

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİLLER İLE SULARDAN
FLORÜR GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Müge ÖZDEMİR ŞAHİN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY'un danışmanlığında, Müge ÖZDEMİR ŞAHİN'in hazırladığı "Killer İle Sulardan Florür Gideriminin Araştırılması" konulu bu çalışma 03/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY

Üye: Doç. Dr. M.İrfan YEŞİLNACAR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül DEMİR YETİŞ

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Seyit TEMİR
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK /TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: Hübak Prj. No:2011-1167 / Tübitak Prj. No: 110Y234

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1 Florür İyonu	4
2.1.1. Flor elementinin özellikleri.....	5
2.1.2. Florür'ün doğadaki kaynakları ve sulara bulunuşu.....	5
2.1.3. Florürün insan sağlığına olan etkileri	6
2.1.3.1. Dental etkileri	8
2.1.3.2. İskeletsel etkiler	10
2.1.3.3. Diğer etkileri.....	11
2.1.4. Türkiye'de yeraltı sularında florür dağılımı	12
2.1.5. Sulara florür iyonu tayin yöntemleri.....	15
2.1.5.1. SPADNS yöntemi	15
2.1.5.2. İyon seçici elektrot yöntemi.....	15
2.1.6. İçme sularından florür giderim yöntemleri	16
2.1.6.1. Membran prosesleri	17
2.1.6.2. Kimyasal çöktürme	18
2.1.6.3. Nalgonda tekniği.....	19
2.1.6.4. İyon değiştirme	20
2.1.6.5. Adsorpsiyon	20
2.2. Adsorpsiyon Teorisi	23
2.2.1. Adsorpsiyon.....	23
2.2.2. Adsorpsiyon türleri	25
2.2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	25
2.2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	26
2.2.2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	26
2.2.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	27
2.2.3. Adsorpsiyona etki eden etmenler.....	27
2.2.3.1. Adsorbanın yüzey alanı	28
2.2.3.2. Adsorbanın partikül büyüklüğü	28
2.2.3.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü.....	28
2.2.3.4. Adsorbatın çözünürlüğü.....	29
2.2.3.5. pH etkisi.....	29
2.2.3.6. Adsorpsiyon sıcaklığı	30
2.2.3.7. Karışma hızı.....	30
2.2.3.8. Çalkalama süresi	30
2.2.4. Adsorbanlar	32
2.2.4.1. Doğal adsorbanlar	32
2.2.4.2. Modifiye edilen adsorbanlar	36
2.2.5. Adsorpsiyon izotermi	38
2.2.5.1. Langmuir izotermi	38
2.2.5.2. Freundlich izotermi.....	40
2.2.5.3. Brunaur-Emmet-Teller izotermi	41
2.3. Adsorpsiyon ile Yapılan Diğer Florür Giderimi Çalışmaları	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM	44
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	44
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması	46
3.2.1. Sodyum florür (NaF) çözeltisinin hazırlanması.....	46
3.2.2. Magnezyum klorür (MgCl ₂) çözeltisinin hazırlanması.....	46
3.2.3. Sodyum klorür (NaCl) çözeltisinin hazırlanması	46
3.3. Adsorbanların Hazırlanması	47

3.3.1. Ham (doğal) adsorbanlar	47
3.3.2. Modifiye edilen adsorbanlar	47
3.3.2.1. Ham kilin magnezyum ve sodyum ile doyurulması.....	47
3.3.2.2. Boksitin magnezyum ve sodyum ile doyurulması	48
3.3.2.3. Adsorbanların termal aktivasyonu	49
3.4. Adsorpsiyon alışmaları	50
3.4.1. Ham kil ve işlem görmüş killer üzerinde adsorpsiyon alışmaları	50
3.4.2. Boksit ve işlem görmüş boksit üzerinde adsorpsiyon alışmaları	51
3.5. Veri Analizleri.....	52
4. ARAşTIRMA BULGULARI ve TARTIşMA	54
4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu	54
4.1.1. Ham kil ve işlem görmüş kil numunelerinin karakterizasyonu	54
4.1.2. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numunelerinin karakterizasyonu	55
4.2. alkalama Süresinin Etkisi.....	56
4.2.1. Ham kil üzerinde çalkalama süresinin etkisi	56
4.2.2. Boksit üzerinde çalkalama süresinin etkisi	59
4.3. Adsorban miktarının etkisi	62
4.3.1. Ham kilin miktarının etkisi.....	62
4.3.2. Ham boksitin miktarının etkisi	63
4.4. Florürün Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi.....	66
4.4.1. Florürün ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri üzerinde adsorpsiyon izotermi	67
4.4.2. Florürün boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri üzerinde adsorpsiyon izotermi	72
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	78
5.1. Sonuçlar.....	78
5.2. Öneriler.....	80
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİş	87
ÖZET	88
SUMMARY	91

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

KİLLER İLE SULARDAN FLORÜR GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Müge ÖZDEMİR ŞAHİN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY
Yıl: 2013, Sayfa:93

Optimal konsantrasyonların (0.5-1.0 mg F/L) üzerinde alınan florürün insan sağlığına olan olumsuz etkileri kanıtlanmıştır. Bu nedenle alternatif sağlıklı su kaynaklarının bulunmadığı koşullarda, aşırı florürün içme sularından uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, düşük maliyetli ve giderim verimi yüksek bir defloridasyon yöntemi olan adsorpsiyon kullanılarak, sulardan florür giderimi amaçlanmıştır. Modifiye edilmiş killer, ham kil magnezyum ve sodyum ile doyurulmasıyla (K-Na, K-Mg), ham kilin 500 °C ve 850 °C' de kalsine edilmesiyle (K-500, K-850) ve magnezyum ile doyurulmuş kilin 500 °C' de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada denge süresine 5 saat sonunda ulaşılmıştır. Florür adsorpsiyonu adsorban dozunun artmasıyla yükselmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun düşmesi sonucunda florür adsorpsiyon oranı artmıştır. Florür adsorpsiyonu hem Freundlich hemde Langmuir izotermi ile iyi uyum sağlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ham kil, doyurulmuş killer ve kalsine edilmiş killer üzerinde düşük florür adsorpsiyonu elde edilmiştir. Ancak maksimum florür adsorpsiyonu $K_f=0.27$ değeri ile K-Mg-500 için bulunmuştur. Modifiye edilmiş boksitler, ham kil üzerinde olduğu gibi ham boksitin magnezyum ve sodyum ile doyurulmasıyla (B-Na, B-Mg), ham boksitin 500 °C ve 850 °C' de kalsine edilmesiyle (B-500, B-850) ve magnezyum ile doyurulmuş boksitin 500 °C' de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Denge süresine 3 saat sonunda ulaşılmıştır. Florür adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermi ile uyum sağlamıştır. Maksimum florür adsorpsiyonu $K_f=0.25$ ile B-Mg-500 için bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: defloridasyon, modifiye kil, boksit, batch metodu

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF FLUORIDE REMOVAL FROM WATER WITH CLAYS

Müge ÖZDEMİR ŞAHİN

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. A.Dilek ATASOY
Year: 2013, Page: 93**

The negative effects on human health has been proven that is taken above the optimal concentrations (0.5-1.0 mg F/L) of fluoride. Therefore, the absence of alternative sources of healthy water conditions, excessive fluoride must be removed from drinking water. In this study, the fluoride adsorption was investigated on the raw and modified local cement clay and raw and modified bauxite by batch method. Modified clays were obtained by incorporation of raw clay with Na and Mg (C-Na, C-Mg); calcination of raw clay at 500 °C and 850 °C (C-500, C-850) and calcination of Mg incorporated clay at 500 °C (C-Mg-500). The equilibration time was attained as 5h. Adsorption of F increased with increasing adsorbent dose. Decrease of the initial F concentration resulted in the increase of F adsorption rate. Fluoride adsorption isotherms fitted well with both Freundlich and Langmuir models. Low F adsorption was obtained on the raw, incorporated or calcined clays. However maximum F adsorption was found for C-Mg-500, with $K_f = 0.27$. Modified bauxite was obtained by incorporation with Na and Mg and calcination of incorporated bauxite. The equilibration time was attained as 3 h. Adsorption of F increased with increasing adsorbent dose. Fluoride adsorption isotherms fitted well with Freundlich and Langmuir model. Low F adsorption was obtained on the raw and incorporated bauxite. However maximum F adsorption was found for B-Mg-500, with K_f value of 0.247.

KEY WORDS: defluoridation; modified clay; bauxite; batch method

TEŐEKKÜR

Tez çalıőmamın bütün aşamalarında bana her türlü desteği veren, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, en önemlisi bana sabırlı davrandığından dolayı değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY'a çok teőekkür ediyorum. Yüksek Lisans çalıőmam boyunca en baőından en sonuna kadar, büyük ilgi ve desteğini gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR'a teőekkürlerimi arz ederim. Tez alıőması süresince her bakımdan yardımcı olan sevgili eőim Cihan ŞAHİN' e, bu süreçte aramıza katılan oğlum Rüzgar'a, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve tüm yakınlarıma çok teőekkür ediyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Sarım ve Karataş Köylerindeki İlöğretim öğrencilerinde tespit edilen çeşitli dental florozis vakaları.....	9
Şekil 2.2. Bir iskeletsel florosis hastasının x-ray fotoğrafı.....	11
Şekil 2.3. Türkiye’de florozis problemlerinin görüldüğü bölgeler.....	14
Şekil 2.4. Adsorplanan ve adsorplayan Katı	24
Şekil 2.5. Giles izoterm sınıflandırılması	31
Şekil 2.6. Langmuir izotermi.....	39
Şekil 2.7. Freundlich izotermi	40
Şekil 2.8. B.E.T izotermi.....	42
Şekil 3.1. TISAB malzemesi	44
Şekil 3.2. Florür metre	44
Şekil 3.3. Adsorbantların tartımı için kullanılan hassas terazi ve pH metre.....	45
Şekil 3.4. Adsorpsiyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği karıştırıcı (Biosan) ve reaksiyon sonrasında katı –sıvı faz ayırımının yapıldığı santrifuj (Elektro mag)	45
Şekil 4.1. Ham kilin x-ray kırınım deseni	55
Şekil 4.2. Ham boksitin x-ray kırınım deseni	56
Şekil 4.3. Ham kil üzerinde florür gideriminin zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasitesi	58
Şekil 4.4. Florürün kil üzerinde adsorpsiyon kinetiği	58
Şekil 4.5. Florürün boksit üzerinde adsorpsiyon kinetiği.....	60
Şekil 4.6. Boksit üzerinde florür gideriminin zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasitesi	60
Şekil 4.7. Florür gideriminde zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasiteleri.....	61
Şekil 4.8. Florür gideriminde tüm adsorbanlar için zamana bağlı değişen adsorpsiyon yüzdeleri.....	61
Şekil 4.9. Ham kil dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi	63
Şekil 4.10. Ham boksit dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi	64
Şekil 4.11. Florür gideriminde adsorban miktarına bağlı adsorpsiyon yüzdeleri	65
Şekil 4.12. Florür gideriminde adsorban miktarına bağlı adsorpsiyon kapasiteleri	65
Şekil 4.13. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	67
Şekil 4.14. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için Freundlich izoterm grafiği	69
Şekil 4.15. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için Langmuir izoterm grafiği.....	69
Şekil 4.16. Florürün ham kil, K-Mg ve K-Na üzerinde adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.17. Florürün ham kil, K-500 ve K-850 üzerinde adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4.18. Florürün ham kil ve K-500-Mg üzerinde adsorpsiyon izotermi.....	72
Şekil 4.19. Florürün ham boksit, B-Na, B-Mg ve B-Mg-500 üzerinde adsorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.20. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	71
Şekil 4.21. F adsorpsiyon kapasitesi açısından farklı florür başlangıç konsantrasyonunun etkisi	74
Şekil 4.22. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için Freundlich izoterm grafiği	75
Şekil 4.23. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için Langmuir izoterm grafiği.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Sarım ve Karataş köylerinden alınan su örneklerinin kimyasal analiz sonuçları	2
Çizelge 2.1. İçme suyunda florür konsantrasyonu için ulusal/uluslar arası standartlardaki sınır değerleri.....	7
Çizelge 2.2 Dean'in toplum florozisi indeksi	9
Çizelge 2.3. Türkiye'de çeşitli bölgelerindeki yüksek florür konsantrasyonları	12
Çizelge 4.1. Ham kil ve işlem görmüş kil numunelerin kimyasal kompozisyonu	54
Çizelge 4.2. Ham boksit, ve B-Mg-500'ün kimyasal kompozisyonu.....	55
Çizelge 4.3. Ham kil ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları	57
Çizelge 4.4. Ham boksit ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları	59
Çizelge 4.5. Ham kil miktarlarına göre çözeltideki F konsantrasyonları ve adsorpsiyon değerleri	62
Çizelge 4.6. Ham boksit miktarlarına göre çözeltideki F konsantrasyonları ve adsorpsiyon değerleri.....	64
Çizelge 4.7. İzoterm çalışmalarında kullanılan adsorbent dozları ve çalkalama süreleri	66
Çizelge 4.8. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri üzerinde florür adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir katsayıları	68
Çizelge 4.9. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri üzerinde florür adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir katsayıları.....	75
Çizelge 5.1. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için % adsorpsiyon değerleri	79

SİMGELER DİZİNİ

1/nf	Freundlich üssü
µg	Microgram
A	Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
a	Langmuir izotermi sabiti
BR	Boksit
B-Mg	Magnezyum ile doyurulmuş boksit
B-Mg-500	Mg ile doyurulmuş ve 500°C'de kalsine edilmiş boksit
B-Na	Sodyum ile doyurulmuş boksit
b	Adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorbent miktarı
c	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
C	Denge halindeki çözeltide adsorbent konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Cs	Çözeltideki adsorbentin doygunluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
K	Freundlich izotermi sabiti
K-Mg	Magnezyum ile doyurulmuş kil
K-Mg-500	Mg ile doyurulmuş ve 500°C'de kalsine edilmiş ham kil
K-Na	Sodyum ile doyurulmuş kil
K-500	500°C'de kalsine edilmiş ham kil
K-850	850°C'de kalsine edilmiş ham kil
m	Adsorbentin ağırlığı (mg veya g)
n	Freundlich izotermi sabiti
x	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
xm	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)
k	Langmuir sabiti
Kd	Adsorpsiyon Dağılım Katsayısı
Kf	Freundlich adsorpsiyon katsayısı
Rpm	Dakikada bir vuruş
WHO	World Health Organisation (Dünya Sağlık Örgütü)

1. GİRİŞ

İnsanların sağlıklı yaşamaları ve hayatlarını devam ettirebilmelerinde gerekli olan suyun kullanılabilmesi için fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bilinmesi, kullanım amaçlarına uygun olarak bu özelliklerin belli sınırları aşmaması, özellikle içme sularının hastalık ve zararlı etki yapabilecek maddelerden arındırılmış olması gerekmektedir.

Su içerisinde bulunan bazı maddeler, miktarına ve etkileşim süresine bağlı olarak sınır değerleri aştığı için insan sağlığına zararlı etki yapabilmektedir. Florür iyonu bu maddelerden bir tanesidir. İçme sularında bulunan aşırı florür iyonunun insan sağlığı üzerine olan olumsuz etkilerinden dolayı dünyada ve ülkemizde kabul edilen sınır değerler çerçevesinde sulardaki florür konsantrasyonunun denetim altına tutulması gerekmektedir. Bu nedenle sulardaki florür iyonu tayini ve fazla florür iyonunun içme sularından uzaklaştırılması, dünyada araştırılan önemli çevresel sorunlardan birisi olmuştur.

İnsan metabolizması için gerekli iz elementlerden biri olan flor başlıca kemik ve dişlerde depolanır. Florür iyonu, içme sularında, özellikle çocuklar için diş gelişimi ve sağlığı açısından 1-1.5 mg/L konsantrasyon aralığında bulunmalıdır (Yeşilnacar ve ark, 2011c). 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 (Yeşilnacar ve ark, 2011d). 1.5 mg/L' den fazla florür iyonu içeren bir içme suyunun uzun süre tüketilmesi, dişlerde ve iskelet sisteminde florozis hastalığına neden olmakta, 4 mg/L 'den fazla konsantrasyona maruz kalındığında nörolojik hasarlar ve daha ileri boyutta toksik etkiler görülmektedir (WHO, 2006).

