 'in üzerine çıkararak bu kompleksleşmeyi engeller. Alkali çözeltelerde ise, hidroksit iyonları florür iyonlarından daha fazla ortamda bulunacağından, girişim söz konusu olur. Bu da tampon çözelti ile pH' ın ayarlanması ile düzenlenir ve florür iyonu ölçümü güvenilir bir şekilde yapılır (Standard Methods, 1995).

3. FLORÜR İYONU GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Günümüzde sulardan florür iyonu gideriminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Araştırmalar sonucunda yeni materyaller denenmekte ve florür iyonunun tutulma mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmaktadır. Günümüzde florür iyonu gidermede sık kullanılan klasik yöntemler ve bunların florür iyonu giderme mekanizmaları ile deneysel çalışmalarla performans tespitleri henüz yapılmış veya yapılmakta olan doğal ve suni malzemelere ait bilgiler ve alüminyum bileşiklerinin florür gidermedeki sağladığı başarılar nedeniyle alüminyum-florür kimyası üzerinde durularak, konu ile ilgili yapılmış araştırmalar sunulmuştur.

3.1 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması yada bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır.

Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle absorpsiyondan ayrılır. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmasıdır.

Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır.

Aşağıda sırasıyla adsorpsiyon mekanizmaları, izotermi ve uygulamaları ele alınmıştır.

3.1.1 Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyon mekanizması temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır;

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorban noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür (Smith, 1981).
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith, 1981).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon gradientine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- **Film Difüzyonu:** Adsorban (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorban yüzeyine difüzyonu
- **Por Difüzyonu:** Adsorbat molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içine doğru difüzyonu (Ersoy, 2000).

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları ile üç şekilde gerçekleşir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağlıdır.

Polar adsorbentler hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbentler ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbentler, polimer adsorbentler ve silikalit sayılabilir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorbatın yüzey üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması ve çözeltideki iyonlar ile adsorbentin yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Partikül yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. ($\cong\text{M-OH}$, $\cong\text{M-OH}_2^+$, $\cong\text{M-O}^-$ vb.) Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur (<http://courseweb.edtech.uottawa.ca>).

Yüzeyde kompleksleşme modeli ile açıklanan adsorpsiyonla ilgili olarak yapılan bazı kabuller;

- Langmuir izoterminin bir uygulamasıdır
- Kompleksleşme reaksiyonlarında kütle kanunları uygulanabilir
- Aktiviteler konsantrasyonla doğru orantılıdır
- Fonksiyonel grupların bağlanmış olduğu adsorbant partiküllerinin tutma kapasiteleri belirlidir.

Yukarıdaki kabullere göre anyon adsorpsiyonu;

- pH azalması ile birlikte artar
- Düşük pH larda fonksiyonel grupların protonla kaplanması:



şeklinde olur

- Kinetik açısından adsorpsiyon, birinci derece kinetiğe uyar
- İlk etapta reaksiyon hızlı bir şekilde gözlenir daha sonra yavaşça dengeye ulaşır
- Desorpsiyon, her zaman geri dönüşümlü olmayabilir

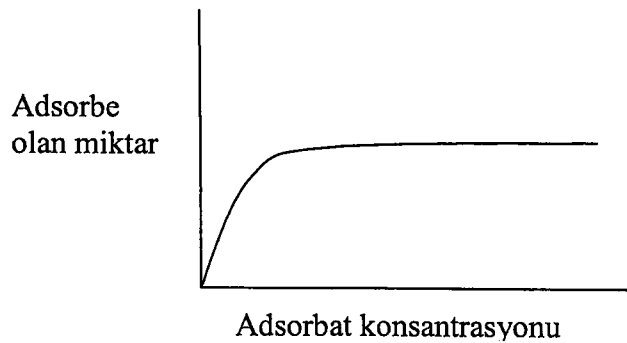
3.1.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Langmuir , Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermidir.

Langmuir izotermi (1918): Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. (Şekil 3.1) Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.1 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı
(<http://www.andrew.cmu.edu>)

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{x}{m} = \frac{abc}{(1+ac)} \quad (3.2)$$

Burada;

- a ve b = Langmuir izotermi sabiti
- c = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)
- x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
- m = Adsorbentin ağırlığı (mg veya g)

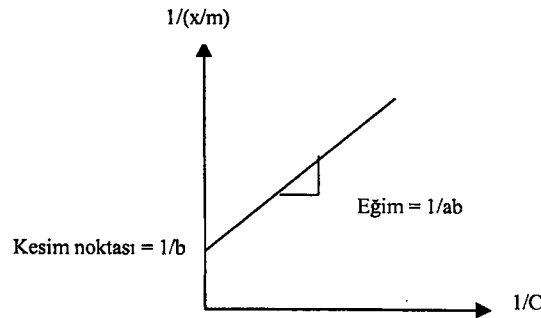
yukarıdaki eşitlik şu şekilde düzenlenebilir;

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (3.3)$$

veya

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{(abc)} \quad (3.4)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/c$ değerleri noktalandığında Şekil 3.2' deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit



değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır (Benefield et.al.,1982).

Şekil 3.2 Langmuir izotermi (Benefield et al.,1982)

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından ünitardır,

- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

Freundlich izotermi: Freundlich(1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

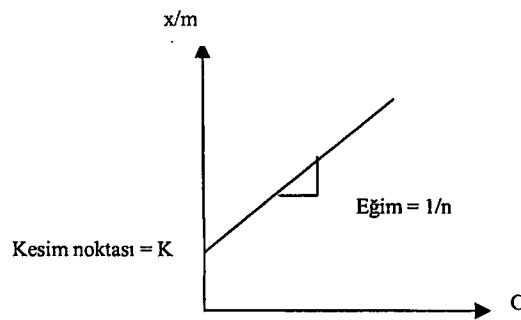
$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (3.5)$$

- x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
- m = Adsorbentin ağırlığı (mg veya g)
- K = Freundlich izotermi sabiti
- C = Denge halindeki çözeltide adsorbent konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)
- n = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (3.6)$$

şekline girer. Böylece, $\log (x/m)$ 'e karşı $\log C$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir Şekil 3.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K sabitleri doğrunun eğimi ve eksenleri kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçektedir (Benefield et. al.,1982).



Şekil 3.3 Freundlich izotermi(Benefield et al.,1982)

Brunaur-Emmet-Teller izotermi: 1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbent yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorbent yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

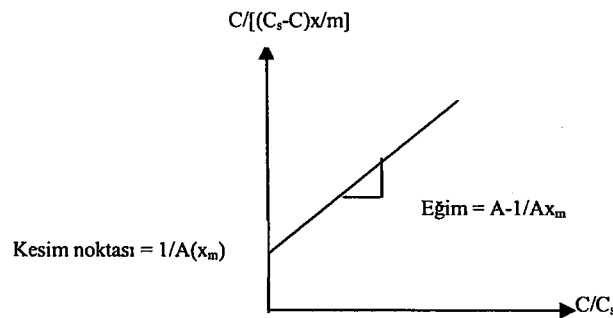
$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s - C)[1 + (A - 1)C / C_s]} \quad (3.7)$$

- x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
- m = Adsorbent ağırlığı (mg veya g)
- A = Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
- C = Denge halindeki çözeltide adsorbent konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)
- x_m = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)
- C_s = Çözeltideki adsorbent doyum konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)

Denklem 3.6 yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (3.8)$$

elde edilir. Buradan hareketle C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri noktalandığında aşağıda Şekil 3.4'te görüldüğü gibi eğimi $A-1/Ax_m$ olan ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir (Benefield et. al.,1982).



Şekil 3.4 BET izotermi (Benefield et al.,1982)

Langmuir, Freundlich ve BET izotermlerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık

çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar. Böylece Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izotermin uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir (Benefield et al.,1982).

Aşağıda, florür iyonu giderme mekanizması adsorpsiyon olan yöntemlerden aktif alümina adsorpsiyonu, alüminyum sülfat ile koagülasyon ve magnezyum tuzları ile giderme yöntemleri açıklanmıştır.

3.1.3 Florür iyonu gideriminde adsorpsiyon uygulamaları

Adsorpsiyon, sağladığı yüksek giderme verimi ile florür iyonu gideriminde kullanılan yöntemlerin en önemlilerindendir. Günümüzde, başta aktif alümina, alüminyum sülfat ve magnezyum tuzları ile yapılan adsorpsiyon uygulamalarının yanı sıra yeni adsorban materyaller de geliştirilmektedir. Adsorban materyaller, uygulamada tek başlarına yada başka materyallerle birlikte de kullanılmaktadır. Endüstriyel ve içme suyu uygulamalarında, çöktürme ve adsorpsiyon mekanizmalarının beraber kullanıldığı (kireç ve alüm örneği gibi) durumlar da mevcuttur.

3.1.3.1 Aktif alümina adsorpsiyonu

Florür iyonunun adsorpsiyonla gideriminde en sık rastlanılan proses, aktif alümina adsorpsiyonudur.

Aktif alümina (Al_2O_3), yarı kristal yapıda, granüler, yüksek poroziteli, ticari olarak da kurutucu olarak kullanılan inorganik bir adsorbenttir. Aktif alümina metodu, malzeme olarak geri dönüşümlüdür. Bazı kaynaklarda proses iyon değişimi olarak ifade edilse de Wu ve Nitya (1979) prosesin adsorpsiyon olduğunu ve Langmuir izotermine uyduğunu ve florürün aktif alümina ile adsorpsiyonunun alümina:florür oranının ve pH 'nin bir fonksiyonu olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca araştırmacılar yaptıkları çalışmada, Alcoa Type-F1 tipi alüminanın, maksimum florür iyonu adsorplama kapasitesinin 12 mg/g ve maksimum adsorpsiyonun görüldüğü pH değerinin ise 5 olduğunu tespit etmişlerdir. Aktif alümina metodu küçük sistemler için ekonomik açıdan fizibildir. Prosesin sürekli bir şekilde kontrolü gerekmektedir.

Aktif alümina, florür iyonu giderimi amacıyla, uzun yıllardan beri “contact beds” olarak adlandırılan aktif alümina temas yatakları ve temas kolonları şeklinde kullanılmaktadır. Aktif alüminanın rejenerasyonu genellikle kostik, sülfürik asit, hidroklorik asit ve alüm ile

yapılmaktadır. Genel uygulamada kostik ile rejenerasyon tercih edilmektedir. Kostik ile rejenerasyon sonrasında, yatak, sülfürik asit ile nötralize edilmektedir.

Aktif alümina, florür iyonu gideriminde, anyon değiştirici sentetik reçinelere göre daha üstündür. Anyon değişim reçineleri, alüminanın florür iyonu seçicilik özelliğine sahip değildir. 1940'lardan bu yana aktif alüminanın bu florür iyonu seçiciliği bilinmekte ve içme sularından florür iyonu gidermede kullanılmaktadır (Maier, 1953).

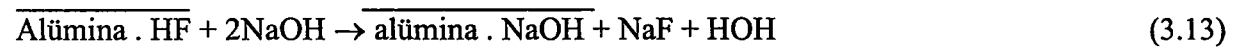
Su arıtımında kullanılan aktif alümina, genelde 28-48 mesh (0,3-0,6 mm) çapındadır ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in 300 –600 °C sıcaklıkta dehidratasyonu sonucu elde edilir. Yüzey alanı 50-300 m^2/g 'dır. Aktif alümina prosesi pH 'a karşı hassastır ve anyonlar en iyi pH 8,2'nin altında adsorbe olur. Aktif alümina ile florür iyonu adsorpsiyonu ve desorpsiyonu aşağıda denklem 3.8 ve 3.9 'da verilmiştir. Denklemlerdeki $\equiv\text{Al}$, alümina yüzeyini, üstü çizgili olan kısım ise katı fazı temsil eder.



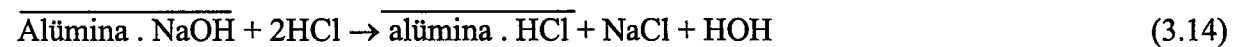
HCl ile muamele edilmiş alümina, florür iyonları ile temas ettirilirse, klorür iyonları ile kuvvetli bir şekilde yer değiştirirler. Alüminanın yüzeyi ise asidik olarak kalır (pH 5-6). Bu değişim iyon değişimine benzer ve denklem 3.11'deki gibi ifade edilir.



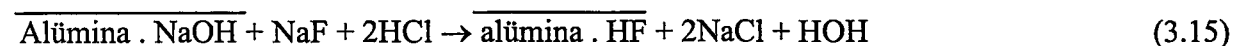
Florür iyonu ile dolmuş adsorbenti rejenere etmek için seyreltik (0.25 – 0.5 N) NaOH kullanılır.



Florür iyonu giderme kapasitesini yeniden kazandırmak için de 0.5 N HCl ile yeniden asitlendirilir.



Bu aşamalardan sonra alümina yeniden florür iyonu tutmak üzere hazırdır. Yukarıdaki denklemler tek bir denklemle özetlenecek olursa; 3.14 denklemi elde edilir.



Aktif alümina ile florür iyonu giderimi prosesi dizayn kriterleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Sorg(1980), yaptığı araştırmada, içme suyu amaçlı florür iyonu gideriminde iyon değişimi ve aktif alümina proseslerinin maliyetlerini karşılaştırmıştır. Aşağıda Çizelge 3.2’ de her iki prosesin yatırım ve işletme maliyetleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buradan aktif alüminanın düşük yatırım maliyetine karşı; işletme sırasında, 500,000 gpd (1893 m³/gün) veya üzerindeki kapasiteler dışında yüksek işletme giderleri olduğu dikkati çekmektedir.

Çizelge 3.1 Aktif alümina ile florür iyonu giderimi prosesi dizayn kriterleri (AWWA, 1990)

Parametre	Genel değerler veya aralık
<i>İşlem ve geri yıkama</i>	
Florür iyonu konsantrasyonu	3-6 mg/l
Yatak malzemesi	Alcoa F-1 aktif alümina
Yatak malzemesi ebadı	28*48 mesh (0,3-0,6 mm)
Yatak malzemesi derinliği	1-1,5 m
Florür iyonu kapasitesi	3000-5000 g/m ³
1.4 mg F ⁻ /l için yatak hacmi	1000-1500
Çalışma debisi	200 l dk / m ³
Çalışma akım hızı	163-326 l dk / m ²
Geri yıkama akım hızı	326-367 l dk / m ²
Geri yıkama süresi	5-10 dakika
<i>NaOH Rejenerasyonu</i>	
Rejenerant hacmi	5 yatak hacmi
Rejenerant debisi	67 l dk / m ³
Rejenerant konsantrasyonu	%1 NaOH (0.25N)
Toplam rejenerant temas süresi	75 dakika
Durulama hacmi yer değişimi	2 yatak hacmi
Durulama hızı yer değişimi	67 l dk / m ³
<i>H₂SO₄ Nötralizasyonu</i>	
Asit konsantrasyonu	%2.0 H ₂ SO ₄ (0.4 N)
Asit hacmi	pH ‘ı 5,5 değerine getirecek kadar, yaklaşık 1,5 yatak hacmi
Durulama hacmi yer değişimi	2 yatak hacmi
Durulama hızı yer değişimi	67 l dk / m ³

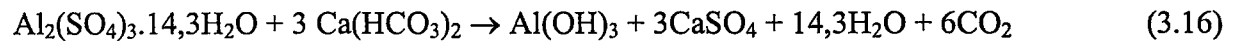
Çizelge 3.2 Florür iyonu giderimi yatırım ve işletme maliyetleri (1980), (Sorg, 1980: Patterson'dan, 1985)

Kapasite (l/gün)	Yatırım Maliyeti, \$/1,000 l/gün	
	İyon Değişimi	Aktif Alümina
189.000	1,210	1,000
378.000	680	580
945.000	340	288
1.890.000	212	184
3.780.000	150	130
Kapasite (l/gün)	İşletme Maliyeti, \$/1,000 l/gün	
	İyon Değişimi	Aktif Alümina
189.000	0,63	0,71
378.000	0,33	0,41
945.000	0,17	0,18
1.890.000	0,11	0,10
3.780.000	0,07	0,06

3.1.3.2 Alüminyum sülfat (alüm) ile koagülasyon

Florür iyonu gideriminde alüminyum sülfat ile koagülasyon, flokülasyon, çöktürme ve filtrasyon ünitelerinin varlığını gerektiren bir giderme yöntemidir.

Alüm suya verildiğinde alkalinite ile reaksiyona girerek çözünmeyen $Al(OH)_3$ meydana getirir. Ortamdaki florür iyonları meydana gelen $Al(OH)_3$ partiküllerine adsorbe olarak ortamdan uzaklaşır (Rabosky, et al. 1974).



Metodun en önemli dezavantajı fazla miktarda çamur oluşumu ve bunun bertarafı sorunudur (De Zuane, 1999).

Burada, florür iyonları, alüminyum hidroksit partikülleri ile beraber çökerek ortamdan ayrılırlar. Bu olay, pH 6-7 arasında en verimli şekilde olmaktadır.

Rabosky ve ark. (1974) yaptığı araştırmada, başlangıç florür iyonu konsantrasyonunun 100 mg/l olan bir suda, kireç ile çöktürme işleminden sonra florür iyonu konsantrasyonu 5-5,2 mg/l seviyesine düşmüştür (pH 12,9). Yapılan alüm koagülasyonu neticesinde ise florür iyonu konsantrasyonu 1,7 mg/l' ye düşmüş pH ise 5,9-7 olmuştur.

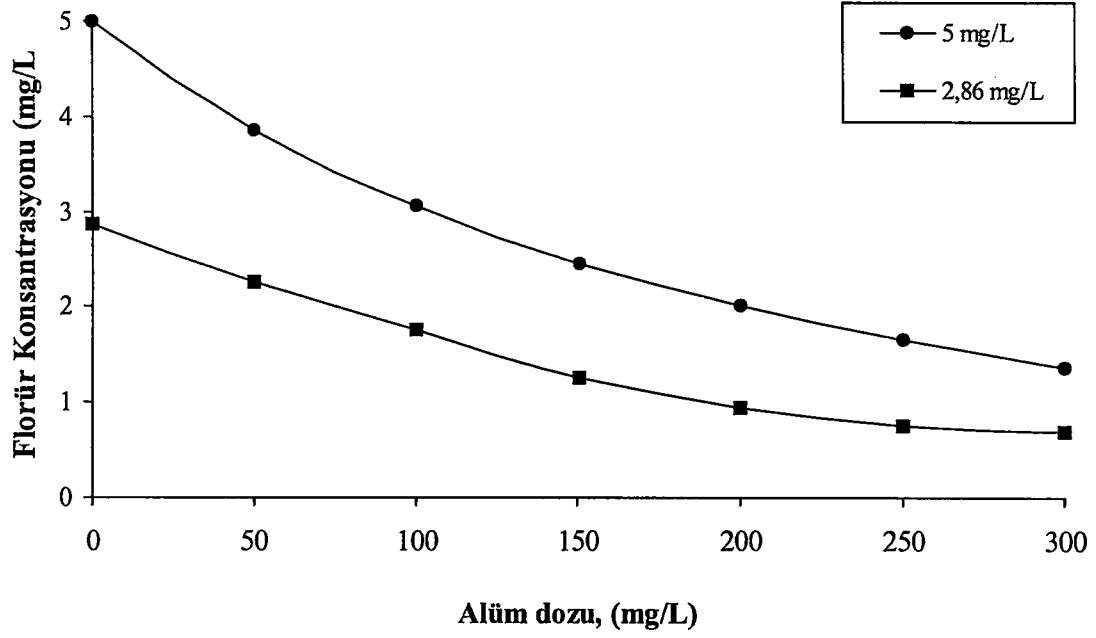
Düşük sertlik ihtiva eden sular için alüm koagülasyonu ve pH ayarı için, az miktarda kireç ilavesi ile yapılan arıtma sonucunda florür iyonu konsantrasyonu 3,6 mg/l 'den 1 mg/l' ye rahatlıkla düşürülebilmektedir. Daha sert sular için ise diğer florür iyonu giderme yöntemleri daha etkilidir (Patterson, 1985).

Zabban ve Helwick, 100 mg/l konsantrasyona kadar florür iyonu içeren suların arıtımında, çıkış suyu florür iyonu konsantrasyonunun sadece alüm dozuna ve arıtma pH sine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. En iyi arıtma veriminin pH 7 de alüm dozunun 40 mg/mg florür olduğu şartlarda florür iyonu konsantrasyonun 100 mg/l 'den 4,8 mg/l' ye düştüğünü göstermiştir. Alüm dozunun 200 mg/mg florür iyonu olduğu durumda florür iyonu konsantrasyonu 2 mg/l 'ye düşmüştür (Patterson, 1985).

Sollo ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l gibi düşük bir değerde yapılan florür iyonu giderimi çalışmalarında, florür iyonu giderme verimini etkileyen en önemli iki parametrenin, alüm dozunun başlangıç florür iyonu konsantrasyonuna oranı ve pH (optimum 6,2-6,4) olduğunu göstermişlerdir. Burada kalsiyum konsantrasyonunun etkisi diğer iki parametreye göre daha azdır (Patterson, 1985).

Şekil 3.5'de başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 2,86 ve 5,0 olan iki numunenin alüm koagülasyonundan sonra elde edilen arıtma değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 'de ise alüm dozu ve kalsiyum konsantrasyonunun florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi gösterilmiştir (Patterson, 1985).



Şekil 3.5 Başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 2,86 ve 5,0 mg/l olan iki numunenin alüm koagülasyonu sonrası elde edilen arıtma değerleri (Patterson, 1985)

Çizelge 3.3 Alüm dozu ve kalsiyum konsantrasyonunun florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi (Patterson, 1985)

Arıtma pH'si	Alüm Dozu (mg/l)	Başlangıç F (mg/l)	Alüm:Florür oranı (mg/mg)	İlave Edilen Kalsiyum (mg/l)	Kalan F (mg/l)	% Florür Giderimi
6,4	100	5,0	20,0	0	3,3	35
				50	3,2	37
				200	3,1	39
6,3	200	4,7	42,6	0	2,1	56
				50	2,0	58
				200	1,9	59
6,2	300	4,8	62,5	0	1,3	73
				50	1,3	74
				200	1,2	75

3.1.3.3 Magnezyum tuzları ile giderme

İçme sularındaki fazla florür iyonunu giderme amacıyla yapılan ilk araştırmalarda kireç-soda yumuşatma prosesi ile florür iyonunun giderildiği tespit edilmiştir. Florür iyonu giderimi, pilot ve tam ölçekli sistemlerin her ikisinde de giderilen magnezyum sertliği miktarının karekökü ile orantılı olacak şekilde, başlangıçtaki florür iyonu seviyesinin bir fonksiyonudur. Bu olay, florür iyonlarının, yumuşatma prosesinde oluşan magnezyum hidroksit floklarına adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. Bu proseste 3-4 mg/l' lik florür iyonu konsantrasyonunun 0,8-1,1 mg/l 'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu prosenin dezavantajı magnezyumun olmadığı şartlarda suya magnezyum verilmesinin gerekliliğidir. Bundan dolayı, arıtılacak olan suda, magnezyumun olmadığı şartlarda proses ekonomikliğini kaybetmektedir (Patterson, 1985).

3.2 İyon Değişimi Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları

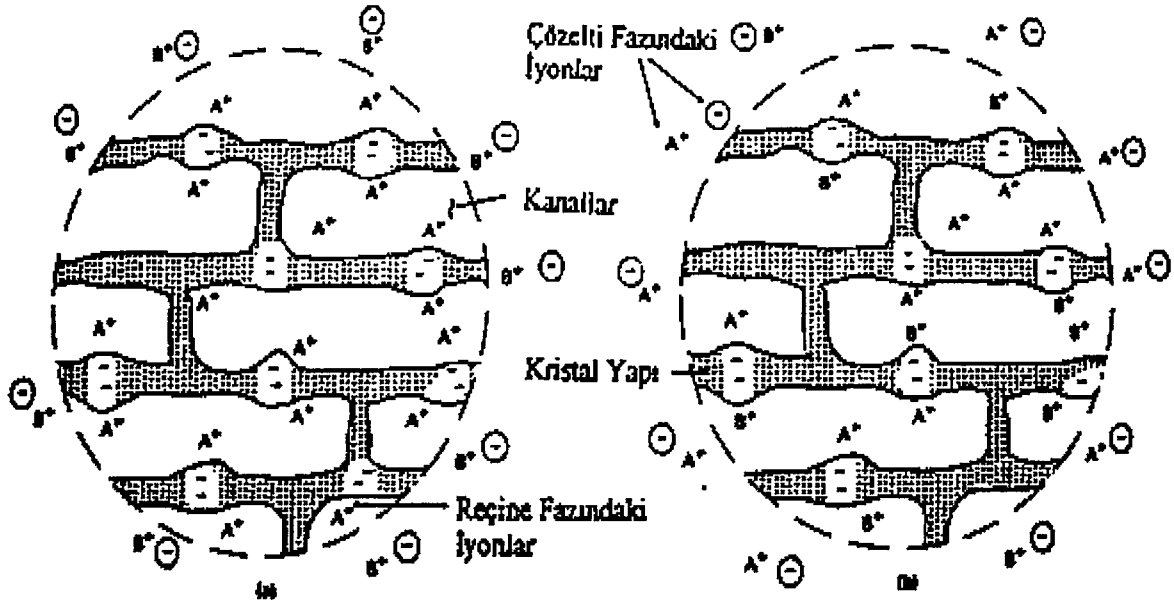
İyon değiştirme reaksiyonu bir çözeltideki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişidir. Eğer M^-A^+ yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak buradaki M^- kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A^+ ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer M^-A^+ iyon değiştirici, içerisinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisine konursa aşağıda verilen iyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



Yukarıda verilen bu reaksiyon bir katyon değiştirme reaksiyonu olup Şekil 3.6 'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Aynı şekil üzerinde eğer M^+A^- yapısında bir iyon değiştiriciyi, içerisinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine ilave ettiğimizde, aşağıda verilen anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



İyon değiştirme işlemi stokiometrik bir denklem olup, katı fazdan çözeltiye ve çözültiden de katı faza geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltiye geçtiğinde çözelti, eğer Na^+ iyonu içeriyor ise altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen toplam değerlik sayısının eşit olması sağlanır.



Şekil 3.6 Katyon değişirici bir reçinenin yapısı a) İyon değişiminden önce, b) İyon değişiminden sonra (Charles et al., 1995: Ersoy'dan, 2000)

Günümüzde çoğunlukla reçinelerin kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır (Ersoy, 2000);

- Sıvı atıklardan hümkik asidin uzaklaştırılması,
- Endüstriyel proses atıklarından fenolün uzaklaştırılması,
- İçme suyu sertliğinin giderilmesi,
- Endüstride ve laboratuarda kullanılan suyun demineralizasyonu,
- Nükleer santrallerin soğutma sularının arıtılması,
- Yeraltı sularından nitratların uzaklaştırılması,
- Yeraltı sularından radyumun uzaklaştırılması,
- Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanürün atıksulardan uzaklaştırılması.

Doğada iyon değişimi yapma kabiliyetine sahip bir çok maddeler bulunmakta ve uygulamada kullanılmaktadır. Bunları; esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil etmektedir. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri silikat minerallerine göre 3-10 kat daha fazladır. Kil minerallerinin ve zeolitlerin sahip oldukları iyon değiştirme özellikleri, üç temel unsurdan kaynaklanır. Birinci unsur, kristal yapıyı oluşturan

SiO_4 tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değeriğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur, boyut küçültme (kıırma, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değişebilir özellikte katyonlar (H^+ vb.) veya anyonlar (OH^- vb.) adsorbe olabilir. Üçüncü unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H^+ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H^+ iyonları da değişebilir özellikte olup, diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Özellikle kil minerallerindeki iyon değiştirme kapasitesinin %20'si son iki unsurdan kaynaklanmaktadır (Townsend, 1991).

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir;

- Kimyasal stabilite (aside dayanıklılık)
- Hidrolik dizaynın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel stabilite
- Hızlı iyon değiştirme mekanizması
- Kontrollü ve efektif bir iyon değiştirme kapasitesi
- Termal stabilite
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi (Liberti et al. 1983).

İyon değiştirme kinetiği, adsorpsiyon kinetiğine benzer olup, film difüzyonu ve partiküller arası difüzyon ile oluşur (Harland, 1994). Katı partikül etrafını saran sıvı film tabakasından partikül yüzeyine ve partikül yüzeyinden sıvı film tabakasına doğru elektriksel nötrallığı koruyacak şekilde bir iyon difüzyonu söz konusu olur. Buradaki kütle transferinde etkili olan kuvvet konsantrasyon farklılığı yani elektriksel çift tabakadaki sabit (stern) tabaka ve hareketli (difüze) tabaka arasındaki dengeleyici iyonların konsantrasyon gradyanıdır. Eğer hareketli tabaka içerisine belirli miktar iyon ilave edilirse bunu dengelemek üzere stern ve difüze tabaka arasında bir iyon alış veriş i olacaktır. Bu durumda partikül yüzeyi ile sabit tabaka arasındaki denge bozulacağından bunu dengelemek üzere yeniden partikül yüzeyi ile sabit tabaka arasında bir iyon değiş iimi meydana gelecektir.

3.2.1 Florür iyonu gideriminde iyon değiş iimi uygulamaları

Florür iyonu gideriminde iyon değiş iimi de uygulanmaktadır. Uygulanan yöntemlerden en sık karşılaşılanları, bone char ve anyonik reçinelerle yapılan giderme çalışmalarıdır.

3.2.1.1 Bone char

Bone Char, hayvan kemiğinin 1100-1600°C 'de karbonize edilmesi ile elde edilir. Hidroksiapatitin biraz daha az saf halidir (OH-AP)(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Kemiğin genel formülü ise Ca_{10-x}Hx(PO₄,CO₃)₆(OH)_{2-x}' dir. Burada x 0-2 arasında bir değer alır. (Posner, 1987). Bone Char' ın çapı 28-48 mesh arasındadır. Bone Char' daki proses iyon değişimidir. (Christoffersen, 1984). Burada, kemiği meydana getiren apatitin karbonat radikali Ca(PO₄)₆.CaCO₃ florür iyonu ile yer değiştirerek çözünmeyen florapatiti meydana getirir.

Helfferrich'e göre (1962) florür iyonunun Bone Char' da tutulma süreci üç aşamada olmaktadır;

1. Dış Yüzeye Difüzyon
2. Partikül porlarına difüzyon
3. İyon Değişimi: $\text{OH}^- \text{AP} + \text{F}^- \rightarrow \text{F}^- \text{AP} + \text{OH}^-$

Florür iyonlarının OH⁻ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu stabil bir bileşik meydana gelir. Bu da hidroksiapatiti florür iyonu tutulması için daha uygun hale getirir. (Bregnhøj, Nørremark 1990)

Florür iyonu tutulması en iyi pH 6-7 aralığında meydana gelir ve adsorpsiyon çok tabakalı tipte olup Freundlich izotermine uymaktadır. Aktif karbona kıyasla üç kat daha fazla florür iyonu adsorbe olur. (Seepila, et al. 1998)

Bone Char'ın iyon tutma kapasitesi dolunca %1'lik kostik soda çözeltisi ile rejenere edilir.

3.2.1.2 İyon değiştirici reçine

Hem seyreltik hem de konsantre çözeltilere uygulanabilir. Uygun şartlar altında florür iyonunun tam olarak giderimi sağlanır. Seyreltik çözeltilerde düşük florür iyonu bakiyesi sağlamak için yapılan uygulamalar, içme sularında belli konsantrasyonda florür iyonu bulunması istendiği için, diğer uygulamalara göre daha ekonomiktir.

Anyonik iyon değişim reçinesi, bone char ve aktif karbon florür iyonu giderimi açısından karşılaştırıldığında; anyonik iyon değişimi reçinesinde florür iyonu giderimi, miktar olarak bone char ile hemen hemen aynı, aktif karbona göre ise iki kat fazladır(Patterson, 1985).

3.3 Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Giderme Çalışmaları

3.3.1 Kireç ile çöktürme

Kireç kullanımı, yüksek konsantrasyondaki florür iyonunu çöktürmek için kullanılan standart haline gelmiş bir yöntemdir. Kireç, atıksuda bulunan florür iyonu ile reaksiyona girerek kalsiyum florürü meydana getirir. Kalsiyum florürün, teorik olarak maksimum çözünürlüğü yaklaşık 8 mg/l' dir. Bu çözünürlük limitinin üzerinde de çökelti oluşturarak çökmektedir. Yapılan araştırmalara göre, 10-20 mg/l konsantrasyon aralığında çökelek oluşumu fazla değildir. Bununla birlikte 24 saatlik temas ile de teorik sınır olan 8 mg/l sınırına da ancak yaklaşılmaktadır. Kireç ile çöktürmede karşılaşılan bir başka sorun da oluşan çökeleğin kolay çökme özelliğinde olmamasıdır. Çizelge 3.4'de bazı florür iyonu giderme prosesleri ve elde edilen verim değerleri verilmiştir.

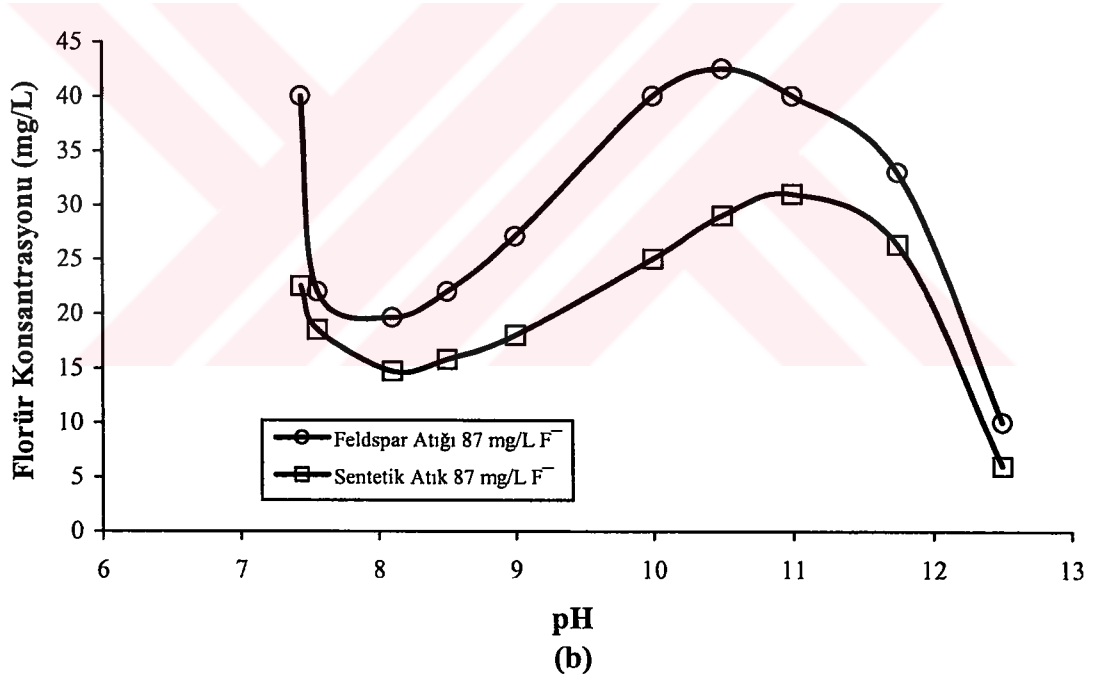
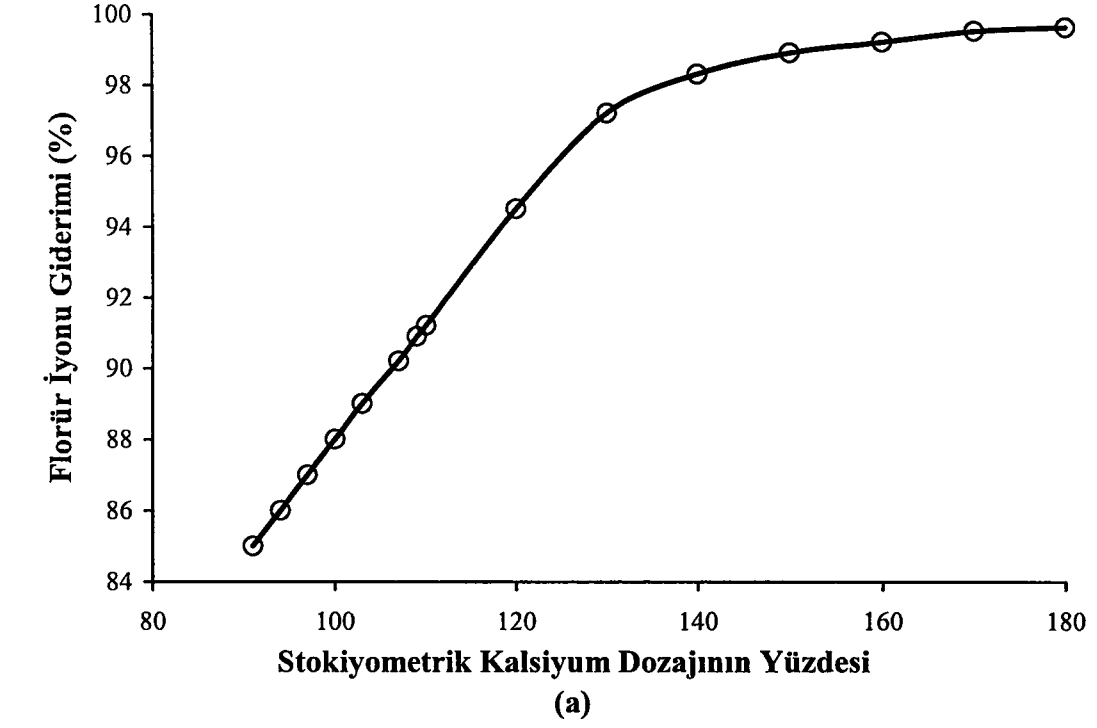
Yüksek kireç dozlarında, florür iyonu gideriminde iyi sonuçlar alınmıştır. Aşağıda, Şekil 3.7 'den de görüleceği üzere, kireç ile arıtmada en iyi sonuç litreye 4-8 g arasında kireç ilave etmekle elde edilir. Bu sistemde çıkış suyunun pH değeri 12'nin üzerinde olur. 4 g/l kireç dozu ile 19 saatlik bir temas sonucunda, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 200 mg/l olan bir suyun konsantrasyonu 3 mg/l' ye düşmüştür. Bir fosforik asit atığının florür iyonu konsantrasyonu da iki aşamalı kireç ilavesinden sonra 1460 mg/l 'den 9 mg/l' ye düşmüştür.