Dünyanın belirli bölgelerinde olduğu gibi Türkiye'de de yüksek düzeyde florür içeren içme sularına sahip olan bazı bölgelerde florozis vakaları tespit

edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, Şanlıurfa ilinin kuzey batısında yer alan, merkeze bağlı Sarım ve Karataş köylerinde özellikle ilköğretim öğrencilerinde rastlanılan diş çürümeleri ve diş yapısındaki şekil bozuklukları sonucunda, bu bölgede florür araştırması başlatılmıştır. Bu köylerde, İlköğretim öğrencilerinde zayıf ve orta dereceli florozis vakaları tespit edilmiştir. Bu araştırmalar, sonucunda bölge halkının içme ve kullanma sularını son 10-15 yıl içinde kendi imkânları ile açtıkları 100-150 metre derinlikteki kuyulardan sağladıkları tespit edilmiş ve bu kuyulardan alınan su örneklerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda içme sularındaki florür konsantrasyonu değerlerinin (1.32 – 3.48 mg/L), Dünya Sağlık Örgütü'nün öngördüğü optimal aralığın (0.50 – 1.50 mg/L) ve ulusal yönetmeliklerdeki sınırın oldukça üzerinde olduğu saptanmıştır. (Yeşilnacar, 2001a; Yeşilnacar ve ark, 2012)

Çizelge 1.1. Sarım ve Karataş Köylerinden alınan su örneklerinin kimyasal analiz sonuçları (Yeşilnacar, 2010a)

Parametreler	Karataş 1	Karataş 2	Karataş 3	Sarım
Bulanıklık (NTU)	0.50	0.90	0.50	1.10
pH	8.15	8.25	8.24	8.43
EC (micro S/cm)	275	300	224	275
Sıcaklık (°C)	17.60	17.10	18.20	17.30
Florür (mg/L)	2.84	2.01	1.32	3.48
Nitrat (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.06

Sarım ve Karataş köyleri gibi içme suyu kaynaklarının kısıtlı olduğu kırsal alanlarda ve alternatif su kaynağının bulunmadığı bölgelerde, sularda bulunan florür iyonu fazlasının uzaklaştırılması gerekmektedir. İçme sularında bulunan aşırı florürün sudan uzaklaştırılması pahalı ve zordur. Bu nedenle, daha ekonomik ve pratik yöntemleri geliştirmek için çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, sulardaki aşırı florür iyonunu uzaklaştırmak amacıyla düşük maliyetli ve giderim verimi yüksek bir defloridasyon yöntemi olan adsorpsiyon ile florür giderimini araştırmaktır. Ekonomik olması nedeniyle ucuz

adsorbanlar (doğal ve işlem görmüş adsorban) kullanılarak florürün bunlar üzerinde adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması hedeflenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Florür İyonu

2.1.1. Flor elementinin özellikleri

Saf flor elementi korozif, mat kahverengimsi sarı renkte bir gazdır. Atom numarası 9, atom ağırlığı 19, yoğunluğu 1.265 olan flor, halojenler grubunun ilk elementidir (simgesi F). İlk olarak 1529 yılında CaF_2 (fluorspar) üzerinde çalışan Georgius Agricola tarafından gündeme gelmesine rağmen florun element halinde elde edilmesi çok uzun bir süreç almıştır. 1800'lerin başlarında florspar üzerinde pek çok deney yapılmıştır fakat flor elementi ilk defa 1886 yılında Henri Moissan tarafından elektroliz yöntemi ile izole edilmiştir. Flor elementi adını Türkçede "akmak" (to flow) demek olan, Latince "fluere" sözcüğünden almıştır (Anonim, 2012).

Flor elementi, periyodik cetvelde 2. periyot, VIIA grubunda yer almaktadır. Flor elementinin özellikleri aşağıdaki gibidir;

Elementin Simgesi: F

Atom Numarası: 9

Bağıl Atom Kütlesi: 18.9984 gram

Yoğunluk: 1.696 g/L

Kaynama Noktası: -188.05 °C

Erime Noktası: -219.52 °C

Molar Hacmi: 11.20 ml/mol

Özgül Isı: 0.824 j/gk

Isı İletkenliği: 0.0277 w/mk

Buharlaştırma Entalpisi: 3.27 kJ / mol

Atomlaştırma Entalpisi: 79 kJ / mol

Flor elementi tüm elementlerin en elektronegatif ve en aktiftir. Çok uçucu bir element olduğu için yüksek sıcaklık şartları altında kolay taşınır. Doğada saf olarak değil, basit florür bileşikleri ve bir çok kompleks iyonlarda bulunur. Başlıca florür bileşikleri; NaF, CaF₂, H₂F₂, Na₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆ vb. genellikle florasilikat iyonlarının hidrolizi ile oluşur. Doğada yaygın olarak birleşik formda, florit (CaF₂), kryolit (Na₃AlF₆), topaz, turmalin ve mika içeren çeşitli minerallerin yapısında bulunur. Bu bileşikler, yer altı suları ile temas ettiğinde çözünerek sularda florür iyonu konsantrasyonunu arttırmaktadır (Beyhan, 2003).

Flor elementi ve bileşikleri, uranyum başta olmak üzere, çok sayıda ticari kimyasalın üretiminde, cama etki eden tek bileşik hidroflorik asit (HF) olduğundan cam yüzeylerin aşındırma işleminde kullanılır. Ayrıca diş sağlığı için gerekli bir madde olduğundan diş macunlarına ilave edilir. Aynı zamanda, tek atomlu florlar, yarı iletken özelliğe sahip ürünlerin üretiminde ve Floroklorohidrokarbon bileşiği buzdolabı, klimalarda ve deodorantlarda kullanılmaktadır (Çalışkan, 2007).

2.1.2. Florür'ün doğadaki kaynakları ve sularda bulunuşu

Florür iyonu doğada serbest halde görülmemektedir. Florür iyonu, kayalık bölgelerde ve iyi çözüldükleri için bu bölgelerin yer altı sularında, yüzeysel sularda, atmosferde ve bitkilerde bulunmaktadır. Yüzeysel sularda florür iyonu konsantrasyonu genelde 0 - 6.5 mg/L arasında bulunabilmektedir (Benefield ve ark., 1982). Yer altı sularında ise, sıcaklığa; diğer kimyasal elementlere ve bileşiklere; akiferin derinliğine; akiferin fiziksel, kimyasal ve jeolojik karakteristiklerine; toprak ve kayaların porozite ve asiditesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yer altı sularında florür iyonunun hiç bulunmadığı sular olduğu gibi; bu iyonun 48 mg/L'ye ulaştığı konsantrasyonlara da rastlanılmıştır. Florür iyonu konsantrasyonunun Hindistan'da 38.5 mg/L, Kenya'da 25 mg/L'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Çin'de Shenyang bölgesinde içme sularındaki florür 4-11 mg/L, Tayland'ın Chang Mai bölgesinde içme sularında ise 10-13 mg/L seviyelerinde bulunmaktadır (Frangsrekam ve ark., 1998).

Suda florür iyonunun bulunmasına sebep olan basıca mineral, kalsiyum florür'dür. Kalsiyum florür (CaF_2), genellikle volkanik kayaların bileşiminde bulunur. Bu nedenle derinlerden alınan sulara, özellikle petrol kuyularındaki tuzlu sulara ve son zamanlarda volkanizma geçirmiş arazilerden gelen sulara doğal olarak bulunmaktadır. Kalsiyum florür'ün kaynağı ise fluorit denilen mineraldir. Fluorit, kalsiyum florür bileşiminde (CaF_2) olup saf olduğunda %51.1 kalsiyum ve %48.9 flor ihtiva etmektedir. Uluslararası ticari ismi "fluorspar" olan fluoritin esas elementi fluordur. Doğal fluorit; kuvars, barit kalsit, galenit, sfalerit, siderit, sölestit, kalkopirit ve diğer sülfür mineralleri ile birlikte bulunur. Magmatik, metamorfik ve sedimanter kayaçlar içerisinde hidrotermal damar, dolgu ve metasomatik yataklar şeklinde oluşur. Kristal şeklinde olduğu zaman genellikle renksiz bazende mor, sarı, mavi, yeşil, gül rengi, kırmızı, mavimsi ve morumsu siyah ve kahverengi renklerde de görülebilmektedir (Ergün, 2008).

2.1.3. Florürün insan sağlığına etkileri

İnsan sağlığını etkileyen florürün esas kaynağı; içme ve kullanma suları, yüksek florür içeren çay gibi bazı bitki çeşitleri, yenilebilir bazı deniz canlıları, dünyanın bazı bölümlerindeki dumanlar ve bazı temel endüstriyel proseslerdir. (Edmunds ve Smedley 2005)

1940'lı yılların başlarında içme sularında bulunan florürün yararlı ve zararlı etkileri ispatlanmıştır. Bu etkiler esas olarak, diş minesini ve kemiklerde görülmektedir. Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki flor miktarını 1.5 mg/L den daha düşük olarak önermektedir. İnsan ve hayvanlar için bu değerin biraz üzerinde suyun içilmesi diş florozisi riski ve daha yüksek değerlerde uzun süre alınması ise iskeletsel florozis sebep olmaktadır. (Dissanayake ve Chandrafith, 2009) İçme suyunda florür konsantrasyonunun ulusal/uluslararası standartlardaki sınır değerleri ve neden olduğu olası sağlık problemleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir..

Çizelge 2.1. İçme suyunda florür konsantrasyonu için ulusal/uluslar arası standartlardaki sınır değerleri(Yeşilnacar ve ark.2011a; Yeşilnacar ve ark.2011b)

Sınır değerler	F ⁻ (mg/L)	Sağlığa olası etkileri
Dünya Sağlık Örgütü (2006)		
Minimum değer	0.5	Düşük konsantrasyonlarda diş çürükleri oluşturabilir.
Optimum değer	0.50 – 1.50	Sağlığa olumsuz yan etkisi yok, diş çürüklerini azaltır Dişlerde benek oluşumu, yüksek konsantrasyonlarda "dental fluorosis" diş hastalığı oluşturabilir; 3 mg/L' nin üstünde iskelet sisteminde "skeletal fluorosis" hastalığına neden olabilir.
Maximum değer	1.50	3 mg/L' nin üstünde iskelet sisteminde "skeletal fluorosis" hastalığına neden olabilir.
TS 266 (Sular - İnsanı Tüketim Amaçlı Sular) (2005)		
Müsaade edilen değer	1	Sağlığa olumsuz yan etkisi yok, diş çürüklerini azaltır. Dişlerde benek oluşumu, yüksek konsantrasyonlarda "dental fluorosis" diş hastalığı oluşturabilir; 3 mg/L' nin üstünde iskelet sisteminde "skeletal fluorosis" hastalığına neden olabilir.
Maximum değer	1.5	3 mg/L' nin üstünde iskelet sisteminde "skeletal fluorosis" hastalığına neden olabilir.
Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)		
Su Kalite Sınıfı (I)	1	Sağlığa olumsuz yan etkisi yok, diş çürüklerini azaltır.
Amerika İnsan Sağlığı Birimi US(HHS) ve USEPA		
Optimum Değer	0.7 – 1.2	Sağlığa olumsuz yan etkisi yok.

Florür, insan ve hayvanlarda gastrointestinal sistemden hızlı ve etkili bir şekilde emilir. Emildikten sonra, kan yoluyla proteinlere bağlı olmadan tüm vücuda dağılır. Vücutta flor büyük oranda kalsifiye dokularda birikir. Vücuttaki florun %99'unun kemik ve dişler gibi kalsiyumca zengin bölgelerde depolanır. Oral yolla alınan florun birincil atılım yeri böbreklerdir. Bütün flor bileşikleri özellikle idrar, dışkı ve ter ile vücuttan atılır.

2.1.3.1. Dental etkileri

Bir bölgedeki sulara anormal miktarda florür bulunmasıyla, bölge popülasyonunda çok belirgin şekilde diş minesindeki lekeler ile kronik endemik florozis ortaya çıkmaktadır. Klinik açıdan, diş lekeleri, diş yüzeyinde, ufak beyaz benekler, dağınık düzensiz sarı veya kahverengi noktalar olarak karakterize edilir (Meenanakshi ve Maheshwari, 2006). 1.5 mg/L 'ın üzerinde yüksek florür dental florozise neden olmaktadır. Özellikle diş gelişiminin olduğu dönemlerde (1–8 yaş) yüksek dozlarda flor alındığında diş minesinde çukurlar ve sarı-kahve rengi lekeler meydana gelmektedir. Florür iyonu konsantrasyonun yetersiz olduğu durumlarda, 0.1 mg/L 'den düşük konsantrasyonlarda alınan florür, özellikle yaş aralığı 6 ay ile 16 yaş olan çocuklar da diş çürümelerine neden olmaktadır. Ayrıca zayıf beslenme önemli bir faktördür (Meenanakshi ve Maheshwari, 2006).

Aşırı florür alımı sonucu dental florozis ortaya çıkarken, içme sularındaki florür konsantrasyonunun 1 mg/L civarında olduğu bölgelerde özellikle çocuklarda diş çürümelere oranı düşük seviyelerdedir (Yadav ve ark, 2009).

İnsan vücudunun en sert parçası olan diş minesi hidroksil apatit minerali içermektedir. Aşırı miktarda florür alındığı zaman flor iyonları apatit yapının içindeki hidroksil iyonları ile yer değiştirmeye başlar. Böylece hidroksil apatit florapatite dönüşür (Yadav ve ark, 2009). Bu durum, dişlerin renk değiştirmesine ve yapısının bozulmasına neden olur (Şekil 2.1). Günümüzde, estetik bir problem olan dental florozis, ağartma yöntemi ve dişlerin çeşitli protezlerle kaplanmasıyla tedavi edilmektedir.

Dental florozisin sınıflandırılması için çeşitli indeksler geliştirilmiştir. Bu indeksler arasında en yaygın olarak kullanılanı 1934 yılında H.T tarafından geliştirilen Dean'in toplum florozisi indeksidir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Dean'in toplum florozisi indeksi (Dissanayake ve Chandrafith, 2009)

Sınıflandırma	Diş Minesindeki Belirtiler
Normal	Pürüzsüz, parlak, açık krem-beyaz yarı saydam yüzey
Şüpheli	Çok belirsiz beyaz benekler veya beyaz noktalar
Çok Zayıf	Diş yüzeyinin %25'inden az bölümünde küçük opak, kağıt beyazı alanların kaplaması
Zayıf	Diş yüzeyinin %50'sinden az bölümünde opak beyaz alanların kaplaması
Orta	Tüm diş yüzeyi etkilenir; yüzeyde belirgin aşınmalar; kahverengi lekeler bulunabilir
Şiddetli	Tüm diş yüzeyi etkilenir; aralıklı ve birbirinin içine girmiş çukurlar; kahverengi lekeler bulunur



Şekil 2.1. Sarım ve Karataş Köylerindeki İlöğretim öğrencilerinde tespit edilen çeşitli dental florozis vakaları (Yeşilnacar, 2010a ve Yeşilnacar, 2010b)

2.1.3.2. İskeletsel etkiler

İskelet florozisi, kemiklerde florun aşırı ve orantısız şekilde birikmesi sonucu dayanıklılığının azalması ve daha kırılğan bir hale dönüşmesidir. İskelet florozisin karakteristik özelliği kemikte kütle ve yoğunluğun azalmasıdır.

Endemik iskeletsel florozisin, Hindistan, Çin, kuzey, güney, doğu ve orta Afrika gibi dünyanın pek çok bölgesinde önemli miktarda olduğu bilinmektedir. Bu öncelikle, yüksek seviyede floride içeren içme sularının tüketimi ile ilgilidir. Yetişkinlerde günde 5-40 mg/L florürün içme suyu olarak tüketilmesi sonucunda iskeletsel deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir. İçme sularından alınan florürün %50'si iskelette tutulmaktadır, geri kalanı idrar yoluyla atılmaktadır.

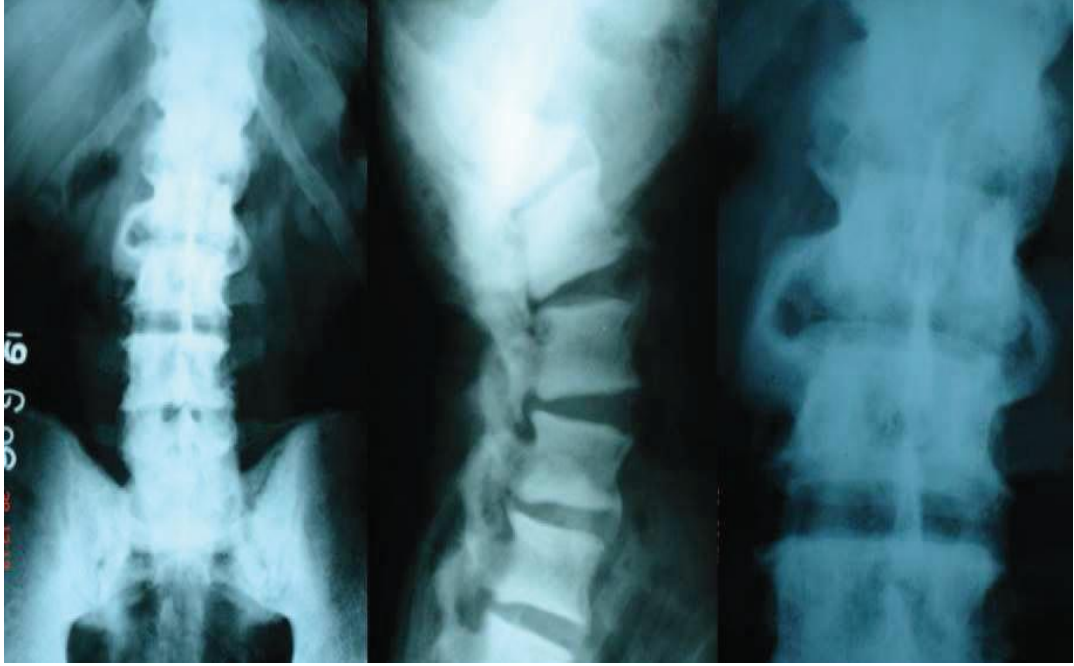
İskeletsel florozisin gelişmesini etkileyen temel faktörler, iklim, su tüketimi, zayıf beslenme, sürekli ve uzun süreli florüre maruz kalındığı işlerde çalışmak ve vücuttaki flor absorpsiyonunu değiştiren diğer maddelere maruz kalınması gibi bir dizi faktörün bileşimidir. Ayrıca havadaki yüksek floride maruz kalınması da iskeletsel florozisin nedeni olabilir (WHO, 2006).