Sentetik ve endüstriyel atıksular ile yapılan laboratuvar araştırmaları neticesinde, pH ve kalsiyum konsantrasyonunun kireç ile arıtma prosesinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Bu etki Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Buradan da görüleceği üzere minimum çözülebilir florür seviyeleri pH 8 ve pH 12'nin üzerindedir.

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



İki aşamalı kireç kullanımının florür iyonu gideriminde etkili olması sebebiyle Mooney, iki aşamalı sistemdeki toplam kireç ihtiyacını azaltmak için, birinci aşamada kalsiyum karbonat ve kirecin beraber kullanılmasını önermiştir. Burada kalsiyum karbonatın maliyeti kireç maliyetinin üçte biri kadardır. Fosforik asit tesislerinde yapılan bir araştırmanın sonuçlarına bakıldığında kalsiyum karbonat kullanımının faydası açıkça görülmektedir (Çizelge 3.6). Burada, birinci aşamada kalsiyum karbonatın kullanılması ile kireç ihtiyacının %50'den fazla azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.7 (a) Florür iyonu giderimi için gerekli kalsiyum (Patterson, 1985), (b) Kireç ile arıtmadan sonra pH 'ın bakiye florür üzerindeki etkisi (Patterson, 1985)

Çizelge 3.4 Florür iyonu giderme prosesleri ve verimleri (Patterson, 1985)

Arıtma Prosesi	Florür iyonu Konsantrasyonu (mg/l)		Uygulama Alanı
	Giriş	Çıkış	
	-	10	Endüstriyel
	1000-3000	20	“
	500-1000	20-40	“
	200-700	6 (16 saat çöktürme ile)	“
	45	8	“
Kireç (Tek aşama)	4-20	5,9 (ortalama)	“
	590	80	“
	57,8	29,1 (ortalama)	“
		14-16 (en iyi)	“
	93000	0,8-8,8	Endüstriyel Pilot Ölçekte
Kireç (İki aşama)	1460	9	Endüstriyel
Kireç + Kalsiyum Klorür	-	12	“
Kireç + Alüm	-	1,5	“
Kireç + Alüm	2020	2,4	Endüstriyel Pilot Ölçekte
Kalsiyum Karbonat + Kireç (iki aşama)	11100	6	Endüstriyel
Alüm	3,6	0,6-1,5	İçme Suyu
Alüm	60	2	Laboratuar Ölçekte
Hidroksilapatit yatakları			
• Sentetik	12-13	0,5-0,7	İçme Suyu
• Sentetik	10	1,6	“
• Bone Char	6,5	1,5	“
• Bone Char	9-12	0,6	“
	4,5-7,5	0,1-1	İçme Suyu
	8	1	“
Alümina Temas Yatakları	9	1,3	Endüstriyel Lab. Ölçekte
	20-40	2,3	Endüstriyel Pilot Ölçekte

Çizelge 3.5 İki ayrı fosforik asit tesisinde iki aşamalı çöktürme ile florür iyonu giderimi performansı (Patterson, 1985)

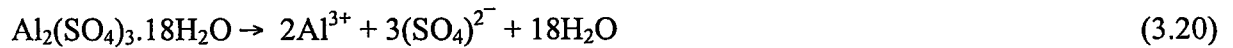
Parametre	1. Tesis Kireç + CaCO ₃	2. Tesis Sadece Kireç
<i>pH</i>		
Başlangıç	1,5	2,6
Birinci Aşama	5,5	5,5-6,0
İkinci Aşama	9,4	9,3
<i>Florür iyonu Konsantrasyonu (mg/l)</i>		
Giriş Suyu	11.100	1.460
Çıkış Suyu	6	9
<i>Kimyasal Madde İhtiyacı</i>		
CaCO ₃ , g/l	10	0
mg/mg F ⁻	0,9	0
CaO, g/l	24	6,8
mg/mg F ⁻	2,2	4,7

3.3.2 Nalgonda tekniği

Bugün iyi bilinen bir florür iyonu giderme tekniği olan Nalgonda Tekniği 1974'te Hindistan'da National Environmental Engineering Research Institute (NEERI) tarafından geliştirilmiştir. İlk uygulaması 1975'te Nawlakhe et al. tarafından gerçekleştirilmiştir. Nalgonda Tekniği sulardan florür iyonu gideriminde çok etkili bir metottur. Genel olarak basit bir metot olmakla birlikte proses sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar komplekstir ve hala tam olarak anlaşılamamıştır.

Nalgonda Tekniği, florür iyonu içeren bir suya kireç ve alüm'ün ilave edildiği bir çöktürme prosesi olarak tanımlanır. Burada alüm, alüminyum sülfat Al₂(SO₄)₃.18H₂O, kireç, susuz kireç olarak bilinen Ca(OH)₂ 'dir. Temel prosesler, koagülasyon, flokülasyon, sorpsiyon ve çöktürmedir.

Koagülasyon prosesi su ve alüminyum arasında Al(OH)₃(s) oluşumuna neden olur. İlk olarak alüminyum sülfat tamamıyla ayrıştır,



Al(OH)₃(s) çökmesine bağlı olarak birçok hidroliz meydana gelir. Al³⁺ bir metal iyonu olan Al(H₂O)₆³⁺ 'ü oluşturmak üzere tepkimeye girer. Bu iyon monometrik ve dimetrik hidroksi

kompleksleri ve muhtemel $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, $Al(OH)_3(s)$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ve $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ polimerlerini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Yüksek pH 'larda $Al(OH)_4^-$ gibi negatif türler oluşur ve koagülasyonun etkinliğini azaltır ve buna bağlı olarak çıkış suyunda Al iyonu konsantrasyonu yüksek olur (Qureshi et. al., 1985).

Alüminyum esas olarak alüminyum hidroksit olarak çökelir.



Çökelme için en uygun pH aralığı 6-7'dir. Bu aralıkta $Al(OH)_3(s)$ çözünürlüğü en azdır.

Alüminyum tuzları ile koagülasyon genel olarak adsorpsiyon veya sweep koagülasyon şeklinde görülür. Reaksiyon boyunca adsorpsiyon-destabilizasyon milisaniyeler içinde meydana gelir sweep koagülasyon ise daha yavaştır. Çoğu doğal sularda adsorpsiyon-destabilizasyon koagülasyonun en çok görülen şeklidir. Çünkü sweep koagülasyon yüksek pH değerlerinde olur. Bu durumda kolloidal partiküllerinin oluşumunu etkili bir şekilde sağlamak için iyi bir karıştırma temin etmek gerekmektedir (AWWA, 1969).

Nalgonda Tekniği'nde pH aralığı 6-7 olduğu için, proses sonunda sudaki Al bakiyesi WHO(1985) 'nun belirlediği standart olan 0,2 mg/l' nin altındadır.

Çözünürlük Çarpımı: $[Al^{+++}] \cdot [OH^-]^3 = K_s = 5 \cdot 10^{-34}$

$$[Al^{+++}] = 5 \cdot 10^{-13} = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ mg/l}$$

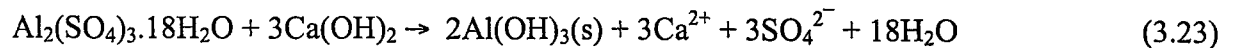
Denklem 3.20'ye göre çökelen her mol $Al(OH)_3 (s)$ için 3 mol H^+ iyonu oluşmaktadır. Bu durumda pH aralığını 6-7 arasında tutmak için kireç kullanılmaktadır.



Kirecin çözünürlüğü $25^\circ C$ 'ta $K_s = 1.3 \cdot 10^{-6}$, bir başka ifade ile 1 litre suda 1,7 gram çözünmektedir (Holtzclaw et al., 1988).

Denklem 3.23 ve 3.24'e göre, suya 1 mol alüminyum sülfat eklendiğinde 6 mol H^+ meydana gelmekte alkalinite 6 meq azalmaktadır. Bu durumda pH düşüşünü önlemek için 3 mol $Ca(OH)_2$ suya eklenmelidir.

Bu durumda nihai reaksiyon,

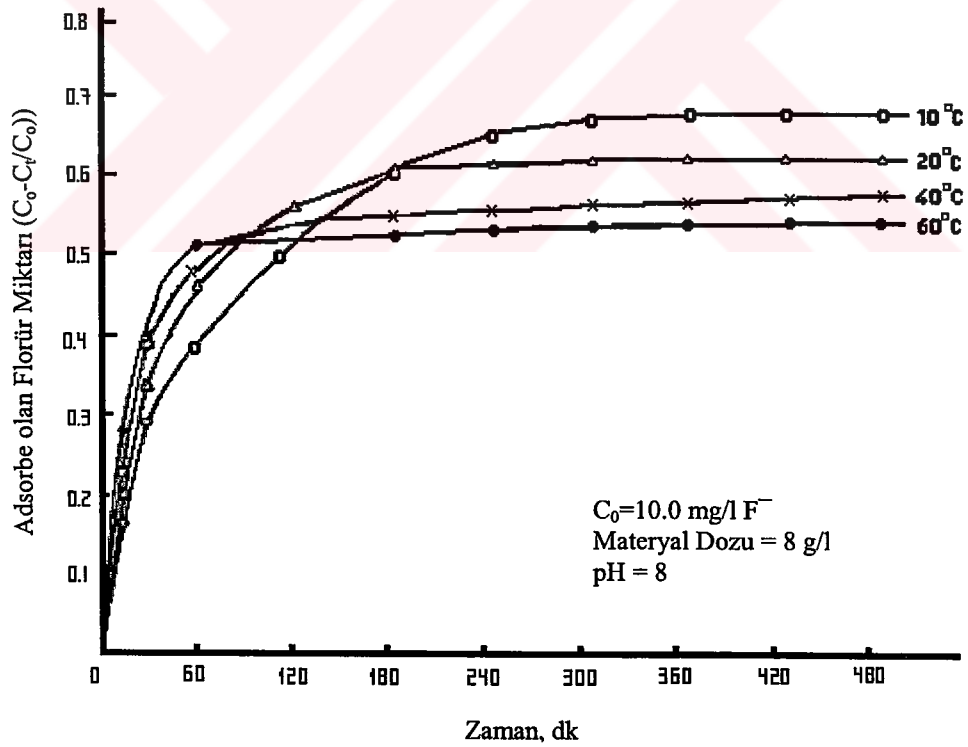


şeklinde olur.

3.4 Denenmekte Olan Doğal ve Suni Malzemelerle Giderme

Sulardan florür iyonu gideriminde uygulanan klasik yöntemler dışında, bir çok araştırmacı tarafından ucuz ve kolay bulunan doğal ve bunlardan türetilmiş materyaller ile giderme araştırmaları da yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu araştırmalara ait bulgular aşağıda özet olarak sunulmuştur.

Killedar ve ark. (1993), “fishbone charcoal” ile kesikli sistemde florür iyonu giderme çalışmaları yapmıştır. Çalışmada temas süresi, solüsyon sıcaklığı ve çeşitli karıştırma hızlarının iyon giderme üzerindeki etkisini inceleyen Killedar, karıştırma hızının artması ile iyon giderme veriminin arttığını, artan solüsyon sıcaklığı ile iyon giderme veriminin azaldığını tespit etmiştir. 240 dk da florür iyonu gideriminin nihai giderimin %95’ine ulaşıldığı çalışmada, 480 dk’lık karıştırma süresi sonunda elde edilen florür iyonu giderme verimleri; 10°C solüsyon sıcaklığı için %68 ve 60°C solüsyon sıcaklığı için %55’tir. Değişik sıcaklıklarda florür iyonu adsorpsiyonunun zamana karşı değişimi Şekil 3.8’deki gibi verilmiştir.



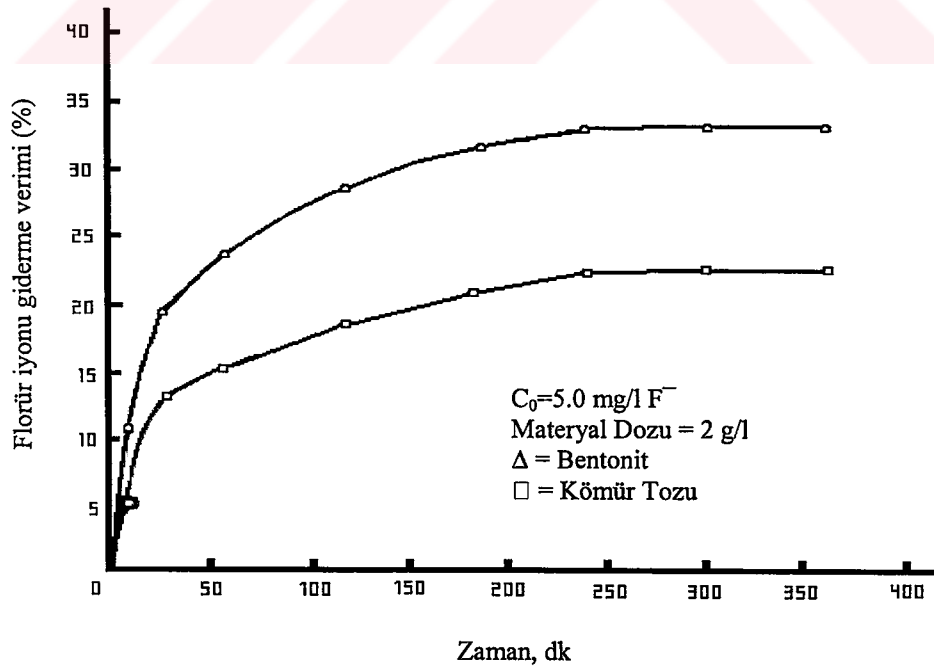
Şekil 3.8 Değişik solüsyon sıcaklıklarında florür iyonu adsorpsiyonunun zamana karşı değişimi

Wang ve ark. (1995), yüzeyi aktif alümina ile kaplanmış silika jel ile yaptığı florür iyonu giderme çalışmasında, geliştirdiği materyalin iyon tutma mekanizmasının kemisorpsiyon

olduğunu bildirmiştir. Materyalin, florür iyonu içeren yüksek sıcaklıktaki jeotermal sulardan florür iyonu gidermede normal sıcaklıktaki sulara oranla daha etkili olduğu ve aynı zamanda bu sulardaki renk, bulanıklık, alkalinite ve demiri de etkili bir şekilde giderdiği belirtilmiştir.

Sujana ve ark. (1998), boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretiminde meydana gelen çamur ile yaptığı florür iyonu giderme çalışmasında, temas süresi, adsorbent ve adsorbat konsantrasyonları, sıcaklık, pH ve diğer anyonların etkisini araştırmıştır. Optimum pH 'ın 6 olduğu çalışmada, birinci derece kinetiğine ve Langmuir izotermine uyan adsorpsiyon, ilk 5 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve 240 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Ortamda bulunan anyonlardan florür iyonu giderimi üzerinde ters etki gösterenler fosfat = silikat > sülfat > nitrat olarak tespit edilmiştir.

Srimurali ve ark. (1998), florür iyonu gideriminde düşük maliyetli materyaller üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada 2 g/l dozda, başlangıç F^- konsantrasyonu 5 mg/l olan bir çözeltide bentonit, kömür tozu, kaolin, linyit ve "Nirmali seed" gibi materyallerin iyon giderme potansiyelleri denenmiş ve bu materyallerin florür iyonu giderme verimleri sırasıyla %33, %19, %18,2, %7,9 ve %5,9 olarak tespit edilmiştir. pH, adsorbent dozu ve temas süresi gibi ortam şartlarının optimize edilmesiyle, bentonit ile en yüksek florür iyonu giderme verimi %40 olarak bulunmuştur. Bentonit ve kömür tozu ile zamana karşı elde edilen florür iyonu giderme verimleri Şekil 3.9'de gösterilmiştir.

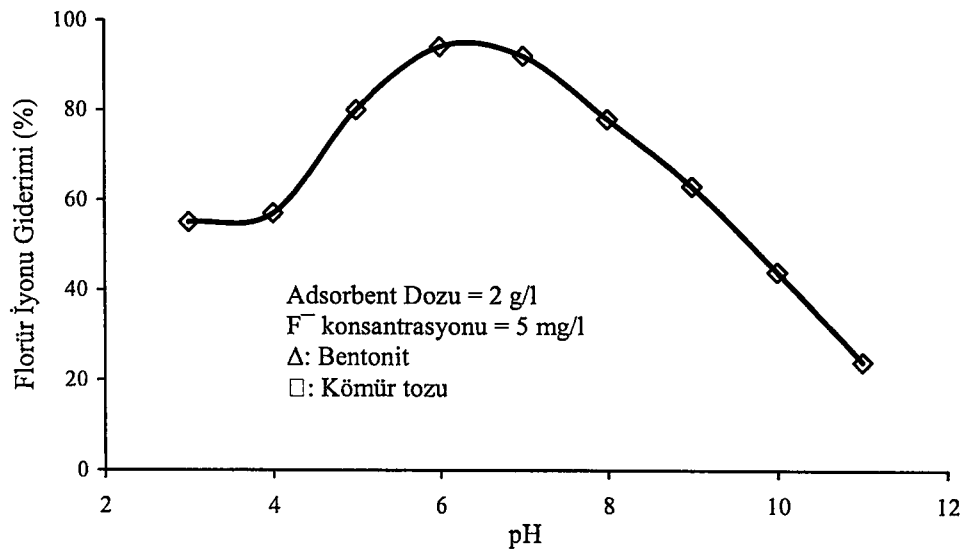


Şekil 3.9 Temas süresinin florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

Zevenbergen ve ark. (1998), Kenya’da “Ando Soil” ismi verdikleri volkanik kül kökenli yerel bir toprak kullanarak sulardan florür iyonu giderimi üzerinde araştırmalar yapmıştır. 40 g/l dozda, 0-50 mg/l F^- içeren numuneler üzerinde 24 saat ve 7 günlük zaman dilimlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda florür iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterminde uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının da toprak materyalin yüzeyindeki aktif Al ve Fe yüzeylerine kemisorpsiyon yolu ile olduğunu ileri sürmüşlerdir.

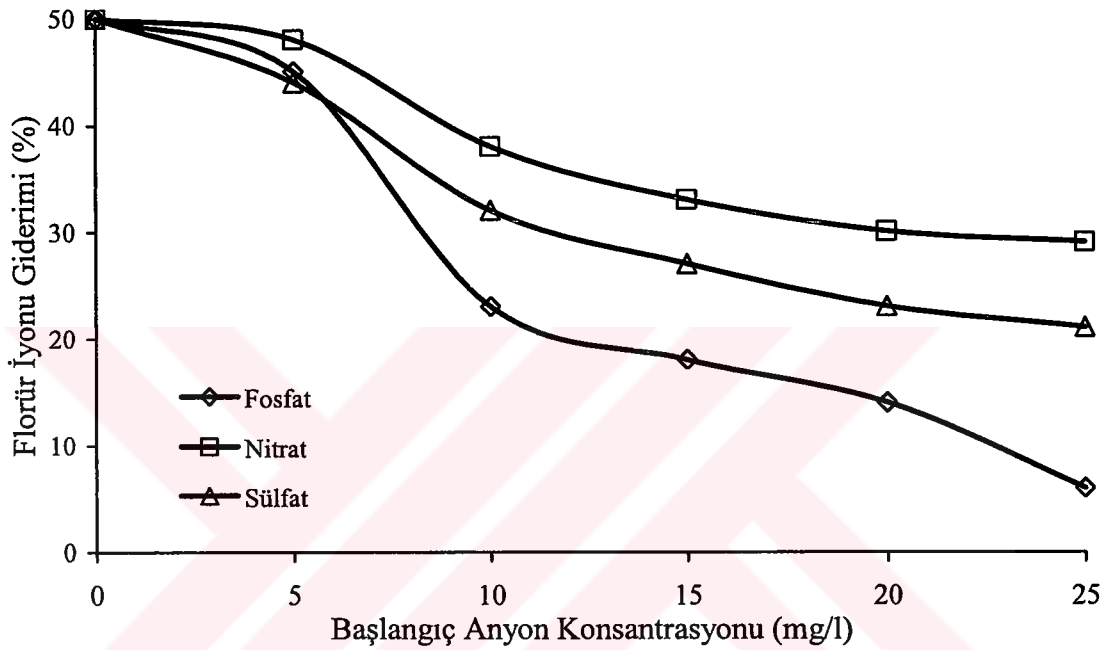
Wang ve ark. (2001), Çin’de Xinkou adlı bir köy civarından temin edilen ve ısıtılarak (100-900°C arasında her 100°C artış için ayrı kalsine edilmiş malzeme) elde edilen toprak ile florür iyonu giderme çalışmaları yapmışlardır. Materyaller, baz ve asit ile yıkama prosedüründen sonra rejenere edilmiştir. Çalışma, muhtemel giderme mekanizmalarını araştırma üzerine yoğunlaşmış, materyalin, florür iyonunu, bünyesinde bulundurduğu $\equiv FeOH$ yüzeyleri ve demir oksihidroksitler ile tuttuğu açıklanmıştır.

Raichur ve ark. (2001), %44 La_2O_3 , %10,5 Pr_6O_{11} ve %36,5 Nd_2O_3 gibi nadir toprak oksitlerinden oluşan bir materyalle, florür iyonu giderme çalışması yapmışlardır. Çalışmalarda, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 50 mg/l ve pH değeri 6,5 olan şartlarda 60 dk’lık bir karıştırma işlemi sonucunda 4-8 g/l materyal dozunda %95-100 giderme verimi sağlamışlardır (Şekil 3.10). Adsorpsiyon kinetiğine göre, florür iyonunun tutulması, karıştırma işleminin başlangıcından 5-10 dk sonra tamamlanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izoterminde uyduğu belirlenmiştir. Sülfat ve nitrat iyonlarının 100 mg/l konsantrasyonlarına kadar florür iyonu tutulmasına olumsuz etkisi yoktur.



Şekil 3.10 pH değerlerinin florür iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Mahramanlioğlu ve ark. (2002), asit ile muamele edilmiş “gıda endüstrisi atık ağartma toprağı” ile yaptıkları florür iyonu giderme çalışmasında; giderme veriminin, temas zamanı, pH, ve adsorbent dozuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Florür iyonu tutulma mekanizmasını da materyal yüzeyine adsorpsiyon ve partiküller arası difüzyonla açıklamışlardır. Ortamda bulunan anyonlardan florür iyonu giderimi üzerinde ters etki gösteren iyonlar olarak fosfat > sülfat > nitrat (Şekil 3.11) olarak tespit edilmiştir. Maksimum florür iyonu giderme verimi de pH 3,5 ‘ta sağlanmıştır.



Şekil 3.11 Fosfat, sülfat ve nitrat iyonlarının florür iyonu giderimi üzerine etkisi

3.5 İleri Yöntemler

3.5.1 Ters osmoz

Ters osmoz florür iyonu gideriminde çok pahalı bir metottur. Fakat, başka inorganik iyonları, bulanıklık, bakteri ve patojenleri giderme gibi bir avantajı da söz konusudur. Ters osmozla, %95 florür giderme verimi sağlanmıştır (Benefield et al.,1982).

3.5.2 Elektrodializ

Elektrodializ ve Reversal Elektrodializ yöntemlerinin her ikisi de, florür iyonu konsantrasyonunu 4 mg/l olan maksimum kirletici konsantrasyonu seviyesinin altına

indirmede etkili membran prosesidirler. Reversal Elektrodializ, elektrodializden farklı olarak, membran kireçlenmesi ve tıkanmasını önleyici bir elektriksel kutuplandırmaya sahiptir (AWWA, 2001).

3.6 Florür İyonu Gideriminde Alüminyum-Florür Kimyası

Alüminyum bileşiklerinin florür gidermedeki kabiliyetlerini göz önüne alarak, bu kısımda, alüminyum ve florür kimyaları hakkındaki mevcut bilgiler değerlendirilmiştir.

Alüminyum, gümüşü-beyaz renkte bir metaldir. Yerkabuğunda en çok bulunan üçüncü element olan alüminyum, metaller arasında en reaktif olanlardandır. Yaklaşık olarak yerkabuğunun %8 'ini oluşturur. Su, oksijen yada diğer oksitleyicilerle temas ettiğinde yüzeyi alüminyum oksit ile kaplanarak korozyona karşı güçlü bir direnç gösterir. Suda çözünmeyen alüminyum oksit, mineral asit ve güçlü alkali çözeltilerde çözünür. Buna karşın alüminyum klorür, alüminyum nitrat ve alüminyum sülfat bileşikleri suda kolaylıkla çözünür.

Alüminyum metali halojenlerle güçlü bir şekilde reaksiyona girerek alüminyum tuzlarını oluşturur:



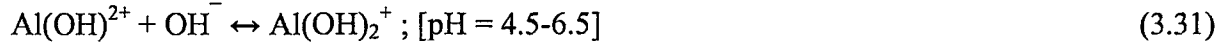
Alüminyum, çevrede, silikat, oksit ve hidroksit formlarında, sodyum ve flor gibi elementlerle beraber ve organik maddelerle de kompleksler halinde bulunur. Reaktifliği çok yüksek olduğundan serbest metal olarak bulunmaz. Alüminyum doğada sadece +3 değerliktedir. Bu nedenle alüminyumun çevredeki taşınımı ve dağılımı sadece koordinasyon kimyası ve yerel çevre sistemlerinin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine bağlıdır. pH>5.5' da alüminyum, gibbsite (Al(OH)_3) veya alüminosilikatlar gibi çözünmeyen bileşikler halindedir(UNEP, ILO, WHO, 1997).

3.6.1 Su ortamında alüminyum

Su ortamında alüminyum kimyası oldukça karmaşıktır. pH, florür, organik maddeler ve diğer ligantların varlığından etkilenir. Alüminyum tuzlarının su ortamında ayrışması, Al(OH)_6^{3+} ve diğer hidratlı alüminyum iyonlarının saf sudaki mevcudiyetini artırır. Alüminyum iyonunun daha ileri seviyedeki hidrolizi sonucu Al(OH)_2^+ ve nihai olarak, Al(OH)_3 meydana gelir. Eğer

pH 7'nin üzerinde ise, $\text{Al}(\text{OH})_3$ alüminat iyonu olan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ şekline dönüşür. Çok düşük pH değerlerinde ise (<4), alüminyum genel olarak 3 değerlikli katyon şeklinde bulunur. pH 4,5-6,5 aralığında ana türler, $\text{Al}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ tür. pH $> 6,5$ olduğu zaman ana tür $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dir. Alüminyumun çözünürlüğü, pH 5,5-6,0 aralığında en az seviyededir (Moore,1991).

Alüminyum (Al^{+3}) ve OH^- iyonları arasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



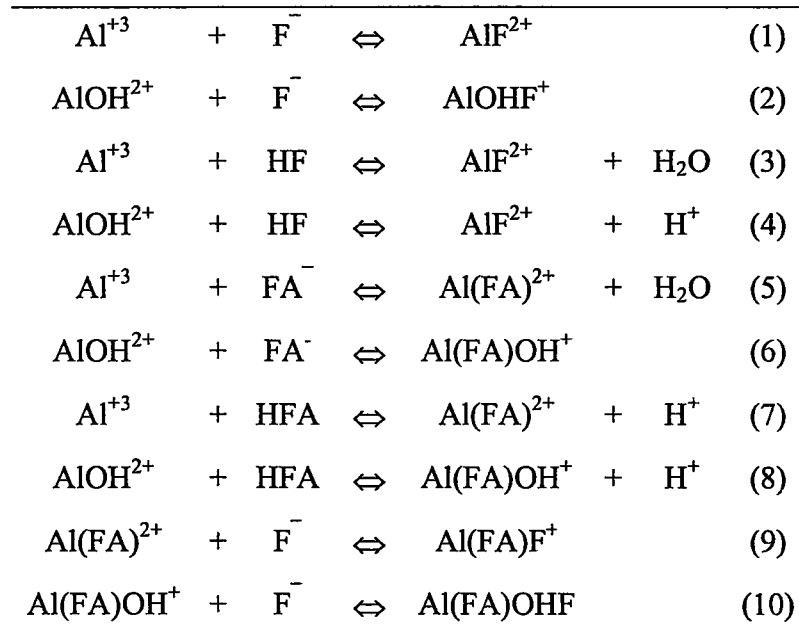
İçme sularındaki alüminyumun ana kaynağı, endüstriyel ve içme suyu arıtma tesislerinden deşarj edilen alüm çamurudur. Alüm çamuru, içme suyu arıtma tesislerinde renk ve bulanıklık giderimi için yapılan koagülasyon işlemi sırasında alüminyum sülfat kullanımı sonucunda oluşur. Nötre yakın pH değerlerinde suda çözünmüş alüminyum konsantrasyonu 1-50 $\mu\text{g/l}$ gibi çok düşük bir değerdedir. Asidik sularda bu değer 500-1000 $\mu\text{g/l}$, ekstrem şartlarda ise 90 mg/l gibi çok yüksek değerlere de rastlanmıştır (UNEP, ILO, WHO, 1997).

Courtijn'e (1987) göre hidroksil iyonlarıyla boyutları birbirine yakın olan florür iyonları bu komplekslerde yer almaya hazır durumdadır. pH $<5,5$ 'ta alüminyumun molar konsantrasyonu çoğu zaman florür iyonu konsantrasyonundan fazladır ve düşük ligand sayılı kompleksler meydana getirir. Bu şartlar altında Al-F komplekslerinin konsantrasyonu florür iyonlarının toplam konsantrasyonu ile sınırlıdır. pH $>7,0$ olduğu zaman, Al-OH kompleksleri suda baskın hale geçer ve ortamda çözünmüş organik madde ve silikatlar azalır (UNEP, ILO, WHO, 1997).

Filipek (1987)'e göre, su ortamındaki alüminyum türlerini belirlemek için pH, çözünmüş organik karbon, florür, sülfat, fosfat, silikat ve askıda katı madde değerlerinden yararlanılır.

Yüzeysel sularda, çevresel boyutta alüminyum toksisitesine neden olan monomerik, dimerik ve polimerik Al hidratlar oluşur. Bu kompleksleşmeler pH kadar sıcaklığa da bağlıdır. Fulvik asit varlığında florür iyonu ile alüminyumun kompleksleşmesi aşağıda Çizelge 3.7 'de görüldüğü şekilde olur.

Çizelge 3.7 Fulvik asit varlığında florür iyonu ile alüminyumun kompleksleşmesi (Moore, 1991)



Alüminyum metali ve bileşikleri ile florür iyonunun tutulma mekanizması ile ilgili olarak fikir ortaya koyan ancak birkaç araştırmacı olmuştur. Florür iyonunun asidik ortamda metal hidroksit yüzeyine tutulmasını Sujana ve ark. (1998), aşağıdaki denklemlerle ifade etmişlerdir:



Burada, ($\equiv\text{S}$) metal yüzeyini (surface) göstermektedir. İki denklem, tek bir denklem haline dönüştürülürse;



şeklindeki denklem elde edilmektedir.

Burada adsorpsiyon olayını kontrol eden mekanizmanın, pH olduğu gözükmemektedir. Düşük pH değerlerinde metal hidroksit yüzeyine bağlanan H^+ iyonu florür iyonunu çekerek tutulma olayının gerçekleşmesini sağlamaktadır. Sujana ve ark. (1998), yüksek pH değerlerinde ise ortamdaki OH^- iyonlarının F^- iyonları ile rekabet etmekte olduğunu ve bu suretle florür iyonlarının gideriminin azalmasına neden olduğunu ve çok düşük pH değerlerinde ise florür iyonunun iyon olarak ortamda kalmayı tercih ettiğini de ifade etmişlerdir. Benzer açıklamalar, Wang ve Reardon (2001)'un "heavily-weathered tertiary soil" (Xinzhou, Çin) ve Raichur ve

Basu (2001)'un, karışık nadir toprak oksitleri ile yaptıkları florür iyonu giderme çalışmalarında, florür iyonu giderimi mekanizması olarak belirtilmiştir.

3.6.2 Sediment ortamda alüminyum

Sedimentlerde Al_2O_3 ve türleri yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Bundan dolayı çoğu antropojenik kaynağın kirletici etkisi, doğal kaynakların yanında ihmal edilebilir. Sediment bünyesinde bulunan alüminyumun, yüzeysel sulara kirletici etkisi, pH düşmesi yada türbülans hallerinde söz konusudur.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

4.1 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Günümüz araştırmacıları, sulardan florür iyonu gideriminde düşük maliyetli malzemelerin kullanımı üzerinde çeşitli çalışmalar yapmaktadır. Bunun en önemli nedeni, florür iyonu sorununun küçük yerleşim birimlerinde de görülmesi ve bu tip yerlerde büyük çaplı arıtma tesislerinin kurulmasının ekonomik açıdan şimdilik mümkün görülmemesidir.

Bu çalışmada, ülkemizin ve dünyanın çeşitli bölgelerindeki içme sularında görülmekte olan florür iyonunun fazlalığı sorununa, çeşitli doğal ve atık materyallerle çözüm bulunması amaçlanmıştır. Doğal materyaller olarak; volkanik kökenli pomza, bentonit ve perlit, atık materyaller olarak bir alüminyum endüstrisi atığı olan boksit çamuru, içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre üst tabaka malzemesi ve içme suyu arıtma tesislerinden atık madde olarak çıkan alüm çamurları kullanılmıştır. Bu malzemeler, doğal halleri ile ve fırında çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş veya asit/baz gibi kimyasallarla muamele edilmiş suni halleri ile denenmiştir. Çalışmada, daha önceden literatürde denenmiş olan veya saf madde ile florür iyonunun davranışını tespit edebilmek için, yukarıdaki malzemelere ilave olarak, aktif alümina, alüm, alüminyum hidroksit ve alüminyum tozu ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, özellikle bir atık olarak çok ve hemen her yerde bulunan içme suyu arıtma tesisi alüm çamurlarının florür giderimi üzerine ayrıca yoğunlaşmıştır. Çalışma, endüstriyel boyutta görülen yüksek florür konsantrasyonlarını giderme araştırmalarını da kapsamıştır.

4.2 Florür Giderme İçin Deneysel Olarak Araştırılan Materyaller

Deneysel çalışmalarda florür iyonu giderme potansiyellerini belirlemek için kullanılan materyaller türlerine göre aşağıda sıralanmış ve genel özellikleri başlıklar halinde verilmiştir.

- Doğal materyaller;
 - Pomza,
 - Bentonit,
 - Perlit
- Alüminyum endüstrisi atığı;
 - Boksit çamuru

- İçme suyu arıtma tesislerinden temin edilen materyaller;
 - Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtre malzemesi,
 - Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi alüm çamurları.
- Saf alüminyum bileşikler;
 - Alüminyum sülfat,
 - Alüminyum hidroksit,
 - Aktif alümina,
 - Alüminyum tozu.