Florür esas olarak boyun, diz, pelvik ve omuz kemiklerinin bağlantı yerlerinde depolanır. Hareket ve yürümeyi zorlaştırır. İskeletsel florozis'in semptomları omurga veya eklem kireçlenmesiyle benzerdir.

İlk semptomları,

- Belirsiz acı
- Sırt sertleşmesi ve yanma hissi
- Uzuvlarda batma ve karıncalanma hissi
- Kas zayıflaması
- Kronik yorgunluk
- Kemiklerde ve liflerde normal olmayan kalsiyum depolanması şeklinde görülür (Dissanayake ve Chandrafith, 2009).

Gelişmiş aşamalarında, uzun kemiklerde osteoporozis ve yumrular oluşur. Omurga birbirine kaynaşabilir ve sakatlanmalar olabilir. Sonucunda osteoskleroz (kemik sertleşmesi ve kalınlaşması), bağ ve tendonlarda kireçlenme ve aşırı kemik deformasyonuna yol açabilir (Meenanakshi ve Maheshwari, 2006) .



Şekil 2.2. Bir iskeletsel florosis hastasının x-ray fotoğrafı (33 yaşında erkek)

(Dissannayake ve Chandrajith, 2009)

2.1.3.3. Diğer etkileri

Yüksek florüre uzun süre maruz kalınması sonucunda solunum, karaciğer ve böbreklerde bozukluk ve kanser gibi çeşitli rahatsızlıklarda görülmektedir (Dissannayake ve Chandrafith, 2009). Bazı çalışmalarda beslenmenin iyi olmadığı endemik florozis bölgesinde yaşayan insanlarda gastrointestinal semptomlara daha sık rastlandığı görülmüştür (Susheela AK ve ark.).

Oral yolla alınan florun birincil atılım yeri böbrekler olduğu için böbrekler diğer organlardan daha fazla flora maruz kalmaktadırlar. Bu durum uzun süre flora maruziyetin böbrekler üzerine toksik etkisi olabileceğini akla getirmiştir (Varol, 2010).

2.1.4. Türkiye’de yeraltı sularında florür dağılımı

Dünyanın belirli bölgelerinde olduğu gibi Türkiye’de de florür konsantrasyonunun yüksek olduğu alanlarda sayısal verileri inceleyen çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çizelge 2.3’de Türkiye’de çeşitli bölgelerindeki yüksek florür konsantrasyonlarının oluşumunun sayısal özeti ve Şekil 2.3’de florozis problemlerinin görüldüğü bölgeler belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye’de çeşitli bölgelerdeki yüksek florür konsantrasyonları

Şehir	Bölge	F Oranı (mg/L)	Numune özellikleri	Referanslar
Isparta	Şehir merkezi	1,5-6		Örnek (1955)
Doğubeyazıt	Doğubeyazıt	6,5-12,5	7 tane	Oruç(1977)
Doğubeyazıt	Tendürek Volkanı (Çaldıran)	2-7,5		Oruç(1977)
Van	Muradiye(Tendürek volkanı güneyi)	5,7-15,2	7 tane	Sendil ve Baysu(1973)
Van	Muradiye(Tendürek volkanı kuzeyi)	10,3-12,5	6 tane	Sendil ve Baysu(1973)
Van	Tendürek volkanı kuzeyi	0.05-13,7	23 tane	Oruç(1983)
Eskişehir	Kızılcaören	3,8-4.9		Aksit ve ark.(1980)
Uşak	Esmе	0,7-2	13 tane	Oruç ve Vicil (2001)

İçme sularındaki yüksek florür ile ilgili dental florozis ilk olarak yaklaşık 55 yıl önce Isparta bölgesinde gözlenmiştir (Örnek, 1955). Florür seviyesi 1.5 ve 6 mg/L arasında olan yüksek florürlü sular Isparta şehrindeki yaklaşık 100 000 kişi tarafından kullanıldığı tespit edilmiştir. Isparta bölgesindeki sulardaki yüksek florür konsantrasyonu ve içme suyu kaynağı olan Gölcük Gölü alanında bulunan kaya çeşitleri arasındaki ilişki incelenmiş ve gölcük gölü çevresinin sedimental ve volkanik kayalardan oluştuğu saptanmıştır (Oruç, 2008).

Anadolu'daki Tendürek volkanının kuzeyindeki Doğubeyazıt'dan alınan doğal su örneklerinde yapılan yüksek florür saptanmış, insan ve hayvanlarda florozisin oluşumu hakkında ilk rapor Oruç (1997) tarafından hazırlanmıştır. Doğubeyazıt bölgesinden toplanan 7 doğal su örneği, 6.5 ile 12.5 mg/L arasında değişen aşırı miktarda florür içermektedir. Ayrıca Çaldıran bölgesindeki su örnekleri 2 ile 7.5 mg/L arası değişen yüksek miktarda florür bulundurmaktadır.

Yine Oruç tarafından, Tendürek Volkanı etrafındaki kontrol alanında ve florür kirliliğinin olduğu toprak ve bitki örneklerinde ve suda çözünebilir florür hesaplamaları yapılmıştır. Topraktaki florür seviyesi kirlenmiş bölgede 1.64 ile 13.8 mg/L ve kontrol alanında 0.5 ile 0.54 mg/L arasında değişmiştir. Bitki örneklerinde florür ile kirlenmiş alanda 1.85 ile 33 mg/L ve kontrol alanında 0.51 ile 1.13 mg/L arasında florür bulunmuştur. Bitkilerin florür alımında, toprağın içerdiği suda çözünebilir florürün katkısı vardır.

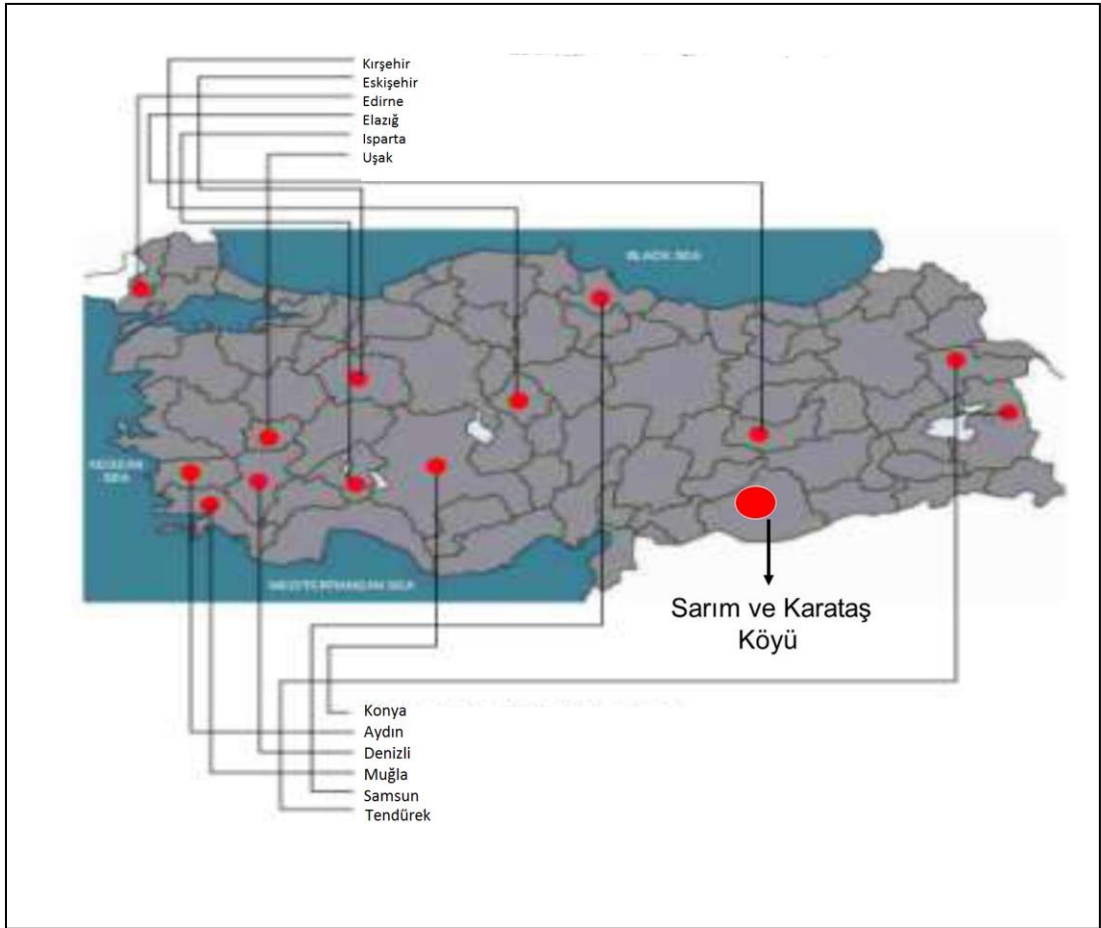
Sendil ve Baysu (1973), Van'ın Muradiye ilçesindeki köylerde insan ve hayvanlarda florozis oluşumu kaydetmiştir. Tendürek volkanın güneyinden elde edilen 7 su örneğinde 5.7 ile 15.2 mg/L arasında ve volkanın kuzeyinden alınan 6 su örneğinde 10.3 ile 12.5 mg/L arasında florür tespit edilmiştir.

Oruç (2001) tarafından yapılan diğer bir çalışmada Tendürek Volkanın kuzeyinden alınan 23 su örneğinde potansiyometrik ve spektrofotometrik metotlar kullanılarak ölçümler yapılmıştır ve sonucunda 0.05 ve 13.70 mg/L arasında florür konsantrasyonları saptanmıştır.

Akşit ve ark. (1980) nın Eskişehir, Kızılcaören kasabasında yapmış oldukları çalışmalara göre bu bölgedeki yüksek florür konsantrasyonunun 3.8 ve 4.9 mg/L arasında değişmekte olduğu belirtilmiştir. Kızılcaören bölgesinde bazik volkanik kayalardan oluşmuş zengin hidrotermal cevher depoları bulunmaktadır. Çelik (1983) ve Kırıkoğluna (1988) göre bu bölgedeki doğal sulardaki yüksek florürün kaynağı florspar cevher depoları ile ilgilidir.

Oruç ve Vicil (2001) Uşak, Eşme ilçesi Güllü köyünde 13 içme suyu örneğinde pH, $\text{Ca}^{++}+\text{Mg}^{++}$, CO_3^{-2} , Cl^- , SO_4^{-2} , Na^{++} ve K^+ konsantrasyonlarını hesaplayarak F içeriği ve Na konsantrasyonları arasındaki ve ayrıca F ve $\text{Ca}+\text{Mg}$ konsantrasyonları arasındaki negatif bağlantıyı tespit etmiştir. Bu bölgede florür konsantrasyonları 0.7 ve 2 mg/L olarak bulunmuştur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, Şanlıurfa ilinin kuzey batısında yer alan, merkeze bağlı Sarım ve Karataş köylerinde özellikle ilköğretim öğrencilerinde rastlanılan diş çürümelere ve diş yapısındaki şekil bozuklukları sonucunda, bu bölgede florür araştırması başlatılmıştır. (Yeşilnacar, 2010a)



Şekil 2.3. Türkiye’de florozis problemlerinin görüldüğü bölgeler (Yeşilnacar ve ark, 2013)

Bu köylerden alınan su örneklerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda içme sularındaki florür konsantrasyonu değerlerinin 1.32 – 3.48 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir (Yeşilnacar, 2010a).

2.1.5. Sularda florür iyonu tayin yöntemleri

Florür tayini için kullanılan en yaygın kullanılan yöntemler: (WHO, 2006)

- SPADNS Yöntemi
- İyon Seçici Elektrot Yöntemi (ISE)
- Complexone metodu
- Alizarin Visual metodu

Florür iyonun hassas şekilde tayin edilmesi için en uygun yöntemler, elektrot ve kalorimetrik yöntemlerdir. Fakat bu yöntemlerde girişim yapıcı iyonlar hatalar neden olabilir ve ortamda varsa distilasyonla uzaklaştırılması gerekir.

2.1.5.1 SPADNS yöntemi

SPADNS kalorimetrik metodu florür ile zirkonyum-boya arasındaki reaksiyona dayanmaktadır (Standard Methods, 1998). Florür ve zirkonyum iyonları arasındaki reaksiyon hızı, reaksiyon karışımının asiditesinden etkilenir. Reaktifteki asit içeriğini arttırarak reaksiyon pratik olarak aniden ve hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntem oldukça basit ve hızlıdır.

SPADNS metodu, 0.1 ile 1.4 mg F⁻/L doğrusal aralığa sahiptir. Doğrusal olmayan kalibrasyon kullanıldığı zaman bu aralık 3.5 mg F⁻/L'ye kadar genişleyebilir.

2.1.5.2. İyon seçici elektrot yöntemi

En kolay florür tayini, iyon seçici elektrotla yapılmaktadır. Bu yöntem ile 0,1 ile 100 mg F⁻/L derişim aralığında ölçüm yapılabilmektedir (WHO, 2006). Florür

iyonunun aktivitesi, çözeltinin toplam iyonik şiddeti ve pH' ya bağlıdır. Ölçüm yapılacak çözeltiliye uygun bir tampon çözelti eklenir. Eklenen bu tampon pH' yı ayarlar, üniform bir iyonik şiddet sağlar ve oluşmuş kompleksleri kırar. Elektrot bünyesinde bulunan lantanyum florür kristali, çözeltide bulunan florür iyonları ile bir potansiyel oluşturur (Çalışkan, 2007)

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 çözeltilerde, F^- zayıf iyonize olmuş HF.HF kompleksi oluşturur. Bu durumda CDTA tampon çözeltisi (TISAB II), ortamın pH' sını 5'in üzerine çıkararak bu kompleksleşmeyi engeller. Alkali çözeltilerde 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 (Apha, Awwa, 1998).

2.1.6. İçme sularından florür giderim yöntemleri

Florürün insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı alternatif içme suyu kaynağının bulunmadığı durumlarda, aşırı florürün sudan uzaklaştırılması gerekmektedir (Edmunds ve Smedley,2005). İçme sularında bulunan aşırı florürün sudan uzaklaştırılması pahalı ve zordur. Bu nedenle daha ekonomik ve pratik yöntemleri geliştirmek için çok sayıda araştırma yapılmıştır.

İçme sularından florürün uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan yöntemler 4 kategoriye ayrılabiliriz.

- Membran Prosesleri
- Çöktürme Yöntemi
- Adsorbsiyon
- İyon Değiştirme Yöntemi

2.1.6.1. Membran prosesleri

İçme sularından florür uzaklaştırılmasında kullanılan membran prosesleri Ters Osmoz (RO), Nanofiltrasyon, Donan Diyaliz ve Elektrodializdir. Fakat bu yöntemler ileri teknoloji gerektirir ve yüksek maliyetlidir. Bu nedenle gelişmekte olan ülkeler için kullanışlı değildir (Meenakshi ve ark.2006).

Ters Osmoz, besleme suyuna basınç uygulayarak yarı geçirgen bir zarı geçirmesi ile kirleticilerin uzaklaştırıldığı, fiziksel bir prosesdir. Nanofiltrasyon, Ters Osmoz ile karşılaştırıldığında, büyük çözünmüş katı kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında nispeten daha düşük basınçlı bir prosesdir (Meenakshi ve ark.2006).

Donnan dializde iyon değiştirici membranlar olan anyon ya da kation seçici membranlar iyon transferinde kullanılmaktadır. Yüklü iyonlar donnan denge şartları sağlanana kadar membranın karşı tarafına geçerler. Tor (2007), Donnan diyaliz yöntemiyle, Neosepta-ACM anyon değiştirici membran kullanarak sulardan florür giderimi üzerine çalışmalar yapmıştır. En fazla florür taşınmasının besleme fazı pH'sının 6, alıcı faz pH'sının 1 olduğu durumda elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, besleme ve alıcı faz konsantrasyonlarının artması ile florür taşınımının arttığı, florür ile birlikte diğer iyonların bulunmasının taşınımı azalttığı tespit edilmiştir. Donnan diyaliz yönteminin yavaş bir kinetiğe sahip olması en önemli dezavantajını oluşturmaktadır (Tor ve ark., 2004).