4.2.1 Pomza

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı bir kayadır. Oluşumu sırasında, bünyesindeki gazların ani olarak ayrılması ve soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir. Özellikle mikro gözenekler arası genelde bağlantısız boşluklu olduğundan permeabilitesi düşük, ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksektir. Pomzada gözenekler çoğunlukla birbiriyle bağlantılı değildir. İçerdiği gözenekler gözle görülebilecek boyutlardan, mikroskobik boyutlara kadar sayısız miktarda olup, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu yüzden hafif, suda uzun süre yüzebilen, izolasyonu yüksek bir kayadır. Kimyasal olarak %75'e varan silis içeriği bulunabilmektedir. Türkiye, pomza rezervleri yaklaşık 3 milyar metreküptür. Dünya pomza rezervleri bakımından önemli bir yere sahip olan ülkemizde, 10'a varan renk ve doku kalitesine sahip pomza çeşidi bulunmaktadır (Gündüz, 1998).

Deneysel çalışmalarda kullanılan pomza, Isparta 'nın Gelincik köyünden temin edildi ve Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Çalışmada kullanılan pomzanın kimyasal yapısı Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Gelincik pomzasının kimyasal bileşimi

Gelincik Pomzası (Gündüz, 1998)									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Yanma kaybı
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
63,50	2,02	14,56	0,30	3,11	4,62	4,50	3,80	0,10	2,80

4.2.2 Bentonit

Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik grecin 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 malzemedir.

Bentonit, suyla temasa geçince şişebilen ve montmorillonit mineralinden oluşan, asitle aktifleştirilebilen ve geniş bir yüzey alanı gösteren ve çeşitli renklerde bulunan bir materyaldir.

Bentonit, sondaj, dökümcülük, yağ ağartma, petrol rafinasyonu gibi alanlarda kullanılır. Zengin bentonit yataklarına sahip olan Türkiye’de, sanayi ve diğer tüketim alanlarının genişlemesi, bayındırlık hizmetlerinin çoğalmasıyla birlikte üretim artmıştır. Türkiye'nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Türkiye'nin toplam potansiyel bentonit rezervi 280.800.000 ton' dur (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 1996).

Yapısında yaklaşık %15’lik alüminyum oksit bulundurması nedeniyle deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit, Isparta şehrine 15 km mesafede bulunan Göltaş Çimento Fabrikasından temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan bentonitin kimyasal yapısı Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Bentonitin kimyasal bileşimi

Bentonit (Türkiye Bentonit Sanayii Envanteri, 1982)									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Yanma kaybı
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
62,30	7,30	15,20	0,89	0,50	1,78	2,66	2,40	-	5,70

4.2.3 Perlit

Isıyla genleşme özelliği olan ve genişletildiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen perlit, beyaz ve gri tonlarda, asidik karakterde camsı volkanik bir kayadır.

Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişmekte olup, genleştiğinde renk beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik % 2 ile 6 oranında değişen içeriğindeki sudur. Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte çözünür. Konsantre mineral asitlerinde az (% 2)

ve seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde çok az (% 0,1) çözünür (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 1996).

Yapısında %15 oranında alüminyum oksit içermesinden dolayı sulardan florür iyonu giderme deneysel çalışmalarında kullanılan perlit, İstanbul'da perlit ve perlit türevleri konusunda faaliyet gösteren Süper Perlit Yalıtım Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan perlitin kimyasal yapısı Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Perlitin kimyasal bileşimi

Perlit (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 1996)									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Yanma kaybı
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
73,00	0,80	15,25	0,12	0,35	3,45	2,75	0,26	-	4,02

4.2.4 Boksit çamuru

Boksit, beyaz, gri ve muhtelif sarı renklerde, yoğunluğu, 2-2,5 gr/cm³ olan amorf yapıda bir karışım mineralidir. Boksit, alümina ve alüminyum sanayinin önemli bir maden girdisidir. Dünyada boksitin bilinen rezervleri, halihazır tüketim hızına göre 3000 yıl yetecek miktardadır. Türkiye'de Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. tesislerinde yılda 460 bin ton boksit işlenmektedir. Türkiye'nin sahip olduğu boksit cevheri rezervi yaklaşık 90 milyon tondur.

Alümina ve alüminyum üretiminde % 90 oranında kullanılan boksitten, metalik alüminyumun yanında bazen galyum ve vanadyum gibi yan ürünler de elde edilmektedir. Boksitten elde edilen bazı ürünler olarak; su arıtımında kullanılan alüminyum sülfat, sodyum alüminat, ham petrol tasfiyesinde kullanılan alüminyum klorür ve alüminyum hidrat gibi kimyasallar sayılabilir. Ayrıca, ham şekerin renginin giderilmesinde, ham şekerin temizlenmesinde yağların filtrasyonunda, çimento yapımında ve ferrokrom tesislerinde cüruf önleyici olarak da kullanılmaktadır.

Boksit çamuru (kırmızı çamur), alüminyum üretim proseslerinden atık madde olarak çıkar. Bu çamur bünyesinde bulunan Fe₂O₃ bileşiğinden dolayı kırmızı renktedir ve literatürde "red mud" olarak isimlendirilmektedir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan boksit çamuru (kırmızı çamur), Seydişehir'de bulunan Eti Alüminyum A.Ş. tesislerinden Ocak-2002 tarihinde koyu kırmızı renkte kek halde temin

edilmiştir. Boksit çamurunun deneylerde kullanılmasındaki en önemli faktör, boksit çamurunun bünyesinde ihtiva ettiği yaklaşık %20 oranındaki alüminyum oksittir.

Temin edilen boksit çamuru deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce bünyelerindeki suyun giderilmesi için, 103°C’ de etüvde kurutulmuştur. Malzeme toz halinde deneylerde kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan boksit çamurunun kimyasal yapısı Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Boksit çamurunun kimyasal bileşimi

Boksit Çamuru (Seydişehir Alüminyum Tesisi, 2001)										
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CO ₂	S	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Na ₂ O	Yanma Kaybı
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
15,64	36,24	20,10	4,76	2,68	2,93	0,056	0,023	0,073	9,99	8,49

4.2.5 İçme suyu arıtma tesisi filtre üst tabaka malzemesi

İçme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtrelerinde süzme malzemesi olarak en çok kullanılan malzeme kumdur. Kolaylıkla temin edilmesi, ekonomik olması ve sıkça uygulanmış olması halen kullanılmasında en büyük etkindir. Bazı tesislerde, filtre verimi ve suyun kalitesini arttırmak için kumla beraber ufalanmış antrasit kömürü ve cam da kullanılmaktadır. Filtrelerde kullanılan kum ve çakılın %98’i silikadır. Antrasit kullanımının, iki yıkama arasındaki çalışma periyodunun daha uzun olması ve daha az yıkama suyu kullanılması gibi avantajları vardır. Antrasitin tek sakıncası, zamanla aşınması ve yıkama suyu ile birlikte ortamdaki çıkmasıdır. Kum malzemeler genellikle nehir ve denizlerden yuvarlak ve düzgün yüzeyli olarak temin edilir. Hızlı filtrelerde kullanılan kumun efektif çapı 0,4-0,55 mm arasında tercih edilmektedir. (Aksoğan, 1970)

Deneysel çalışmalarda kullanılan içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi, İstanbul Ömerli’ de bulunan İSKİ’ ye bağlı içme suyu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Malzeme filtre yatağının üst kısmından sıyrılarak alınmıştır ve içeriği kum ve antrasit kömürlerinden ibaret olup, koagülasyon işlemi sırasında oluşan alüm çamurunu da içermektedir. Malzemenin ağırlıkça, %60,6’lık kısmını kum, %31,5’luk kısmını antrasit kömürü ve %7,9’luk kısmını da alüm çamuru oluşturmaktadır.

4.2.6 İçme suyu arıtma tesisi alüm çamurları

Askıdaki katı ve kolloidal maddelerin koagülasyonla giderilmesinde en sık kullanılan metot, alüminyum sülfat kullanımıdır. Bu işlem sonucu oluşan $Al(OH)_3$ dan ibaret alüm çamuru, yaklaşık olarak %0,1-0,5 katı madde ihtiva eder ve uzaklaştırılmadan yoğunlaştırma/susuzlaştırma işleminden geçirilmesi gerekir.

Alüm çamuru, toprak katkı materyali olarak aranan bir materyaldir. Ohio State Üniversitesinde yapılan bir araştırmada alüm çamuru, üst toprak tabakası üretiminde kullanılan 11 yardımcı materyal arasında geçmektedir. Alüm çamuru, karışım topraklarda partikül ebadını düşürmede ve çözünmüş tuz içeriğini istenilen aralığa getirmede yardımcı bir malzemedir ([http:// www .nviro. com /research %20 reports /bmt/alum.htm](http://www.nviro.com/research%20reports/bmt/alum.htm)).

Deneysel çalışmalarda kullanılan içme suyu arıtma tesisi alüm çamurları, İstanbul, Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden temin edilmiştir. Alüm çamuru numuneleri, Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi atık çamur lagününden bekletilmiş çamur olarak, Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden çöktürme havuzu tabanından, bekletilmemiş çamur olarak alınmıştır.

Çalışmada kullanılan alüm çamurlarının kimyasal yapısı, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezinde, Philips PW-2404 model dalgaboyu dağılımlı X-ışını floresan spektrometre cihazı ile, malzemelerin yüzey alanı da Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı ile belirlenmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Alüm çamurlarının kimyasal bileşimi

Kağıthane alüm çamuru (+30)									
Yüzey Alanı = $37 \pm 2 \text{ m}^2/\text{gr}$									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	MgO	MnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
37,77	6,45	42,91	3,94	2,63	1,49	1,56	0,98	0,71	0,51
Ömerli alüm çamuru (+40)									
Yüzey Alanı = $98 \pm 2 \text{ m}^2/\text{gr}$									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	MgO	MnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
34,38	8,38	48,92	0,98	1,89	2,18	0,63	0,35	1,39	0,55

Temin edilen alüm çamurları deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce bünyelerindeki suyun giderilmesi için, 103°C' de etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, standart elekler yardımıyla dane boyutlarına ayrılarak giderme deneylerinde kullanılmıştır.

Materyallerin elenmelerinde kullanılan elek numaraları ve açıklıkları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Çizelgede koyu renkli olarak gösterilen kısımlar giderme çalışmalarında kullanılan malzemelere ait elek açıklıklarını göstermektedir.

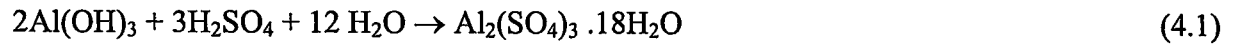
Ebat dağılımı yapılan materyaller, üzerinde kaldıkları eleklerin numaraları ile +40, +30, +16 ve +8 şeklinde ifade edilmiştir. Örnek olarak, +40 ile ifade edilen malzeme; elek numarası 30 olan elekten geçen ve 40 numaralı elek üzerinde kalan materyali ifade etmektedir.

Çizelge 4.6 Materyallerin elenmelerinde kullanılan elek numaraları ve açıklıkları

Elek Numarası	Açıklık (mm)	Elek Numarası	Açıklık (mm)
200	0,074	30	0,59
140	0,105	25	0,71
120	0,125	20	0,84
100	0,149	18	1,00
80	0,178	16	1,19
70	0,210	14	1,41
60	0,249	12	1,68
50	0,297	8	2,36
45	0,35	6	3,36
40	0,419	4	4,76
35	0,5		

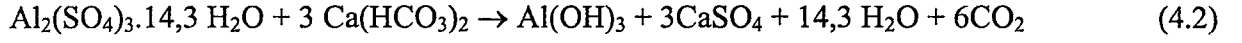
4.2.7 Alüminyum sülfat

Alüminyum sülfat alüminyum hidroksitin sülfürik asit içinde çözülmesiyle 18 mol kristal suyu ile birlikte elde edilir.



Alüminyum sülfat, içme suyu arıtımında ve tekstil endüstrisinde kullanılır. Bu kullanımlar için tuz, zayıf bazik bir ortamda suda çözülerek alüminyum hidroksit jeli oluşturulur. Oluşan tepkime Denklem 4.1'deki tepkimenin tersidir. İçme suyu arıtımında su içindeki kolloid maddeler jel tarafından çöktürülür.

Alüminyum sülfat, yukarıda Bölüm 3.1.3.2'de bahsedildiği gibi florür iyonu gideriminde kullanılan bir materyaldir. Suyu verildiğinde alkalinite ile reaksiyona girerek çözünmeyen $\text{Al}(\text{OH})_3$ meydana getirir. Ortamdaki florür iyonları da meydana gelen $\text{Al}(\text{OH})_3$ partiküllerine adsorbe olarak ortamdan uzaklaşır (Rabosky, et al. 1974). Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Deneysel çalışmalarda, Merck kalitesinde alüminyum sülfat kullanılmıştır.

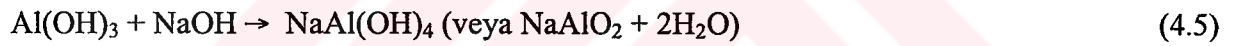
4.2.8 Alüminyum hidroksit

Alüminyum hidroksit, alüminyum tuzu çözeltilerine baz eklenmesiyle peltemsi bir çökelek halinde elde edilir. Uzun süre bekletilirse oksitlenerek alüminyum oksite dönüşür. Alüminyum hidroksit ısıtılırsa, aktif alümina elde edilir.

Alüminyum hidroksit, kuvvetli asitlerle tepkimeye girerek tuzlarını,



kuvvetli bazlarla alüminatları verir.



Alüminyum hidroksitin sulu çözeltilerde iyonlaşma dengeleri aşağıdaki gibidir.



Deneysel çalışmalarda, Merck kalitesinde alüminyum sülfattan alkali ortamda üretilip çözeltiden ayrılan alüminyum hidroksit kullanılmıştır.

4.2.9 Alüminyum oksit (Aktif alümina)

Alüminyum oksit, ticari adıyla aktif alümina olarak da bilinir. Doğada boksit minerali olarak bulunur. Alüminyum hidroksitin ısıtılmasından veya alüminyum metalinin havada yakılmasından elde edilir.



Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif alümina, Seydişehir’de bulunan Eti Alüminyum A.Ş.’den Ocak 2002 tarihinde temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan aktif alüminanın kimyasal yapısı Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Aktif alüminanın kimyasal bileşimi

Aktif Alümina (Seydişehir Alüminyum Tesisi, 2001)									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Na ₂ O	Nem	Yanma Kaybı
%	%	%	%	%	%	%	%		%
0,021	0,021	98,83	0,007	0,25	<0,001	0,0036	0,41	2,43	0,52

4.2.10 Alüminyum tozu

Alüminyum tozu, inşaat sektöründe, yapı malzemesi üretiminde ve boya endüstrisinde kullanılır. Toz halindeki alüminyum, havada kolayca patlama özelliği gösterir ve alüminotermi olayı için kullanılır. Saf alüminyum metali yumuşak ve dayanıksızdır. Bu nedenle çoğunlukla alaşımları halinde kullanılır. Alüminyum elektrik ve ısıyı çok iyi ilettiği için mutfak eşyaları ve iletim hatları alüminyumdan yapılır. Çok hafif bir metal olduğu için (yoğunluğu 2,7 g/cm³) yapı malzemesi olarak da kullanılır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan alüminyum tozu, Antalya Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren Ytong yapı malzemesi üretim fabrikasından Ocak-2002 tarihinde temin edilmiştir.

4.3 Deneylerde Solüsyon Hazırlamada Kullanılan Sular

Deneysel çalışmalarda, florür iyonu giderimi amacıyla florür içeren solüsyonlar, musluk sularına florür ilavesi yaparak hazırlanmıştır. Musluk suları olarak, deneyde kullanılacak solüsyon içeriğini belirgin biçimde değiştirmeyeceği Çizelge 4.8’de kalite özellikleri verilen Süleyman Demirel Üniversitesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi musluk suları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan florürlü su numuneleri, 5 litre kapasiteli plastik şişelere konulan musluk suyuna 0,1 M NaF çözeltisinden, gerekli miktar volumetrik olarak ilave edilerek hazırlanmıştır.

Çizelge 4.8 Florürlü solüsyonların hazırlanmasında kullanılan musluk suyu değerleri

Parametre	YTÜ	SDÜ
pH	7,4	7,5
Florür iyonu (mg/l)	0,20	0,56
Renk (Pt-Co)	2	2
Bulanıklık (NTU)	1	1
İletkenlik (μ S)	0,37	0,41

4.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü ve Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir:

- **Florür Elektrodu:** Deneysel çalışmalarda, florür iyonu analizleri, Orion marka, ürün numarası 96-09 olan florür elektrodu ile yapılmıştır. Elektrotun kalibrasyonu için kullanılan standartlar Orion tarafından üretilen $0,1 \text{ M F}^-$ standardı ile hazırlanmıştır. Bunun yanında, elektrot ile florür iyonu analizinde kullanılması gereken, girişim önleyici tampon olan TISAB II ve TISAB III çözeltileri de yine aynı firmadan temin edilmiştir.
- **İyon Metre:** Deneysel çalışmalarda ORION Model 290A marka iyon metre kullanılmıştır. İyon metrenin florür iyonu okuyabilme aralığı $0,1-19.900 \text{ mg/l'}$ dir. Dünya genelinde içme sularında rastlanan florür iyonu konsantrasyonu, ekstrem şartlar dışında genelde $8-10 \text{ mg/l'}$ yi geçmediğinden, deneysel çalışmalarda florür iyonu analizi için seçilen yöntem, Standard Methods 'ta $0.1-10 \text{ mg/l}$ aralığı için belirtilen en uygun yöntem olan elektrotla analiz yöntemi olarak belirlenmiştir. İyon seçici elektrot ile florür iyonu tayini, prensip olarak, lazer tipte bir lantanyum florür kristalinin çözeltide bulunan florür iyonu ile karşılıklı bir potansiyel kurmaları şeklinde olduğundan, florür iyonu analizi yapılmadan önce, uygun bir tampon ortama verilerek florürle kompleks yapıcı maddeler üzerinde üniform iyonik kuvvet TISAB II çözeltisi ile sağlandı. Bu tampon çözelti aynı zamanda pH' yi de ayarlamak suretiyle daha önce oluşmuş olan kompleksleri de kırarak florür iyonu analizinin en uygun şekilde yapılmasını sağlamıştır. Burada kullanılan TISAB II tampon çözeltisi florür elektrodu

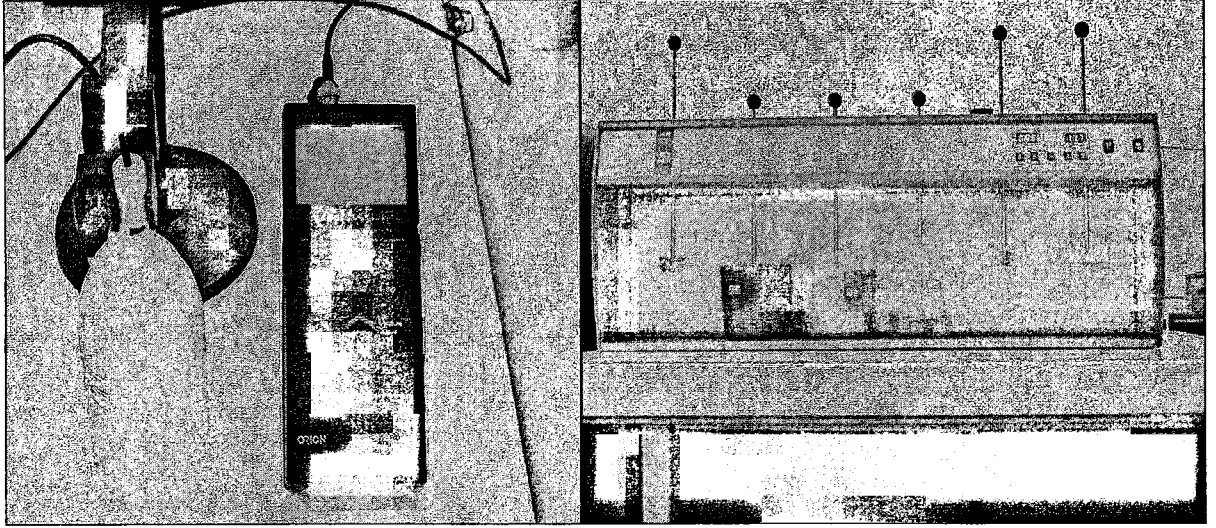
ile beraber temin edilmiştir. Bu tampon, standart hazırlama ve numune analiz aşamalarında, üretici firmanın talimatları doğrultusunda bire bir oranda kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrot, üretici firmanın da talimatları doğrultusunda, her çalışma gününe başlamadan önce bir kere ve araştırmalar sırasında iki saatte bir kalibre edilmiştir. Elektrotun kalibrasyonu için, çalışılacak olan konsantrasyon aralığına bağlı olarak, önceden hazırlanan 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100 ve 1900 mg/l konsantrasyondaki standart florür iyonu çözeltilerinden, çalışılan aralığa en yakın en az iki standart olmak üzere gerekli konsantrasyonda olanları kullanılmıştır. Yapılan her ölçümden önce ve sonra elektrodun uç kısmı kalıntı florür iyonu kalmaması için distile su ile yıkanmış ve hafifçe kurulanmıştır. Çalışmalar arasında kalan zamanda elektrot, özelliğinin kısa zamanda bozulmaması için 100 mg/l florür konsantrasyondaki çözelti içerisinde tutulmuştur. Elektrotun bir haftadan uzun süre kullanılmadığı durumlarda ise içindeki sıvı tamamen boşaltılarak kuru bir ortamda muhafaza edilmiştir. Florür iyonu tayini yapılacak olan numuneler, elektrotla analiz edilmeden önce, numunede bulunan askıda katı maddelerin girişime sebep olmaması için tüm numuneler 0,45 µm gözenek çaplı membran filtreden süzülerek analiz edilmiştir.

- **Jar Test Cihazı:** 5 pedallı karıştırma üniteli, devir sayısı 10-1000 rpm arasında 1 rpm hassaslık ta ayarlanabilmektedir. Ayrıca zaman ayarlayıcısı da mevcuttur. Sistem içten aydınlatmalıdır.
- **Gallenkamp Orbital İnkübatör:** İç ortam sıcaklığı minimum 4°C, maksimum 60°C'ye ayarlanabilir, 0-400 rpm hızında zaman kontrollü bir ünitelidir. Platform üzerine 11 adet 2lt'lik, 15 adet 1lt'lik, 22 adet 500 ml' lik ve 38 adet 250 ml' lik erlen koyma kapasitesi vardır.

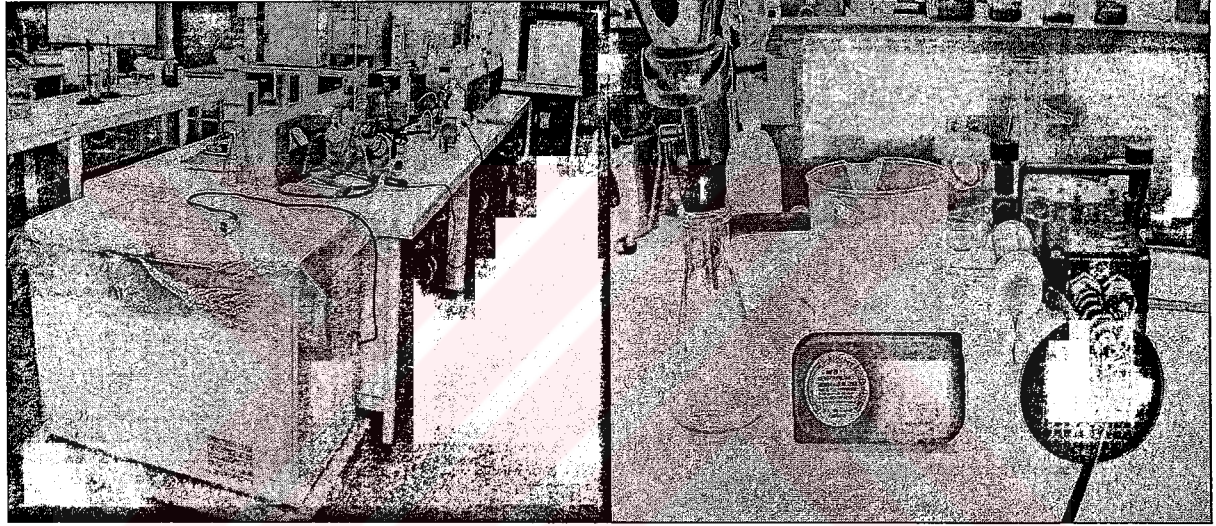
Florür iyonunu içeren suların, cam malzeme bünyesindeki silisyumla reaksiyona girmesi nedeniyle, deneysel çalışmalarda kullanılan tüm laboratuvar malzemeleri plastik malzemelerden seçilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan deney cihazları aşağıda Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



(1)

(2)



(3)

(4)

Şekil 4.1 Florür elektrodu ve iyon metre (resim-1), jar test cihazı (resim-2), orbital inkübatör (resim-3), numune filtrasyon düzeneği (resim-4)

4.5 Florür Giderme Araştırmaları Deneysel Yöntemleri

Deneysel çalışmalar; kesikli (batch) sistemde içme suyu ve endüstriyel ölçekteki florür iyonu giderimlerinin araştırılması ve kullanılan materyallerin aktifleştirilmesi ve rejenerasyonu başlıkları altında gerçekleştirilmiştir.

4.5.1 Kesikli (batch) şartlarda florür iyonu gideriminin araştırılması

İçme suyu ölçeğinde yapılan kesikli sistem araştırmalarında, F^- konsantrasyonu ayarlanan su numuneleri ile denenen malzemeler, değişik pH değerlerinde, optimum sürede, çeşitli

dozlarda ve 500 d/dk karıştırma hızında karıştırılarak temas ettirilmiştir. Karıştırma işlemleri, jar test cihazında yürütülmüştür. Çeşitli solüsyon sıcaklıklarında florür iyonu gideriminin tespiti için de ortam sıcaklık değeri 4-60°C arasında ayarlanabilen orbital inkübatör kullanılmıştır.

Yüksek konsantrasyonda florür iyonu içeren sulardan florür giderimi araştırmaları ise yine sentetik olarak hazırlanan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalarda kullanılan su numunesi Yıldız Teknik Üniversitesi musluk suyuna NaF ilave edilerek hazırlanmış ve suyun florür iyonu konsantrasyonu yaklaşık, 38, 76, 500 ve 1000 mg/l olacak şekilde ayarlanmıştır.

Deneysel araştırmalarda ayrıca florür iyonu giderimi yapılan sularda bulunması muhtemel fosfat, sülfat, nitrat ve silikat gibi iyonların 50-2000 mg/l aralığındaki konsantrasyonlarında florür iyonu giderme üzerindeki etkisi de araştırılmıştır.

4.5.2 Florür iyonu gidermede kullanılan materyallerinin aktifleştirilmesi ve rejenerasyonu

Literatürdeki uygulamalar göz önüne alınarak, bu çalışmada kullanılan materyallerden pomza, bentonit, perlit, boksit çamuru ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi alüm çamurunun, aktifleştirilmesi ve rejenere edilebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, malzemelerin, kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra asidik ve bazik çözeltilerle yıkanmak suretiyle florür iyonu tutma ve bırakma kapasitesindeki değişimler belirlenmiştir. Materyallerin aktifleştirilmesi işlemi, 0,25 N NaOH ve 0,3 N HCl ile yapılmıştır.

Çalışmanın birinci kısmında, materyaller belirlenen prosedüre göre aktifleştirilmiş ve florür iyonu içeren solüsyonlara 8 g/l dozda ilave edilerek, jar test cihazında 120 dk sürede ve 500 d/dk hızda karıştırma işlemi yapılmıştır. Çalışma sonucunda solüsyonların florür iyonu konsantrasyonları belirlenerek aktivasyon işleminin materyaller üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Araştırmanın ikinci kısmında aktifleştirilen materyalin kullanıldıktan sonra yeniden kullanılması ve veriminin belirlenmesi amacıyla materyal rejenere edilmiştir. Rejenerasyon işlemi, 0,25 N NaOH ve 0,3 N HCl ile yapılmıştır. Rejenerasyon işlemi sonucunda, materyalin uğradığı madde kaybı ve florür iyonu tutma kapasitesindeki değişimi 8 g/l materyal dozu için belirlendi.

4.5.3 Florür iyonu gidermede kullanılan materyallerin zeta potansiyelinin belirlenmesi

Çalışmalar, deneysel araştırmalarda kullanılan materyallerin doğal ve aktifleştirilmiş şekilleri ile sahip oldukları yüzey yüklerinin florür iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Zeta potansiyel ölçümleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan mikro işlemci donanımlı mikroeletroforesiz tekniği ile çalışan Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır.

Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Ölçümler 0.1g / 50ml katı konsantrasyonunda ve pH değerine bağlı olarak 10 dakikalık bir karıştırma süresinden sonra yapılmıştır. Tüm deneylerde pH ayarlayıcısı olarak asidik ortamlarda HCl, alkali ortamlarda ise NaOH kullanılmıştır. pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, ilk pH ve son pH değerleri kaydedilmiş olup, denge pH'sı olarak son pH değeri dikkate alınmıştır. Deneylerin oda sıcaklığında yapılmıştır.

5. DENEYSEL ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Bu bölümde, çeşitli doğal ve atık malzemelerin, laboratuvar ortamında, kesikli (batch) şartlarda, sulardan florür iyonu giderimi üzerindeki etkileri ve bu malzemelere aktifleştirme/rejenerasyon işlemleri uygulanmasının florür iyonu giderimi üzerindeki muhtemel etkilerini araştırmak için yapılmış çalışmalar ve optimum işletme koşullarının tespiti çalışmalarına ait deneysel araştırma sonuçları sunulmuştur. Florür iyonu gideriminde kullanılan materyallerin içme suyu ölçeğinde kullanılması durumunda su kalitesi üzerinde meydana getirdiği etkiler de incelenmiştir.

5.1 Optimum Karıştırma Süresi ve Optimum pH Araştırması Sonuçları

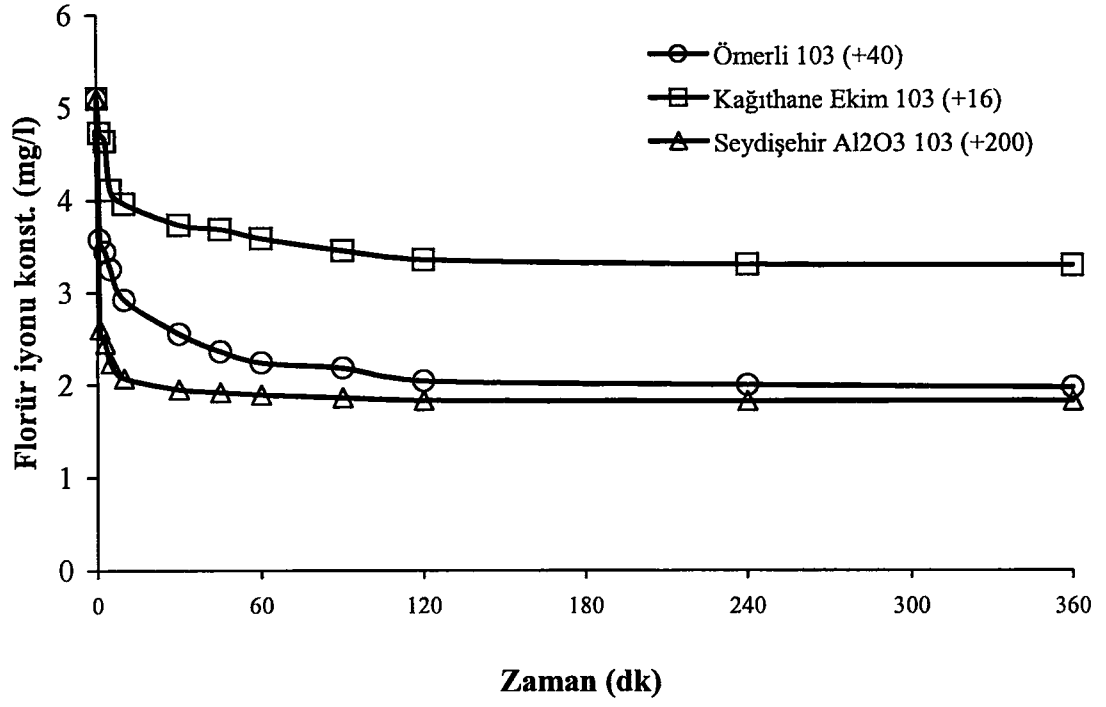
Optimum karıştırma süresini belirlemek amacıyla, 103 °C 'de etüvde 2 saat kurutulan Kağıthane (Ekim) ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden temin edilen alüm çamurları ile Seydişehir Alüminyum Tesislerinden temin edilen aktif alümina kullanılmıştır. Jar test cihazı ile gerçekleştirilen çalışmada, 5,1 mg/l florür iyonu içeren su numunesine, 8 g/l dozda, çeşitli dane boyutlarında materyal ilave edilerek, 500 d/dk hızda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında değişik zamanlarda alınan numunelerdeki florür iyonu konsantrasyonları ve florür iyonu giderme verimleri aşağıda, Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de, sonuçlardan elde edilen grafikler ise Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Optimum karıştırma süresi tayininde F^- konsantrasyonu değişimi

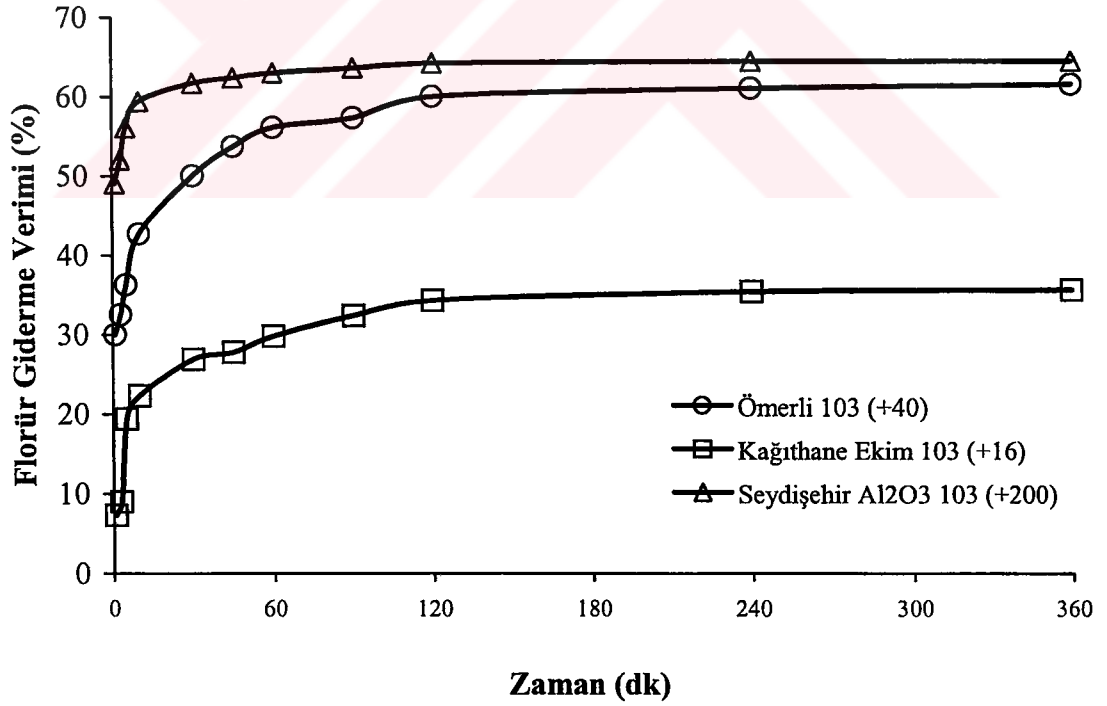
Malzeme	1 dk	3 dk	5 dk	10 dk	30 dk	45 dk	60 dk	90 dk	120dk	240dk	360dk
Ömerli alüm çamuru (+40)	3,57	3,44	3,25	2,92	2,55	2,36	2,24	2,18	2,04	1,99	1,96
Kağıthane alüm çamuru (+16)	4,73	4,64	4,11	3,96	3,73	3,68	3,58	3,45	3,35	3,29	3,28
Seydişehir Al_2O_3 (toz)	2,60	2,45	2,24	2,07	1,95	1,92	1,89	1,86	1,83	1,82	1,82

Çizelge 5.2 Optimum karıştırma süresinin tayininde F^- giderme verimi (%)

Malzeme	1 dk	3 dk	5 dk	10 dk	30 dk	45 dk	60 dk	90 dk	120dk	240dk	360dk
Ömerli alüm çamuru (+40)	30,0	32,5	36,3	42,7	50,0	53,7	56,1	57,3	60,0	61,0	61,5
Kağıthane alüm çamuru (+16)	7,3	9,0	19,4	22,3	26,9	27,8	29,8	32,4	34,3	35,4	35,6
Seydişehir Al_2O_3 (toz)	49	52	56,1	59,4	61,7	62,4	63	63,6	64,2	64,4	64,4



Şekil 5.1 Karıştırma süresinin F^- konsantrasyonu üzerine etkisi

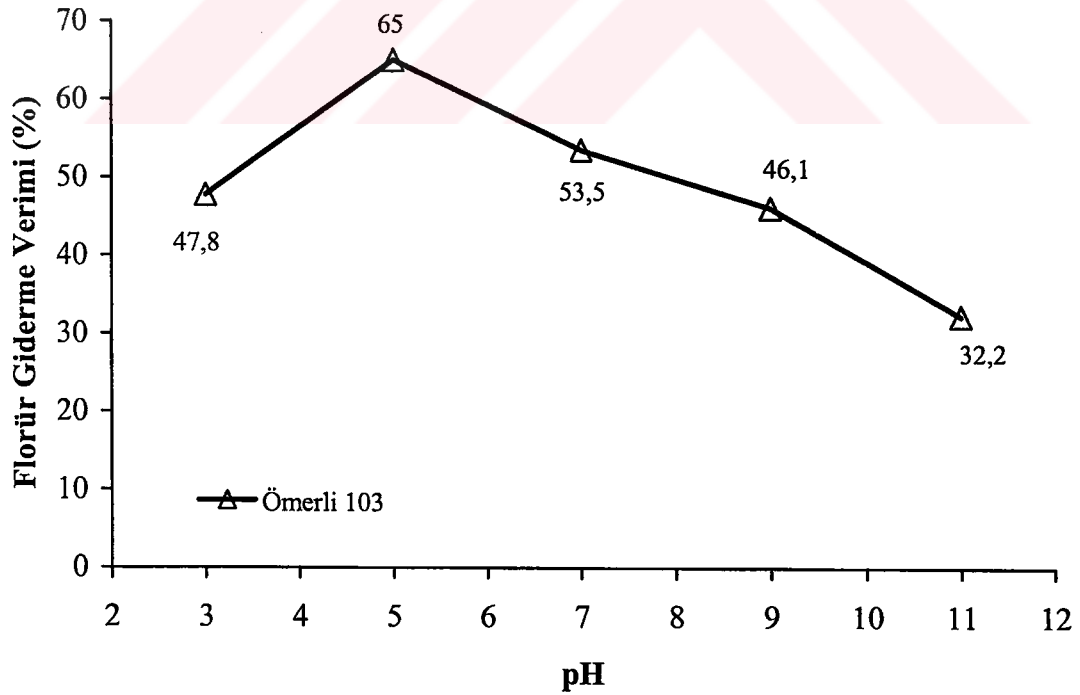


Şekil 5.2 Karıştırma süresinin F^- giderme verimi (%) üzerine etkisi

Sulardan florür iyonu gideriminde ortam pH değerlerinin florür iyonu giderimi üzerindeki etkisinin araştırılması çalışması jar test cihazında gerçekleştirilmiştir. Her kaba, florür iyonu konsantrasyonu 4,69 mg/l olan su numunesi konularak asit/baz çözeltileri ile numunelerin pH değerleri 3, 5, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra her kaba, 8 gr/l dozda 103°C'de işlem görmüş +30 no' lu Ömerli alüm çamuru ilave edilerek jar test cihazında, 500 d/dk hızda ve 120 dakikalık sürede karıştırma işlemi uygulanmıştır. Süre sonunda kaplardaki numunelerin florür iyonu konsantrasyonu, pH ve iletkenlik değerleri belirlenmiş ve araştırma sonuçları Çizelge 5.3 ve Şekil 5.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Florür iyonu gideriminde pH değerinin etkisi

Başlangıç pH	3	5	7	9	11
Karıştırma işleminden sonra pH	4,89	6,70	7,90	8,16	8,59
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,69				
Nihai F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	2,45	1,64	2,18	2,53	3,18
F ⁻ giderme verimi (%)	47,8	65,0	53,5	46,1	32,2
İletkenlik (μs) (27,0°C)	0,52	0,46	0,40	0,44	0,53



Şekil 5.3 Florür iyonu giderimine pH değerinin etkisi

5.2 Düşük Konsantrasyonda Florür İyonu İçeren Sulardan Çeşitli Materyaller ile Florür İyonu Gideriminin Araştırılması Sonuçları

Bu çalışmada, çeşitli doğal ve atık materyallerle sulardan florür iyonu giderimi araştırmaları, numunelerin doğal pH değerinde ve daha önce belirlenen 120 dakikalık optimum karıştırma süresinde karıştırılarak yapılmıştır. Numunelerin içme suyu ölçeğini temsil etmesi bakımından, florür iyonu konsantrasyonu, 5 mg/l değeri civarına ayarlanmıştır. Florür iyonu gideriminde kullanılan materyallerin tamamı, 103°C’de kurutularak kullanılmıştır. Alüm çamurları kurutma işleminden sonra çeşitli dane boyutlarında kırılarak dağıldığı için farklı dane boyutlarında kullanılmıştır. Pomza ve alüm çamuru numuneleri uygulanan standart işlemler dışında çeşitli sıcaklıklarda aktifleştirme amacıyla ısıtılmış şekilde de florür iyonu giderimi açısından incelenmiştir.