Elektrodializ, elektriksel alanın itici gücü altında iyon değiştirici membranlar tarafından iyonik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasıdır (Mohapatra, 2009). Defloridasyon yöntemi olarak membran proseslerinin kullanılmasının avantajı florür uzaklaştırılmasında çok etkili olmasıdır. Yapılan çalışmalarda %98 verim sağlandığı görülmüştür. Ayrıca askıda katı maddelerin, bütün inorganik kirleticilerin, organik mikro kirleticilerin, pestisitlerin ve mikroorganizmaların giderilmesinde etkilidir. Arıtma ve dezenfeksiyonun bir basamakta gerçekleşmesine izin verir. Sabit su kalitesi sağlar. Kimyasal gerektirmez ve çok az bakım gerektirir. Proseslerin ömrü yeterince

uzundur ve yenileme veya değiştirme problemi çok az görülür. Geniş pH aralığında çalışılabilir. Proseslerin çalışması basittir ve çok az insan gücü gerektirir. Suda bulunan bütün iyonları uzaklaştırır, bu nedenle arıtma sonrasında remineralizasyon gerekir. Prosesler diğer seçeneklere göre pahalıdır. Su asidik hale gelir ve Ph düzenlemesi gerektirir (Meenakshi ve ark., 2006).

2.1.6.2. Kimyasal çöktürme

Kireç ile çöktürme veya koagulant olarak kireç kullanımı yüksek konsantrasyonlarda florür iyonu giderimi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Kireç, suda bulunan florür iyonu ile reaksiyona girerek kalsiyum florürü (CaF_2) meydana getirir.



Kalsiyum florürün maksimum çözünürlüğü yaklaşık 8 mg/L'dir. Bu çözünürlük limitinin üzerinde çökelti oluşturarak çökelmektedir (WHO, 2006). Ayrıca, florür iyonu gideriminde Ca(OH)_2 , CaSO_4 ve CaCl_2 gibi kalsiyum tuzları, florürü çözünmeyen CaF_2 şeklinde çöktürmek suretiyle ortamdaki uzaklaştırmada kullanılabilir (Beyhan, 2003).

Alüm ile çöktürme; 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 ortamdaki uzaklaşır.



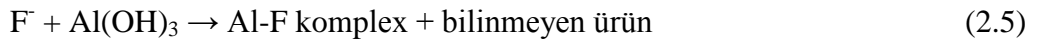
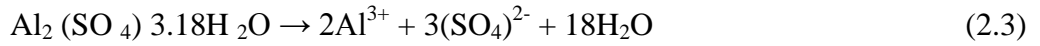
Burada, florür iyonları, alüminyum hidroksit partikülleri ile beraber çökerek ortamdaki ayrılırlar. Bu olay, pH 6-7 arasında en verimli şekilde olmaktadır (Beyhan, 2003).

2.1.6.3. Nalgonda tekniği

Sulardan florür gideriminde en etkili ve en çok bilinen metottur. Basit bir metottur fakat 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 (WHO, 2006) Alüm, alüminyum sülfat $Al_2(SO_4) \cdot 3.18H_2O$ ve kireç ise susuz kireç olarak bilinen $Ca(OH)_2$ 'dir. Temel prosesler, koagülasyon, flokülasyon, sorpsiyon ve çöktürmedir.

Alüm Çözünmesi;



pH düzenlenmesi;



Nalgonda tekniğinin son aşaması olan flokülasyonda, elektrostatik reaksiyonlar zinciri ile kolloidal partiküller kimyasal olarak, floklar oluşturmak üzere birbirlerine bağlanır. Çökelme için en uygun pH aralığı 6-7'dir. pH düşüşünü engellemek için kireç kullanılmaktadır (WHO, 2006). Nalgonda tekniğinin florür uzaklaştırılması için en etkili yöntem olduğu iddia edilmektedir. Basittir ve ileri teknoloji gerektirmez. Nalgonda tekniğinde, çökelek oluşumu içerisinde florürün sadece küçük bir kısmı uzaklaştırılır (% 18-33) İyonik florürün büyük bir kısmı (% 67-82) çözülmüş alüminyum kompleks iyon içerisine dönüştürülür. Bu nedenle bu teknolojinin hatalı olduğu söylenmektedir. Koagülant olarak alüm sülfat kullanımı nedeniyle sülfat iyon konsantrasyonu aşırı yükselmektedir ve bazı durumlarda maksimum sınır olan 400 mg/L'nin üzerine çıkmaktadır. Arıtılmış sularda alüminyum konsantrasyonunun 0.2

mg/L üzerine çıkması ile demans hastalığının yanı sıra patofizyolojik, yapısal ve biyokimyasal değişiklikler meydana gelebilir. Ayrıca solunum, kardiyovasküler, endokrin ve üreme sistemleri etkiler. Arıtılan suyun tadı istenilen düzeyde olmayabilir. Eklenecek kimyasal dozunun doğru ayarlanabilmesi için düzenli analiz gerektirir. Bakım maliyet yüksektir ve sistem otomatik değildir. Çamur kurutma için geniş alanlar gereklidir. Nalgonda tekniği ile defloridasyon işleminde, silikatlar olumsuz etkiye sahiptir. Ayrıca, sıcaklık defloridasyon kapasitesini etkilemektedir (Meenakshi ve ark., 2006).

2.1.6.4. İyon değiştirme

İyon değiştirici reçineler; Anyonik iyon değiştirici reçineler ile içme sularından florür uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Reçine içerisindeki klorür iyonları, florür iyonları ile yer değiştirir. Bu süreç reçine üzerindeki bütün alanlar doluncaya kadar devam eder. % 90- 95 florür giderimi sağlanır. Bu teknoloji, reçine maliyetinden dolayı pahalıdır ve pH ayarlaması, rejenerasyon ve atık bertarafı gerektirir.

Bone char; hayvan kemiğinin 1100-1600°C 'de karbonize edilmesi ile elde edilir. Kemiği meydana getiren apatitin karbonat radikali florür iyonu ile yer değiştirerek çözünmeyen florapatiti meydana getirir. Florür iyonu tutulması en iyi pH 6-7 aralığında meydana gelir ve adsorpsiyon tek tabakalı tipte olup Freundlich izotermine uymaktadır. Anyonik iyon değişim reçinesi ve bone char florür iyonu giderimi açısından karşılaştırıldığında; anyonik iyon değişimi reçinesinde florür iyonu giderimi, miktar olarak bone char ile hemen hemen aynıdır (Beyhan, 2003)

2.1.6.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemidir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın (katı-sıvı, gaz-katı) arasında meydana gelebilir. Adsorpsiyonda yüzeyde tutan madde (adsorbe eden) "adsorban", yüzeyde tutulan madde (adsorbe edilen) ise "adsorbat" olarak isimlendirilir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki değişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır. Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerin başında adsorbat (tutulan) ve adsorban (tutan) maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam karakteristikleri gelmektedir. Tutan maddenin (adsorbanın) özellikleri arasında; yüzey alanı, gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımı, parçacık büyüklüğü ve etkileşim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar sayılabilir. Tutulan maddenin (adsorbatın) çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar ya da molekülün yapısı ve taşınan elektrik yükünün çeşit ve derecesi gibi molekül ve iyon özellikleri de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamının özellikleri arasında; ortamın sıcaklığı, pH ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerin konsantrasyonları sayılabilir. Bir maddenin etkili bir adsorban olabilmesi için aranan özelliklerin başında adsorbanın sıvıdan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin ulaşabilecekleri yüksek bir iç hacme ve geniş bir iç ve dış aktif yüzey alanına sahip olup olmadığı konusu gelmektedir.

Adsorpsiyon prosesi, düşük maliyeti ve yüksek giderme verimi ile içme sularından florür gideriminde en yaygın kullanılan yöntemdir (Mohapatra ve ark, 2009). Geçmişte düşük maliyetli ve en etkili adsorbantı bulabilmek için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Aktif alümina, amonyum sülfat, magnezyum tuzları, doyurulmuş silica, karbonlu materyaller, kırmızı çamur, kül gibi katı endüstriyel atıklar, kil, zeolit, alüm, alüm çamuru, modifiye edilmiş çitosan gibi pek çok adsorban, içme sularından florür uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Mohapatra ve ark, 2009).

Aktif alümina, 1940'lerden bu yana aktif alüminanın florür iyonu seçiciliği bilinmekte ve içme sularından florür iyonu gidermede kullanılmaktadır. 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 (Beyhan, 2003). Ancak proses pH'a karşı çok hassastır, çözeltinin pH'ı 5-6 arasında olmalıdır.

Kil yapısı, çözelti içerisindeki iyonlar ile oluşan değişim şekli ve kil yüzeyi üzerindeki yüklemenin hesaplanmasında önemli rol oynar. Kilin yüksek yoğunluğundan dolayı, florürü bir sorpsiyon prosesi gibi tutsa da, dolgu sistemi içerisinde flokulant tozu gibi kullanılabilir. Kilin, kolon içerisinde de kullanılması mümkündür fakat akışı kontrol etmek zordur.

Tor (2006), montmorillonit kullanarak sulu çözeltilerden florür giderimin araştırmıştır. En iyi florür giderim veriminin pH 6'da elde edildiği belirtilmiştir. Montmorillonit ile florür giderim mekanizması, kil bünyesindeki metal oksitleri ile florür arasındaki etkileşim dikkate alınarak izah edilmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri kullanılmış ve adsorpsiyonun Redlich-Peterson ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu belirtilmiştir.

Aktif karbon, çok amaçlı kullanılabilen üstün bir adsorbandır çünkü karbon yapısı üzerindeki gözenek boyut ve dağılımları ayarlanabilir. Aktif karbonun üstün yönlerinden birisi de insan sağlığına zararsız oluşudur. Ayrıca rejenerasyona uygun olduğu için tekrar tekrar kullanılabilir. Ancak, aktif karbonun oldukça pahalı olması ve rejenerasyon işlemlerindeki maliyetlerin yüksek olması sebebiyle son yıllarda ucuz absorbatlar tercih edilmektedir. Aktif karbon ile yapılan bir florür giderme çalışmasında, hazırlanan karbonların çoğunun alümin yayıldıktan sonra florür giderim kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. pH 7 de maksimum verim sağlanmıştır. Aktif karbon kg başına yaklaşık 320 mg F⁻ gidermiştir (Yıldız, 2000) Proses %90'ın üzerinde giderim sağlamaktadır. Arıtma düşük maliyetlidir. Proses pH'a bağlıdır ve en iyi sonuçlar dar pH aralığında gerçekleşir. Adsorban olarak aktif alümina kullanıldığı koşullarda, yüksek konsantrasyonlarda toplam çözünmüş tuz (TDS), alümina yatak içerisinde kirlenmeye neden olabilir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanların düzenli rejenerasyonu gerekmektedir.

2.2. Adsorpsiyon Teorisi

2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1973 yılında Scheele ile 1977 yılında A.Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Sausture yapmış, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Yörükogulları, 1997). Çözeltideki adsorpsiyon mekanizması 1785 yılında incelenmeye başlanmıştır. Günümüzde ise birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde önemli bir işlem olarak adsorpsiyon mekanizması tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

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.

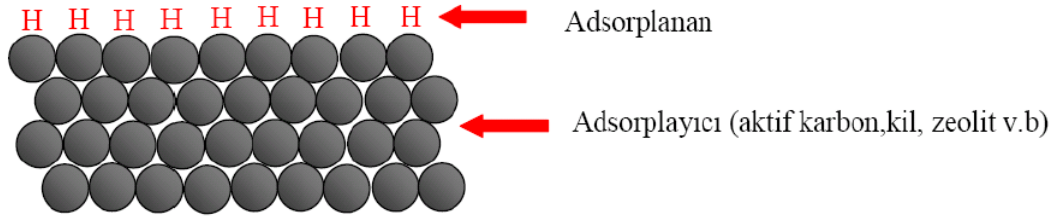
Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Su sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önemlidir. Bir sıvı-katı sisteminde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerinin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Akgün, 1999).

Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işlemi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Sengül, 1990):

- İstenmeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması,

- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girisim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibimaddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncü arıtma olarak kullanılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılır.

Şekil 2.4'de sıvı - katı adsorpsiyonunun bir gösterimi bulunmakta ve adsorplanan madde ile adsorplayan katı arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı (Balcı, 2007)

Adsorpsiyon temel olarak fiziksel ve kimyasal olarak 2' ye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekte beraber adsorbat molekülleri tüm adsorban yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışardan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur. (Balcı, 2007) Kimyasal

adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alış verisine bağlıdır (Sarikaya, 1977).

2.2.2. Adsorpsiyon türleri

2.2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok Van Der Waals bağları veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van Der Waals Adsorpsiyonu” da denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

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 (Beyhan, 2003).

Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol’ ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol’ den büyüktür (Smith, 1981). Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılmaktadır (Nas, 2006).

2.2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

2.2.2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorplanacak moleküller adsorplayıcının yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ve adsorplanan arasında kimyasal bağlanma olur. Genellikle adsorplayıcı yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

Fiziksel adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzeyinin tamamı, monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken; kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu, adsorplayıcının deformasyonu ile sonuçlanabilir.

Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir (Karaer, 2010).

2.2.2.4. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel, 2003)

2.2.3. Adsorpsiyona etki eden etmenler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri, çalkalama süresi ve sıcaklıktır.

2.2.3.1. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Karaer, 2010).

2.2.3.2. Adsorbanın partikül büyüklüğü

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Çünkü partikül boyutu azaldıkça toplam adsorban yüzey alanı artmakta ve adsorbat için tutunacak daha fazla yüzey alanı ortaya çıkmaktadır. Örneğin, atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Alkan ve ark., 2006).

2.2.3.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü

Molekülleri adsorplanmak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2 'den 1500 m^2/g 'a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır (Sengül, 1997). Porlar ortalama yarıçaplarına göre; makroporlar ($d > 50nm$), bunlar doğrudan doğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya gözenekleri ($2 < d < 50nm$), bunlar makroporların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerinde yapılanmaları tamamlamalarıyla mikroporlar ($d < 2nm$) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikroporların ($d < 2nm$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay

adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbana makroporların ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50\text{nm}$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir (Sengül, 1997).

2.2.3.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişkisi vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir (Sencan, 2001). Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sularındaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül, 2001).

2.2.3.5. pH etkisi

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen(H^+) ve hidroksil(OH^-)

iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Sencan, 2001).

2.2.3.6. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan miktar artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar artarken, ekzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar azalır.

2.6.3.7. Karışma hızı

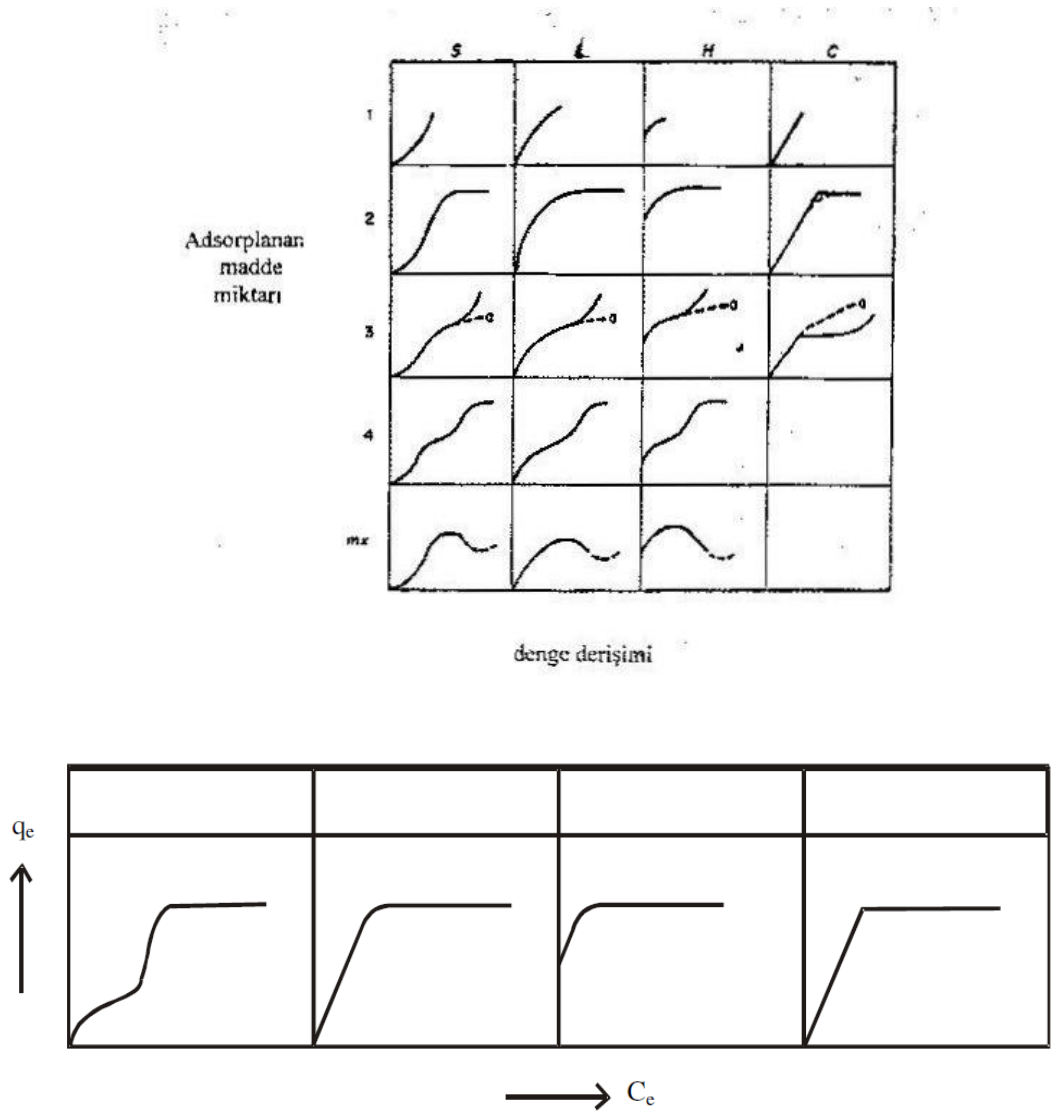
Çalkalama hızı arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar.

2.6.3.8. Çalkalama süresi

Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır. Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yukarıda da belirtildiği gibi yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay

adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir. Çözünen maddenin molekül kütlesi büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül kütlesi büyük olan bir çözünen önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir (Bernardin, 1976).

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar L-,S-,H- ve C- tipleridir. Ancak yüksek derişimlerde alt sınıfları vardır. Şekil 2.5' de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 2.5. Giles izoterm sınıflandırılması

S-TİPİ, izoterm absis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar (1.grafik).

L-TİPİ, Langmuir tipi izoterm olup absis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu tipte, başlangıç eğimi çözültideki madde derişimi ile artmaz (2. Grafik).

H-TİPİ, çok seyreltik çözültide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar (3. Grafik).

C-TİPİ, orijinden geçen düz bir doğru seklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir (4. Grafik). Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır (Giles, 1960).

2.2.4. Adsorbanlar

2.2.4.1. Doğal Adsorbanlar

Genel olarak killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir. Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killler içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilir tuzları içermektedir.

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de senetetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitliliği sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan, 2007).

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır. Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz yada sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır. Zeolitler, ayrıca polar yada polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektirik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği

yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır .

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. Kitin istakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda distilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşmektedir. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiptirler. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir. Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir:

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilikliğı vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenmelere izin verecek özelliktedir. Bununla birlikte kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sulara amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile

adsorban olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsorpsiyonunun daha da artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur (Özcan, 2002).

Aktif karbon, çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poröz adsorbanlardan biridir (Walter 1985). Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (Mekanik + Kimyasal + Biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, kabuk orijinli (ceviz, fındık ve badem kabuğu), ağaç orijinli, petrol orijinli ve hayvan orijinli (hayvan kemiği) gibi karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir. Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksi gruplarını (C-O-) ve Lewis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değiştiğinde aktif karbon yüzeyinde kompleks teşkil eden madde türleride değişmektedir. Bu nedenle ortamın pH'ı adsorplama proseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g' dir. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Erkut, 2008).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

2.2.4.2. Modifiye edilen adsorbanlar

Modifiye edilen kil mineralleri, koloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir.

Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma
- gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan, 2007).

Kompleks karbon-mineral adsorbanlar; mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır. Silika, poroz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbanların orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar, mezopor, mikropor ve makropor yapılarındaki gözenekli adsorbanların karışımından oluşmaktadır. Bunların gözenek yapısı karakterine göre, tabakalı silikatlar iki sınıfa ayrılabilirler:

- Genleşen yapılı hücre (mont morillonite, vermiculite)
- Sabit yapılı hücre (kaolinite hydromica, polygorskite)

Adsorban yüzeyindeki kimyasal modifikasyon, adsorbanın yapısal adsorpsiyon ve ayırma karakteristiklerini değiştirmek için birçok olanak sağlamaktadır. Organik kationlar yalnızca, sabit yapılı hücreye sahip tabakalı silikatların dış yüzeylerinde adsorplanabilmektedir. Bu nedenle, kaolinit, hydromica ve paligorskitin adsorpsiyon karakteristiklerindeki değişimlerle, silikanın organik bileşiklerle modifikasyonunun sebep olduğu adsorpsiyon özelliklerindeki değişimler aynı sonuca ulaşmaktadır. Minerallerin hem polar hem de apolar bileşiklerle ilgili olarak, adsorpsiyon yeteneklerinde bir kötüye gidiş gözlemlenmektedir (Erkut, 2008).

Modifiye edilmiş silika; diatomit, geniş-poroz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorban ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir (Erkut, 2008).

2.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

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 adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Langmuir , Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller(BET) izotermidir (Beyhan, 2003). Bu izoterm modelleri dışında Tempkin, Dubinin – Radushkevich ve Clausius - Clapeyron izotermi de bulunmaktadır.

2.2.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbanın 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. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

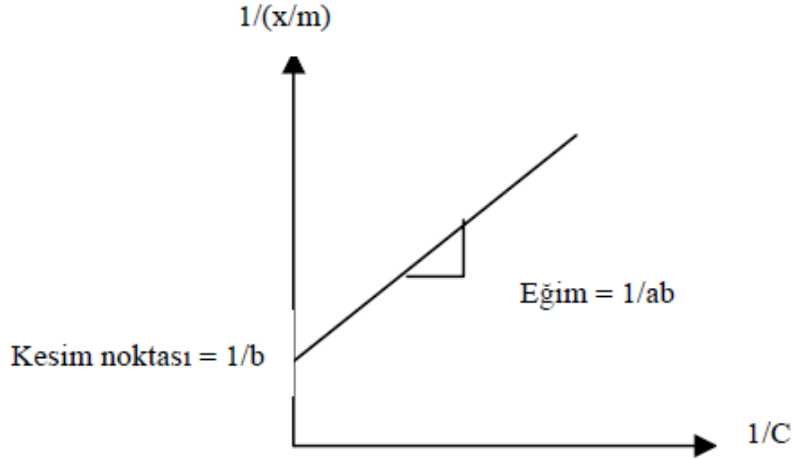
Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{1}{x/m} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (2.7)$$

veya

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (2.8)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/c$ değerleri noktalandığında Şekil 2.6' daki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 2.6. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- 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).

2.2.5.2. Freundlich izotermi

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

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (2.9)$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

K = Freundlich izotermi sabiti

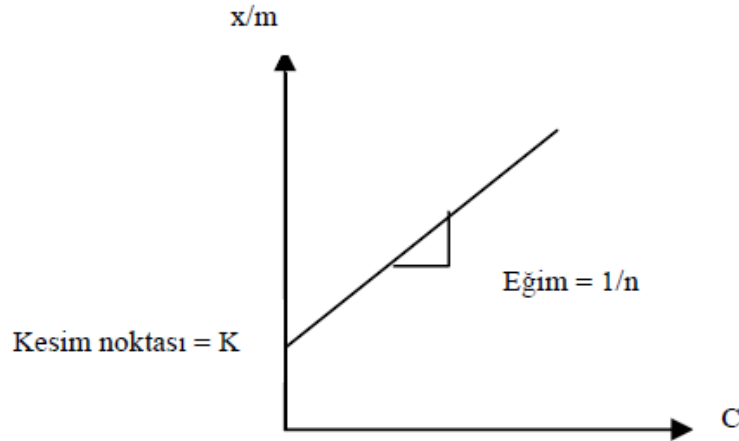
C = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

n = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (2.10)$$

şekline girer. Böylece, $\log (x/m)$ 'e karşı $\log C$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir Şekil 2.7'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçekte dir.



Şekil 2.7. Freundlich izotermi

2.2.5.3. Brunaur-Emmet-Teller izotermi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban 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.

$$\frac{x}{m} = \frac{AC_{xm}}{(C_s - C)[1 + (A-1)C/C_s]} \quad (2.11)$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C = Denge halindeki çözültide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

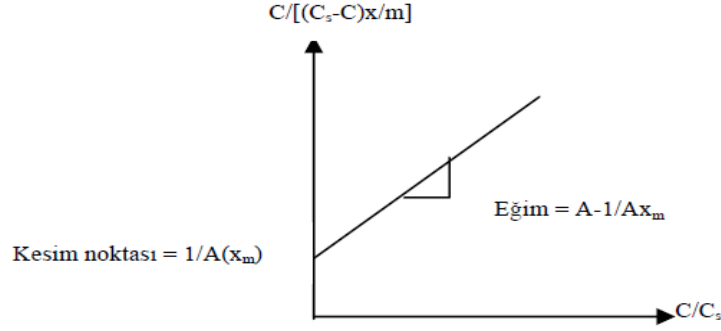
x_m = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözülti miktarı (mg/g veya mol/g)

C_s = Çözültideki adsorbanın doyumluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

Denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{Ax_m} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (2.12)$$

elde edilir. Buradan hareketle C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri noktalandığında aşağıda Şekil 2.8'te görüldüğü gibi eğimi $A-1/Ax_m$ olan ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 2.8. B.E.T izotermi

Langmuir, Freundlich ve BET izotermilerinin 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 izotermün uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir (Beyhan, 2003).

2.3. Adsorpsiyon İle Yapılan Diğer Florür Giderimi Çalışmaları

Tor (2006), montmorillonit kullanarak sulu çözeltilerden florür gideriminin araştırmıştır. En iyi florür giderim veriminin pH 6'da elde edildiği belirtilmiştir. Montmorillonit ile florür giderim mekanizması, kil bünyesindeki metal oksitleri ile florür arasındaki etkileşim dikkate alınarak izah edilmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modelleri kullanılmış ve adsorpsiyonun Redlich-Peterson ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu belirtilmiştir. (Tor, 2006)

Yuxin ve ark (2010), granüler işlenmiş asit bentonit kullanarak florürün sudan uzaklaştırılması için batch ve kolon deneyleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Maksimum florür giderimi pH 4.95' de sağlanmıştır. Kolon deneylerinde, batch deneylerinden daha yüksek florür sorbsyon kapasitesi gözlenmiştir.

Srimurali ve ark (1998), kaolinit, bentonit, lignit ve nirmali çekirdeği gibi düşük maliyetli materyaller kullanarak florür girimini araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda en yüksek florür girimini bentonit ile elde etmişlerdir (% 46).Düşük maliyetli materyaller kullanılarak yapılan test sonuçlarındaki florür giderim verimi şu şekilde sıralanmıştır bentonit > kaolinit > lignit >nirmali çekirdeği.

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.

Sujana ve ark. (1998), boksitten sülfürik asit prosesi ile alüm üretiminde meydana gelen çamur ile yaptığı florür iyonu giderme çalışmasında, temas süresi, adsorban 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.

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.

Jagtap ve ark. (2009), titanyum ile modifiye edilmiş çitosan kullanarak sulardan florür giderimini çalışmışlardır. Çözelti pH’sı, florür konsantrasyonu, adsorban miktarı ve diğer iyonların florür giderimine olan etkisi incelenmiştir. Hazırlanan adsorben ile gerekli temas süresinin 30 dakika olduğu, maksimum florür gideriminin pH 7’de elde edildiği, asidik ve bazik çözelti ortamında adsorpsiyon veriminin azaldığı, diğer iyonların florür giderimine olumsuz yönde etki ettiği belirtilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

- Çalışmada kimyasal madde olarak; Sodyum florür (NaF), Sodyum klorür (NaCl), ve Magnezyum klorür(MgCl₂) kullanılmıştır. Söz konusu kimyasallar analitik saflıktadır ve Merck Co. firmasından temin edilmiştir.
- Florür iyonunun derişim ölçümleri için, TISAB metodu ile ölçüm yapan, Hach marka Florür Metre (ürün kodu: 258999) kullanılmıştır. Hazırlanmış florürlü çözeltilerin her birinden 25 ml alınarak üzerine TISAB malzemesi eklenmiştir (Şekil 3.1). Manyetik karıştırıcıda rengi berraklaşınca kadar karıştırılarak Florür Metre probu ile flor ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. TISAB malzemesi



Şekil 3.2 Florür metre

- Saf su, TKA marka saf su cihazından elde edilmiştir.
- Adsorban malzemelerin tartılması için Precisa 250 A SCS marka hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.3).
- Çalışmada yapılan santrifüj işlemleri için Elektro mag M 450 P marka santrifüj kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler ve adsorban malzemelerin adsorpsiyon

reaksiyonunu gerçekleştirebilmeleri için Biosan OS 10 marka karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Adsorbanların tartımı için kullanılan hassas terazi

- Çalışmada ayrıca kurutma işlemleri için etüv ve kalsinasyon işlemleri için kül fırını kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Adsorpsiyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği karıştırıcı (Biosan) ve reaksiyon sonrasında katı –sıvı faz ayrımının yapıldığı santrifuj (Elektro mag)

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1. Sodyum florür (NaF) çözeltisinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan florür çözeltileri için, Merck (Ürün kodu: B826249 628) firmasından temin edilen NaF kullanılmıştır. NaF bileşiğinin molekül ağırlığı 41,99 g/mol' dür.

Florür çözeltileri 100 mg/L'lik stok çözeltiden hazırlanmıştır. Stok florür çözeltisi için, 0.221 g susuz sodyum florür 1000 ml'lik balonjojeye alınmış, üzerine 1000 ml'ye tamamlanacak şekilde deiyonize su eklenmiş, karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanmış bu F stok çözeltisinden seyreltmeler ile değişik derişimlerde florür çözeltileri elde edilmiştir.

3.2.2. Magnezyum klorür (MgCl₂) çözeltisinin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak MgCl₂ çözeltisi için Merck (Ürün kodu: 442615) firmasından MgCl₂.6H₂O malzemesi temin edilmiştir. MgCl₂.6H₂O bileşiğinin molekül ağırlığı 203.3 g/mol' dür. 1.25 M MgCl₂ çözeltisi için, 25.41 g MgCl₂.6H₂O 100 mililitrelik balonjojeye alınmış, üzerine bir miktar deiyonize su eklenmiş, karıştırılarak çözünmesi sağlanmış ve çizgisine kadar tamamlanmıştır. Bu çözelti adsorpsiyon testlerinde kullanılan, adsorbanların hazırlanmasında, ham kil ve boksitin magnezyum ile doyurulması işleminde kullanılmıştır.

3.2.3. Sodyum klorür (NaCl) çözeltisinin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak NaCl çözeltisi için Merck (Ürün kodu: 567440) firmasından NaCl malzemesi temin edilmiştir. NaCl bileşiğinin molekül ağırlığı 58.4 g/mol' dür. 1.25 M NaCl çözeltisi için, 7.3g NaCl 100 mililitrelik balonjojeye alınmış, üzerine bir miktar deiyonize su eklenmiş, karıştırılarak çözünmesi sağlanmış ve çizgisine kadar tamamlanmıştır. Bu çözelti adsorpsiyon testlerinde kullanılan,

adsorbanların hazırlanmasında, ham kil ve boksitin sodyum ile doyurulması işleminde kullanılmıştır.

3.3. Adsorbanların Hazırlanması

3.3.1. Ham (doğal) adsorbanlar

Bu çalışmada, düşük maliyetli, bölgesel olarak kolay bulunabilen ve doğal adsorbanlar olan ham kil, ham boksit ve çeşitli yöntemler ile işlem görmüş kil ve boksitin, kesikli sistemde, florür iyonunu adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır.

Bu doğrultuda, adsorban olarak kullanılacak ham kil, Şanlıurfa İlinde bulunan Çimento fabrikasının, Yaylak köyündeki hammadde ocağından temin edilmiştir. Boksit (BR) ise, Eskişehir ilinin Seydişehir ilçesindeki Alüminyum Üretim Tesisinden alınmıştır. Her iki numunede kurutulmuş ve kuruduktan sonra 2 mm lik elekten geçirilerek, adsorpsiyon ve modifikasyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.

3.3.2. Modifiye edilen adsorbanlar

Ham kil için 3 tip modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunlar, Na ve Mg ile zenginleştirme; 500 ve 850 °C'de kalsinasyon ve Mg ile zenginleştirilmiş kilin 500 °C'de kalsine edilmesi işlemleridir. Ham boksit için ise, sadece Na ve Mg ile zenginleştirme ve Mg ile zenginleştirilmiş boksitin 500 °C'de kalsinasyonu işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çünkü kil üzerinde denenen 500 ve 850 °C lik tek başına kalsinasyon işlemlerinin adsorpsiyon verimini değiştirmedeği gözlenmiştir.

3.3.2.1. Ham kilin magnezyum ve sodyum ile doyurulması

10 gram ham kil numunesi alınarak, 1.25 M derişimdeki 100 ml magnezyum klorür ($MgCl_2$) çözeltisi ile 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 60°C sıcaklığındaki su banyosu içerisinde 1 saat ve sonrasında oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. 24 saat bekleme sonrasında karışım 1:20 oranında

aşırı magnezyumun ortamdan uzaklaştırılması için 2 defa saf su ile yıkanmıştır. Karışım 4000 RPM' de 5'er dakika santrifüje tabi tutulmuş ve sonrasında süpernatant dekante edilmiştir. Numuneler petri kabına alınarak 150°C sıcaklıkta 8 saat kurutulmuştur (Mumcu, 2006). Magnezyum ile doyurulmuş numune adsorpsiyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.