5.2.1 Pomza ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Bu çalışmada, daha önce florür iyonu gideriminde denenmemiş bir materyal olan pomza kullanılmıştır. Isparta’nın Gelincik Köyü civarından temin edilen materyal, SDÜ Maden Mühendisliği Bölümü Pomza Laboratuvarında öğütülerek toz haline getirilmiştir. Kullanılan pomzanın geçtiği standart elek açıklığı da +200 (<0,074 mm) olarak tespit edilmiştir.

Pomzayı bu araştırmaya konu yapan en önemli faktör yapısında bulundurduğu %15 oranındaki Al_2O_3 ‘tir. Bunun yanında pomzanın Isparta şehri için yerel bir materyal olması da bu çalışmada kullanımı açısından önemli bir faktördür.

Çalışmada; pomza numuneleri farklı hazırlama süreçlerinden geçirilerek, jar test düzeneğinde, 500 d/dk hızda, 120 dk karıştırıldı. Materyalin hazırlanma şartları ve kullanılan dozlar aşağıda sıralanmıştır.

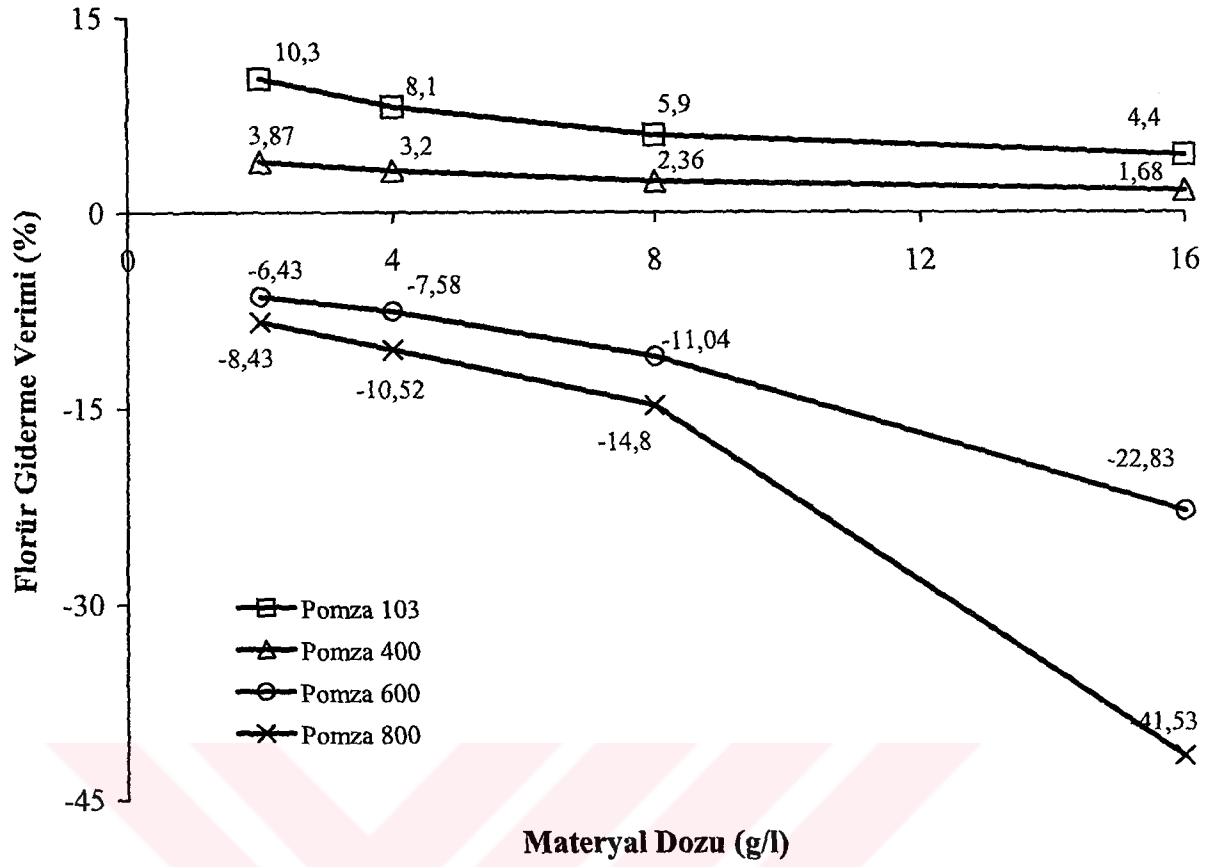
- 103°C’de ki etüvde 2 saat kurutulan +200 no ’lu Gelincik pomzası, (pomza 103); 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 4,55 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek,
- 400 °C’ da 2 saat ısıtılan +200 no’ lu pomza numunesi, (pomza 400); 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 5,94 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek,
- 600 °C’de 2 saat ısıtılan +200 no’ lu pomza numunesi, (pomza 600); 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 5,24 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek,

- 800°C'de 2 saat ısıtılan +200 no' lu pomza numunesi, (pomza 800); 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 5,18 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek,

Araştırmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Pomza ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal: Pomza (103)					
Pomza Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			4,55		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	4,08	4,18	4,28	4,35	4,39
F^- giderme verimi (%)	10,3	8,1	5,9	4,4	3,5
$pH_{başlangıç}$			7,3		
pH_{son}	8,2	8,3	8,3	8,3	8,4
Materyal: Pomza (400)					
Pomza Dozu (g/l)	2	4	8	16	
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			5,94		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	5,71	5,75	5,80	5,84	
F^- giderme verimi (%)	3,87	3,20	2,36	1,68	
Materyal: Pomza (600)					
Pomza Dozu (g/l)	2	4	8	16	
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			5,24		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	5,60	5,67	5,89	6,79	
F^- konsantrasyon artışı (%)	6,43	7,58	11,04	22,83	
Materyal: Pomza (800)					
Pomza Dozu (g/l)	2	4	8	16	
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			5,18		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	5,24	5,26	6,08	8,86	
F^- konsantrasyon artışı (%)	1,15	1,52	14,80	41,53	



Şekil 5.4 Pomza dozuna olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

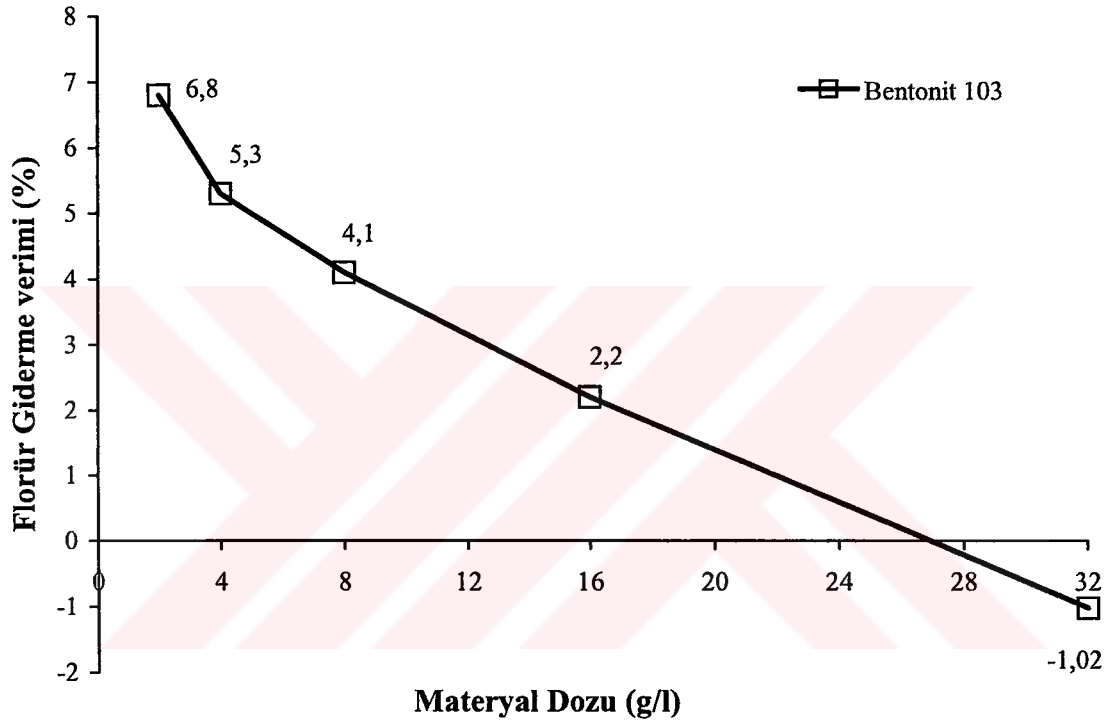
5.2.2 Bentonit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Florür iyonu giderimi araştırmalarında kullanılan bentonitin geçtiği elek çapı açıklığı +200 'dür ($<0,074$ mm). Çalışmada, 103°C 'de etüvde 2 saat kurutulan +200 no' lu bentonit numuneleri, jar test düzeneğinde, 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 4,88 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek 500 d/dk hızda, 120 dk karıştırıldı.

Araştırmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'de, sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Bentonit ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal: Bentonit					
Bentonit Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			4,88		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	4,55	4,62	4,68	4,82	4,93
F^- giderme verimi (%)	6,8	5,3	4,1	1,2	+1,02
$pH_{başlangıç}$			7,7		
pH_{son}	8,8	8,8	8,9	9,0	9,0



Şekil 5.5 Bentonit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

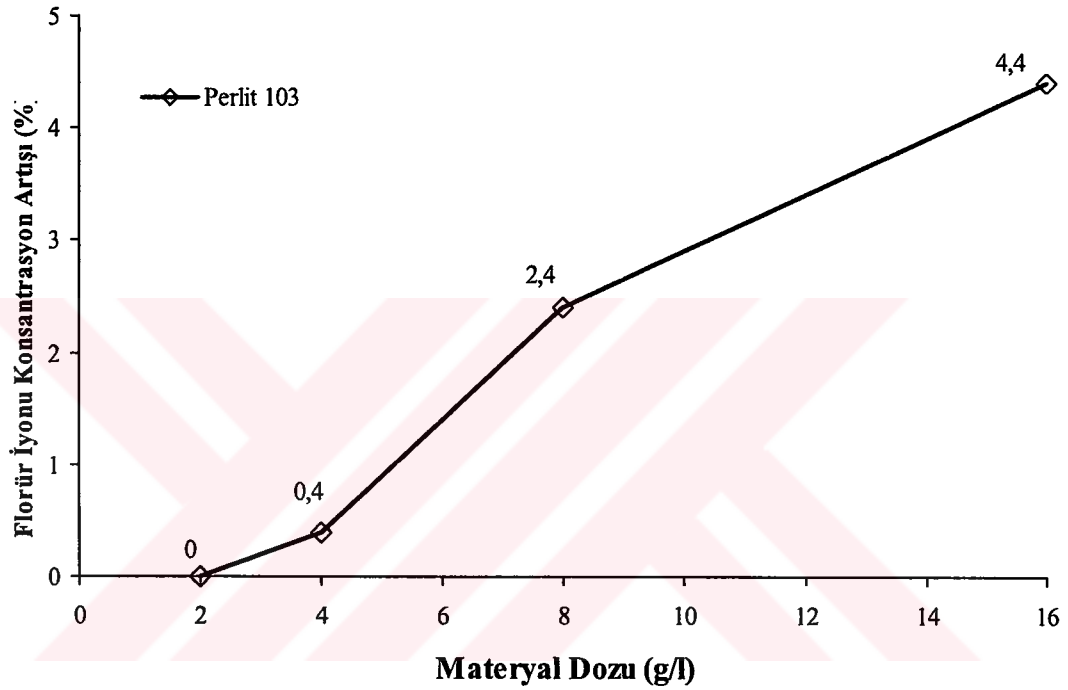
5.2.3 Perlit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Çalışmada, perlit numuneleri, jar test düzeneğinde, 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 4,88 mg/l olan numune içerisine ilave edilerek ve 500 d/dk hızda, 120 dk karıştırıldı.

Perlit ile yapılan florür iyonu giderimi araştırmalarının sonuçları Çizelge 5.6'da, sonuçların grafikte gösterimi de Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 Perlit ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal: Perlit				
Perlit Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)	5,26			
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	5,26	5,30	5,39	5,50
F^- konsantrasyon artışı (%)	0	0,4	2,4	4,4
$pH_{başlangıç}$	7,3			
pH_{son}	7,3	7,4	7,4	7,5



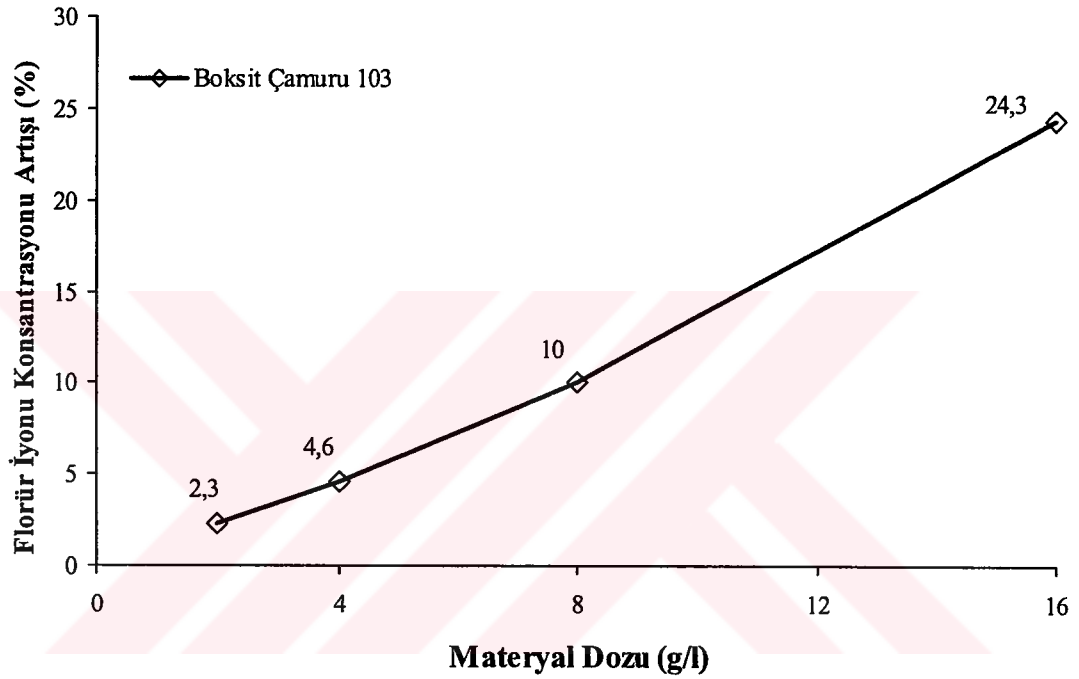
Şekil 5.6 Perlit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu konsantrasyon artışı (%)

5.2.4 Boksit çamuru (Kırmızı Çamur) ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Boksit çamurunun, sulardan florür iyonu giderimi üzerinde bir etkisi olup olmadığını araştırmak üzere yapılan çalışmada, 103 °C' de kurutulan ve toz haline getirilen malzeme kullanıldı. Araştırma, florür iyonu konsantrasyonu 5,45 mg/l olan su numunesi kullanılarak, jar test cihazında, 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, 500 d/dk hızda, 120 dk sürede karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Boksit çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal: Boksit Çamuru				
Boksit Çamuru Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F^- konsantrasyonu (mg/l)	5,45			
Nihai F^- konsantrasyonu (mg/l)	5,58	5,71	6,05	7,20
F^- konsantrasyon artışı (%)	2,3	4,6	10,0	24,3
$pH_{başlangıç}$	7,5			
pH_{son}	8,8	8,8	8,8	8,9



Şekil 5.7 Boksit çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu konsantrasyon artışı (%)

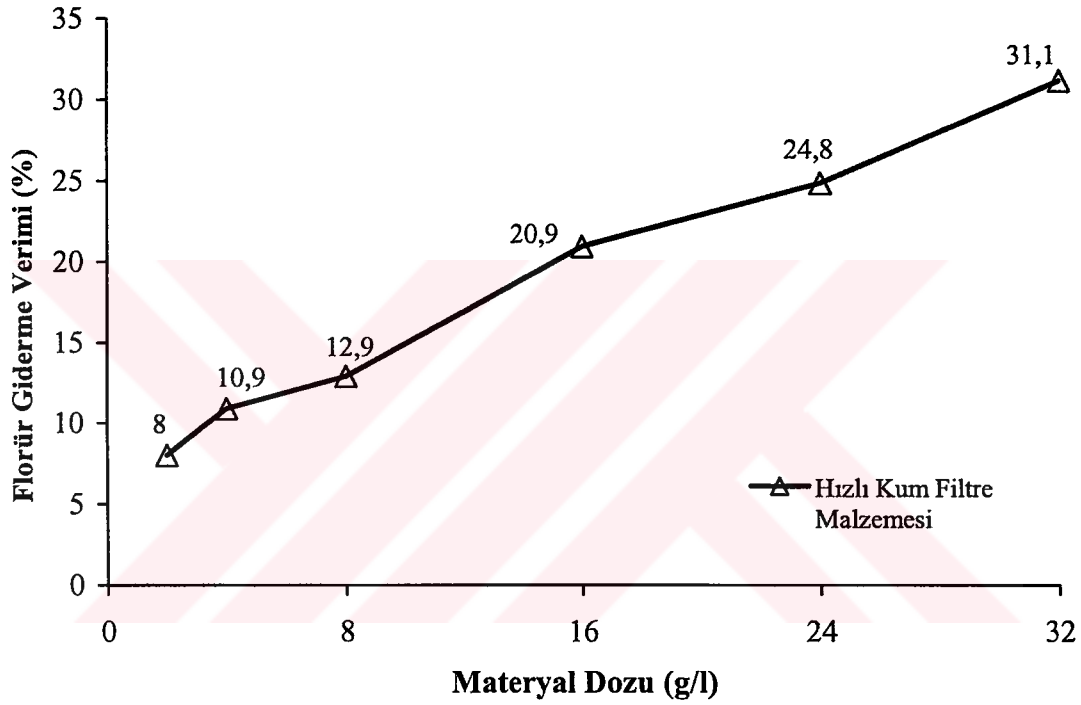
5.2.5 Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtre üst malzemesi ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Çalışma, jar test düzeneğinde gerçekleştirildi. 103°C' deki etüvde kurutulan filtre üst malzemesi, 2, 4, 8, 16, 24 ve 32 g/l dozlarda, florür iyonu konsantrasyonu 4,11 mg/l olan numune içerisine ilave edildi ve 120 dk süre boyunca 500 d/dk hızda karıştırma işlemi yapıldı.

Hızlı kum filtre malzemesi ile yapılan araştırmanın sonuçları Çizelge 5.8'de, sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.8 Ömerli içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal: Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtre üst malzemesi							
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16	24	32	
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)				4,11			
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	3,78	3,66	3,58	3,25	3,09	2,83	
F^- giderme verimi (%)	8,0	10,9	12,9	20,9	24,8	31,1	
$pH_{başlangıç}$				7,5			
pH_{son}	8,0	8,1	8,2	8,2	8,2	8,3	



Şekil 5.8 Ömerli içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.2.6 Distile su ile kontrol çalışması sonuçları

Pomza, bentonit, perlit, boksit çamuru ve hızlı kum filtre üst malzemesi ile yapılan araştırmalar sonucunda, materyallerin doğal şekilleri ile florür iyonu gideriminde etkili olmadıkları, bunun yanında pomza, bentonit, perlit ve boksit çamuru ile yapılan deneysel çalışmalarda, materyal bünyesinden suya florür iyonu geçişi nedeniyle, su ortamında florür iyonu artışı görülmüştür. Bu durumun nedeninin anlaşılabilmesi için florür iyonu konsantrasyonu artışına neden olan materyaller ile bir çalışma yapıldı. Bu çalışmada materyaller, florür iyonu konsantrasyonu 0 mg/l olan distile suya 8 g/l dozda ilave edildi ve

120 dk 'lık karıştırma işlemi uygulandı. Araştırma neticesinde, pomza, bentonit, perlit ve boksit çamuru ile muamele edilen numunelerde ölçülen florür iyonu konsantrasyonlarında artış olduğu tespit edilmiş ve deney sonuçları Çizelge 5.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.9 Distile su ile yapılan kontrol çalışması sonuçları

Kullanılan ham materyal	Kullanılan Materyal Dozu (g/l)	Distile suyun F^- konsantrasyonu (mg/l)	Karıştırma işleminden sonra F^- konsantrasyonu (mg/l)
Pomza			0,499
Bentonit			0,903
Perlit	8	0	0,250
Boksit çamuru			1,34
Alüm çamuru			0

5.2.7 Alüm çamurları ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Sulardan florür iyonu gideriminde alüminyum bileşiklerinin florüre karşı olan ilgisinden hareketle, içme suyu arıtma tesislerinde koagülasyon işlemi sırasında meydana gelen alüm çamurlarının sulardan florür iyonu giderimi için uygun bir materyal olup olmadığını araştırmak amacıyla İstanbul'da bulunan iki ayrı içme suyu arıtma tesisinden alüm çamuru numuneleri alındı. Kullanılan alüm çamurları, İstanbul Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi atık çamur lagününden 2001 yılı Temmuz ve Ekim aylarında, bekletilmiş şekilde ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan 2002 yılı Mart ayında bekletilmemiş şekilde temin edilmiştir. Alınan ıslak çamur numuneleri öncelikle 103°C'deki etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş malzeme bir havan yardımıyla öğütülmüş ve standart eleklerden geçirilerek çeşitli dane boyutlarına ayrılmıştır. Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden temin edilen alüm çamuru numuneleri ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

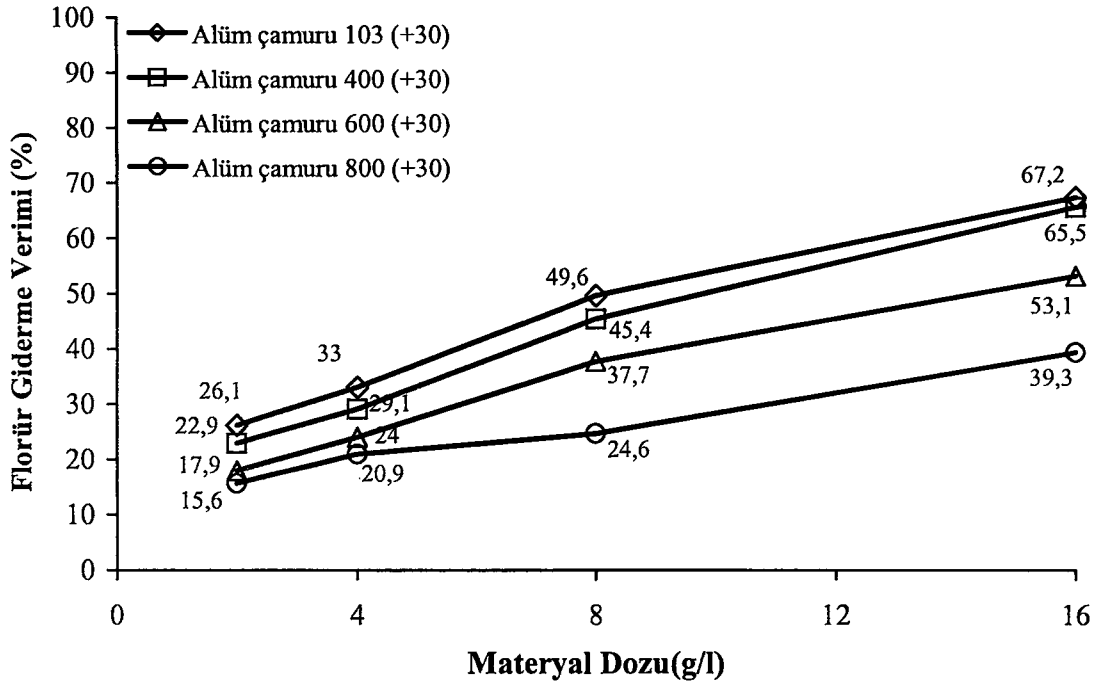
5.2.7.1 Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Temmuz 2001 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Dane boyut aralığı 0,419-0,59 mm arasında olan, +40 no 'lu elek üzerinde kalan malzemeler, florür giderimi için incelenmiştir. 103°C'de kurutulan +40 no 'lu çamur numunesi ile 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozda, 400, 600 ve 800°C'de kalsinasyon işleminin uygulandığı çamur

numunelerinde ise 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda uygulamalar yapılmıştır. Çalışma sonuçları, Çizelge 5.10 'da, grafiksel gösterimi de Şekil 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 Kağıthane Temmuz-2001 alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Alüm çamuru 103					
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			4,76		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	3,52	3,19	2,40	1,56	0,59
F^- giderme verimi (%)	26,1	33,0	49,6	67,2	87,6
Alüm çamuru 400					
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			4,84		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	3,73	3,43	2,63	1,67	-
F^- giderme verimi (%)	22,9	29,1	45,4	65,5	-
Alüm çamuru 600					
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			4,80		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	3,94	3,65	2,99	2,25	-
F^- giderme verimi (%)	17,9	24,0	37,7	53,1	-
Alüm çamuru 800					
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu. (mg/l)			5,40		
Nihai F^- konsantrasyonu. (mg/l)	4,59	4,27	4,07	3,28	-
F^- giderme verimi (%)	15,6	20,9	24,6	39,3	-



Şekil 5.9 Çeşitli dane boyutlarındaki Kağıthane Temmuz-2001 alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

- Solüsyon sıcaklığı ve dane boyutunun florür iyonu giderimi üzerindeki etkisinin araştırılması

Alüm çamurları ile florür iyonu gideriminde elde edilen olumlu neticelerden sonra kullanılan malzeme dane boyutlarının ve solüsyon sıcaklıklarının florür iyonu giderimi üzerinde ne şekilde etkili olacağını görmek amacıyla çalışmalar yapılmış ve bu çalışmada, Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden Temmuz-2001 tarihinde alınan alüm çamuru numunesi kullanılmıştır. Ham alüm çamuru, 103°C 'de kurutulduktan sonra standart elekler yardımıyla elenerek +8, +16, +30 ve +40 no' lu dane boyutlarına ayrıldı.

Kullanılan dane boyutlarının ölçüleri;

- +40 no' lu elek üzerinde kalan (0,419-0,59 mm arası),
- +30 no' lu elek üzerinde kalan (0,59-1,19 mm arası),
- +16 no' lu elek üzerinde kalan (1,19-2,36 mm arası),
- +8 no' lu elek üzerinde kalan (>2,36 mm' dir).

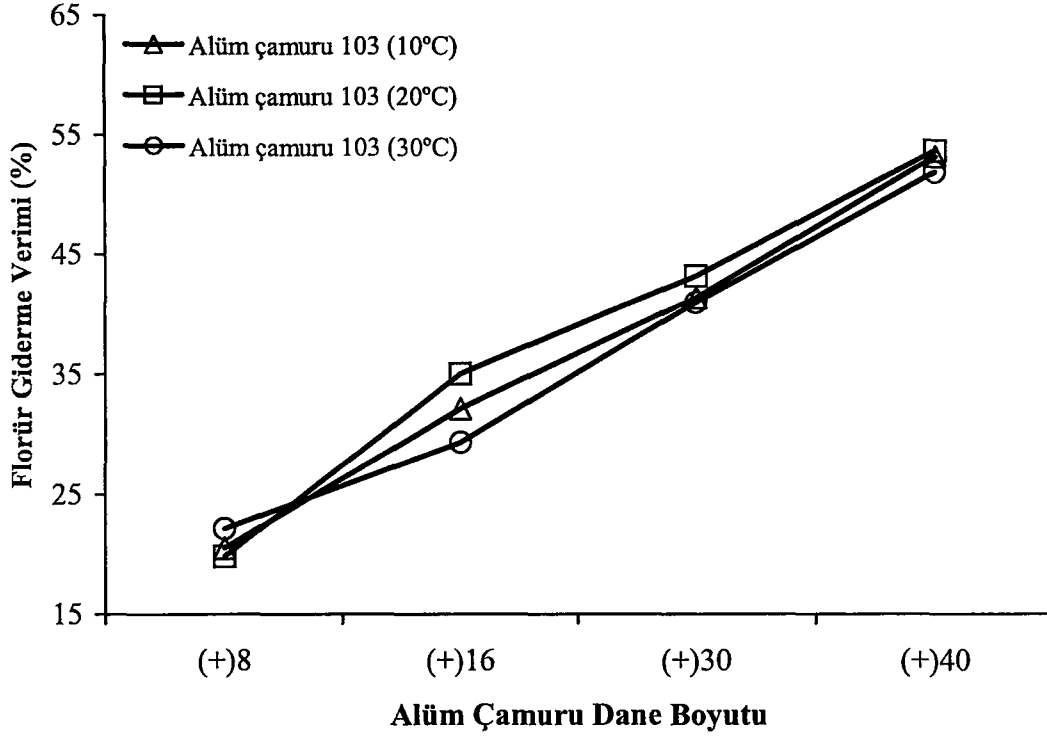
Orbital İnkübatör ile yapılan çalışmada solüsyon sıcaklıkları 10, 20 ve 30°C olarak ayarlandı. +8, +16, +30 ve +40 no' lu dane boyutlarındaki alüm çamuru numuneleri, florür iyonu

konsantrasyonu yaklaşık 5 mg/l' ye ayarlanan su numunesinde, 8 g/l dozda verildi. Her bir kap 120 dk sürede, 500 d/dk hızda karıştırılarak florür iyonu giderme verimleri belirlendi.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11'de sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.11 Çeşitli malzeme çapı ve solüsyon sıcaklıklarında Kağıthane Temmuz alüm çamurunun florür iyonu giderimi

(Solüsyon Sıcaklığı 10°C)				
Çamur Elek No	(+)8	(+)16	(+)30	(+)40
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)		5,18		
F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,12	3,52	3,04	2,43
F ⁻ giderme verimi (%)	20,5	32,1	41,3	53,1
(Solüsyon Sıcaklığı 20°C)				
Çamur Elek No	(+)8	(+)16	(+)30	(+)40
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)		5,06		
F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,06	3,29	2,88	2,35
F ⁻ giderme verimi (%)	19,8	35,0	43,1	53,6
(Solüsyon Sıcaklığı 30°C)				
Çamur Elek No	(+)8	(+)16	(+)30	(+)40
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)		5,06		
F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	3,94	3,58	2,99	2,44
F ⁻ giderme verimi (%)	22,1	29,3	40,9	51,8

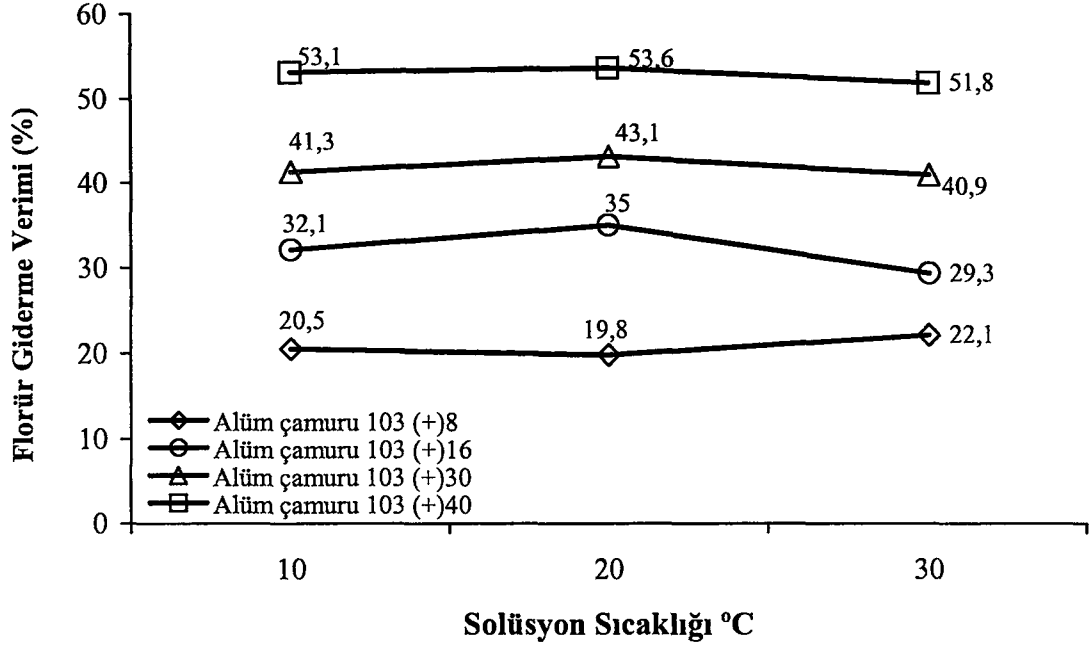


Şekil 5.10 Çeşitli malzeme çapı ve solüsyon sıcaklıklarında Kağıthane Temmuz alüm çamuru malzeme dane boyutuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Çizelge 5.12 'de, yukarıda yapılan çalışmadan elde edilen sonuçların değişen sıcaklık değerlerine göre değerlendirilmesi verilmiştir. Şekil 5.11' de de bu değerlendirmelere ait grafik gösterilmiştir. Buna göre, yapılan deneysel çalışmalarda çamur yüzey alanı en büyük olan + 40 no'dan, yüzey alanı en düşük olan + 8 no' lu malzeme ebadına doğru sağlanan florür iyonu giderme verimleri azalmış, bu azalmaya karşın değişen solüsyon sıcaklıklarına bağlı verim değerlerinde önemli bir değişiklik ise gözlenmemiştir.