Ham kil numunesi, magnezyum klorür çözeltisi ile yapılan işlemlerin aynısı sırası ile 1.25 M derişimdeki 100 ml sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ile de uygulanmış ve ham kil sodyum ile doygun hale getirilmiş ve adsorbsiyon çalışmaları için hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan, adsorbanlar metinde bundan sonra aşağıdaki şekilde geçecektir;

Magnezyum ile doyurulmuş kil : K-Mg
Sodyum ile doyurulmuş kil : K-Na

3.3.2.2 Boksitin magnezyum ve sodyum ile doyurulması

10 gram boksit numunesi alınarak, 1.25 M derişimdeki 100 ml magnezyum klorür (MgCl₂) çözeltisi ile 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 60°C sıcaklığındaki su banyosu içerisinde 1 saat ve sonrasında oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. 24 saat bekleme sonrasında karışım 1:20 oranında aşırı magnezyumun ortamdan uzaklaştırılması için 2 defa saf su ile yıkanmıştır. Karışım 4000 RPM' de 5'er dakika santrifüje tabi tutulmuş ve sonrasında süpernatant dekante edilmiştir. Numuneler petri kabına alınarak 150°C sıcaklıkta 8 saat kurutulmuştur. Magnezyum ile doyurulmuş numune adsorpsiyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.

Boksit numunesi, magnezyum klorür çözeltisi ile yapılan işlemlerin aynısı sırası ile 1.25 M derişimdeki 100 ml sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ile de

uygulanmış ve ham kil sodyum ile doygun hale getirilmiş ve adsorbsiyon çalışmaları için hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan, adsorbanlar metinde bundan sonra aşağıdaki şekilde geçecektir;

Magnezyum ile doyurulmuş boksit : B-Mg

Sodyum ile doyurulmuş boksit : B-Na

3.3.2.3 Adsorbanların termal aktivasyonu

50 gram alınan ham kil porselen kroze içerisinde 4 saat süreyle 500°C sıcaklıkta kül fırınında kalsine edilmiştir. Aynı şekilde 50 gram ham kil 850°C sıcaklıkta kül fırınında kalsine edilmiştir.

10 gram ham kil numunesi alınarak, 1.25 M derişimdeki 100 ml magnezyum klorür ($MgCl_2$) çözeltisi ile 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında numune 150°C kurutulmuştur. Kurutulan numune toz haline getirilip 500°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş numune oda sıcaklığında soğutulmuştur. Magnezyum klorür çözeltisi ile doyurulmuş numune ve 500°C sıcaklıkta kalsine edilen numune aşırı magnezyumun tuzlarının ortamdan uzaklaştırılması için 2 defa saf su ile yıkanmıştır. Son olarak numune 70°C sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur (Thakre ve ark, 2010). Aynı işlemler sırası ile 10 gram boksit numunesi için de uygulanmıştır.

Isıl işlem görmüş adsorbanlar, metinde bundan sonra aşağıdaki şekilde geçecektir;

500°C’de kalsine edilmiş ham kil : K-500

850°C’de kalsine edilmiş ham kil : K-850

Mg ile doyurulmuş ve 500°C’de kalsine edilmiş ham kil : K-Mg-500

Mg ile doyurulmuş ve 500°C’de kalsine edilmiş boksit : B-Mg-500

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1. Ham kil ve işlem görmüş killer üzerinde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları OECD Guidelines, 2000 Batch denge metoduna göre ham kil, K-Mg, K-Na, K-500, K-850, K-Mg-500 adsorbanları için yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin elde edilmesi, optimum adsorban miktarı ve adsorpsiyon izotermi hesaplaması için yapılan adsorpsiyon çalışmaları, doğal pH ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Temas süresi ve adsorban miktarı çalışmaları ham kil için, adsorpsiyon izotermi hesaplamaları ise ham kil ve diğer modifiye edilmiş killer için yapılmıştır.

Öncelikle ham kil üzerindeki adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin tahmini için kinetik testler yapılmıştır. İşlemler sırasında 50 mL'lik polipropilen santrifüj tüpleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında florür başlangıç konsantrasyonu, florürün sağlık için riskli sınırı olan 5 mg/L olarak seçilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır.

Adsorpsiyon kinetik çalışmasında 125 mg ham kil, 25 mL hacimlerde 5 mg/L florür çözeltileriyle 150 rpm ayarlı (25 °C'de) mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama süreleri 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 11 ve 24 saat olarak belirlenmiştir. Çalkalama sonrasında çözelti 0.45 µm'lik şırıngalı filtreler ile filtre edilmiş, filtre edilen çözeltilerin florür analizi florürmetrede TISAB yöntemine göre yapılmıştır.

Testlerde giriş ve çıkış konsantrasyonlarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi:

$$C_s = (C_o - C_e)V / m \quad (3.1)$$

C_s = Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)

C_o = Başlangıç florür konsantrasyonunu (mg/L)

C_e = Denge anında çözeltideki florür konsantrasyonunu (mg/L)

m = Kullanılan adsorban (katı) miktarı (g)

V = Çözelti hacmi (L)

Adsorpsiyon yüzdesi :

$$E = (C_o - C_e) * 100 / C_e \quad (3.2)$$

E = % Verim.

C_o = Başlangıç florür konsantrasyonunu (mg/L)

C_e = Denge anında çözeltideki florür konsantrasyonunu (mg/L)

Adsorpsiyon izotermi, optimum adsorban miktarı ve temas süresi çalışmalarının sonrasında elde edilmiştir. Adsorban miktarı testlerinde ise 2.5 – 5 – 10 – 15 ve 30 g/L lik miktarlarda adsorban ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresi, kinetik çalışma sonucunda 5 saat seçilmiştir. Numuneler, 40 ml hacimde farklı giriş konsantrasyonundaki florür çözeltileri ile çalkalanmıştır. Başlangıç florür konsantrasyonları 1 – 3 – 4 – 10 mg/L olarak seçilmiştir. Bütün deneylerde, 1 numune, 1 blank, 1 kontrol olmak üzere (blank florür içermeyen, kontrol kil içermeyen çözeltiler olarak kullanılmıştır) 2 paralelli olarak çalışılmıştır.

Modifiye edilmiş killer için ayrıca dönüm noktası belirleme ve uygun adsorban dozunun belirlenmesi çalışmaları yapılmamıştır. Ham kil ile elde edilen değerler modifiye edilenler için de kullanılmıştır.

3.4.2. Boksit ve işlem görmüş boksit üzerinde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, Batch denge metoduna göre Boksit, B-Mg, B-Na, ve B-Mg-500 adsorbanları için yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin elde edilmesi, optimum adsorban miktarı ve adsorpsiyon izotermi hesaplaması için yapılan adsorpsiyon çalışmaları, doğal pH ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Temas süresi ve adsorban miktarı çalışmaları ham boksit için, adsorpsiyon izotermi hesaplamaları ham boksit ve diğer işlem görmüş boksit numuneleri için yapılmıştır.

Adsorpsiyon kinetik çalışmasında ham kil üzerinde yapılan işlemler tekrarlanmış 125 mg ham boksit, 25 mL hacimlerde 5 mg/L florür çözeltileriyle 150 rpm ayarlı (25 °C'de) mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama süreleri 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 11 ve 24 saat olarak belirlenmiştir. Çalkalama sonrasında çözelti 0.45

µm'lik şırıngalı filtreler ile filtre edilmiş, filtre edilen çözeltilerin florür analizi florürmetrede TISAB yöntemine göre yapılmıştır.

Adsorban miktarı testlerinde ise 2.5 – 5 – 10 – 15 ve 30 g/L lik miktarlarda adsorban ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresi, kinetik çalışma sonucunda 3 saat olarak belirlenmiştir. Başlangıç florür konsantrasyonları 1 – 3 – 4 – 10 mg/L olarak seçilmiştir. Bütün deneylerde, 1 numune, 1 blank, 1 kontrol olmak üzere (blank florür içermeyen, kontrol boksit içermeyen çözeltiler olarak kullanılmıştır) 2 paralelli olarak çalışılmıştır.

Modifiye edilmiş boksitler için ayrıca dönüm noktası belirleme ve uygun adsorban dozunun belirlenmesi çalışmaları yapılmamıştır. Ham boksit ile elde edilen değerler modifiye edilenler için de kullanılmıştır.

3.5. Veri Analizleri

Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermlerine göre yapılmıştır.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde gerçekleştiği durumları daha iyi ifade eden bir modeldir. (Langmuir, 1916). Langmuir eşitliği (denklem 2.3) de linearize edilmiş şekliyle adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, k (mL/µg) Langmuir sabiti, b (µg/g) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi $1/b$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/kb$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

$$C_e/C_s = 1/k.b + C_e/b \quad (3.3)$$

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli ise heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon olayını ifade etmede kullanılmaktadır (Freundlich, 1906). Freundlich eşitliği linearize edilmiş şekilde denklem (3.4) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve

1/nf (birimsiz) deneysel freundlich sabitleri, Cs (µg/g) florüre adsorbe olan miktar, Ce (µg/mL) ise çözültideki adsorban miktarı olarak verilmiştir. Denklem log Ce ve log Cs arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi 1/nf değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, log Kf değerini verecektir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) \cdot \log C_e \quad (3.4)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

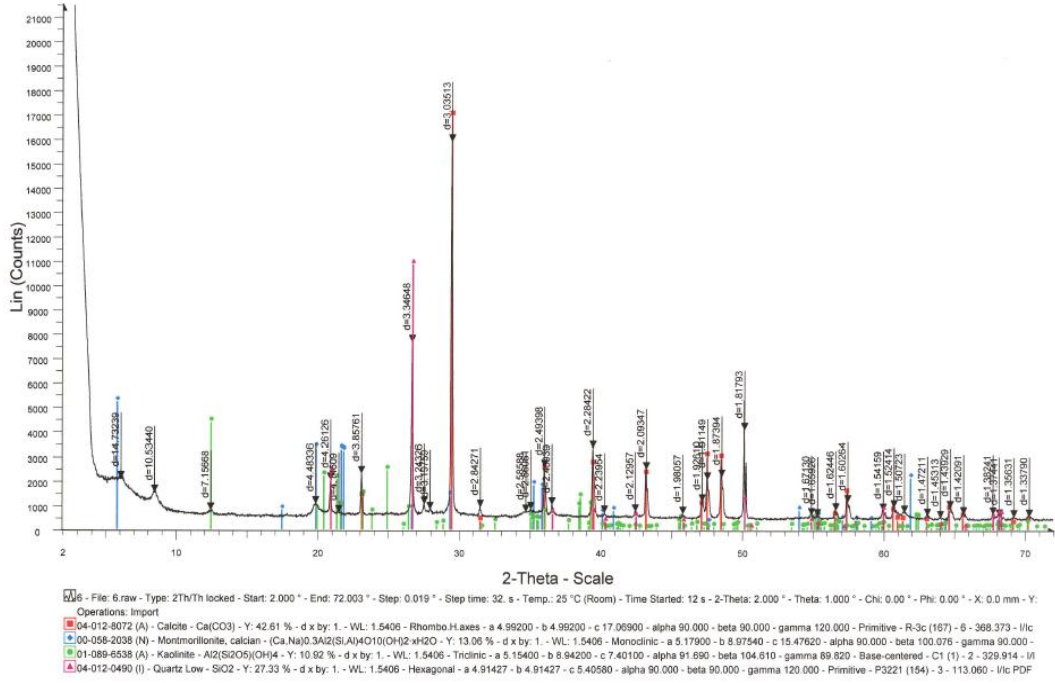
4.1.1. Ham kil ve işlem görmüş kil numunelerinin karakterizasyonu

Ham kil, ve işlem görmüş kil numunelerin kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Ham kil ve işlem görmüş kil numunelerin kimyasal kompozisyonu

Kimyasal Kompozisyon	Kil %Konsantrasyon	K-500 %Konsantrasyon	K-850 %Konsantrasyon	K-Mg-500 %Konsantrasyon
SiO	31.756	31.650	35.491	33.354
Al ₂ O ₃	8.209	8.250	8.511	8.445
Fe ₂ O ₃	4.467	4.605	4.965	4.125
MgO	3.133	3.117	3.181	9.311
CaO	27.501	27.19	31.395	20.369
Na ₂ O	0.093	0.097	0.138	0.103
K ₂ O	0.846	0.848	0.933	0.808
TiO ₂	0.549	0.547	0.578	0.509
P ₂ O ₅	0.164	0.162	0.17	0.153
MnO	0.086	0.09	0.101	0.082
Cr ₂ O ₃	0.038	0.034	0.039	0.031
LOI	23.16	23.41	14.5	22.71
TOTAL	100	100	100	100

Ham kil ve işlem görmüş killere X-Ray kırınım analizi yaptırılmıştır. Şekil 4.1'de ham kilin doğada kristal yapıda olduğu görülmektedir. Ham kilin yapısında kalsit (CaCO₃) en baskın fazda bulunmaktadır. Kalsite ek olarak düşük miktarda kuartz, montmorilonit ve kaolinit görülmektedir. Ham kilin mineralojik bileşimi kalsit-CaCO₃ (42.61%), kuartz-SiO₂ (27.33%), montmorilonit (13.06%) ve kaolinit (10.92%) içermektedir.



Şekil 4.1. Ham Kilin X-Ray Kırınım Deseni

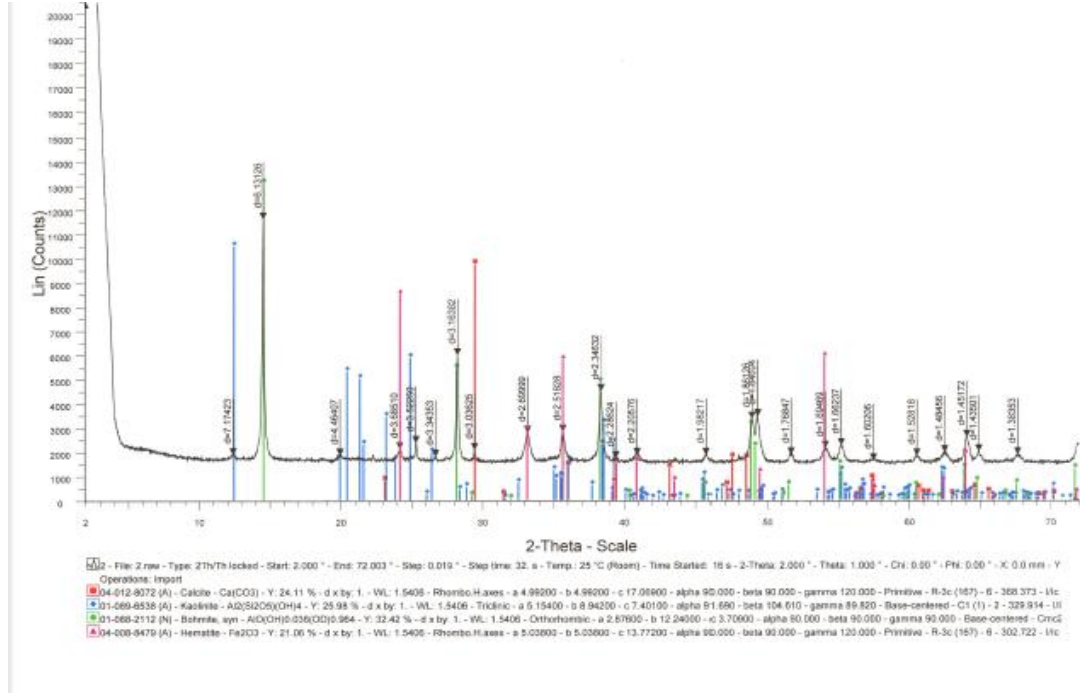
4.1.2. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numunelerinin karakterizasyonu

Boksit ve B-Mg-500 numunelerin kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Ham boksit, ve B-Mg-500’ün kimyasal kompozisyonu

Kimyasal	Boksit	B-Mg-500
Kompozisyon %Konsantrasyon	%Konsantrasyon	%Konsantrasyon
SiO ₂	8.888	9.222
Al ₂ O ₃	53.823	56.292
Fe ₂ O ₃	18.266	16.86
MgO	0.197	3.857
CaO	1.300	0.583
K ₂ O	0.554	0.481
TiO ₂	2.667	2.542
P ₂ O ₅	0.027	0.029
MnO	0.014	0.012
Cr ₂ O ₃	0.054	0.051
LOI	14.21	10.07
TOPLAM	100	100

X-Ray kırınım analizi sonucunda boksitin yapısında, böhmit en baskın fazda bulunmaktadır. Ham boksitin mineralojik bileşimi böhmit (32.42%), kalsit-CaCO₃ (24.11%), hematit (21.06%), ve kaolinit (25.98%) içermektedir. Şekil 4.2’de boksitin X-Ray kırınım analizi sonucu gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Ham Boksitin X-Ray Kırınım Deseni

4.2. Çalkalama Süresinin Etkisi

4.2.1 Ham kil üzerinde çalkalama süresinin etkisi

Süreye bağlı olarak yapılan çalışmalarda, florür başlangıç konsantrasyonu, florürün sağlık için riskli sınırı olan 5 mg/L olarak seçilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır.