Çizelge 5.12 Florür iyonu giderme verimlerinin malzeme dane boyutuna ve solüsyon sıcaklığına bağımlılığı

Temmuz 2001	10°C	20°C	30°C
(+)8	%20,5	%19,8	%22,1
(+)16	%32,1	%35,0	%29,3
(+)30	%41,3	%43,1	%40,9
(+)40	%53,1	%53,6	%51,8



Şekil 5.11 Kağıthane Temmuz alüm çamurunun çeşitli sıcaklıklarda dane boyutlarına göre ölçülen florür iyonu giderme verimleri

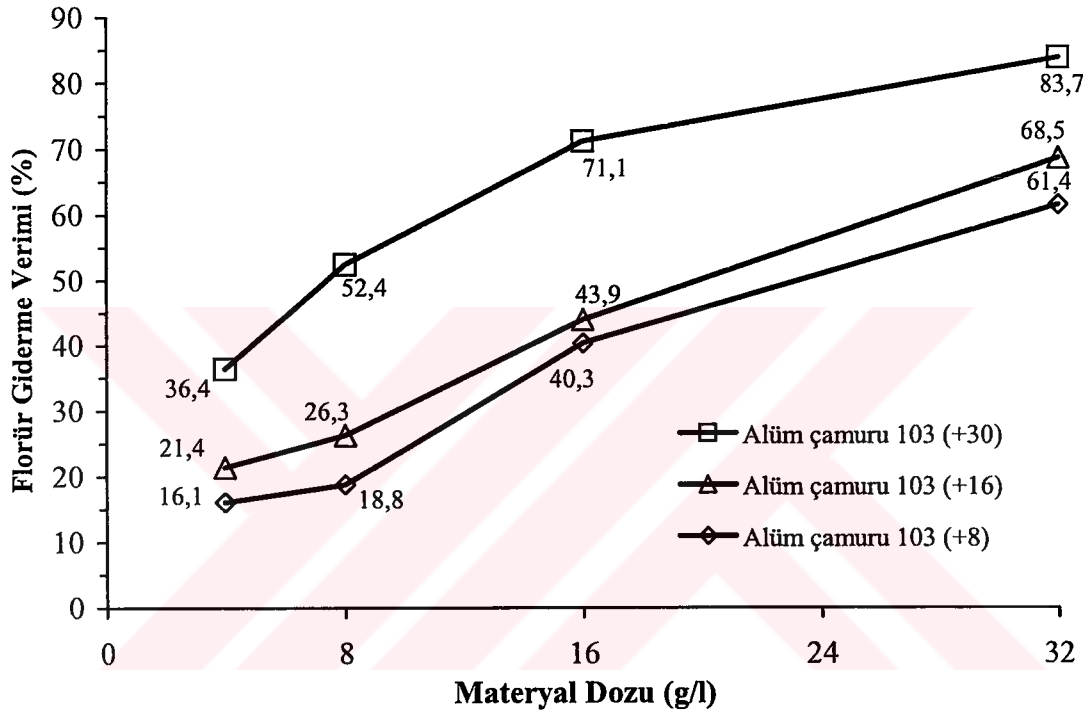
5.2.7.2 Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Ekim 2001 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

İstanbul Kağıthane’de bulunan içme suyu arıtma tesisi lagününden Ekim-2001 tarihinde tekrar alınan alüm çamuru numunesi üzerinde de kesikli adsorpsiyon çalışmaları tekrarlanmıştır. Bu amaçla, alınan numunede benzer biçimde deney için ön hazırlama yapıldıktan sonra, 8, +16 ve +30 numaralı standart eleklerden geçen malzemeler, jar test düzeneğinde, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozlarda, 120 dk sürede ve 500 d/dk hızda karıştırılmıştır.

Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.13’te sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.13 Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Çamur Elek No:	+8				+16				+30			
Numune Hacmi (ml)					200							
Başlangıç F^- konsantrasyonu (mg/l)					5,33							
Çamur Dozu (g/l)	4	8	16	32	4	8	16	32	4	8	16	32
F^- konsantrasyonu (mg/l)	4,47	4,33	3,18	2,06	4,19	3,93	2,99	1,68	3,39	2,54	1,54	0,87
F^- giderme verimi (%)	16,1	18,8	40,3	61,4	21,4	26,3	43,9	68,5	36,4	52,4	71,1	83,7



Şekil 5.12 Çeşitli dane boyutlarındaki Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

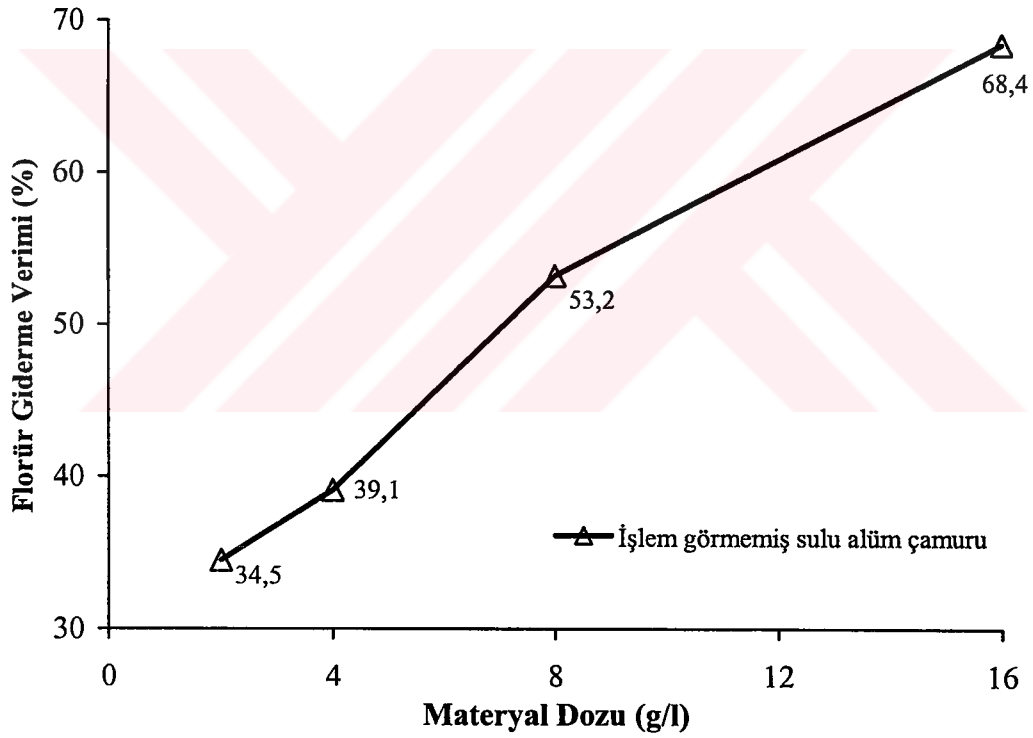
• **İşlem görmemiş Kağıthane Ekim 2001 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması**

İstanbul Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden alınan alüm çamurları ile 103°C' de kurutulmuş ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş numuneler ile gerçekleştirilen yukarıdaki çalışma sonuçları ile lagünden alındığı biçimde kurutma, kalsinasyon, öğütme ve eleme işlemlerinin hiç birinin yapılmadığı işlem görmemiş orijinal alüm çamuru ile de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çamura ait katı madde dozlarını tespit için çalışma esnasındaki numunenin katı madde içeriği tayinleri de yapılmış ve katı madde muhtevası %23,2 olarak belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalar, jar test cihazında, 2, 4, 8 ve 16 g/l alüm çamuru dozunda, 120 dk, 500 d/dk hızda karıştırılarak yapılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen veriler, Çizelge 5.14' de, grafik gösterimi ise Şekil 5.13 'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.14 İşlem görmemiş alüm çamurunun florür iyonu giderime verimi

Malzeme: İşlem görmemiş Kağıthane Ekim Alüm Çamuru				
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F^- konsantrasyonu (mg/l)	5,23			
Nihai F^- konsantrasyonu (mg/l)	3,57	3,32	2,55	2,27
F^- giderme verimi (%)	34,5	39,1	53,2	68,4



Şekil 5.13 İşlem görmemiş alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

- **Solüsyon sıcaklığı ve dane boyut aralığı parametrelerinin Kağıthane Ekim 2001 alüm çamuru ile florür iyonu giderimi üzerindeki etkisinin araştırılması**

Alüm çamuru numuneleri ile jar test cihazında yapılan deneysel araştırmalarda, florür iyonu giderme verimi, yaklaşık 20-25°C aralığında yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığı dışında daha geniş bir sıcaklık aralığında florür iyonu gideriminin ne şekilde etkileneceğini araştırmak için orbital inkübatörde kesikli sistem çalışmaları yapıldı. Bu araştırmada, Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden Ekim 2001 tarihinde alınan alüm çamuru numunesi kullanılmıştır.

Araştırma, solüsyon sıcaklık değerinin 4°C - 60°C arasında kontrol edilebildiği Gallenkamp Orbital İnkübatör de yapıldı. Numuneler beş ayrı solüsyon sıcaklığında 120 dk, 200 d/dk hızda karıştırıldı. Deneysel çalışmalarda solüsyon sıcaklık değerlerinin ayarlandığı sıcaklıklar ise 10, 20, 30, 40 ve 50 °C olarak seçildi.

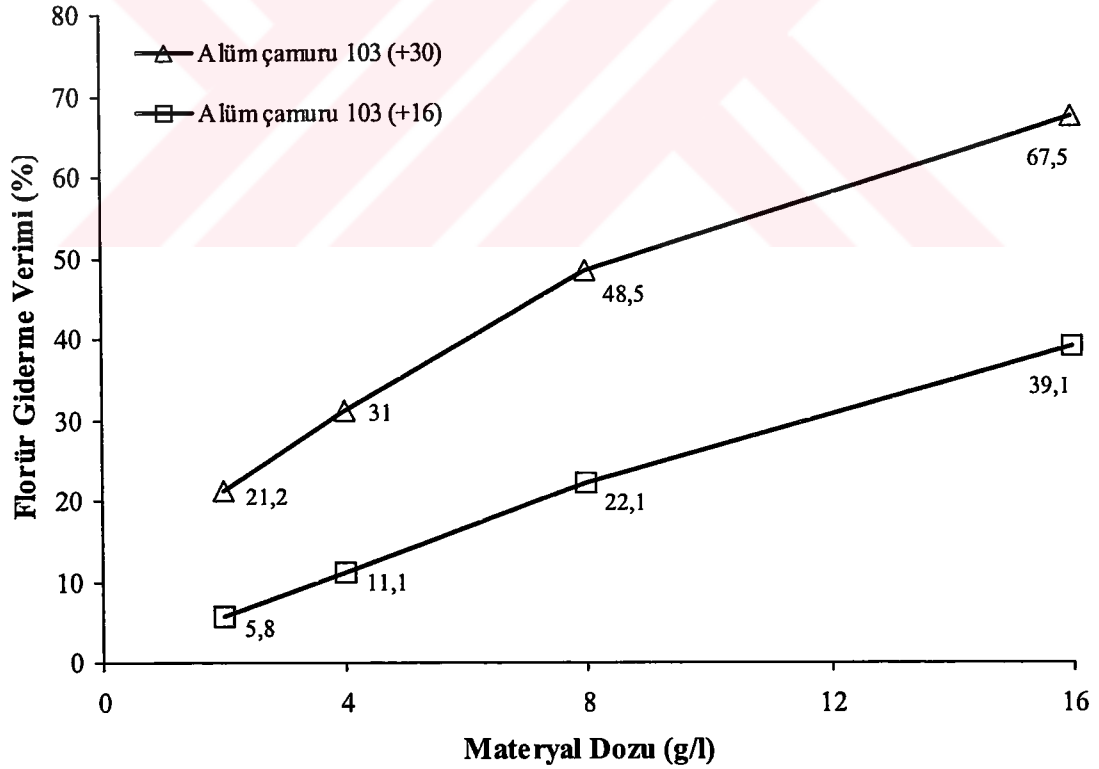
Araştırmada kullanılan, Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden Ekim-2001 tarihinde temin edilen alüm çamuru numunesi önce 103 °C' ta etüvde kurutuldu ve standart elekler yardımıyla +30 ve +16 no' lu dane boyutlarına ayrılmıştır. Bu araştırmada kullanılan +16 no' lu alüm çamuru numunesinin ortalama dane boyutu 2.36-1.19 mm arasındadır ve görünüm granül şeklindedir, +30 no' lu numunenin ortalama dane boyutu ise 1.19-0.59 mm arasında olup +16 no' lu numuneye göre daha ince tanelerden meydana gelmektedir.

Florür iyonu tutulmasının, solüsyon sıcaklığı ile olan ilişkisini ve tutulma mekanizmasını anlayabilmek için daha geniş bir sıcaklık aralığında yapılan çalışmada elde edilen florür iyonu giderme verimleri, Çizelge 5.15 ila 5.19'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara ait çizilen grafikler de Şekil 5.14 ila 5.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.15 10°C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

Solüsyon Sıcaklığı (°C)	10			
Çamur Dane Boyutu	(+) 30			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,42			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,27	3,74	2,79	1,76
F ⁻ giderme verimi (%)	21,2	31,0	48,5	67,5

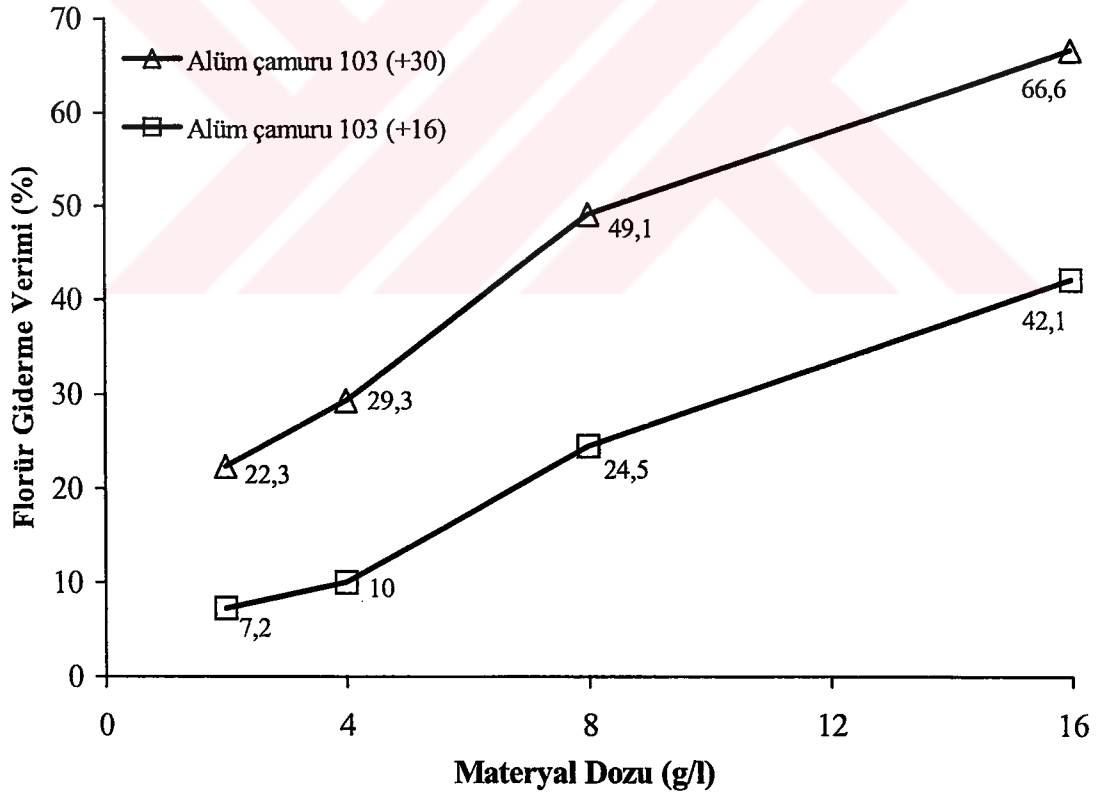
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	10			
Çamur Dane Boyutu	(+) 16			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,42			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,11	4,82	4,22	3,30
F ⁻ giderme verimi (%)	5,8	11,1	22,1	39,1



Şekil 5.14 10°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Çizelge 5.16 20 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

Solüsyon Sıcaklığı (°C)	20			
Çamur Dane Boyutu	(+ 30			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,42			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,21	3,83	2,76	1,81
F ⁻ giderme verimi (%)	22,3	29,3	49,1	66,6
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	20			
Çamur Dane Boyutu	(+ 16			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,42			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,03	4,88	4,09	3,14
F ⁻ giderme verimi (%)	7,2	10,0	24,5	42,1

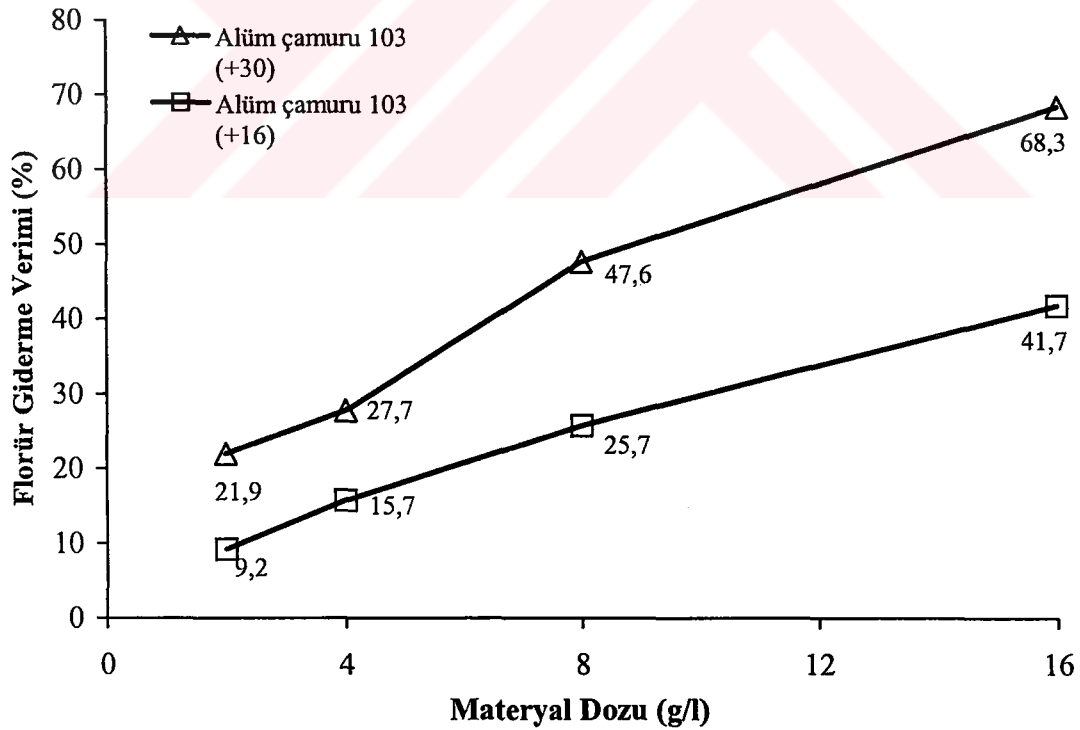


Şekil 5.15 20°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Çizelge 5.17 30 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

Solüsyon Sıcaklığı (°C)	30			
Çamur Dane Boyutu	(+) 30			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,14	3,83	2,78	1,68
F ⁻ giderme verimi (%)	21,9	27,7	47,6	68,3

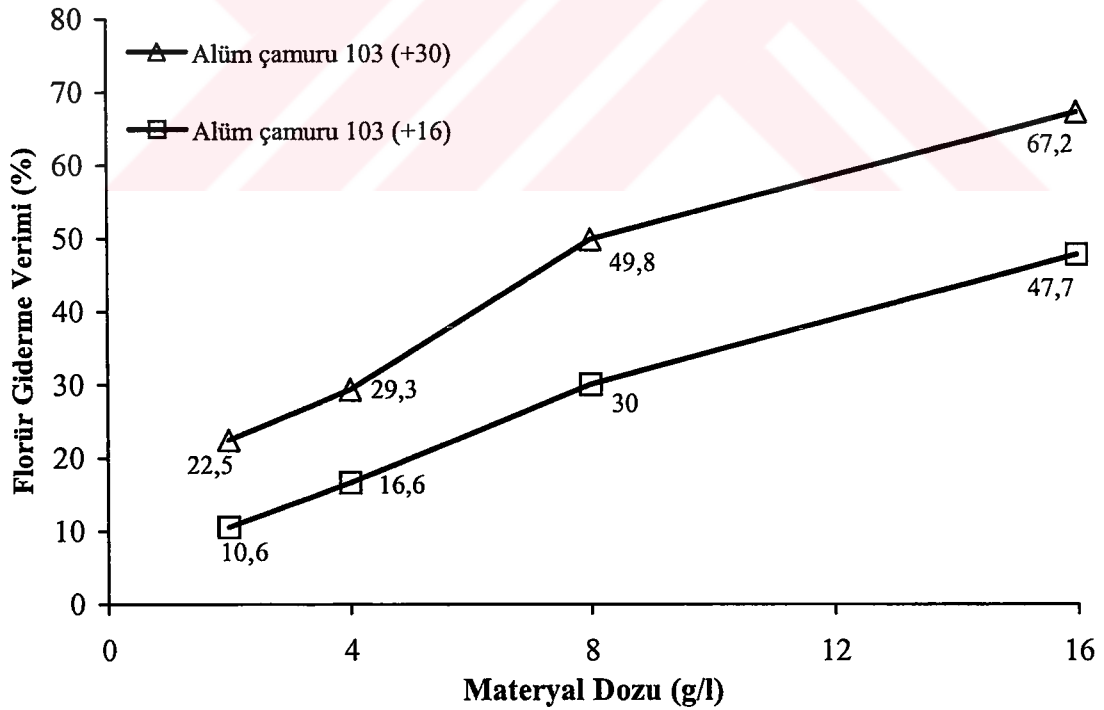
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	30			
Çamur Dane Boyutu	(+) 16			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,81	4,47	3,94	3,09
F ⁻ giderme verimi (%)	9,2	15,7	25,7	41,7



Şekil 5.16 30 °C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Çizelge 5.18 40 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

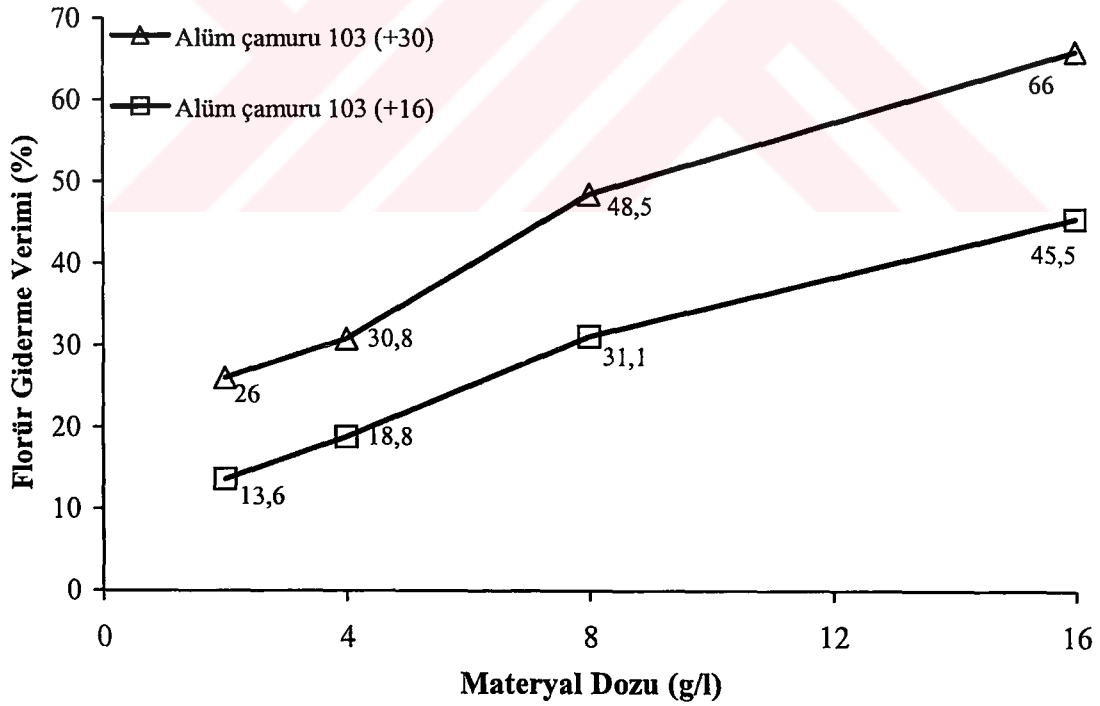
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	40			
Çamur Dane Boyutu	(+) 30			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,11	3,75	2,66	1,74
F ⁻ giderme verimi (%)	22,5	29,3	49,8	67,2
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	40			
Çamur Dane Boyutu	(+) 16			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,74	4,42	3,71	2,77
F ⁻ giderme verimi (%)	10,6	16,6	30,0	47,7



Şekil 5.17 40°C solüsyon sıcaklığında alümin çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Çizelge 5.19 50 °C solüsyon sıcaklığının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi

Solüsyon Sıcaklığı (°C)	50			
Çamur Dane Boyutu	(+) 30			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	3,92	3,67	2,73	1,80
F ⁻ giderme verimi (%)	26,0	30,8	48,5	66,0
Solüsyon Sıcaklığı (°C)	50			
Çamur Dane Boyutu	(+) 16			
Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
Başlangıç F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	5,30			
İşlem Sonu F ⁻ Konsantrasyonu (mg/l)	4,58	4,30	3,65	2,89
F ⁻ giderme verimi (%)	13,6	18,8	31,1	45,5

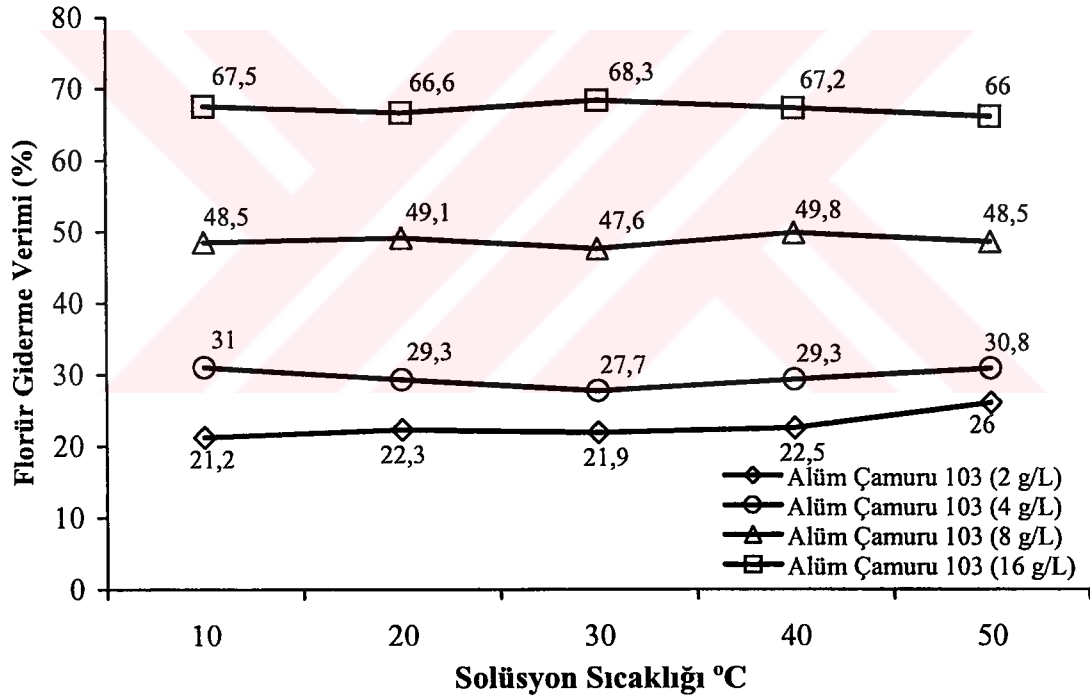


Şekil 5.18 50°C solüsyon sıcaklığında alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

Yukarıda, Ekim-2001 alüm çamuru için yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar, her sıcaklık değeri için uygulanan çamur dozu ile denendiğinde; Çizelge 5.20 ve Çizelge 5.21 'de, grafik halinde Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 'de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.20 +30 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri

Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
10 °C' de verim (%)	21,2	31,0	48,5	67,5
20 °C' de verim (%)	22,3	29,3	49,1	66,6
30 °C' de verim (%)	21,9	27,7	47,6	68,3
40 °C' de verim (%)	22,5	29,3	49,8	67,2
50 °C' de verim (%)	26,0	30,8	48,5	66,0

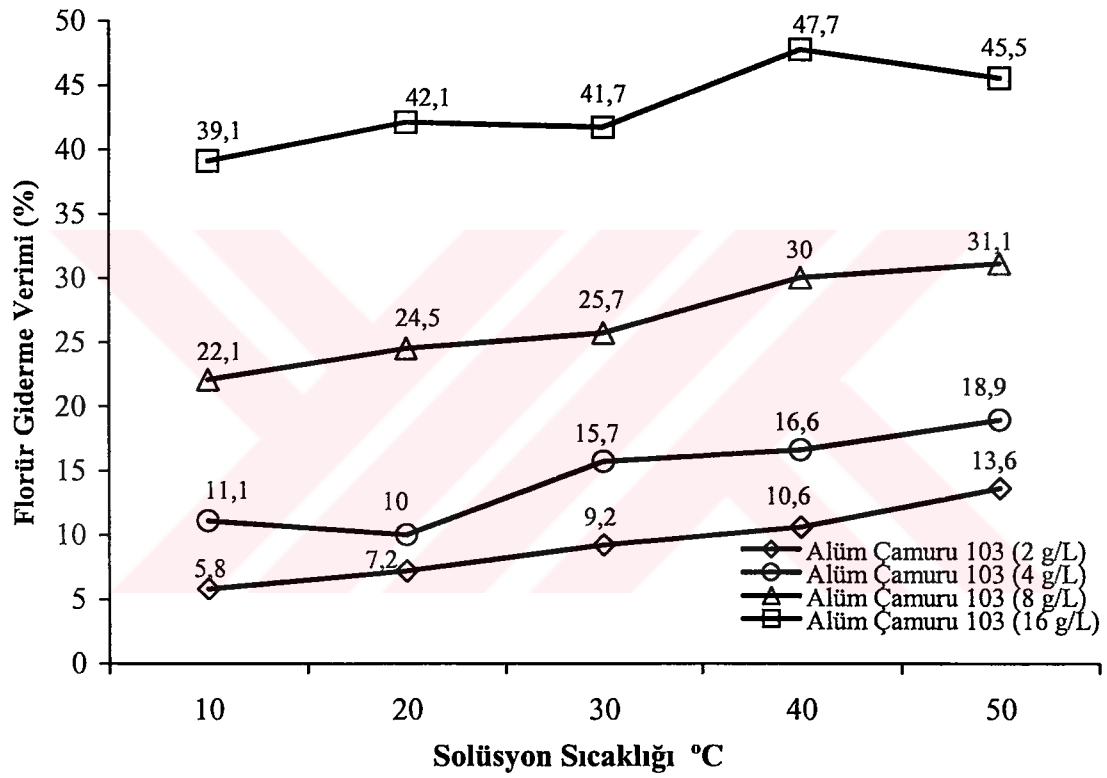


Şekil 5.19 +30 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri

Şekil 5.19'dan görüldüğü gibi +30 no' lu elek üzerinde kalan alüm çamuru için 2, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda solüsyon sıcaklığına bağlı belirgin bir florür iyonu tutma verimi değişikliği gözlenmemiştir.

Çizelge 5.21 +16 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri

Çamur Dozu (g/l)	2	4	8	16
10 °C' de verim (%)	5,8	11,1	22,1	39,1
20 °C' de verim (%)	7,2	10,0	24,5	42,1
30 °C' de verim (%)	9,2	15,7	25,7	41,7
40 °C' de verim (%)	10,7	16,6	30,0	47,7
50 °C' de verim (%)	13,6	18,9	31,1	45,5



Şekil 5.20 +16 no' lu alüm çamuru ile çeşitli solüsyon sıcaklığı ve dozlarda sağlanan florür iyonu giderme verimleri

Şekil 5.20'den görüleceği gibi solüsyon sıcaklığının artması ile florür iyonu tutulma veriminde sıcaklığın artışına paralel olarak yaklaşık %10'luk bir artış gözlenmiştir.

5.2.7.3 Ömerli içme suyu arıtma tesisi Mart 2002 alüm çamuru ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

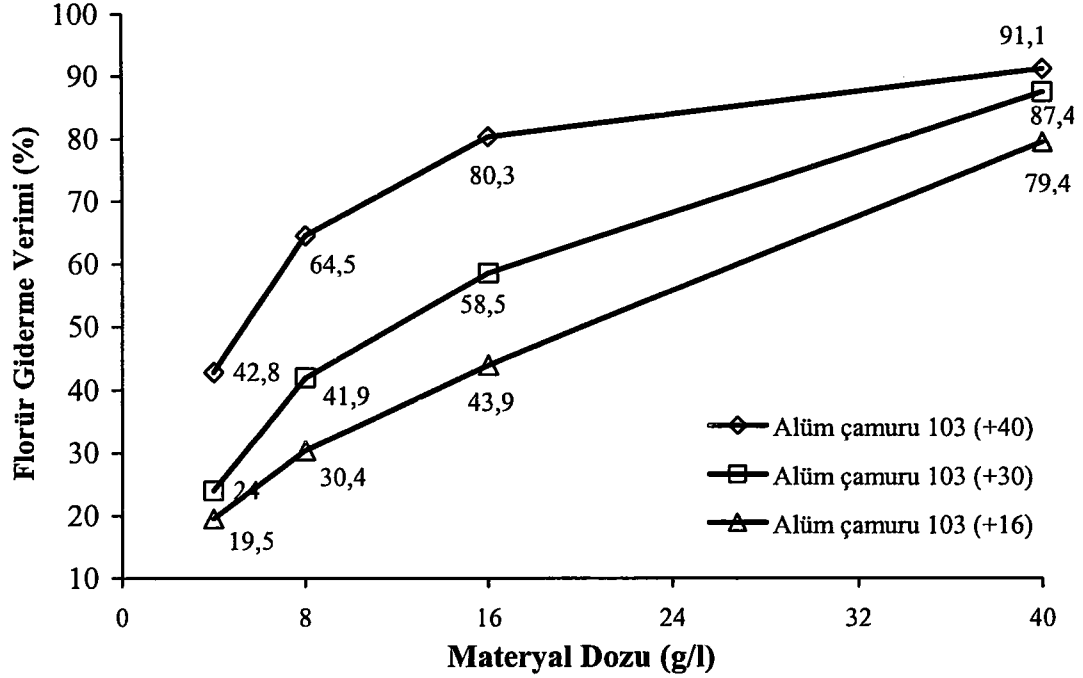
İçme suyu arıtma tesislerinden atık madde olarak çıkan alüm çamurlarının florür iyonu giderme potansiyelini denemek için ikinci bir arıtma tesisi olarak İstanbul Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinin çöktürme havuzunun dip kısmından Mart-2002 tarihinde alüm çamuru numunesi alınmıştır. Ömerli tesisinden alınan alüm çamuru numunesinin, lagün yerine çöktürme havuzundan alındığı için daha az oksitlendiğinin belirtisi olarak açık kahverengi renkte olduğu gözlenmiştir. Yukarıdaki deneylerde kullanılan Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesis lagününden alınan beklemiş çamur özelliğindeki alüm çamuru numunesinin rengi ise koyu gri olarak belirlenmiştir.