Çalışmada, 125 mg ham kil, 25 mL hacimlerde 5 mg/L florür çözeltileriyle 150 rpm ayarlı (25 °C’de) mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama süreleri 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 11 ve 24 saat olarak belirlenmiştir. Çalkalama sonrasında çözelti 0.45 µm’lik sıringalı filtreler ile filtre edilmiş, filtre edilen çözeltilerin florür analizi

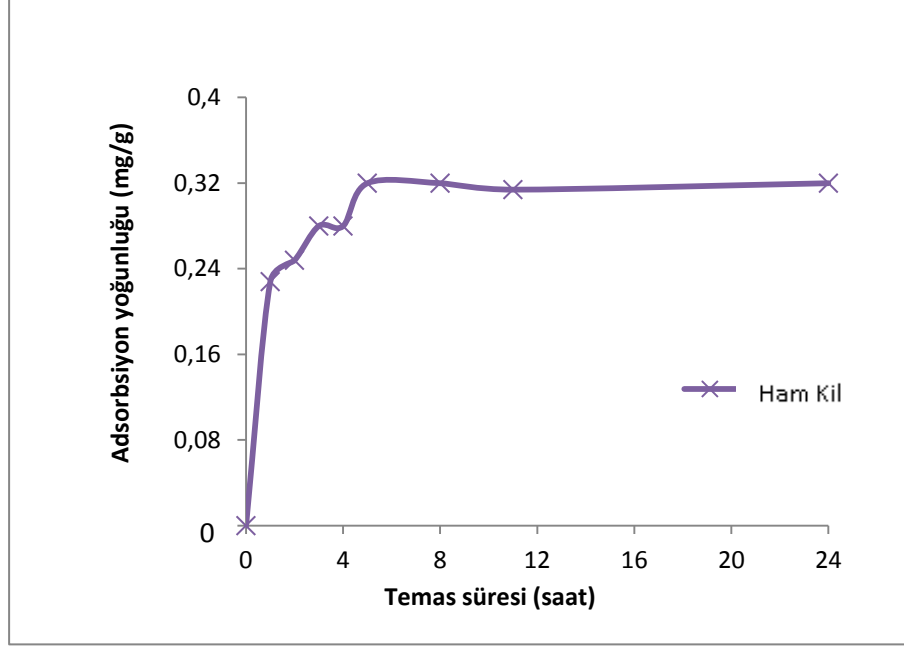
florürmetrede TISAB yöntemine göre yapılmıştır. Çizelge 4.3'de ham kil ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ham kil ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları

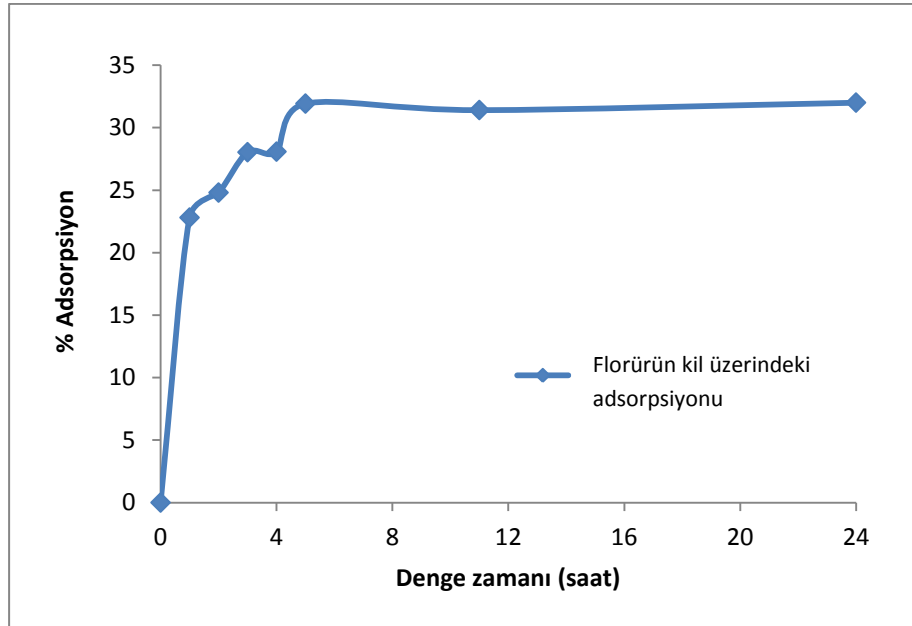
Çalkalama süresi (saat)	Çözeltideki F konsantr. (mg/L)	Adsorplanan F konsant. (mg/L)	% Adsorpsiyon	Birim g ham kil tarafından adsorplanan F miktarı(mg/g)
1	3.86	1.14	22.80	0.228
2	3.76	1.24	24.80	0.248
3	3.60	1.40	28.03	0.280
4	3.60	1.40	28.08	0.280
5	3.40	1.60	31.92	0.320
11	3.43	1.57	31.40	0.314
24	3.40	1.60	32.00	0.320

Temas süresine bağlı olarak, ham kil ile adsorplanan florür miktarı Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Başlangıçta temas süresinin artmasıyla birlikte adsorplanan florür miktarı da artmıştır. Fakat bir süre sonra denge düzeyini gösteren hemen hemen sabit bir değere yaklaşmıştır. Adsorplanan florür miktarı 5 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda başlangıç florür konsantrasyonunun % 32'si adsorbe olmuştur. Ham kil ve florür iyonundaki negatif yüklerden dolayı dengeleme süresinin uzadığı düşünülmektedir. Ham kil ağırlıklı olarak negatif yüklüdür. Negatif yüklü florür iyonunun, ham kil üzerindeki negatif yükleri itmesinden dolayı adsorpsiyon zorlaşmıştır. 5 saatin ardından 24 saat boyunca daha yavaş bir florür adsorpsiyonu izlenmiştir (Şekil 4.4). Ham kil üzerinde adsorpsiyon, başlangıçta hızlı; bunu takiben belirli bir denge anına kadar daha yavaş hızlarla karakterize edilir. Başlangıç reaksiyonları adsorban yüzeyine kirletici difüzyonu ile ilişkilidir. Bunun aksine, daha yavaş reaksiyonlar adsorbanın mikro

gözenekleri içine veya dışına doğru partikül difüzyonu ile bağlantılıdır (Atasoy ve ark, 2013a) .



Şekil 4.3. Ham kil üzerinde florür gideriminin zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasitesi



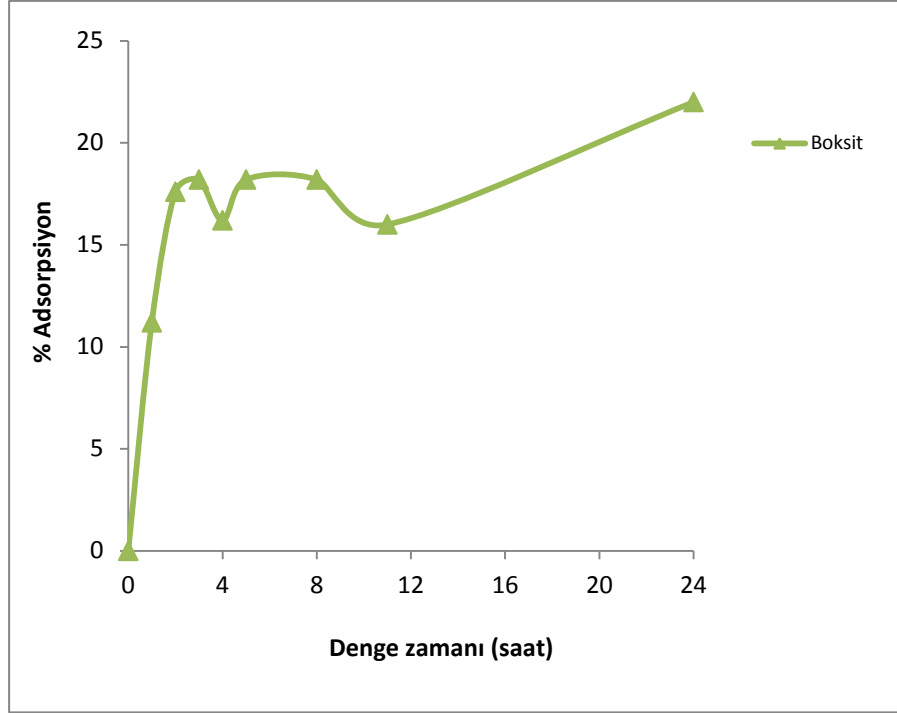
Şekil 4.4. Florürün kil üzerinde adsorpsiyon kinetiği

4.2.2 Boksit üzerinde çalkalama süresinin etkisi

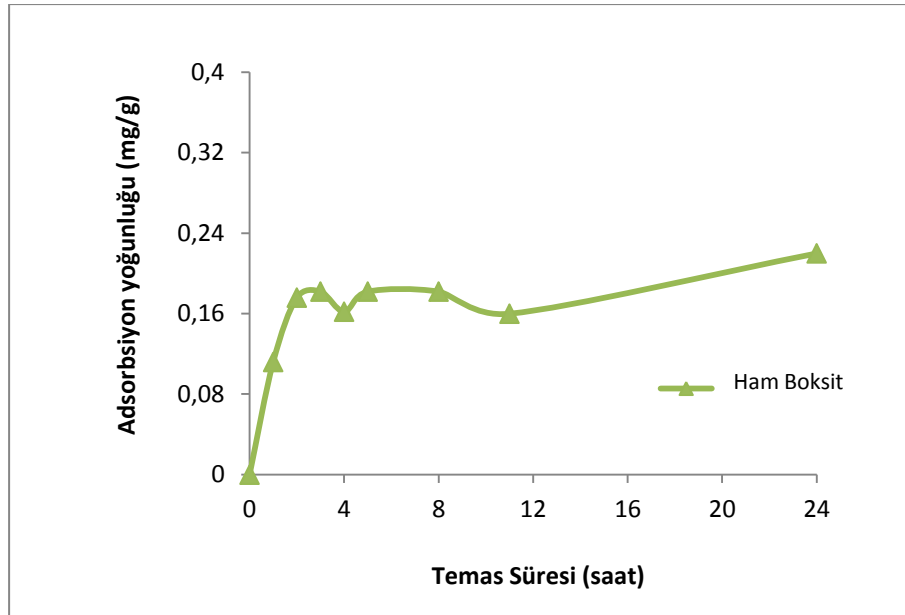
En ideal temas süresinin tespiti için ham boksit 125 mg ham boksit, 25 mL hacimlerde 5 mg/L florür çözeltileriyle 150 rpm ayarlı (25 °C'de) mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama süreleri 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 11 ve 24 saat olarak belirlenmiştir. Temas süresinin artmasıyla birlikte adsorplanan florür miktarı da artmış ve 3 saat içinde dengeye ulaşılmıştır (Şekil 4.5). Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda başlangıç florür konsantrasyonunun boksit üzerinde % 18.2'si adsorbe olmuştur. Çizelge 4.4'de ham boksit ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları verilmiştir. Zamana bağlı olarak boksit üzerinde adsorbe edilen F miktarları ise Şekil 4.6 üzerinde sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Ham boksit ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışması sonuçları

Çalkalama süresi (saat)	Çözeltideki F konsantr. (mg/L)	Adsorplanan F konsantr. (mg/L)	% Adsorpsiyon	Birim g boksit tarafından adsorplanan F miktarı(mg/g)
1	4.44	0.56	11.2	0.112
2	4.12	0.88	17.6	0.176
3	4.09	0.91	18.2	0.182
4	4.19	0.81	16.2	0.162
5	4.09	0.91	18.2	0.182
11	4.20	0.80	16.0	0.160
24	3.90	1.10	22.0	0.220

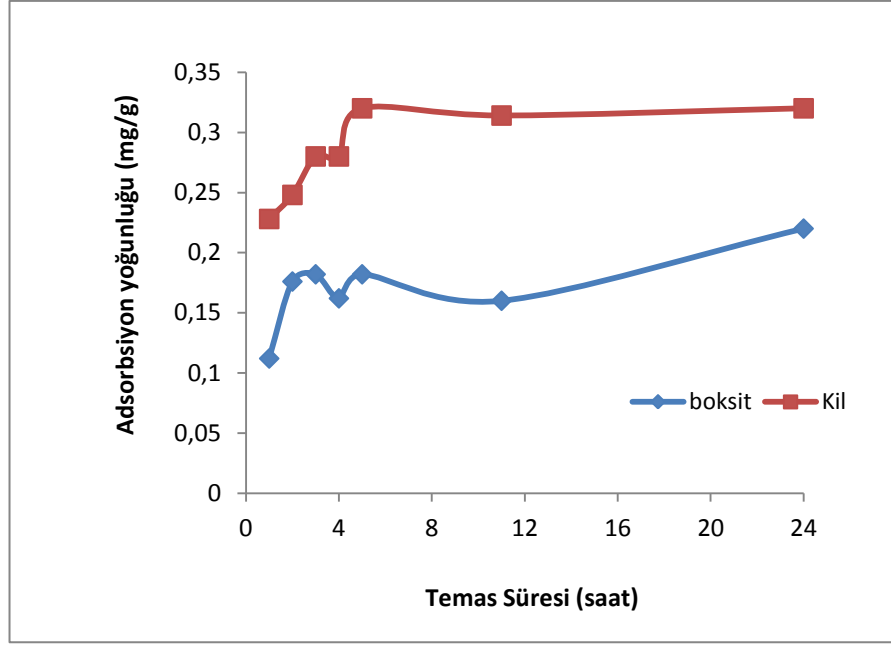


Şekil 4.5. Florürün boksit üzerinde adsorpsiyon kinetiği

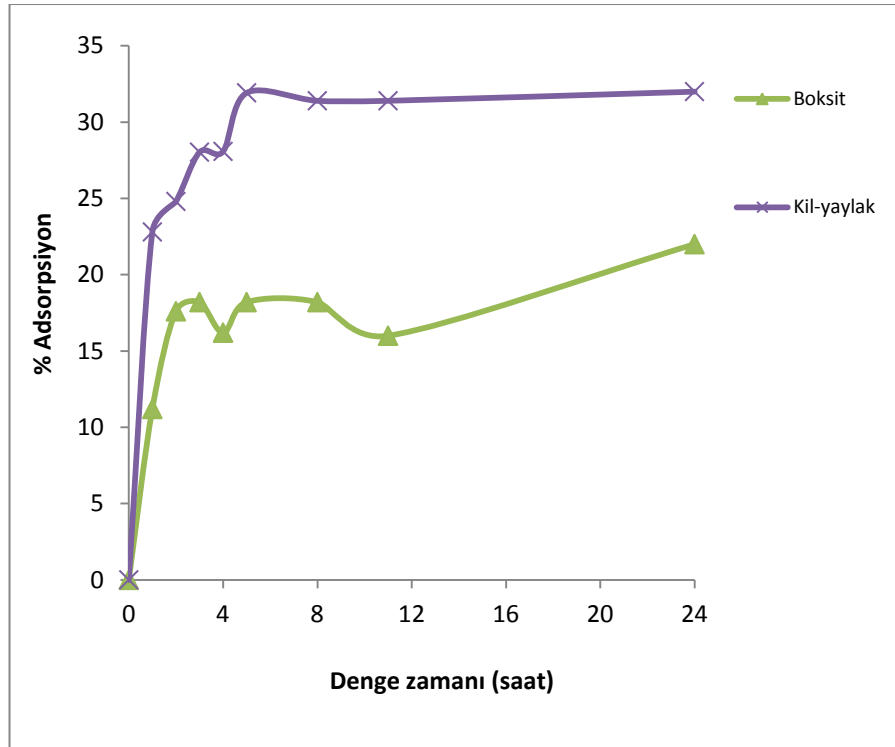


Şekil 4.6. Boksit üzerinde florür gideriminin zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasitesi

Şekil 4.7 ve 4.8'de florür gideriminde tüm ham adsorbanlar için zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon yüzdeleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.7 Florür gideriminde zamana bağlı değişen adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 4.8 Florür gideriminde tüm adsorbanlar için zamana bağlı değişen adsorpsiyon yüzdeleri