Ömerli içme suyu arıtma tesisinden alınan alüm çamuru numunesi, önceki çalışmalara benzer biçimde 103°C' de kurutulmuş, havanda öğütülmüş ve +16, +30 ve +40 numaralı standart eleklerle elenerek dane boyut aralıklarına göre ayrılmıştır.

Çalışmada, +16, +30 ve +40 no 'lu elek üzerinde kalan Ömerli alüm çamuru, jar test düzeneğinde, 4, 8 ve 16 g/l dozlarda, optimum zaman olan 120 dk sürede ve 500 d/dk hızda karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda, alüm çamuru dozlarına karşılık, çeşitli dane boyutlarındaki alüm çamurları için florür iyonu giderme verimleri bulunmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.22'de sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.22 Ömerli içme suyu arıtma tesisi alüm çamuru ile yapılan florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Çamur Elek No:	+16				+30				+40			
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	5,33											
Çamur Dozu (g/l)	4	8	16	40	4	8	16	40	4	8	16	40
F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,29	3,71	2,99	0,97	4,05	3,14	2,21	0,67	3,05	1,89	1,05	0,42
F ⁻ giderme verimi (%)	19,5	30,4	43,9	79,4	24,0	41,9	58,5	87,4	42,8	64,5	80,3	91,1



Şekil 5.21 Çeşitli dane boyutlarındaki Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.2.8 Saf alüminyum bileşikleri ile florür iyonu giderimi çalışma sonuçları

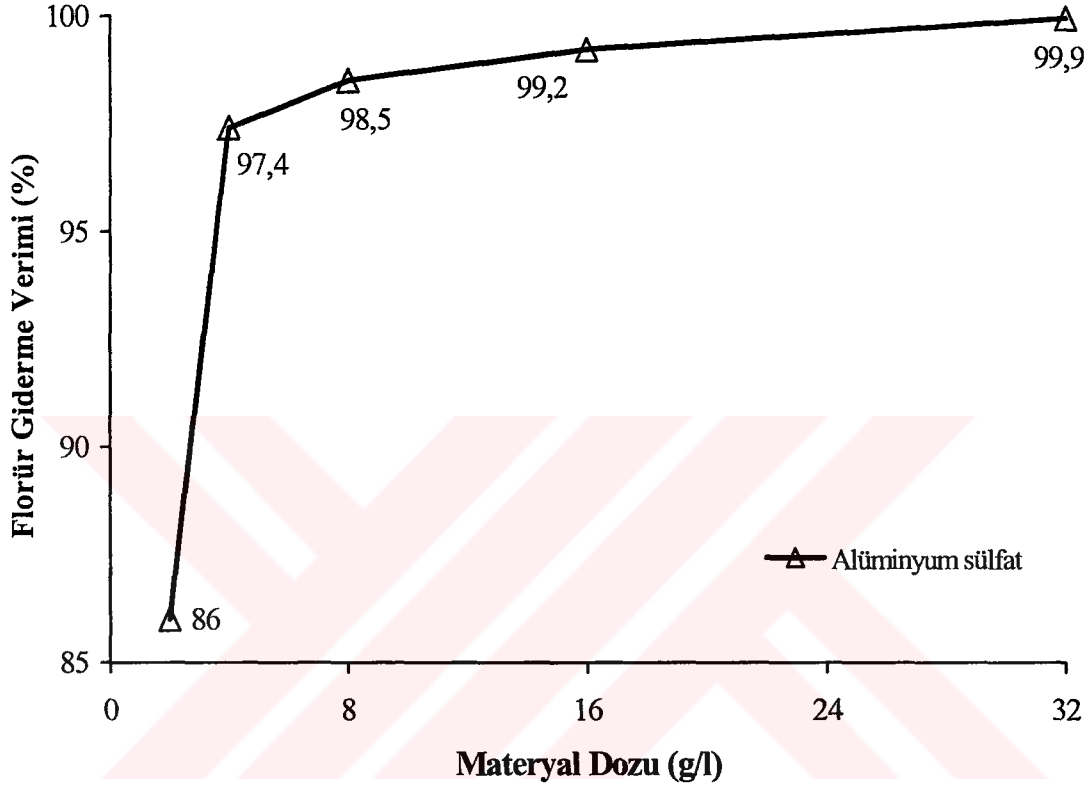
Sulardan florür iyonun gideriminin araştırılması çalışmalarında kullanılan pomza, bentonit, perlit, boksit çamuru, içme suyu arıtma tesisi hızlı kum filtre malzemesi ve alüm çamurunun sahip oldukları ortak özellik yapılarında bulundurdıkları alüminyum bileşikleridir. Bu bölümde, florür iyonu giderimi maksadıyla, alüminyum sülfat, alüminyum hidroksit, alüminyum oksit ve alüminyum metalinin (toz biçiminde) etkisini araştırmak için çalışmalar yapılmıştır.

5.2.8.1 Alüminyum sülfat ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

DeneySEL çalışma, 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l Merck kalite alüminyum sülfat dozlarında jar test cihazında, 500 d/dk karıştırma hızında 120 dk karıştırılarak yapılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.23’de grafik gösterimi ise Şekil 5.22 ‘de verilmiştir.

Çizelge 5.23 Alüminyum sülfat ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları

Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)					
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu (mg/l)	5,06				
Nihai F^- konsantrasyonu (mg/l)	0,710	0,130	0,075	0,042	0,001
F^- giderme verimi (%)	86,0	97,4	98,5	99,2	99,9



Şekil 5.22 Alüminyum sülfat dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.2.8.2 Alüminyum hidroksit ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

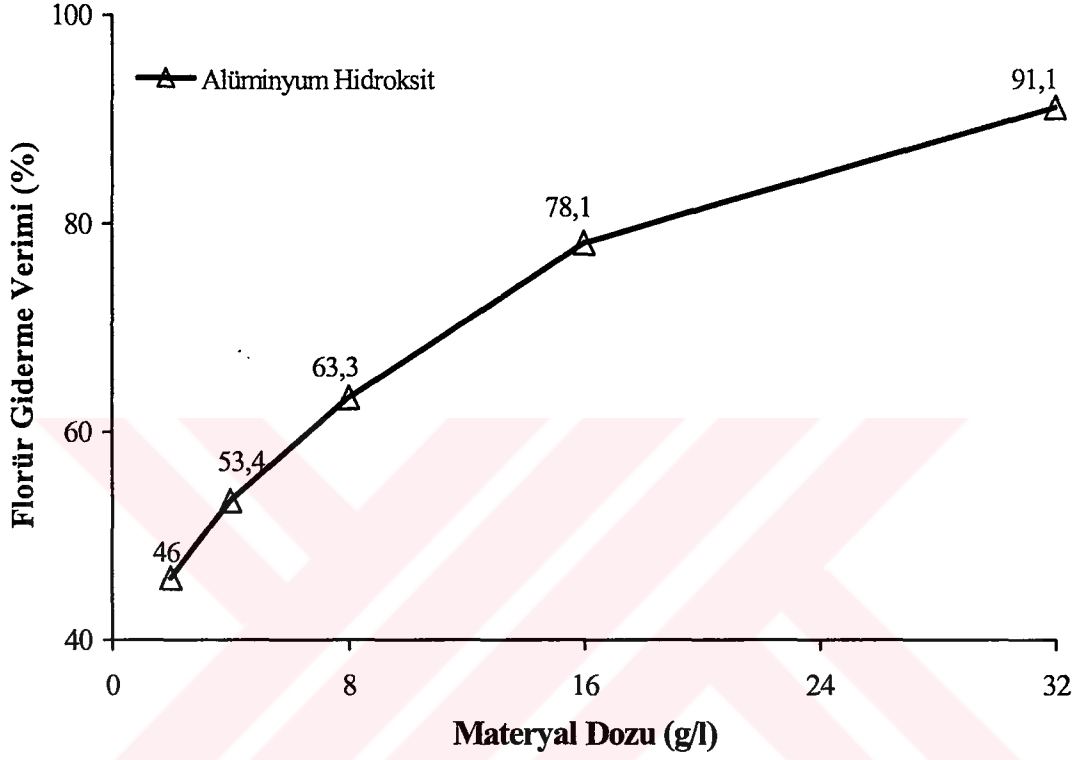
Alüminyum hidroksit elde etmek için, alüminyum sülfat distile suda çözülmüş ve ortama NaOH ilave edilerek sıvı ortam içinde oluşan alüminyum hidroksit çökeltileri, 103°C'de etüvde kurutulmuştur.

Deneysel çalışmalar, jar test cihazında, 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozda alüminyum hidroksit dozlarında, 120 dk sürede ve 500 d/dk hızda karıştırılarak yapılmıştır.

Çalışma sonucu elde edilen veriler, Çizelge 5.24'de, sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 5.23'de verilmiştir.

Çizelge 5.24 Alüminyum hidroksit ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları

Alüminyum Hidroksit (toz halde)					
Al(OH) ₃ Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,74				
Nihai F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	2,56	2,21	1,74	1,04	0,42
F ⁻ giderme verimi (%)	46,0	53,4	63,3	78,1	91,1



Şekil 5.23 Alüminyum hidroksit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.2.8.3 Alüminyum oksit (Al₂O₃) ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

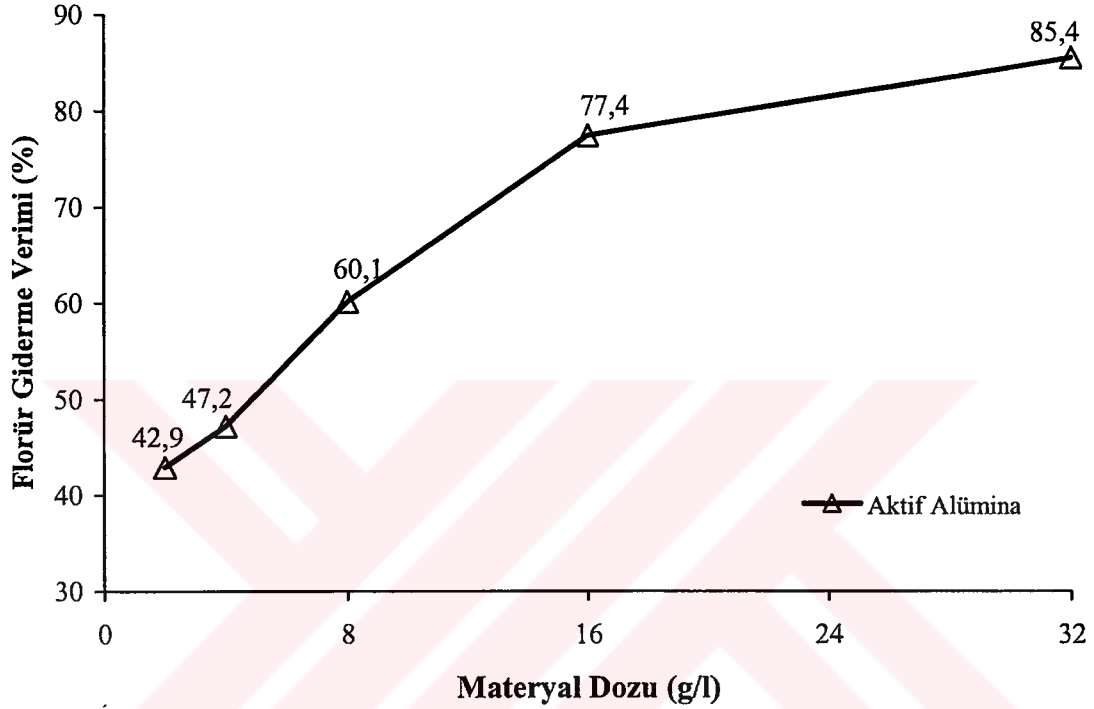
Bu çalışmada, aktif alüminanın kesikli şartlarda florür iyonu giderme kapasitesi araştırılmıştır.

Deneysel çalışma, jar test cihazında, 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozlarda, 120 dk sürede, 500 d/dk hızda karıştırılarak yapıldı.

Çalışma sonucu elde edilen veriler, Çizelge 5.25’de, sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 5.24’de verilmiştir.

Çizelge 5.25 Aktif alümina ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları

Aktif Alümina, (Al ₂ O ₃)					
Al ₂ O ₃ Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	4,24				
Nihai F ⁻ konsantrasyonu (mg/l)	2,42	2,24	1,69	0,96	0,62
F ⁻ giderme verimi (%)	42,9	47,2	60,1	77,4	85,4



Şekil 5.24 Aktif alümina dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

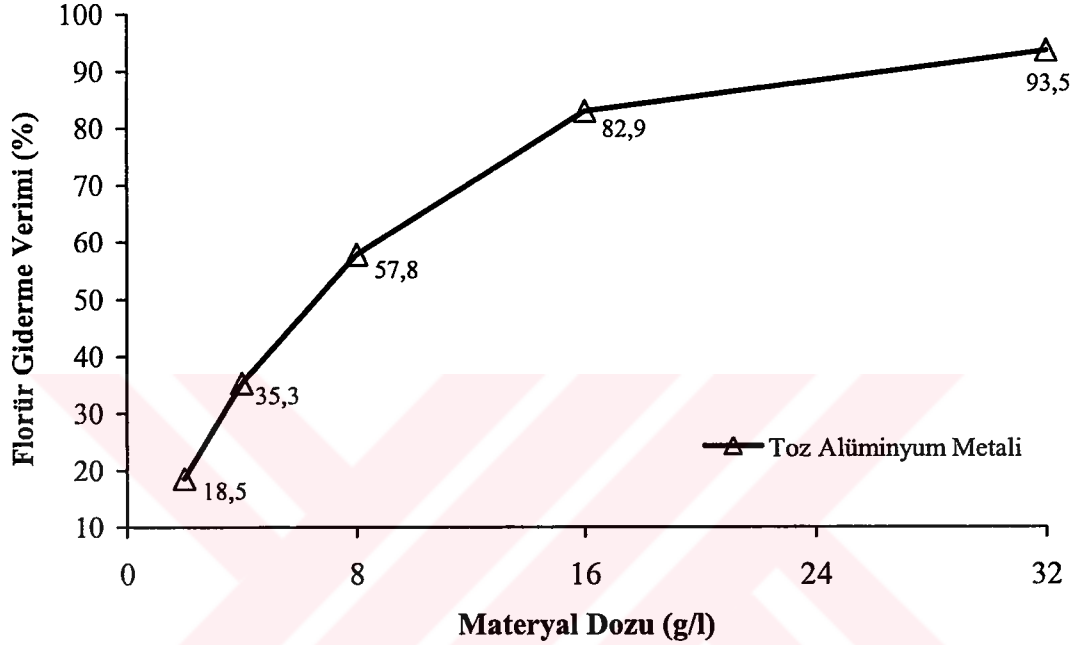
5.2.8.4 Alüminyum tozu ile florür iyonu gideriminin araştırılması sonuçları

Dane çapı, +200 no' lu elekten geçen alüminyum tozunun kullanıldığı bu çalışma, jar test cihazında, 2, 4, 8, 16 ve 32 g/l dozlarda, 120 dk sürede, 500 d/dk hızda karıştırılarak yapılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen veriler, Çizelge 5.26'da, sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 5.25'de verilmiştir.

Numuneye alüminyum tozu verildiğinde, suda herhangi bir reaksiyon gözlenmemiştir. Alüminyum tozunun karakteristik rengi olan metalik gri renkte bir değişim olmamış, metalik toz tümüne yakın oranda solüsyon dibine çökmüştür.

Çizelge 5.26 Alüminyum tozu ile yapılan florür iyonu giderimi çalışmasının sonuçları

Materyal: Toz Alüminyum Metali					
Alüminyum Dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Başlangıç F^- konsantrasyonu (mg/l)	4,17				
Nihai F^- konsantrasyonu (mg/l)	3,40	2,70	1,76	0,715	0,270
F^- giderme verimi (%)	18,5	35,3	57,8	82,9	93,5



Şekil 5.25 Alüminyum metali tozu dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.3 Florür İyonu Gidermede Kullanılan Materyallerin İçme Suyu Kalitesine Etkileri

Sulardan florür iyonu gideriminin araştırılmasında kullanılan materyaller, yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmalarından sonra kısa süre içinde dibe çökmektedirler. Bu materyallerden granül halde (+8 ve +16) olanların çökmesi daha ince taneli (+30 ve +40) olanlara göre daha hızlı olmaktadır. Tercihen, florür iyonu giderimi için suya verilen materyal işlem tamamlandıktan sonra, sudan tekrar geri alınıp yeni kullanımlar için yeniden hazırlanabilmelidir. Fakat, karıştırma işlemi sırasında materyalin suda meydana getirdiği kalite değişimi, özellikle içme suları için insan sağlığı ve suyun kullanılabilirliği açısından önemlidir.

Bu çalışmada, sulardan florür iyonu gidermede kullanılan materyallerin, florür içeren sularla muamele edildikten sonra su kalitesi üzerinde meydana getirdikleri pH, renk, bulanıklık,

iletkenlik ve alüminyum iyonu parametrelerindeki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada, Kağıthane ve Ömerli içme suyu arıtma tesisi alüm çamurları, pomza, bentonit, perlit, boksit çamuru ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtre üst tabaka malzemesinden her biri 8 g/l dozda, florür iyonu konsantrasyonu 4.40 mg/l olan on ayrı içme suyu numunesine verilmiştir. Numuneler, jar test cihazında, 120 dk süre boyunca 500 d/dk hızda karıştırılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra numuneler, 0,45 µm çaplı membran filtreden süzölmüş, ve her kaptan numuneler alınarak, florür iyonu gidermede kullanılan materyallerin suda meydana getirdikleri etkiler araştırılmıştır. Yapılan analiz ve ölçüm sonuçları Çizelge 5.27 'de verilmiştir.

Çizelge 5.27 Çeşitli florür iyonu giderme materyallerinin içme suyu kalitesine etkileri

	Sıcaklık (°C)	pH	Florür (mg/l)	F ⁻ giderme verimi (%)	Renk (Pt-Co)	Bulanıklık (NTU)	İletkenlik (µS)	Al ³⁺ (µg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)
İçme suyu standardı	-	5,5-8,5	1-1,5	-	<10	<5	-	200	250	-
Çeşme Suyu	32	7,5	0,20	-	1	1	0,37	110	42	0,01
F ⁻ ilave edilen Çeşme Suyu	32	7,5	4,40	-	1	1	0,35	110	42	0,01
Kağıthane Temmuz-2001 alüm çamuru	32	7,7	1,40	68,2	73	3	0,51	180	263	0,08
Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru	32	7,7	1,55	64,8	73	5	0,47	260	304	0,09
Ömerli Mart 2002 alüm çamuru	32	7,6	0,89	79,8	76	4	0,37	230	183	0,08
Hızlı Kum Filtre Üst Malzemesi	32	8,2	3,74	15	20	15	0,34	610	118	0,06
Pomza	32	8,3	4,26	4,3	33	7	0,36	64	127	0,12
Bentonit	32	8,9	4,16	5,5	23	15	0,60	350	39	0,18
Boksit çamuru	32	8,8	5,10	+13,7	5	1	0,50	1010	133	0,10
Perlit	32	7,4	4,40	0	5	1	0,35	200	244	0,33

5.4 Yüksek Florür İyonu Konsantrasyonlarının Gideriminin Araştırılması Sonuçları

Sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması çalışmalarında kullanılan atık materyallerden alüm çamurunun, içme suyu ölçeğinde, florür iyonu gideriminde verimli olması nedeniyle, materyalin daha yüksek konsantrasyonda florür iyonu içeren endüstriyel alandaki atık sular için kullanılabilirliği hakkında fikir edinebilmek amacıyla yüksek konsantrasyonda florür iyonlarının giderimi çalışması yapılmıştır.

Yapılan çalışmada, Yıldız Teknik Üniversitesi şebeke suyu ile, florür iyonu konsantrasyonu sırasıyla 38, 76, 500 ve 1000 mg/l olan sentetik numuneler hazırlanmıştır. Çalışmada materyal olarak, Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden Ekim-2001 tarihinde alınan alüm çamuru ve mukayese yapmak için, Seydişehir Alüminyum Tesislerinden temin edilen alüminyum oksit kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan 103°C' ta işlem gören alüm çamurunun dane boyutu +40, alüminyum oksit ise toz haliyle (+200) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan materyal dozları Kağıthane alüm çamuru için 16, 32, 64 ve 128 g/l, alüminyum oksit için ise 16, 32, 64, 128 ve 256 g/l, olarak belirlenmiştir. Karıştırma işlemi, jar test düzeneğinde 500 d/dk hızda ve 120 dk sürede yapılmıştır. İşlem sonunda numuneler 0.45µm gözenek çaplı membran filtreden süzölmüş ve analizleri yapılmıştır.

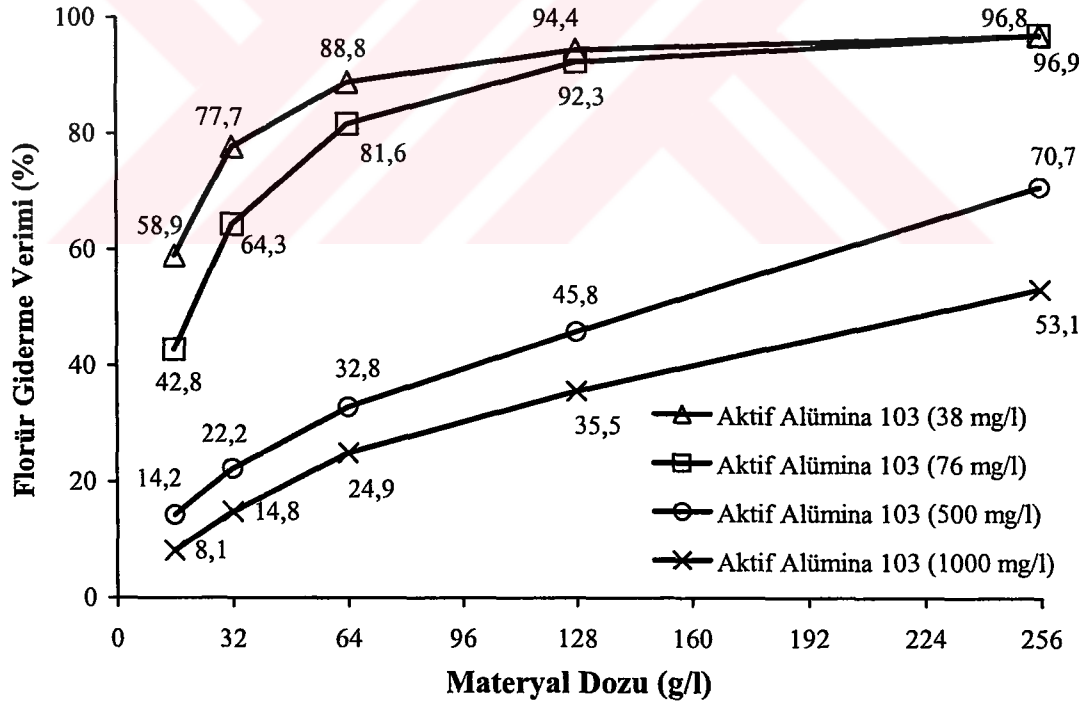
Çalışmadan elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.28 ve Çizelge 5.29'da, sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 5.26' ve Şekil 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.28 Al₂O₃ ile yüksek konsantrasyonda florür iyonu giderme çalışması sonuçları

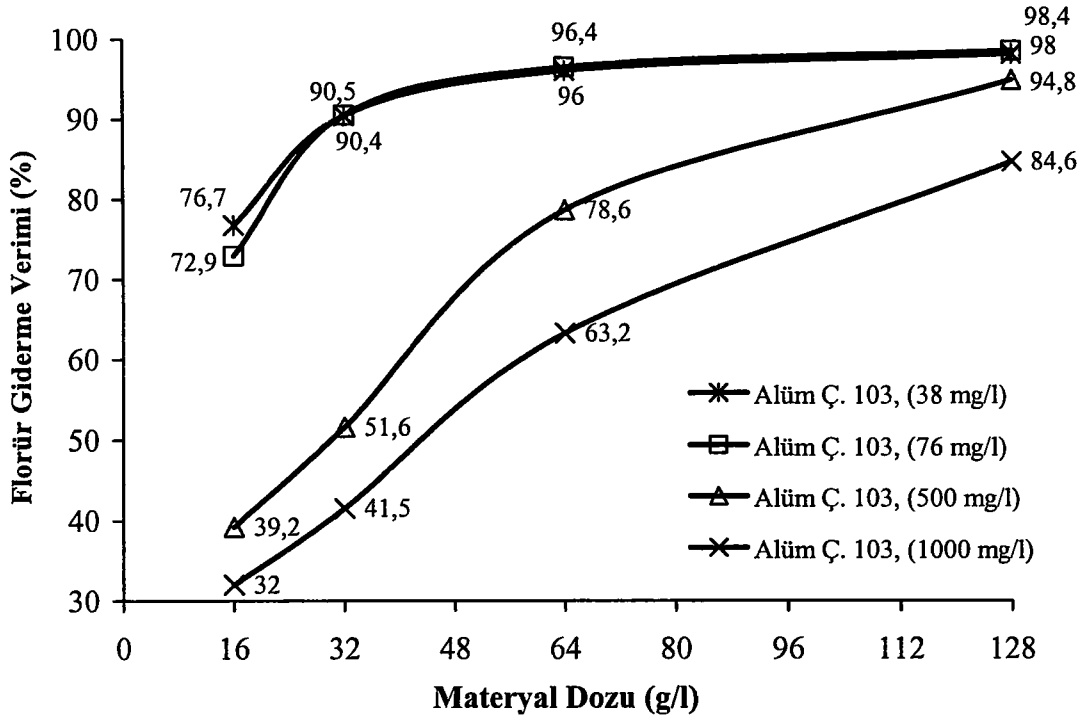
Materyal	Başlangıç F ⁻ konst.		Materyal dozu (g/l)				
			16	32	64	128	256
Al ₂ O ₃ (+200)	(38 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	15,6	8,49	4,24	2,14	1,20
		F ⁻ giderme verimi	58,9	77,7	88,8	94,4	96,8
Al ₂ O ₃ (+200)	(76 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	43,5	27,1	14,0	5,83	2,37
		F ⁻ giderme verimi	42,8	64,3	81,6	92,3	96,9
Al ₂ O ₃ (+200)	(500 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	429	389	336	271	147
		F ⁻ giderme verimi	14,2	22,2	32,8	45,8	70,7
Al ₂ O ₃ (+200)	(1000 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	919	852	751	645	469
		F ⁻ giderme verimi	8,1	14,8	24,9	35,5	53,1

Çizelge 5.29 Alüm çamuru ile yüksek konsantrasyonda florür iyonu giderme çalışması sonuçları

Materyal	Başlangıç F ⁻ konst.		Materyal dozu (g/l)			
			16	32	64	128
Alüm Çamuru	(38 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	8,40	3,47	1,44	0,73
		F ⁻ giderme verimi	76,7	90,4	96,0	98,0
Alüm Çamuru	(76 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	20,6	7,25	2,77	1,21
		F ⁻ giderme verimi	72,9	90,5	96,4	98,4
Alüm Çamuru	(500 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	304	242	107	26
		F ⁻ giderme verimi	39,2	51,6	78,6	94,8
Alüm Çamuru	(1000 mg/l)	F ⁻ konst. (mg/l)	680	585	368	154
		F ⁻ giderme verimi	32	41,5	63,2	84,6



Şekil 5.26 Yüksek konsantrasyonda alüminyum oksit dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri



Şekil 5.27 Yüksek konsantrasyonda alüm çamuru dozuna bağlı olarak ölçülen florür iyonu giderme verimleri

5.5 Aktifleştirme ve Rejenerasyon Çalışmaları Sonuçları

➤ Aktifleştirme çalışması sonuçları

Aktifleştirme ve rejenerasyon çalışmalarında doğal materyallerden pomza, bentonit ve perlit atık materyallerden boksit çamuru ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden temin edilen alüm çamuru kullanılmıştır.

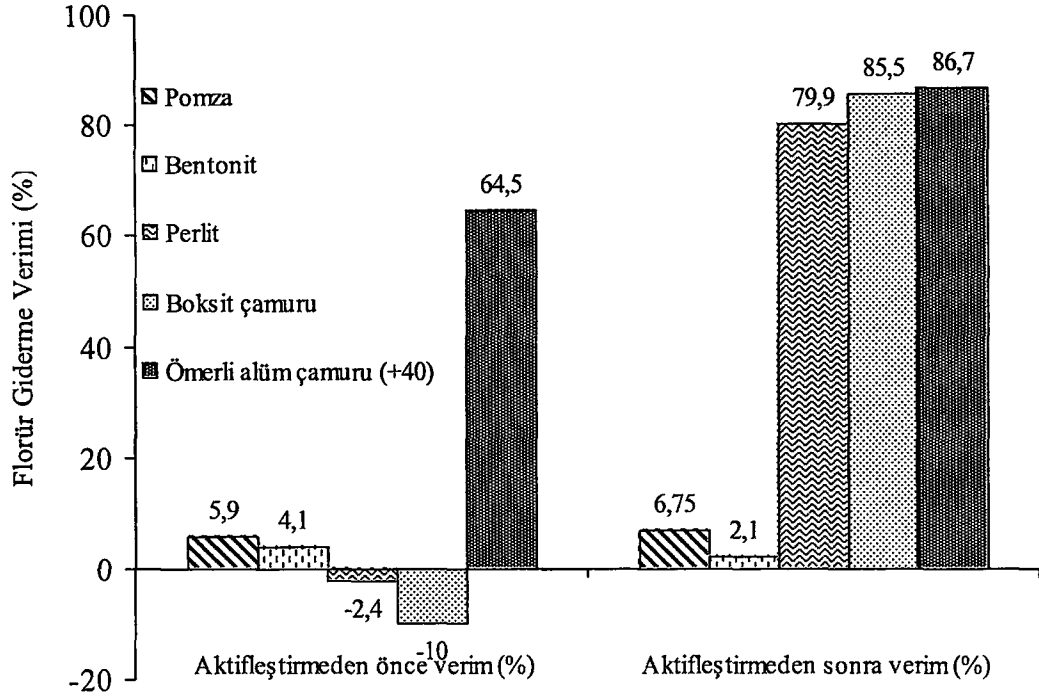
Çalışmalarda kullanılan, pomza, bentonit ve perlit atık materyallerden boksit çamuru daha önceki temin edildikleri şekil ile alüm çamuru numunesi ise +40 no' lu elek üzerinde kalan şekliyle kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, ilk olarak materyaller 0,25 N NaOH ve 0,3 N HCl ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işleminde materyaller, önce NaOH çözeltisi ile yıkanmış ve üstte kalan çözelti dökülmüştür. Daha sonra materyaller HCl çözeltisi ile yıkanmış ve üstte kalan çözelti dökülmüştür. Son olarak materyaller distile su ile yıkanarak florür iyonu gideriminde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Aktifleştirilerek kullanıma hazır hale getirilen materyaller 8 g/l dozda, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 4,65 mg/l olan florürlü numune içine verilerek jar test cihazında, 120 dk sürede, 500 d/dk hızda karıştırılmıştır. Üzerinde çalışılan materyalin aktifleştirilmeden önceki florür iyonu giderme verimleri, pH ve iletkenlik değerleri ile aktifleştirildikten sonraki florür iyonu giderme verimleri, pH ve iletkenlik değerleri yapılan deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 5.30'da, sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 5.28'de mukayeseli olarak verilmiştir.

Çizelge 5.30 Materyallerin aktifleştirilmeden önce ve sonraki florür iyonu giderme verimleri

Aktifleştirmeden önce				Aktifleştirmeden sonra		
Materyal (8g/l)	F ⁻ giderme verimi (%)	pH	İletkenlik (μS)	F ⁻ giderme verimi (%)	pH	İletkenlik (μS)
Pomza	5,9	8,2	0.36	6,75	8,31	1.32
Bentonit	4,1	9,1	0.60	2,10	7,38	1.03
Perlit	-2,4	7,4	0.35	79,9	5,21	8080
Boksit çamuru	-10,0	8,9	0.50	85,5	6,88	4170
Ömerli alüm çamuru (+40)	64,5	7,4	0.37	86,7	6,42	0.68



Şekil 5.28 Materyallerin aktifleştirilmeden önce ve sonraki florür iyonu giderme verimleri

Aktifleştirme işlemi sonrasında kullanılan materyallerin uğradığı madde kayıpları; Pomza: %7,9, Bentonit: %4,6, Perlit: %2,7, Boksit çamuru: %3,5 ve Alüm çamuru: %11,2 olarak tespit edilmiştir.

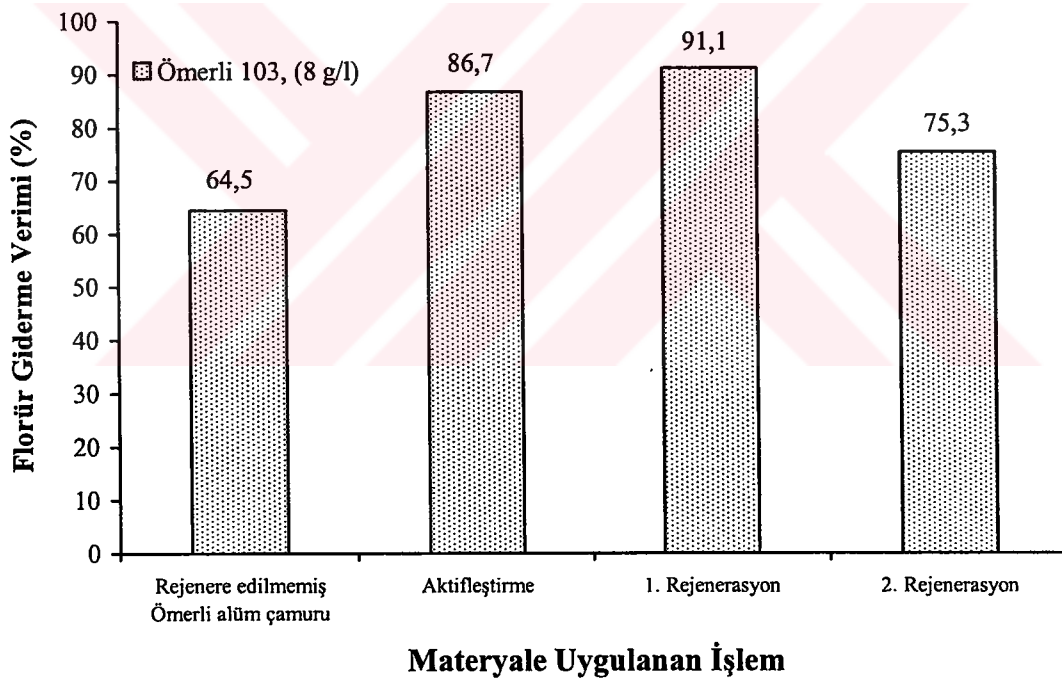
➤ Rejenerasyon çalışması sonuçları

Aktifleştirme çalışmasından sonra florür iyonu giderme verimi yükselen Ömerli alüm çamuru numunesi ile rejenerasyon çalışması yapılmıştır. Materyal, aktifleştirme çalışmasında olduğu gibi, 0.25 N NaOH ve 0.3 N HCl ile tekrar muamele edilmiş ve başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 4,65 mg/l olan numune ile tekrar karıştırılmıştır. Karıştırma işlemleri 120 dk ve 500 d/dk hızda yapılmıştır. Birinci rejenerasyon işlemi tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapılmış ve aynı işlemler ikinci rejenerasyon işlemi için bir kere daha yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.31’de grafiksel gösterim de Şekil 5.29’da verilmiştir.