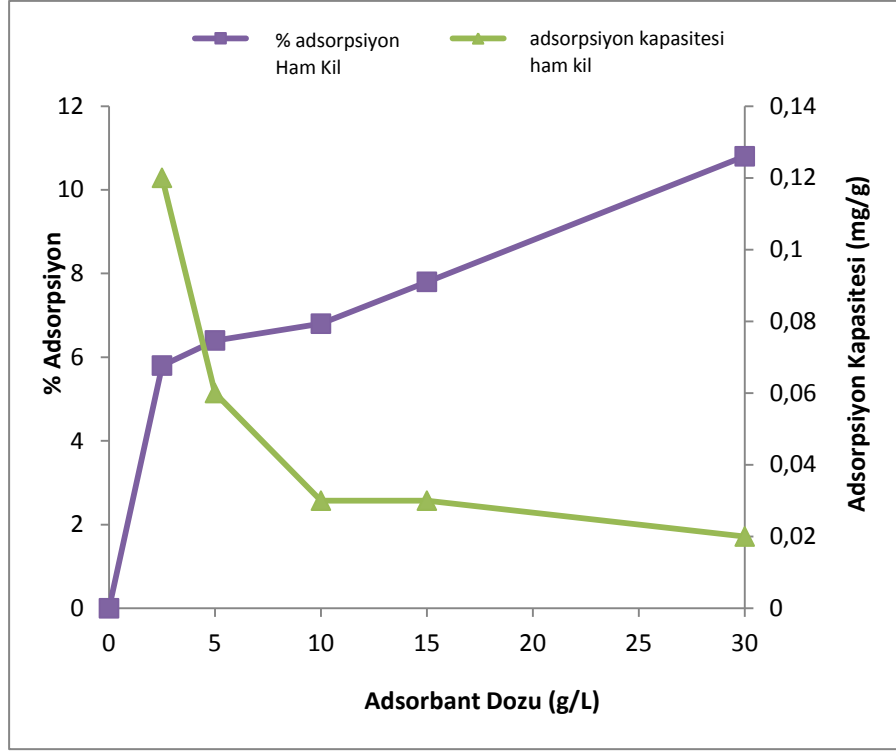
4.3. Adsorban Miktarının Etkisi

4.3.1 Ham kil miktarının etkisi

Optimum adsorban malzeme miktarının belirlenmesi amacıyla farklı miktarlardaki ham kil oda sıcaklığında (25 °C) ve doğal pH'da, başlangıç florür konsantrasyonu 5 mg/L olan çözelti ile 2.5 – 5 – 10 – 15 ve 30 g/L' lik miktarlarda kullanılarak işleme tabi tutulmuştur (Çizelge 4.5). Kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süresi olan 5 saat esas alınmıştır. Adsorban dozunu florür konsantrasyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Adsorban dozunun artması ile birim adsorban başına adsorplanan florür miktarının düştüğü gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2.5 g/L adsorban dozunda 0.12 mg/g olarak bulunmuştur. Ham kil dozunun artması ile % florür adsorpsiyonu artmaktadır. 5 g/L değerinden sonra önemli oranda değişim gözlenmemiştir, bu yüzden 5 g/L optimum doz olarak seçilmiştir ve sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Ham kil miktarlarına göre çözeltideki F konsantrasyonları ve adsorpsiyon değerleri

Başlangıç kil miktarı (g/L)	Çözeltideki F konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	% Adsorpsiyon
2.5	4.71	0.12	5.80
5	4.68	0.06	6.40
10	4.66	0.03	6.80
15	4.61	0.03	7.80
30	4.46	0.02	10.80



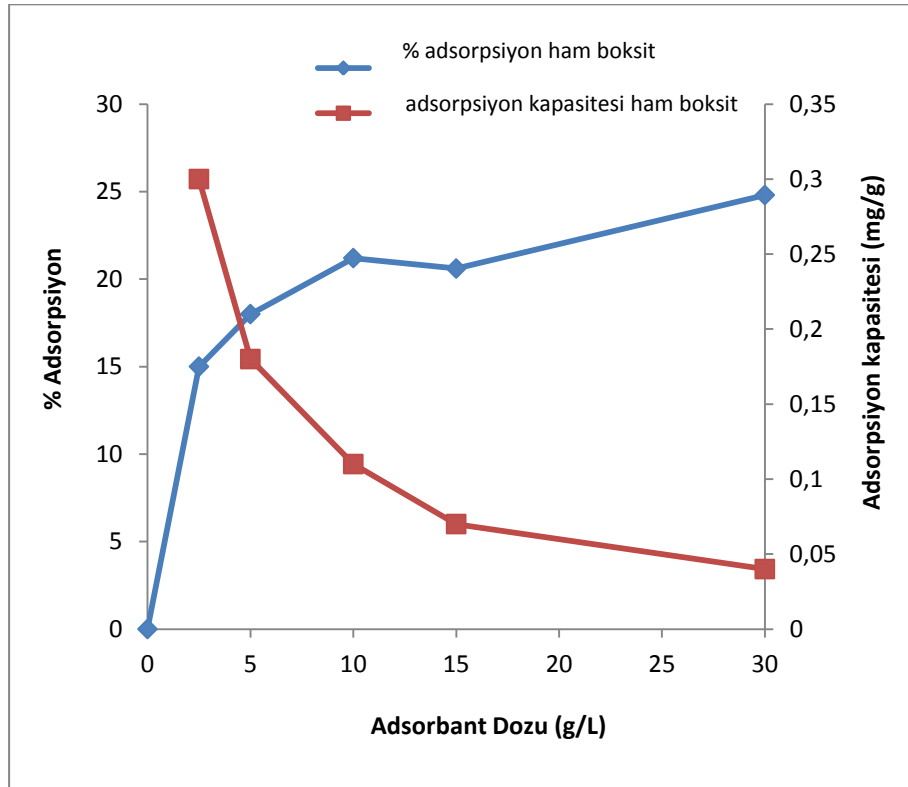
Şekil 4.9. Ham kil dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi

4.3.1 Ham boksit miktarının etkisi

Ham boksit oda sıcaklığında (25 °C) ve doğal pH'da (7.7), başlangıç florür konsantrasyonu 5 mg/L olan çözelti ile 2.5 – 5 – 10 – 15 ve 30 g/L' lik miktarlarda kullanılarak işleme tabi tutulmuştur (Çizelge 4.6). Kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süresi olan 3 saat esas alınmıştır. Adsorbant dozunun florür konsantrasyonu üzerindeki etkisi şekil 4.10'da gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2.5 g/L adsorbant dozunda 0.30 mg/g olarak bulunmuştur. 5 g/L değerinden sonra önemli oranda değişim gözlenmemiştir, bu yüzden 5 g/L optimum doz olarak seçilmiştir ve sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 4.10'de izlendiği üzere % adsorpsiyon değerleri boksit için artan miktarla birlikte belirli oranlarda artmıştır.

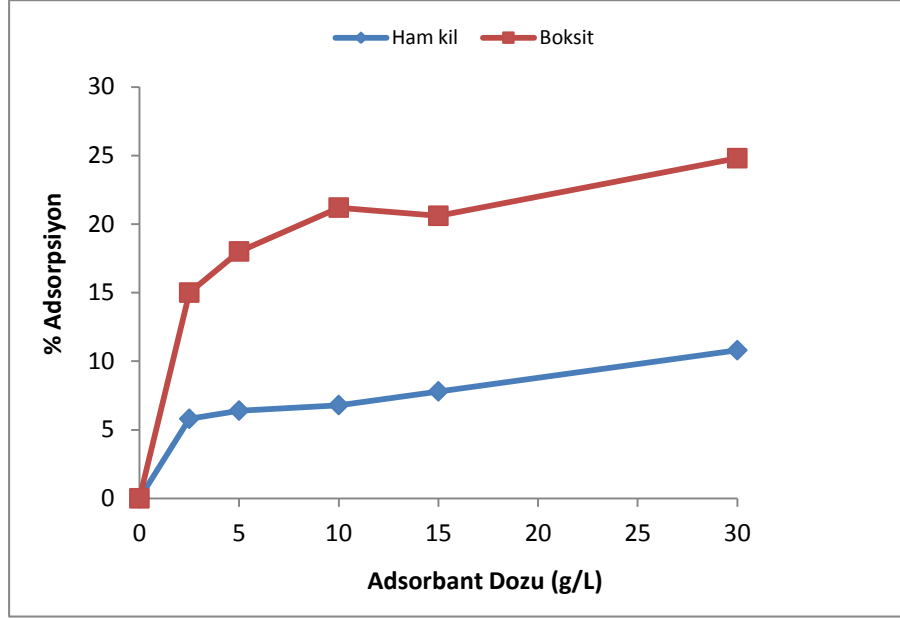
Çizelge 4.6. Ham boksit miktarlarına göre çözeltideki F konsantrasyonları ve adsorpsiyon değerleri

Başlangıç kil miktarı (g/L)	Çözeltideki F konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	% Adsorpsiyon
2.5	4.25	0.30	15.00
5	4.10	0.18	18.00
10	3.94	0.11	21.20
15	3.97	0.07	20.60
30	3.76	0.04	24.80

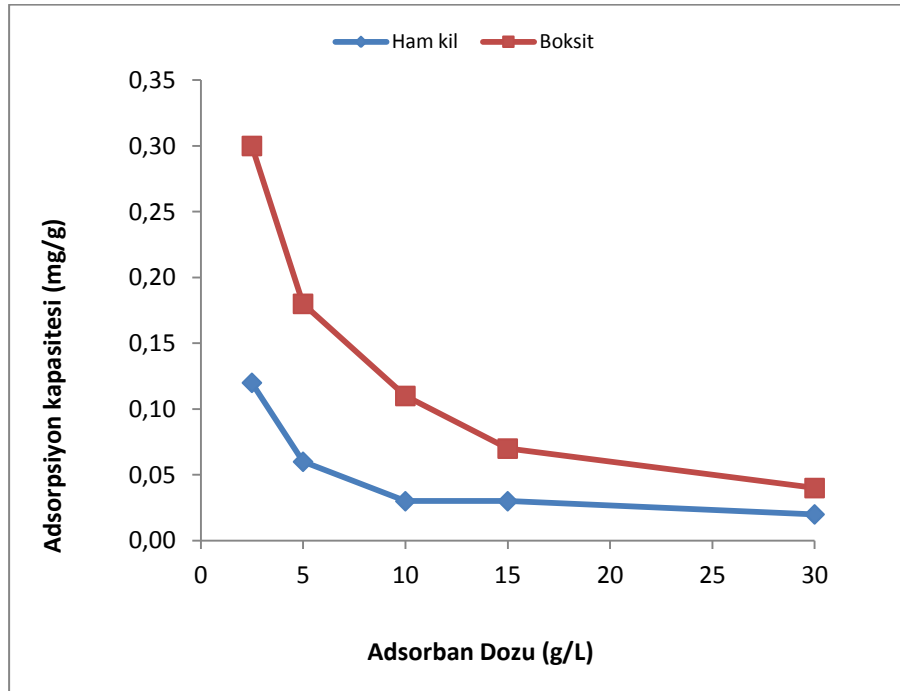


Şekil 4.10. Ham boksit dozunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 4.11 ve 4.12’de florür gideriminde tüm ham adsorbanlar için miktara bağlı değişen adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon yüzdeleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.11. Florür gideriminde adsorban miktarına bağlı adsorpsiyon yüzdeleri



Şekil 4.12. Florür gideriminde adsorban miktarına bağlı adsorpsiyon kapasiteleri

İzoterm çalışmalarında çalkalama süreleri, “kinetik çalışma” ile elde edilen veriler neticesinde belirlenmiştir. Adsorban dozları da yine “adsorban dozunun belirlenmesi” çalışmasından elde edilen sonuçlara göre seçilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. İzoterm çalışmalarında kullanılan adsorban dozları ve çalkalama süreleri

Adsorban	Çalkalama süresi (saat)	Adsorban dozu (g/L)
Boksit	3	5
Kil	5	5

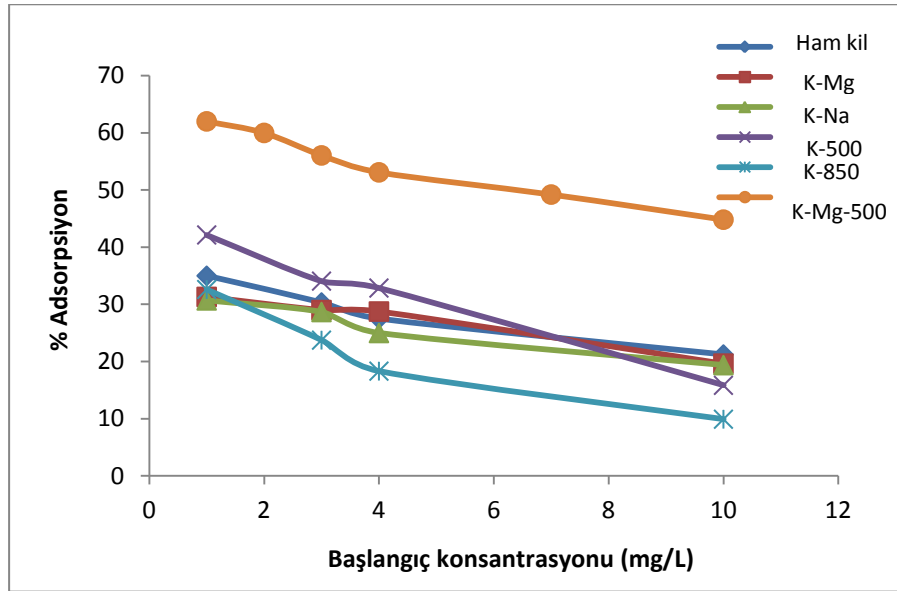
4.4. Florürün Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermlerine göre yapılmıştır. Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için geliştirilmiş birçok eşitlikler bulunmaktadır. Bu eşitlikler deneysel çalışmalara dayanmakta ve adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Özellikle en yaygın kullanılan iki izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermlerinin tabiatı üzerinde genel bir anlaşma yoktur. Bailey ve White (1970) organik maddenin adsorpsiyonunun Freundlich eşitliği ile daha iyi ifade edileceğini bildirmektedirler. Ancak Weber (1970) organik madde adsorpsiyonunun Langmuir denkleme uyduğunu belirtmiştir. Freundlich denkleme göre teorik olarak adsorpsiyon, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan Langmuir denklemi, kil yüzeyleri üzerinde organik madde adsorpsiyonunun bir maksimum seviyeye ulaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Tan, 1998). Langmuir eşitliği, kilin sınırsız adsorplama kapasitesine sahip olmadığı ve sonuçta doygun hale geleceğini söylemektedir. Langmuir tipi eşitliğe uyan humik asit ve bunun gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Inoue ve Wada (1973) ve Tan ve ark. (1975) tarafından da not edilmiştir.

4.4.1. Florürün ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri üzerinde adsorpsiyon izotermeleri

Çalışmalar, adsorban dozu, çalkalama hızı, temas süresi, pH ve sıcaklık sabit tutularak, farklı başlangıç florür konsantrasyonları kullanılarak yapılmıştır. Başlangıç florür konsantrasyonları 1 – 3 – 4 – 10 mg/L olarak seçilmiştir. Adsorban dozu 5g/L, çalkalama hızı 150 rpm ve temas süresi 5 saat seçilmiştir. Oda sıcaklığında (25°C) ve doğal pH 'da (7.6) çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun florür adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Çalışmalarda adsorban malzeme olarak Ham kil, K-Mg, K-Na, K-500, K-850 ve K-Mg-500 kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Ham Kil ve İşlem Görmüş Kil Numuneleri İçin Yapılan Çalışmalarda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 4.13 'de de görüldüğü gibi en yüksek florür adsorpsiyonu pozitif yükü yüzeylere sahip K-Mg-500 üzerinde gözlenmiştir.

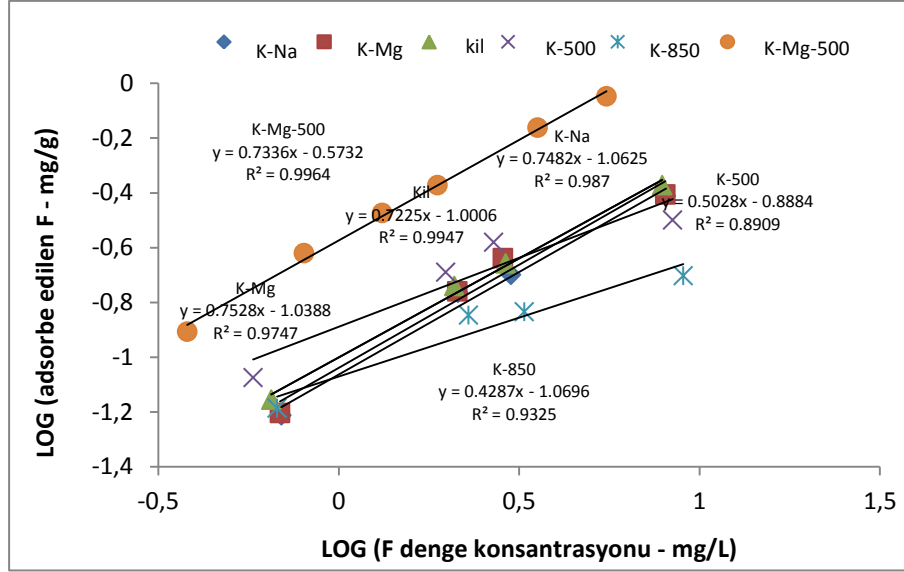
Ham kil ve modifiye edilmiş kil numuneleri için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir izotermelerine göre yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Florür adsorpsiyon izotermelerinin hem Freundlich hemde Langmuir modellerine iyi uyum sağladığı görülmektedir. Freundlich ve Langmuir determinasyon katsayıları sırası ile 0.94-0.99

ve 0.99-0.99 arasında değişmektedir. Giles sınıflandırmasına göre florür adsorpsiyon izotermi ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için şekilsel olarak ifade edilecek olursa, tipik olarak adsobanın florüre yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme uymaktadır. Çizelge 4.8’de, L tip izotermilerin göstergesi olacak biçimde $1/nf$ değerleri < 1 olarak yer almaktadır. Ayrıca florür adsorpsiyonunun L tipi izoterm eğrileri oluşturması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığını göstermiştir.