Yapılan 1. ve 2. rejenerasyon çalışmaları sonucunda alüm çamurundaki madde kayıpları her bir rejenerasyon işlemi için sırasıyla %17,2 ve %19,4 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.31 Perlit, boksit çamuru ve alüm çamurunun rejenerasyon çalışması sonuçları

1. Rejenerasyon			
Materyal (8g/l)	F ⁻ giderme verimi (%)	pH	İletkenlik (μS)
Ömerli alüm çamuru (+40)	91,1	5,80	0,40
2. Rejenerasyon			
Materyal (8g/l)	F ⁻ giderme verimi (%)	pH	İletkenlik (μS)
Ömerli alüm çamuru (+40)	75,3	6,68	0,33



Şekil 5.29 Ömerli alüm çamuru ile yapılan aktifleştirme/rejenerasyon çalışması sonuçları

5.6 Farklı İyon Etkisinin Florür İyonu Giderimi Üzerine Etkisi

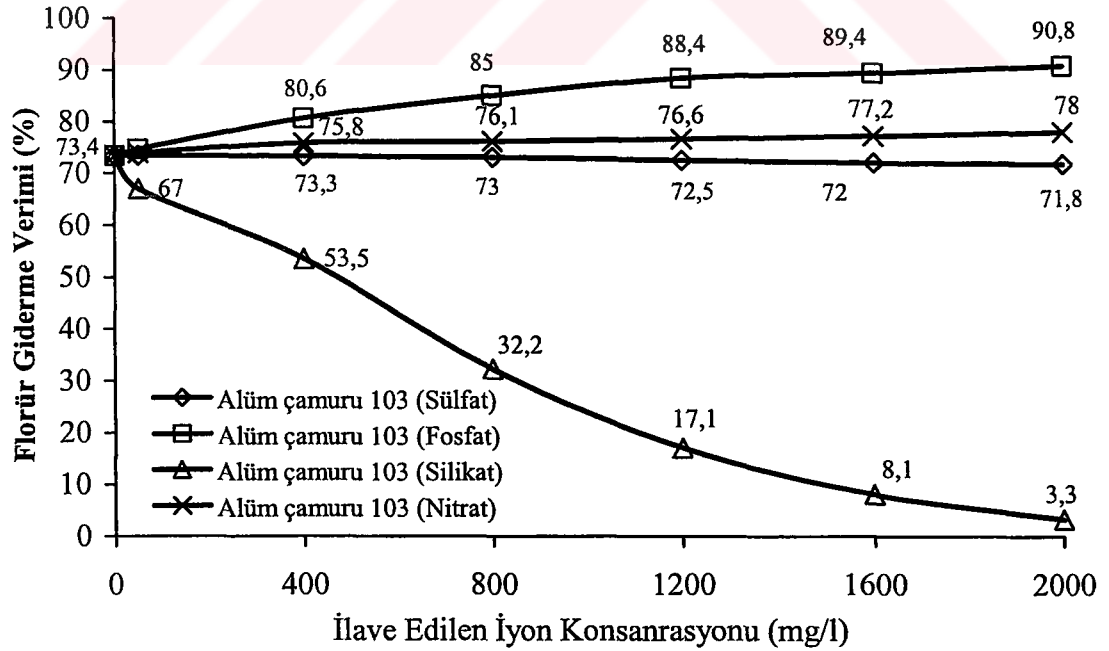
Florür iyonu gideriminde, su ortamı içerisinde bulunması muhtemel iyonların etkisini ortaya koymak için yapılan çalışmada, 12,3 mg/l florür iyonu içeren numune içerisine sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/l konsantrasyonda SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} iyonları ilave edildi. Çalışmada

materyal olarak +40 no' lu Ömerli alüm çamuru kullanıldı. Numuneler, 120 dakika 500 d/dk hızda karıştırıldı.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.32'de grafiksel gösterimi ise Şekil 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.32 Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 ve NO_3^- iyonlarının etkisi

İlave edilen iyon konsantrasyonu (mg/l)	İşlem sonu SO_4^{2-} iyonu ilave edilen numunenin F^- giderme verimi (%)	İşlem sonu PO_4^{3-} iyonu ilave edilen numunenin F^- giderme verimi (%)	İşlem sonu SiO_2 iyonu ilave edilen numunenin F^- giderme verimi (%)	İşlem sonu NO_3^- iyonu ilave edilen numunenin F^- giderme verimi (%)
0	73,4	73,4	73,4	73,4
50	73,4	74,6	67,0	73,9
400	73,3	80,6	53,5	75,8
800	73,0	85,0	32,2	76,1
1200	72,5	88,4	17,1	76,6
1600	72,0	89,4	8,1	77,2
2000	71,8	90,8	3,3	78,0



Şekil 5.30 Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 ve NO_3^- iyon miktarlarına bağlı olarak elde edilen florür iyonu giderme verimleri

5.7 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Florür iyonu gidermede başarı elde edilemeyen pomza, bentonit, perlit ve kırmızı çamur numunelerinin doğal pH değerlerindeki yüzey yükleri sırasıyla -19.3, -50, -36.4, -28.1 mV olarak belirlenmiştir.

Pomza ile çeşitli pH değerlerinde yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde ise yüzey yükü -19.3 ila -50,8 mV değerleri arasında tespit edilmiştir.

Başarı elde edilemeyen perlit ve kırmızı çamurun yapılan aktifleştirme işleminden sonra yüzey yüklerinde önemli bir değişim gözlenmiştir. Doğal hali ile sahip olduğu zeta potansiyeli -36.4 mV olan perlitte aktifleştirildikten sonra +30.13 mV, kırmızı çamur numunesinde ise -28,1 mV olan yüzey yükü, +23,03 mV olarak ölçülmüştür.

Aktif alüminanın doğal pH değerindeki yüzey yükü +12,74 olarak bulunmuştur.

Alüm çamuru zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda, yüzey yükleri eksi değerlerde ölçülmüştür. Farklı pH değerlerinde yapılan ölçümlerde pH azaldıkça yüzey yükünde pozitifite doğru değişim gözlenmiştir (Çizelge 5.33). Aktifleştirme yapılan Ömerli ve Kağıthane alüm çamuru numunelerinde yüzey yük değerleri sırasıyla 30,14 ve 11,02 mV değeri tespit edilmiştir.

Çizelge 5.33 Çeşitli pH değerlerinde alüm çamurunun yüzey yükü değişimi

Zeta Potansiyeli, (mV)	pH(son)
4,8	3,20
-4,4	5,00
-17,6	5,40
-25,9	7,40
-22,4	9,10
-32,5	10,30

pH değeri 6,17 olan distile su ile ard arda yıkanan alüm çamurunun her yıkamadan sonra zeta potansiyel ölçümleri yapılmış Çizelge 5.34'deki sonuçlar elde edilmiştir. Her yıkama sonrasında değerin pozitifite yaklaştığı görülmüştür.

Yıkama işlemleri sonunda yapılan florür iyonu giderme çalışmaları neticesinde, alüm çamurunun florür iyonu tutma kapasitesinde değişiklik tespit edilmemiştir (Çizelge 5.35).

Çizelge 5.34 Alüm çamurunun yıkandıktan sonra yüzey yükü değişimi

Yıkama işlemi	Zeta Potansiyeli (mV)	pH son
1	-30,8	7,7
2	-22,2	7,1
3	-22,1	6,8
4	-13,7	6,56
5	-4,66	6,45
6	-4,74	6,3
7	-2	6,21

Çizelge 5.35 Yıkama işlemlerinin florür iyonu giderme verimi üzerindeki etkisi

Yıkama sayısı	F ⁻ konst. (mg/l)	F ⁻ giderme verimi (%)
Başlangıç	4,42	0
0	2,51	43,2
2	2,58	41,6
4	2,60	41,2
6	2,66	39,8

6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Optimum Karıştırma Süresi ve Optimum pH Araştırması Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çeşitli malzemelerin florür iyonu giderimindeki başarısını belirlemek için yapılacak deneysel çalışmalara temel oluşturacak en uygun temas süresi ve pH değeri araştırmaları sonucunda şu sonuçlara ulaşılmıştır;

- Florür iyonu gidermede başarı elde edilen üç farklı materyal ile yapılan optimum karıştırma süresi belirleme çalışması sonucunda, farklı dane boyutlarındaki Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi alüm çamurları için 120 dk, Aktif alümina için 60 dk olarak belirlenmiştir. Optimum değer kabulü, doygunluk değerinin takriben %95'ine ulaşıldığı süre tespit edilerek yapılmıştır. Elde edilen optimum süreler, literatürde elde edilmiş optimum süre değer aralıklarının verildiği Çizelge 6.1'e uyum sağlamaktadır. Genelde 120 dakika olarak belirlenen optimum süre, bu tez çalışmasında tüm giderme araştırmalarında uygulanmıştır.
- Literatürde daha önce çalışılmamış olan ve bu çalışmada önemli bir giderme başarısı sağlayan içme suyu arıtma tesisi alüm çamurları ile florür iyonu giderimi için en uygun pH değeri araştırmasında, maksimum giderimin pH 5 civarında gerçekleştiği belirlenmekle beraber, florür iyonu giderimini en ekonomik şekilde yapmak optimumu tespit için ön düşünce olduğundan ve küçük ölçekteki yerleşim yerlerinde uygulama sırasında pH ayarlamasının güçlüğü de göz önünde tutularak tezdeki deneysel çalışmalarda %90'nın üzerinde verimin tespit edilmesi de değerlendirilerek pH değeri 7-7,5 arasında değişen su numuneleri ile çalışılmıştır. Literatürde çeşitli malzemeler için kullanılan pH değerlerinin bulunduğu değerler ile bu tez çalışmasında kabul edilen en uygun pH değeri uyum içinde kalmıştır. Tez çalışmasında araştırılan diğer materyallerin doğal şekilleri ile florür iyonu giderme verimleri çok düşük değerlerde olduğundan, bunlar için, optimum pH çalışması yapılmamıştır.

Çizelge 6.1 Literatürde elde edilmiş optimum süre ve pH değerleri

Çalışılan Malzeme	Araştırmacı	Optimum Süre (dk)	Optimum pH
Mixed rare earth oxides	Raichur, (2001)	40	6,5
Boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretimi sırasında meydana gelen alüm çamuru	Sujana ve ark. (1998)	120	6
Fishbone charcoal	Killedar ve Bhargava (1992)	240	Musluk suyu kullanılmış
Bentonit ve kömür tozu	Srimurali ve ark. (1998)	240	5,5 – 7,5
Boksit Çamuru	Çengeloğlu ve ark. (2002)	120	5,5

6.2 Düşük Konsantrasyonda Florür İçeren Sulardan Çeşitli Materyallerle Florür Giderme Çalışmaları Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İçme suyu temin edilen düşük florür içerikli sulardan florür iyonu giderimi için bu çalışmada denenen pomza, bentonit ve perlit gibi doğal materyaller, boksit çamuru, Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisleri alüm çamurları ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi hızlı kum filtresi üst malzemesi gibi atık malzemeler ve bunlara ilave olarak saf alüminyum bileşiklerinin reaksiyon davranışlarını tespit edebilmek için alüminyum sülfat, alüminyum hidroksit, aktif alümina ve toz alüminyum gibi malzemelerle elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla değerlendirilmiştir.

Alüm çamurları ile elde edilen sonuçlar, elde edilen başarı nedeniyle, aşağıda diğer malzemelerden ayrılarak daha kapsamlı biçimde incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

• Pomza

Pomza ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Çizelge 5.4'den de görüleceği üzere, pomzanın doğal ve çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş hali ile florür iyonu giderimi için uygun bir materyal olmadığı sonucuna varılmıştır. Pomzanın aktifleştirilmesi gayretleri ile de florür iyonu giderme veriminin başarı elde edilecek bir düzeye artıramadığı tespit edilmiştir.

Burada, Şekil 5.4'den de görüleceği üzere, pomza dozunun artmasına paralel olarak, florür iyonu giderme veriminde düşüş olduğunu da ifade etmek gerekir. Bu durum pomzanın kimyasal yapısında su ile temasa geçtiğinde çözünebilir florür bileşiklerinin bulunduğunu

göstermektedir. Çizelge 5.9'daki distile su-pomza ekstraksiyon çalışması neticesi bu durumu teyit etmiştir.

- **Bentonit**

Bentonitin doğal ve aktifleştirilmiş şekilleri ile yapılan çalışmalarda da pomza ile yapılan çalışmalardakine benzer şekilde sulardan florür iyonu giderme için uygun bir materyal olmayacağı tespit edilmiştir. Çizelge 5.5'de verilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre, en yüksek florür iyonu giderme verimi, 2 g/l bentonit dozu için % 6,8 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada da suya ilave edilen bentonit dozunun artışına paralel olarak florür iyonu gideriminde bir azalma gözlemlendiğinden, bentonitin kimyasal yapısında su ile temasa geçtiğinde çözünebilir florür bileşiklerinin olduğu görülmektedir.

Bentonit ile yapılan deneyler sonucunda, Srimurali ve ark. (1998) tarafından yapılan florür iyonu giderimi çalışmasında elde edilen %33-40 arasındaki değerlere yaklaşamamıştır.

- **Perlit**

Perlit ile yapılan florür iyonu giderme çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre perlitin de pomza ve bentonit ile yapılan çalışmadakine benzer olarak sulardan florür iyonu gidermede doğal hali ile uygun bir materyal olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada da perlit dozu arttıkça sudaki florür iyonu konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Burada da pomza ve bentonit ile yapılan çalışmalardakine benzer olarak, konsantrasyondaki artış, perlitin bünyesindeki florür varlığına işaret etmektedir. Perlitin, bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre doğal şekli ile florür iyonu gideriminde etkili olmadığı tespit edilmiştir.

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş perlit ile yapılan deneylerde, %79,9 florür iyonu gideriminin başarıldığı tespit edilmiştir.

Literatürde, mukayese etme amacıyla perlitin gerek doğal ve gerekse işleminden geçirilmiş hali ile ilgili herhangi bir çalışmaya tesadüf edilememiştir.

- **Boksit Çamuru**

Boksit çamurunun doğal şekli ile yapılan çalışmalarda, çamur bünyesinde yaklaşık %20 alüminyum oksit muhtevası olmasına rağmen, sulardan florür iyonu giderimi için uygun bir malzeme olmadığı tespit edilmiştir. Çalışmalarda, işlem görmemiş çamurdan suya geçen florür iyonunun boksit çamuru dozu arttıkça arttığı belirlenmiştir. Bu konsantrasyon artışının muhtemel nedeni, daha önce pomza, bentonit ve perlit ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi

çamur bünyesinde florür içeren bazı yapıların su ortamında çözünerek ortamın florür iyonu konsantrasyonunu arttırmasıdır.

Boksit çamurunun aktifleştirilmesi ile malzeme yapısında bulunan safsızlıklar giderilmiş ve boksit çamurunun florür iyonu tutması sağlanmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen florür iyonu giderme verimi 8 g/l malzeme dozunda %85,5 olarak belirlenmiştir.

Literatürde, Çengeloğlu ve ark. (2002) 'nın boksit çamuru ile yaptıkları florür iyonu giderme çalışmasında aktifleştirilmiş boksit çamuru ile %82 verim elde etmişlerdir.

- **Hızlı Kum Filtre Üst Malzemesi**

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden temin edilen hızlı kum filtre üst malzemesi bünyesinde bulunan kum ve antrasit kömürlerinin tek başına florür iyonu giderimine bir katkısı yoktur. Çalışma sonucunda kullanılan materyal dozuna bağlı olarak elde edilen %8-%31 arasında değişen florür iyonu giderme verimi, malzeme içerisinde bulunan yaklaşık ağırlıkça %7,9 oranında bulunan alüm çamuru tanecikleri sayesinde olmuştur.

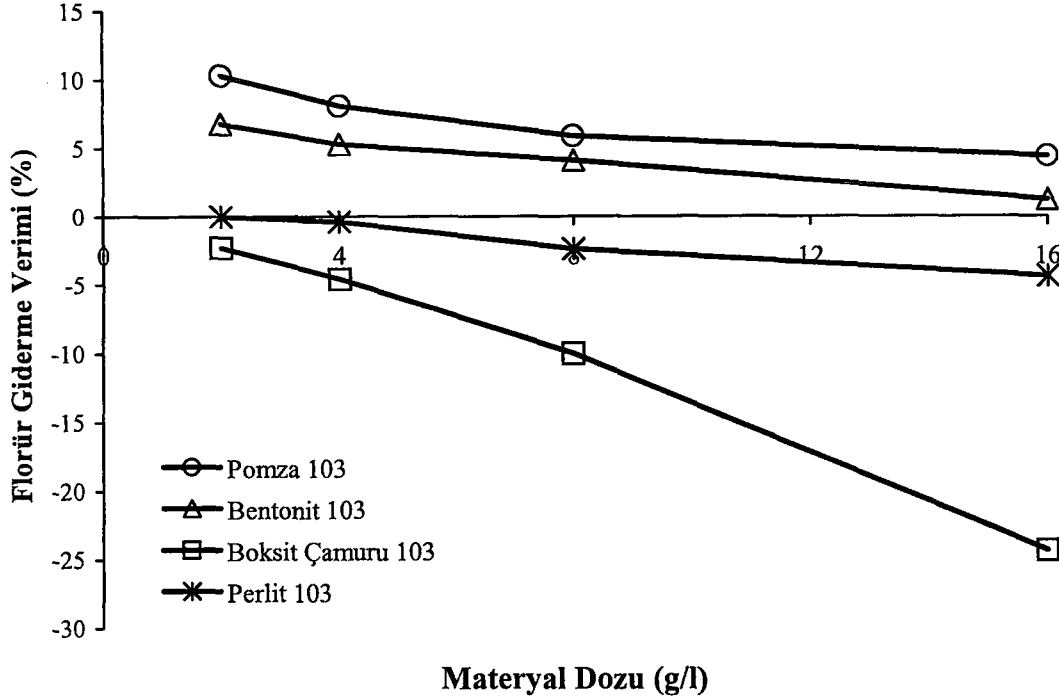
- **Doğal Biçimiyle Verimsiz Olan Malzemelerin Genel Değerlendirmesi**

İşlem görmeden ve aktifleştirme işleminden geçirilerek kullanılan pomza ve bentonitte düşük dozlarda (2 g/l) %10 civarında florür iyonu giderme verimi olduğu tespit edilmiş fakat materyal dozu arttıkça bu verim giderek azalmıştır. Yapılan aktifleştirme ve rejenerasyon çalışmalarının neticesinde pomza ve bentonitin florür iyonu giderme davranışında değişiklik gözlenmemiş, perlit ve boksit çamurunun florür iyonu tutmadaki davranışı ise değişmiştir. Araştırmalar neticesinde elde edilen sonuçlar toplu şekilde aşağıda Çizelge 6.2, ve Şekil 6.1'de verilmiştir.

Sulardan florür iyonu gideriminde başarı elde edilemeyen materyallerden pomza, bentonit, perlit ve boksit çamurunun doğal haliyle kimyasal yapılarında su ile temasa geçtiğinde çözünebilir florür bileşiklerinin bulunduğu görülmüştür. Bu durum, distile su ile yapılan ve sonuçları Çizelge 5.9'da verilen çalışma sonucu değerlerinden açıkça görülmektedir. Pomza ve perlit için Çizelge 5.27'de verilen iletkenlik değerlerinde herhangi bir değişimin bulunmadığı görülmektedir. Bu durum, florür iyonunun artışına, diğer iyonların girişim etkisinin olmadığını, yani ölçüm kaynaklı hataya dayanmadığının bir delilidir.

Çizelge 6.2 Pomza, bentonit, perlit ve boksit çamurunun aktifleştirme öncesi ve sonrası florür iyonu giderme verimleri

<i>Aktifleştirmeden önce</i>				
Materyal dozu (g/l)	2	4	8	16
Çıkış numunesinde F^- konsantrasyonunu düşüren malzemeler	F^- giderme verimi (%)			
Pomza	10,3	8,1	5,9	4,4
Bentonit	6,8	5,3	4,1	1,2
Çıkış numunesinde F^- konsantrasyonunu artıran malzemeler	F^- konsantrasyon artışı (%)			
Boksit çamuru	2,3	4,6	10,0	24,3
Perlit	0	0,4	2,4	4,4
<i>Aktifleştirmeden sonra</i>				
Materyal dozu (g/l)	8			
Çıkış numunesinde F^- konsantrasyonunu düşüren malzemeler	F^- giderme verimi (%)			
Pomza	6,75			
Bentonit	2,10			
Boksit çamuru	85,5			
Perlit	79,9			



Şekil 6.1 Aktifleştirme işleminden önce pomza, bentonit, perlit ve kırmızı çamur ile yapılan florür iyonu giderme çalışmalarının sonuçları

• İçme Suyu Arıtma Tesisi Alüm Çamurları

İçme suyu arıtma tesisi alüm çamurları ile yüksek derecede florür iyonu giderimi başarılmıştır. Bu materyallerle, florür iyonu giderimi için en uygun pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir. Fakat pH değeri 7 civarında olan musluk suyu için yapılan deneylerde de önemli bir giderme sağlandığından çalışmalar musluk suyu ile devam ettirilmiştir.

Değişik alüm çamuru örnekleri ile yapılan deneylere ait sonuçlar aşağıda sırasıyla değerlendirilmiştir.

1. Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Temmuz-2001 Alüm Çamuru;

Alüm çamuru çalışmalarının ilk tecrübesini oluşturan Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Temmuz-2001 Alüm Çamuru ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen florür iyonu giderme verim değerleri kullanılan doza bağlı olarak;

- 103°C de kurutulan alüm çamuru için, %26-87 aralığında,
- 400°C de kalsine edilen alüm çamuru için, %23-66 aralığında,
- 600°C de kalsine edilen alüm çamuru için, %18-53 aralığında,

- 800°C de kalsine edilen alüm çamuru için, %16-39 aralığında değişmiştir.

Burada, çeşitli sıcaklıklarda ısıtılarak kullanılan alüm çamuru numuneleri için de elde edilen florür iyonu giderme verim değerleri kalsinasyon sıcaklığının artışına paralel olarak azalmıştır. Dolayısıyla kalsinasyon işleminin malzeme yüzeyini aktifleştirici herhangi bir etkisinin olmadığı, hatta ters etkide bulunduğu tespit edilmiştir.

Alüm çamurları ile florür iyonu gideriminde çeşitli dane boyutlarının ve solüsyon sıcaklıklarının florür iyonu giderimi üzerindeki etkisini ortaya koymak için yapılan çalışmalar sonucunda materyalin florür iyonu tutma kapasitesinin solüsyon sıcaklığı değişiminden etkilenmediği ve buna karşılık materyalin dane boyutunun önemli ölçüde etkili olduğu belirlenmiştir. Malzeme yüzey alanı gidermede pozitif rol almaktadır. Aşağıda 10-30°C arasında +8 ve +40 dane boyutları için elde edilen verim değerleri mukayeseli olarak verilmiştir:

- 10°C solüsyon sıcaklığında, 8 g/l alüm çamuru dozunda florür iyonu giderme verimi +8 no' lu materyal için % 21 iken +40 no' lu materyalde %53'tür,
- 20°C solüsyon sıcaklığında, 8 g/l alüm çamuru dozunda florür iyonu giderme verimi +8 no' lu materyal için % 20 iken +40 no' lu materyalde %54'tür,
- 30°C solüsyon sıcaklığında, 8 g/l alüm çamuru dozunda florür iyonu giderme verimi +8 no' lu materyal için % 22 iken +40 no' lu materyalde %52'dir.

2. Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Ekim-2001 Alüm Çamuru;

103°C'de kurutularak çeşitli dane boyutlarına ayrılan Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi Ekim-2001 alüm çamuru ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, dane boyutu en küçük ve dolayısıyla yüzey alanı en yüksek değerde olan +30 numaralı alüm çamuru için, 16 g/l dozda florür iyonu giderme verimi %71,1 olarak elde edilmiştir.

Kurutulmadan kullanılan aynı örnek için;

- 2 g/l dozda %35,
- 4 g/l dozda %39,
- 8 g/l dozda %53,
- 16 g/l dozda %68'lik florür iyonu giderme verimleri elde edilmiştir.

Materyalin işlem görmemiş ve kurutulmuş şekilleri florür iyonu giderme verimi karşılaştırıldığında kurutulmamış malzemenin, +30 no' lu malzeme ile yaklaşık aynı oranda florür iyonu giderdiği tespit edilmiştir.

Kağıthane Ekim-2001 alüm çamuru ile, orbital inkübatörde, iki ayrı dane boyutlarında ve 10°C - 50°C solüsyon sıcaklıklarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, +30 no' lu alüm çamuru ile elde edilen florür iyonu giderimi verimi +16 no' lu alüm çamuruna göre daha yüksek olarak belirlenmiştir;

- 16 g/l dozda, 10 °C' ta +30 no' lu malzeme ile %68, +16 no' lu malzeme ile %39
- 16 g/l dozda, 20 °C' ta +30 no' lu malzeme ile %67, +16 no' lu malzeme ile %42
- 16 g/l dozda, 30 °C' ta +30 no' lu malzeme ile %68, +16 no' lu malzeme ile %42
- 16 g/l dozda, 40 °C' ta +30 no' lu malzeme ile %67, +16 no' lu malzeme ile %48
- 16 g/l dozda, 50 °C' ta +30 no' lu malzeme ile %66, +16 no' lu malzeme ile %45 florür iyonu giderme verimi elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, malzeme yüzey alanı daha fazla olan +30 no' lu alüm çamurunun florür iyonu tutma verimi, tüm solüsyon sıcaklıklarında ve malzeme dozlarında +16 no' lu alüm çamuruna göre doza bağlı olarak %15-30 oranında yüksek verime sahiptir.

Burada, +30 no' lu alüm çamuru numunesinde, sıcaklık değişimine karşı fazla bir verim dalgalanması gözlenmemiştir. Fakat granül haldeki +16 no' lu alüm çamuru numunesinde elde edilen florür iyonu giderme verim değerlerinde sıcaklık artışına paralel olarak bir verim artışı gözlenmiştir. Her doz için, 10°C - 50°C solüsyon sıcaklıkları arasındaki florür iyonu giderme verimleri arasındaki fark, Şekil 5.20'den görüleceği üzere, yaklaşık %10 olmuştur. Genel adsorpsiyon prosesine ters bir davranış gibi gözükse de bu sonuç, literatürde kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olayı ile açıklanmaktadır. Florür giderimi ile ilgili olarak, Rongshou ve ark. (1995)'ın silika jel üzerine aktif alümina kaplayarak yaptıkları çalışmada da sıcaklık artışına paralel olarak sulardan florür iyonu gideriminin daha etkili olduğu belirtilmiştir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için yüksek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır ve bundan sonra reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Burada bu nedenle sıcaklık önemli bir rol yüklenmektedir. İnce malzemedan ibaret +30 no' lu alüm çamuru numunesi için kemisorpsiyon etkisinin gözlenemiyor gibi olmasının nedeni, ince malzemenin granül malzemeye göre toplam kütlesi bazında daha fazla yüzeye sahip olması, cereyan eden kimyasal olayların zaten malzemenin önemli bir kısmında

gerçekleşmesidir. Bu iki farklı boyut için meydana gelen farklılık, kemisorpsiyon olayını işaret eden önemli bir delil olmuştur.

3. Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesis Mart-2002 Alüm Çamuru;

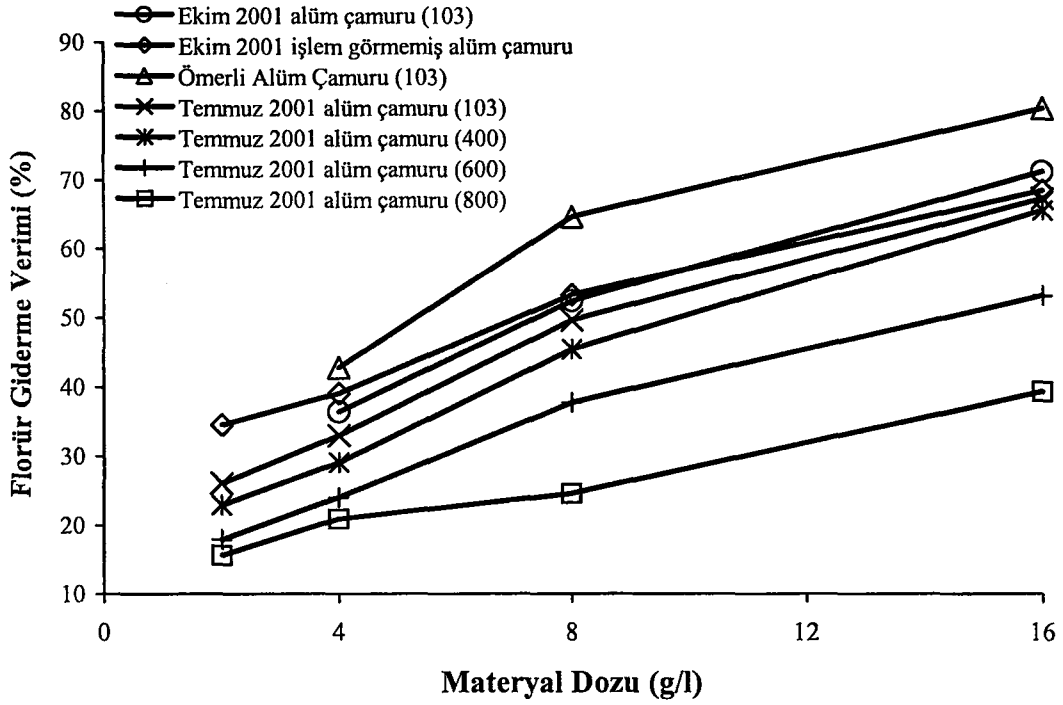
Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden temin edilen alüm çamuru ile yapılan çalışmalardan elde edilen başarılı giderme sonuçlarının diğer bir tesis alüm çamuru ile teyidini sağlamak amacıyla, Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden de alüm çamuru alınmış ve giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kağıthane tesisinde lagünde beklemiş olarak çamura karşılık, Ömerli tesisinde hemen çöktürme havuzu çıkışından numune alınmıştır. Ömerli tesisi alüm çamuru 103 °C 'ta kurutularak çeşitli dane boyutlarına ayrılmış ve yapılan çalışmalarda aşağıdaki giderme sonuçları elde edilmiştir:

- 40 g/l dozda, +16 no' lu malzeme ile %79, +40 no' lu malzeme ile % 91,
- 16 g/l dozda, +16 no' lu malzeme ile %44, +40 no' lu malzeme ile % 80,
- 8 g/l dozda, +16 no' lu malzeme ile %30, +40 no' lu malzeme ile % 65,
- 4 g/l dozda, +16 no' lu malzeme ile %20, +40 no' lu malzeme ile % 43 oranında florür iyonu giderimi elde edilmiştir.

Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden alınan malzemenin, Kağıthane'den alınan malzemeye göre daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden alınan ve çeşitli işlemlerden geçirilen +30 no' lu dane ebadına sahip alüm çamuru numunelerinin florür iyonu giderme verimleri Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 Çeşitli sıcaklıklarda işlem gören +30 no' lu Kağıthane Temmuz 2001, Ekim 2001 ve Ömerli Mart 2002 alüm çamurlarının florür iyonu giderme verimleri

Materyal dozu (g/l)	2	4	8	16
Kağıthane Temmuz 2001 alüm çamuru (103) (%)	26,1	33,0	49,6	67,2
Kağıthane Temmuz 2001 alüm çamuru (400) (%)	22,9	29,1	45,4	65,5
Kağıthane Temmuz 2001 alüm çamuru (600) (%)	17,9	24,0	37,7	53,1
Kağıthane Temmuz 2001 alüm çamuru (800) (%)	15,6	20,9	24,6	39,3
Kağıthane Ekim 2001 alüm çamuru (103) (%)	-	36,4	52,4	71,1
Kağıthane Ekim 2001 işlem görmemiş alüm çamuru (%)	34,5	39,1	53,2	68,4
Ömerli Mart 2002 alüm çamuru (103) (%)	-	42,8	64,5	80,3



Şekil 6.2 Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden temin edilen +30 no 'lu alüm çamurları ile elde edilen florür iyonu giderme verimleri

Farklı iki tesisten alınan çamurlar arasındaki bu giderme farkı, Çizelge 4.5'te her iki çamur için verilen alüminyum oksit % analiz değerlerinin farklılığı ile paralellik göstermiştir.

• Saf Alüminyum Bileşikleri;

Oksitlenmiş olma ve hidroksil içermeye durumlarını temsil eden alüminyum bileşiklerini ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3'te toplu biçimde mukayese için verilmiştir. Bu çalışmalarda, 32 g/l doz için en yüksek florür iyonu giderimleri sırasıyla;

- Alüminyum sülfat, %99,9
- Alüminyum tozu, %93,5
- Alüminyum hidroksit, %91,1
- Alüminyum oksit (aktif alümina), %85,4

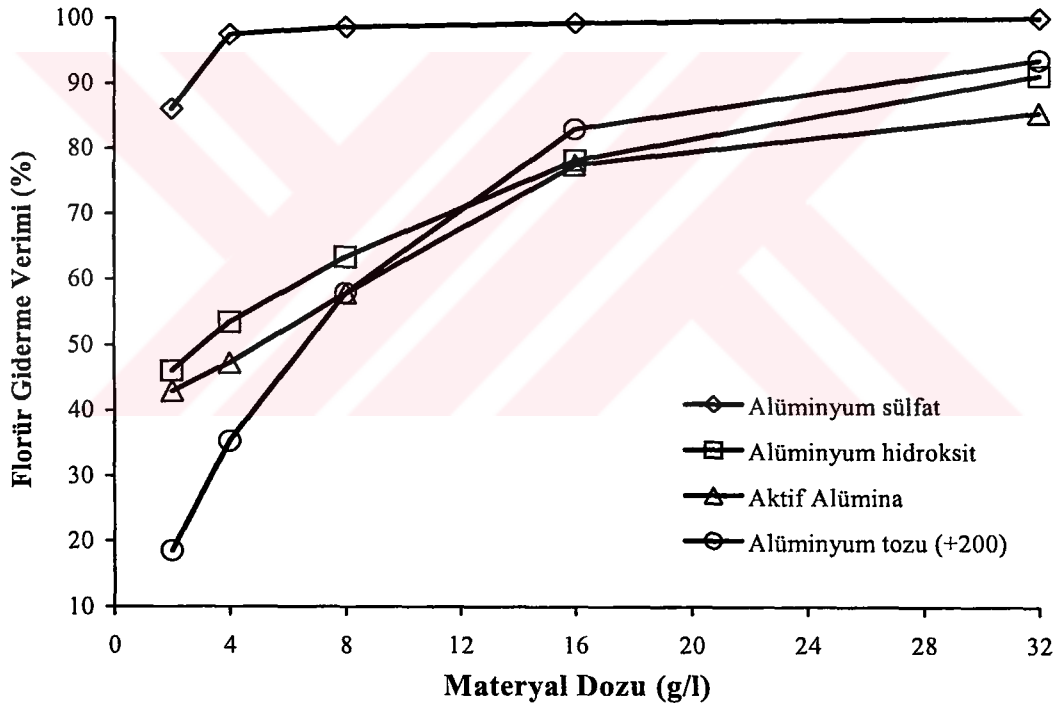
olarak bulunmuştur.

Bu deney sonuçlarına göre hidroksilli alüminyumun, oksitlenmiş alüminyuma göre az da olsa daha etkili giderme sağladığı görülmektedir. İçinde çeşitli safsızlıkları içermesine rağmen,

oksitlenmemiş/oksitlenmemiş alüm çamurları ile elde edilen verim, alümina ile elde edilen verime hemen hemen eşdeğerdedir.

Çizelge 6.4 Çeşitli alüminyum bileşikleri ve alüminyum tozu ile elde edilen florür iyonu giderme verimleri

Materyal dozu (g/l)	2	4	8	16	32
Alüminyum sülfat (%)	86,0	97,4	98,5	99,2	99,9
Alüminyum hidroksit (%)	46,0	53,4	63,3	78,1	91,1
Aktif Alümina (%)	42,9	47,2	57,8	77,4	85,4
Alüminyum tozu (%)	18,5	35,3	57,8	82,9	93,5



Şekil 6.3 Çeşitli alüminyum bileşikleri ve alüminyum tozu ile florür iyonu giderme verimleri

6.3 Florür İyonu Tutulma Mekanizması

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, alüm çamurları ile en yüksek florür iyonu gideriminin pH 5 civarında olduğu belirlenmiştir. Bu da, asidik ortamda metal oksit yüzeyine bağlanmış olan H^+ iyonlarının florür iyonlarını çekerek tuttuğunu gösterdiğinden, tutulma mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır. Ortamın pH değerinin

yükselmesi durumunda, florür tutulmasının azalması ise, hidroksit iyonlarının florür iyonlarına nazaran adsorbent ile daha güçlü bir bağ yapması, rekabet oluşturması ile meydana gelmiştir. Deneysel araştırmada, pH 5 ile pH 7'nin sağladığı tutulma arasında en fazla %12'lik bir farkın olduğu da tespit edilmiş ve düşük florür içeren suların temin edildiği içme suyu kaynağını oluşturan sularda pH ayarlamasına çok gerek duymadan Al-F tutulma mekanizmasından faydalanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesinde gerçekleşen reaksiyonlar Sujana ve ark. (1998)'nın boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretimi sırasında meydana gelen alüm üretim çamuru ile yaptıkları sulardan florür iyonu giderimi çalışmasında gösterdikleri şekilde ifade edilebilir. Bahsedilen tutulma mekanizması;



İki denklem, tek bir denklem haline dönüştürülürse;



denklemleri ile daha önce de Bölüm 3'te ifade edilmiştir.

Denklemlerden görüleceği üzere adsorpsiyon olayını kontrol eden en önemli mekanizma ortamın pH değeridir. Alüm çamuru yüzeyinin başta alüminyum oksit olmak üzere bir çok metal oksit yüzeyinden meydana gelmesi ve ortam pH değerinin uygun olması durumunda sulu ortamdaki metal oksitlerin hidroksillenmiş yüzeyleri florür iyonlarının tutulması için uygun şartları oluşturmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bekletilmiş ve taze alüm çamurları ile elde edilen sonuçlar da bu teoriyi desteklemiştir. Keza alüminyum sülfat ve alüminyum hidroksitin alümina ile yapılan mukayeseli florür tutma çalışması da aynı yönde sonuç vermiştir.

6.4 Florür İyonu Gidermede Kullanılan Materyallerin İçme Suyu Kalitesine Etkileri

Başlangıç pH değeri 7,5 olan içme suyu numunesi ile yapılan çalışmada suya verilen materyallerden bentonit ve boksit çamuru ile muamele edilen numunelerde pH değeri sırasıyla 8,9 ve 8,8 olarak ölçülmüştür. Bu materyallerin pH değişimi üzerinde meydana getirdiği etki, TS-266'da pH değeri için müsaade edilen aralık olan 5,5-8,5 değerini aşmıştır. Diğer

materyallerle muamele edilen numunelerin pH değerinde ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Kağıthane ve Ömerli alüm çamurları ile yapılan çalışmada kalite açısından gözlenen olumsuzluk renk parametresinde tespit edildi. Bu numunelerde ölçülen renk, 73-76 birim ile ülkemiz içme suyu standardı olan TS-266 kabul edilen maksimum değer olan 10 birimden fazla bulundu. Bunun yanında pomza, bentonit ve hızlı kum filtre malzemesinde de renk ve bulanıklık problemi ile karşılaşıldı. Suyun iletkenliği açısından, kullanılan malzemelerden suya geçen iyon miktarında büyük bir değişim gözlenmedi. Çalışılan materyallerin tamamında bir alüminyum bileşiğinin varlığı söz konusu olduğu için ölçülen su kalitesi parametrelerine Al^{+3} konsantrasyonu da ilave edildi. İSKİ Feriköy Laboratuvar'ında yapılan analizler sonucunda elde edilen konsantrasyon değerleri yukarıda Çizelge 5.27'de verilmiştir. Alüm çamuru ile muamele edilen numunelerde Al^{+3} konsantrasyonunun kabul edilen içme suyu standardına yakın değerlerde olduğu tespit edildi. Bentonit, boksit çamuru ve hızlı kum filtre malzemesinde ise alüminyum konsantrasyonu standart değerinin üzerinde tespit edilmiştir. Üzerinde çalışılan materyallerin temas ettiği su ortamında sülfat ve fosfat iyonları açısından meydana getirdiği herhangi bir olumsuzluk bulunmamaktadır.

Alüm çamurları ile yapılan çalışmalarda çıkış sularında karşılaşılan renk ve bulanıklık parametrelerindeki olumsuzluğun, aktifleştirme işleminden sonra yapılan çalışmada giderildiği tespit edilmiştir. Daha önce aktifleştirilmeden kullanılan Ömerli alüm çamurunun, çıkış suyunun rengi 76 birim iken, materyal aktifleştirildikten sonra çıkış suyunun rengi 3 birim olarak bulunmuştur. Bu şekilde, alüm çamurlarının içme suyu alanında aktifleştirilerek tekrar tekrar kullanılabilceği belirlenmiştir. Atık materyalin işlem görmeksizin yüksek florür içeren endüstriyel atıksularda çıkış kalitesi açısından daha rahatlıkla kullanılabilceği de ifade edilebilir.

6.5 Aktifleştirme ve Rejenerasyon Çalışmaları

Sulardan florür iyonu giderimi çalışmalarında kullanılan materyallerin daha verimli hale getirilmeleri ve yeniden kullanılabilmeleri için yapılan aktifleştirme ve rejenerasyon çalışmaları sonucunda, çalışmaya konu olan doğal materyallerden pomza ve bentonit, florür iyonu gideriminde olumlu sonuçlar vermemiştir. Bu bulgular, pomza ve bentonitin bu alanda kullanım için uygun olmadığını ortaya koymuştur.

Doğal/işlenmemiş şekilleri ile florür iyonu gideriminde başarı elde edilemeyen perlit ve boksit çamurunun, uygulanan aktifleştirme işleminden sonra muhtevalarında bulundurdıkları safsızlıklardan arınarak sırasıyla %79,9 ve %85,5 oranında florür iyonu giderme verimine ulaştıkları görülmüştür. Fakat burada, aktifleştirilen materyallerin muamele edildikleri suya yüksek konsantrasyonda iyon verdiği de gözlenmiştir. Suyu geçen iyon miktarları, perlit için 0,35 μS ' ten 8080 μS ' e ve boksit çamuru için 0,50 μS ' ten 4170 μS ' e yükselmiştir. Aynı numunelerin çıkış sularındaki pH değerlerinde ise perlit için 7,4'ten 5,21'e ve boksit çamuru için 8,9'dan 6,88 değerine bir düşüş görülmüştür. Sonuç olarak perlit ve boksit çamurunun aktifleştirildikten sonra florür iyonu tutmadaki verim artışı ve bunun yanı sıra çıkış sularındaki yüksek iyon miktarı materyallerin muhtemel kullanım alanının içme suyu değil endüstriyel atıksular olabileceğini işaret etmektedir.

Alüm çamurlarının da aktifleştirme işleminden sonraki davranışı florür iyonu tutma potansiyelinin artması ile sonuçlanmıştır. Çalışmada kullanılan +40 no' lu Ömerli İçme Suyu arıtma Tesisi alüm çamurunun aktifleştirilmeden önce 8 g/l dozda florür iyonu giderme verimi %64,5 iken, aktifleştirme işleminden sonra bu verim %86,7'ye çıkmıştır. Çıkış numunesinin pH değeri 7,4'ten 6,42'ye düşmüş, iletkenlik değeri de 0,37 μS ' den 0,68 μS ' e yükselmiştir. Sonuç olarak alüm çamuru aktifleştirme işleminden sonra giderme daha verimli hale gelmiş ve su kalitesi açısından da suyun iyon içeriğinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Aktifleştirilerek kullanılan alüm çamurunun rejenere edilmek suretiyle yeniden kullanılabilirdiği de belirlenmiştir. Birinci rejenerasyon sonucunda Ömerli alüm çamurunun florür iyonu giderme verimi %91,1 iken rejenerasyon işlemi sırasında meydana gelen madde kaybı % 17,2 olmuştur. Aynı numune ile yapılan ikinci rejenerasyon işlemi sonucunda ise florür iyonu giderimi %75,3'e gerilerken, alüm çamurunun uğradığı madde kaybı, ikinci rejenerasyon işlemine başlangıçtan önceki madde miktarına göre % 19,4 oranında olmuştur.

Rejenerasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, alüm çamuru, her rejenerasyon çevriminde uğradığı yaklaşık %18 lik madde kaybına karşın, kullanılacağı alanda istenilen florür iyonu standardını karşıladığı müddetçe tekrar tekrar rejenere edilmek suretiyle kullanılabilir durumdadır.

6.6 Farklı İyon Etkisi

Sulardan florür iyonu gideriminde su ortamında bulunması muhtemel bazı iyonların florür giderimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara

göre, su ortamında bulunan fosfat ve nitrat iyonlarının 2000 mg/l 'ye kadar olan konsantrasyonlarda florür giderimi üzerinde pozitif, sülfat ve silikat iyonlarının ise negatif etkisi olmuştur. Fosfat, nitrat, sülfat ve silikat iyonlarının 50 mg/l' ye kadar olan konsantrasyonlarında ise florür iyonu giderimi üzerindeki etkisi dikkate alındığında sadece silikat iyonlarının negatif etkisi dikkate alınacak değerde bulunmuştur. 50 mg/l konsantrasyonda nitrat, fosfat ve sülfat iyonlarının florür iyonu giderimi üzerindeki pozitif veya negatif etkileri ise Şekil 5.30'dan da görüleceği üzere önemli değerlerde olmamıştır.

Sujana ve ark. (1998), boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretiminde meydana gelen çamur ile yaptığı florür iyonu giderme çalışmasında, ortamda bulunan anyonların florür iyonu giderimi üzerinde sırasıyla fosfat = silikat > sülfat > nitrat şeklinde ters etkide bulunduklarını göstermiştir. Raichur ve ark. (2001), nadir toprak oksitleri ile florür iyonu gideriminde sülfat ve nitrat iyonlarının 100 mg/l konsantrasyona kadar florür iyonu tutulmasına olumsuz etkisinin olmadığını göstermiştir. Mahramanlioğlu ve ark. (2002), asit ile muamele edilmiş "gıda endüstrisi atık ağartma toprağı" ile yaptıkları florür iyonu giderme çalışmasında ortamda bulunan anyonlardan florür iyonu giderimi üzerinde ters etki gösteren iyonlar olarak fosfat > sülfat > nitrat (Şekil 3.11) olarak göstermiştir.

Buna göre, bu deneysel çalışmada yukarda belirtilen malzemelerden farklı malzeme olan alüm çamuru için elde edilen farklı iyon etkisi araştırmasında; florür iyonu giderimi üzerinde 50 mg/l iyon konsantrasyonuna kadar ters etkinin görülmemesi Raichur ve ark. (2001), nadir toprak oksitleri ile yaptığı çalışmayla uyum içindedir. Mahramanlioğlu ve ark. (2002) ve Sujana ve ark. (1998)'nin elde ettiği sonuçlarda ise kullanılan tüm anyonların florür giderimine ters etkisi olmuştur. Alüm çamuru ile yapılan deneysel çalışmalarda ise fosfat ve nitrat iyonlarının pozitif etkisi, sülfat ve silikat iyonlarının ise negatif etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

6.7 Yüksek Konsantrasyonda Florür İyonu Gideriminin Araştırılması

Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisinden Ekim-2001 tarihinde alınan alüm çamuru numunesi (103°C'da kurutulmuş) ile yapılan yüksek konsantrasyon çalışmasında, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 38 ve 76 mg/l olan numunelerde 64 ve 128 g/l materyal dozunda, içme suyu kalitesinde florür iyonu konsantrasyon değerine ulaşılmıştır. Diğer konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda ise çıkış suyu florür iyonu konsantrasyonu 500 mg/l başlangıç konsantrasyonu için %95 verim ile 26 mg/l, 1000 mg/l başlangıç konsantrasyonu için %85 verim ile 154 mg/l elde edilmiştir.

Alüm çamuru ile mukayese amacıyla alüminyum oksit (aktif alümina) ile yapılan çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 6.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.5 Alüm çamuru ve alüminyum oksit ile yapılan yüksek konsantrasyon çalışması sonuçlarının karşılaştırılması

	Materyal dozu (16 g/l)		Materyal dozu (32 g/l)		Materyal dozu (64 g/l)		Materyal dozu (128 g/l)	
	Alüm Çamuru	Alüminyum Oksit	Alüm Çamuru	Alüminyum Oksit	Alüm Çamuru	Alüminyum Oksit	Alüm Çamuru	Alüminyum Oksit
38 mgF ⁻ /l (%)	76,7	58,9	90,4	77,7	96,0	88,8	98,0	94,4
76 mgF ⁻ /l (%)	72,9	42,8	90,5	64,3	96,4	81,6	98,4	92,3
500 mgF ⁻ /l (%)	39,2	14,2	51,6	22,2	78,6	32,8	94,8	45,8
1000 mgF ⁻ /l (%)	32	8,1	41,5	14,8	63,2	24,9	84,6	35,5

Yapılan karşılaştırma sonucunda, alüm çamurunun özellikle 500 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarında, alüminyum okside oranla 2 ila 4 kat daha fazla florür iyonu tutma verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 38 ve 76 mg/l olan numunelerde de alüm çamuru ile sağlanan florür iyonu giderme verimi 1,7 ila 1,04 kat daha fazla olmuştur. Bu durum, florür konsantrasyonunun artmasıyla alüm çamurunun veriminin alüminaya göre giderek katlanan oranlarda arttığı sonucunu ortaya çıkartmıştır. Özellikle, yüksek florür içeren endüstriyel atıksulara alümina yerine alüm çamuru uygulanması ile beklenen deşarj su kalitesi sağlanmış olacaktır. İçme suyu için önceden yıkanmış alüm çamurunun kullanılması muhtemel renk ve kısmen de bulanıklık problemlerini gidermede yardımcı olacaktır.

6.8 Adsorpsiyon İzotermi

Kağıthane ve Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesislerinden alınan alüm çamuru numuneleri ile yapılan florür iyonu giderme çalışmalarından elde edilen veriler, Çevre Mühendisliği uygulamalarında en çok kullanılan adsorpsiyon izotermi olan Langmuir, Freundlich ve BET izotermine göre değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların Langmuir, Freundlich ve BET izotermine olan uygunlukları Çizelge 6.6'da, izoterm denklemleri Çizelge 6.7'de ve izotermine ait katsayılar Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izotermi için hesaplanan korelasyon katsayılarına bakıldığında Langmuir izotermi için elde edilen korelasyon katsayılarının, Freundlich ve BET izoterm korelasyon katsayılarından daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

Alüm çamurları üzerine florür iyonunun adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması, alüm çamurlarının tüm yüzeyinin, enerji bakımından üniform olduğu ve dolayısı ile aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir. Alüm çamuru yüzeyine adsorbe olan florür iyonları arasında bir etkileşim yada rekabet olmadığından florür iyonları yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur. Bu durum aynı zamanda kemisorpsiyon mekanizmasının temel etken olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 6.6 Deneyisel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izotermi için hesaplanan korelasyon katsayıları

	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	BET İzotermi
	R^2	R^2	R^2
Alüminyum Tozu	0,9968	0,9347	0,9147
Aktif Alümina	0,9693	0,7627	0,6822
Alüminyum Hidroksit	0,9340	0,8279	0,8154
Alüminyum Sülfat	0,9702	0,8699	0,6845
Ömerli Alüm Çamuru (+)16	0,8138	0,8445	0,6441
Ömerli Alüm Çamuru (+)30	0,9580	0,9895	0,7113
Ömerli Alüm Çamuru (+)40	0,9998	0,9785	0,8940
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 8	0,1808	0,2536	0,9525
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 16	0,7225	0,6412	0,9317
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 30	0,9986	0,9961	0,8740
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 103°C	0,9008	0,8482	0,7779
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 400°C	0,9120	0,7932	0,8353
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 600°C	0,9609	0,8531	0,8230
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 800°C	0,8354	0,7545	0,7920

Çizelge 6.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izoterm denklemleri

	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	BET İzotermi
Alüminyum Tozu	$y = 8126,1x + 11178$	$y = 2E-05x + 3E-05$	$y = 68832x - 7603,4$
Aktif Alümina	$y = 29266x - 3757,6$	$y = 7E-05x - 3E-05$	$y = -1,4369x + 1,6192$
Alüminyum Hidroksit	$y = 15122x + 2499,6$	$y = 8E-05x - 3E-05$	$y = -1,3842x + 1,363$
Alüminyum Sülfat	$y = 628,53x + 314,15$	$y = 0,0005x + 0,0001$	$y = -3,2477x + 0,6622$
Ömerli Alüm Çamuru (+)16	$y = 27866x + 17982$	$y = 8E-06x + 1E-05$	$y = 25,727x - 6,9609$
Ömerli Alüm Çamuru (+)30	$y = 20639x + 12659$	$y = 1E-05x + 1E-05$	$y = 17,367x - 3,9723$
Ömerli Alüm Çamuru (+)40	$y = 15616x + 3597,3$	$y = 3E-05x + 2E-05$	$y = 5,7875x - 0,7136$
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 8°C	$y = 75627x + 14099$	$y = 7E-06x + 4E-06$	$y = 100,51x - 56,865$
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 16°C	$y = 140153x - 11894$	$y = 2E-05x - 3E-05$	$y = 54,633x - 28,334$
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 30 °C	$y = 29426x + 2084,1$	$y = 3E-05x + 5E-06$	$y = 8,783x - 1,7136$
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 103°C	$y = 19180x + 7530,1$	$y = 3E-05x - 5E-08$	$y = 17,084x - 3,7973$
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 400°C	$y = 43335x - 37,13$	$y = 3E-05x - 2E-05$	$y = 31,008x - 11,533$
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 600°C	$y = 95525x - 10582$	$y = 3E-05x - 4E-05$	$y = 64,986x - 31,743$
Kağıthane Temmuz Alüm Ç. (+) 30 800°C	$y = 278496x - 45343$	$y = 4E-05x - 0,0001$	$y = 114,68x - 69,352$

Çizelge 6.8 Deneysel çalışmalarda kullanılan materyallerin Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izoterm katsayıları

	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi		BET İzotermi	
	a	b	K	n	A _{xm}	A
Alüminyum Tozu	1,3E-09	8,9E-05	3E-05	50000	-1,3E-04	-8,05
Aktif Alümina	-9,1E-09	-3E-04	-3E-05	14286	6,2E-01	0,11
Alüminyum Hidroksit	2,6E-08	4E-04	-3E-05	12500	7,3E-01	-0,02
Alüminyum Sülfat	5,1E-06	3E-03	1E-04	2000	1,5E+00	-3,90
Ömerli Alüm Çamuru (+)16	2,0E-09	6E-05	1E-05	125000	-1,4E-01	-2,70
Ömerli Alüm Çamuru (+)30	3,8E-09	8E-05	1E-05	100000	-2,5E-01	-3,37
Ömerli Alüm Çamuru (+)40	1,8E-08	3E-04	2E-05	33333	-1,4E+00	-7,11
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 8	9,4E-10	7E-05	4E-06	142857	-1,8E-02	-0,77
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 16	-6,0E-10	-8E-05	-3E-05	50000	-3,5E-02	-0,93
Kağıthane Ekim Alüm Çamuru (+) 30	1,6E-08	5E-04	5E-06	33333	-5,8E-01	-4,13
Kağıthane Temmuz Alüm Çamuru (+) 30 103°C	6,9E-09	1E-04	-5E-08	33333	-2,6E-01	-3,50
Kağıthane Temmuz Alüm Çamuru (+) 30 400°C	-6,2E-07	-3E-02	-2E-05	33333	-8,7E-02	-1,69
Kağıthane Temmuz Alüm Çamuru (+) 30 600°C	-9,9E-10	-9E-05	-4E-05	33333	-3,2E-02	-1,05
Kağıthane Temmuz Alüm Çamuru (+) 30 800°C	-7,9E-11	-2E-05	-1E-04	25000	-1,4E-02	-0,65

İzoterm çalışmaları çerçevesinde Kağıthane ve Ömerli alüm çamurlarının çeşitli dozlarda tuttuğu florür iyonu miktarları aktif alümina ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.9 Birim materyal tarafından adsorplanan F^- miktarı

Birim materyal tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/kg) (Başlangıç F^- konsantrasyonu 5 mg/l)				
Materyal Dozu (g/l)	Aktif Alümina (mg/kg)	Ömerli Alüm çamuru (mg/kg)	Kağıthane Ekim Alüm çamuru (mg/kg)	Kağıthane Temmuz Alüm çamuru (mg/kg)
4	100,0	114,0	97,0	77,5
8	63,8	86,0	70,0	58,5
16	41,0	53,5	47,4	39,8
32	22,6	24,6	27,9	25,9

6.9 Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda, florür iyonu gideriminde başarı elde edilemeyen pomza, bentonit, perlit ve boksit çamurunun doğal şekilleri ile negatif yüke sahip oldukları tespit edilmiştir. Aktifleştirme işlemi sonucunda florür iyonu gidermede başarılı olan perlit ve boksit çamuru numunelerinde ise yüzey yükleri pozitif değerler almıştır. Pomza numunesinin, çeşitli pH değerlerine getirilmesi ile yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda negatif değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, aktifleştirme ile kazanılan pozitif yüzey yükünün florür iyonu giderimi mekanizmasında olumlu etki sağladığı genel sonucuna ulaşılmıştır.

Alüm çamurları ile yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda, alüm çamuru yüzeyindeki potansiyelin gerek pH değişikliği gerekse saf su ile yapılan yıkama işlemleri sonucuna göre değiştiği tespit edilmiştir.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde SHIMADZU XRD-6000 model X-ışını difraktometre cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılan kalitatif faz mineralojik analiz sonucunda yapısında kuvars (SiO_2) ve illit ($\text{K}_{0.7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) bulundurduğu tespit edilen ve kimyasal olarak ağırlıkla alüminyum oksit (%43-49) ve silisyum oksit (%34-38), bulunduran alüm çamurunun, yüzey yükü pH değeri azaldıkça ve materyal saf su ile yıkandıkça pozitif değere doğru yükselmiştir. Alüm çamuru numunelerine aktifleştirme işlemi uygulandığında yüzey yükü pozitif değerler almıştır.

Burada alüm çamuru ile florür iyonu gidermede elde edilen yüksek verime rağmen materyalin sahip olduğu yüzey yükünün sıfıra yakın negatif değerlerde ölçülmüş olması, florür iyonu tutulma mekanizmasının direkt olarak yüzey yükü ile ilişkili olmadığını göstermektedir. Bu durum, yukarda kısım 6.3'te de daha önce ifade edildiği üzere, alüm çamuru örneği söz

konusu olduğuunda, “ortam pH değeriinin uygun olması durumunda sulu ortamdaki metal oksitlerin hidroksillenmiş yzeylerinin florür iyonlarının tutulması için uygun şartları oluşturduğu” açıklaması daha uygun olmaktadır.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alüminyum ve bileşiklerinin florür iyonunu bağlama kabiliyetinin bulunuşundan yola çıkarak, değişik oranlarda alüminyum içeren çeşitli doğal ve atık malzemeler ile, gerek içme suyu temininde karşılaşılan içme suyu için yüksek olan sulardan ve yüksek konsantrasyonda florür içeren endüstriyel atıksulardan ucuz/pratik olarak florür giderilebilirliğinin araştırılmasının amaçlandığı tez çalışmasında; deneysel çalışmalar ile aşağıda verilen genel sonuçlar elde edilmiş ve buna bağlı olarak uygulamaya yönelik öneriler sunulmuştur:

- Bünyelerinde alüminyum oksit bulunduran pomza (%14,56), bentonit (%15,20), perlit (%15,25) ve boksit çamurunun (%20,10), sulardan florür iyonu giderme çalışmalarında doğal şekilleri ile verimli olmadıkları belirlenmiştir. Bu materyallere uygulanan, asit ve bazlarla aktifleştirme işlemlerinden sonra, perlit ve boksit çamuru ile florür iyonu gidermede başarı elde edilmiştir. Fakat aktifleştirme işleminden sonra, çıkış suyunun iletkenlik değerinde görülen artış nedeniyle, perlit ve boksit çamurunun aktifleştirildikten sonra içme sularından florür iyonu gideriminde kullanım için uygun olmayacağı belirlenmiştir.
- Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisinden temin edilen ve çöktürme havuzundan suyla taşınarak gelen alüm floklarını bünyesinde bulunduran (ağırlıkça %7,9) hızlı kum filtre üst malzemesi, sulardan florür iyonu gideriminde, malzeme dozuna bağlı olarak %8-31 oranında etkili olmuştur. Materyal içinde bulunan kum ve antrasit kömürünün florür gideriminde etkili olmaması nedeniyle materyal florür giderimi için fizibil gözükmemektedir.
- İçme suyu arıtma tesislerinde oluşan bir atık malzeme olan alüm çamurları ile florür gideriminde %90'a varan giderme verimi elde edilmiştir. Gidermedeki bu başarının, işlem görmüş/görmemiş çamurların her ikisi içinde söz konusu olduğu deneyler sonucunda tespit edilmiştir.
- Ortam pH değerinin, alüm çamuru ile florür iyonu giderilmesinde en önemli etken olduğu görülmüştür. pH 5 civarında maksimum verim elde edilmiş olmakla birlikte, pH değeri yaklaşık 7 olan musluk suyu ile yapılan deneysel çalışmalarda bu maksimum verimin %88'ine ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla, pH ayarlamadan da önemli bir başarı elde edilebilmiştir.

- Deneysel çalışmalarda kullanılan, bekletilmiş (Kağıthane) ve taze (Ömerli) alüm çamurlarının florür iyonu giderme verimi bakımından belirgin bir farklılığı bulunmamıştır.
- Florür iyonunun alüm çamuru ile giderilmesinde, elde edilen verim değerlerinin, ortam pH değerinden sonra, kullanılan alüm çamuru dozuna ve malzemenin dane boyutuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Dane boyutu küçüldükçe giderme veriminin yükselerek arttığı görülmüştür.
- Florür iyonu giderimi üzerinde solüsyon sıcaklığının çok önemli bir etkisi gözlenmemiştir.
- Alüm çamuruna uygulanan kalsinasyon işlemi, florür iyonu giderme verimini, artan kalsinasyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak düşürmüştür.
- Asidik ve bazik çözeltilerle yıkama işlemleri sonucunda, alüm çamurunun iyon giderme verimi %64,5'tan %86,7'ye yükselmiştir. Bunun yanında, alüm çamurunun asit ve baz çözeltileri ile yıkanmak suretiyle tekrar florür iyonu giderme çalışmalarında her kullanımda ortalama % 18'lik madde kaybının meydana geldiği tespit edilmiştir. Uygulanan rejenerasyon işlemi sonucunda elde edilen çıkış suyunun renk ve bulanıklık yönünden kalitesi, materyalin ilk kullanımda gösterdiği kalite sorunlarını ortadan kaldırmıştır.
- Alüm çamurunun yüksek florür içeren endüstriyel atıksulara uygulanmasında sulardaki iyon giderme performansı, aktif alüminaya oranla 2 ila 4 kat daha yüksek olarak ölçülmüştür.
- Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde, ortamda bulunması muhtemel fosfat, sülfat, nitrat ve silikat gibi farklı anyonların etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda, içme sularında bulunması muhtemel konsantrasyon seviyesi olan 50 mg/l anyon konsantrasyonları için, anyonların florür iyonu giderimi üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür. Endüstriyel atıksularda karşılaşılabilecek muhtemel olan 400–2000 mg/l arasındaki çeşitli anyon konsantrasyonlarında ise fosfat ve nitrat iyonlarının florür iyonu giderimi üzerinde pozitif, sülfat ve silikatların ise negatif etkisinin olduğu tespit edilmiştir.
- Florür iyonu tutulma mekanizmasının kinetik incelemeler ve deney sonuçlarının incelenmesi sonucunda kemisorpsiyona dayandığı belirlenmiştir.

- Materyallerden pomza, bentonit, perlit ve boksit çamurunun doğal ve aktifleştirilmiş şekillerinin sahip olduğu yüzey yük değerleri, florür iyonu giderme çalışmalarından elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur.
- Alüm çamuru ile florür iyonu gideriminde materyal yüzeyi üzerinde gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonlarının florür gideriminde etkili mekanizma olduğu sonucu elde edilmiştir.
- Çalışmada, florür iyonu gideriminde daha önce denenmemiş ve halihazırda kullanım alanı olmayan ve atık madde olarak depolanarak uzaklaştırılmak zorunda kalan alüm çamurlarının, florür iyonu fazlası bulunan suları arıtan küçük ölçekli içme suyu tesisleri ile endüstriyel atıksulardaki florürleri arıtan tesislerde kısmen de olsa kullanma imkanı bulacağı ve çamurun tesis içinde geri çevriminin elde edilen su kalitesine olumlu katkı sağlayacağı sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

Aksoğan, S., Yücel, M., (1970), “Su Getirme Kanalizasyon ve Suların Arıtılması“, Pimaş Yayınları, No:8, İstanbul.

Aktor, H. (1989), Okkerslam. Delrapport 2, Erhvervsforskningsprojekt 241. I. Krüger A/S

American Dental Association (ADA), (1995), Council on Access Prevention and Interprofessional Relations. Caries diagnosis and risk assessment, A Review of Preventive Strategies and Management, *Journal of American Dental Association*, 126, (Suppl).

American Water Works Association, (1990), “Water Quality And Treatment: A Handbook Of Community Water Supplies”, New York, Mc Graw Hill, 4th ed.

American Water Works Association, (2001), “Electrodialysis and Electrodialysis Reversal” Manual No 38, New York,

Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.

Bregnhøj, H., Nørremark, E.T., (1990), “Defluoridation of drinking water using bone char in Oldonyowas Village, Arusha Region, Tanzania”. Master Thesis, Center for Developing Countries, Technical University of Denmark.

Charles, H., Vamos, R.J., (1995), “Hazardous and Industrial Waste Treatment” Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Christoffersen, M.R., Christoffersen, J., (1984), “Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 67, p. 107-114.

Çengelöğlu, Y., Kır, E., Ersöz, M., (2002), “Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud”, *Separation and Purification Technology*, Uncorrected Proof.

Dean HT. (1942), “The investigation of physiological effects by the epidemiological method. In: Moulton FR, ed. Fluorine and dental health”, American Association for the Advancement of Science, Publication No. 19, 23-31., Washington DC.

De Zuane, J., (1999), Handbook of Drinking Water Quality, Van Nostrand Reinhold, New York.

Diaz-Barriga, F., Leyva, R., Quistian, J., Loyola-Rodriguez, JB., Pozos, A., and Grimaldo, M., (1997), Endemic Fluorosis in Mexico, vol. 30, no. 4. Quarterly Journal of the International Society For Fluoride Research, pp 233-239.

Ersoy, B., (2000), “Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Fangsrekam, N., Watanesk, S., Watanesk, R., (1998), “Adsorption study for defluoridation by bone char”, Department of chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University.

Gündüz, L., (1998), “*Pomza Teknolojisi*”, Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta.

Harland, C.E., (1994), “Ion Exchange Theory and Practice” The Royal Society of Chemistry”, Cambridge, UK.

Helfferrich, F., (1962), "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, N.Y., USA

<http://www.andrew.cmu.edu>

<http://courseweb.edteched.uottawa.ca>

<http://www.nviro.com/research%20reports/bmt/alum.htm>

Kartöz, H., (1992), "Isparta'nın içme suları ve dış sağlığı", 1. Isparta'nın Dünü Bugünü ve Yarını Sempozyumu, 239-252, Isparta.

Killedar, D.J., Bhargava, D.S., (1993), "Effects of stirring rate and temperature on fluoride removal by fishbone charcoal" *Indian Journal Of Environmental Health*, Vol. 35-2, pp.81-87.

Langmuir, J., (1916), *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221.

Liberti, L., Helfferrich, F.G., (1983), "Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange" Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands.

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, (1996).

Mahoney, MC, Nasca PC, Burnett WS, Melius J.M., (1991), Bone cancer incidence rates in New York State: time trends and fluoridated drinking water. *Am J Public Health*, 81:475-9.

Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., (2002), "Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth", *Journal of Fluoride Chemistry*, Vol. 5694, pp.1-7.

Maier, F. J., (1953), "Defluoridation of Municipal Water Supplies," *J. AWWA*, vol. 45, no.8, p879.

Mc Kay, F.S., (1925), Mottled Enamel: A Fundamental Problem in Dentistry. *Dental Cosmos*, 69, 847.

Moore, J. W., (1991), "Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities" Springer-Verlag, p 8.

Møller, M:G. Røschmann, J., (1994), Significance of mixing in the Nalgonda Process for defluoridation, Center for Developing Countries, Technical University of Denmark.

Murray JJ, Rugg-Gunn AJ, Jenkins GN., (1982), *Fluorides in Caries Prevention*. 2nd ed. Boston: Wright.

Nawlakhe, W.G., Bulusu, K.R., Pathak, B.N., (1975), Defluoridation of water by Nalgonda Technique, *Indian Journal of Environmental Health*. vol. 17, No. 1, 26.

Patterson, J.W., (1985), "Industrial Wastewater Treatment Technology", *Butterworth Publishers*, USA.

Posner, A.S., (1987), Bone Mineral and the Mineralization Process. *Bone and Mineral Research* 5, Chap. 2, (ed. Peck, W.A.), Elsevier Science Publishers B.V.

Public Health Service, (1990), *Healthy people 2000: National Health Promotion and Disease Prevention Objectives*. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, DHHS publication no. (PHS) 91-50212.

- Qureshi, N. and Malmberg, R. H., (1985), "Reducing aluminum residuals in finished water", *Journal of American Water Works Association*, Vol. 77 nr. 10; pp. 101-108, Minneapolis Water Works, USA
- Rabosky, J.G., Miller, J.P., (1974), "Fluoride Removal By Lime Precipitation And Alum And Polyelectrolyte Coagulation", *Proceedings Twenty-ninth Purdue Industrial Waste Conference*, pp 669-676.
- Raichur, A.M., Jyoti Basu, M., (2001), "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides", *Separation and Purification Technology*, Vol: 24, pp. 121-127.
- Rongshou, W., Haiming, L., (1995), "study of a new adsorbent for fluoride removal from waters", *Water Pollution Research Journal Of Canada*, Vol. 30, No:1, pp. 81-88.
- Samsar, E., (1985), "Fluoroz", II. Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Haftası, 45-48.
- Seepila, A., Watanesk, S., and Watanesk, R., (1998), Comparative study of fluoride adsorption behavior on activated carbon and bone char, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand.
- Smith, J.M., (1981), "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book London.
- Srimurali, M., Pragathi, A., Karthikeyan, J., (1998), "A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials", *Environmental Pollution*, Vol. 99, pp. 285-289.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1995), 19th edition. Washington, D.C.
- Stevenson, CA., Watson, AR., (1957), Fluoride osteosclerosis", *Am J Roentgenol*, 78 15-8.
- Sujana, M.G., Thakur, R.S., Rao, S.B., (1998), "Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 206, pp. 94-101.
- Townsend, R.P., (1991), "Ion Exchange in Zeolites" Introduction to Zeolite Science and Practice, pp.359-390.
- Türkiye Bentonit Sanayii Envanteri, (1982), Ankara.
- UNEP, ILO, WHO, (1997), International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 194, Aluminium, Geneva.
- Vaish, A.K., Vaish, P., (1996), "Fluoride contamination, fluorosis and defluoridation at domestic level: a case study from Dungarpur District, Rajasthan, India", Udaipur, India.
- Wang, Y., Reardon, E. J., (2001), "Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water", *Applied Geochemistry*, Vol. 16, pp. 531-539.
- Wang, R., Li, H., Na, P., ,Wang, Y., (1995), "Study of a new adsorbent for fluoride removal from waters", *Water Qual. Res. J. Canada*, Vol. 30, pp. 81-88.
- Weerasooriya, R., Wickramaratne, H.U.S., Dharmagunawardhane, H.A., (1998), "Surface complexation modeling of fluoride adsorption onto kaolinite", *Colloids and surfaces*", Vol. 144, pp. 267-273.
- Wedler, G., (1976), Chemisorption: An Experimental Approach. *Butterworths*, pp. 250.

WHO, (1984), Environmental Health Criteria, Fluorine and fluorides, 36, Geneva.

Zevenbergen, C., Reeuwijk L.P., van, Frapporti, G., Louws, R.J., Schuiling, R.D., (1996), "A simple method for defluoridation of drinking water at village level by adsorption on Ando Soil In Kenya", *The Science Of The Total Environment* Vol. 188, pp. 225-232.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.10.1971	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1982-1989	Isparta Anadolu Lisesi
Lisans	1990-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1995-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı, Çevre Müh. Programı
Doktora	1997-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı, Çevre Müh. Programı
Çalıştığı kurum	1995-2001	Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü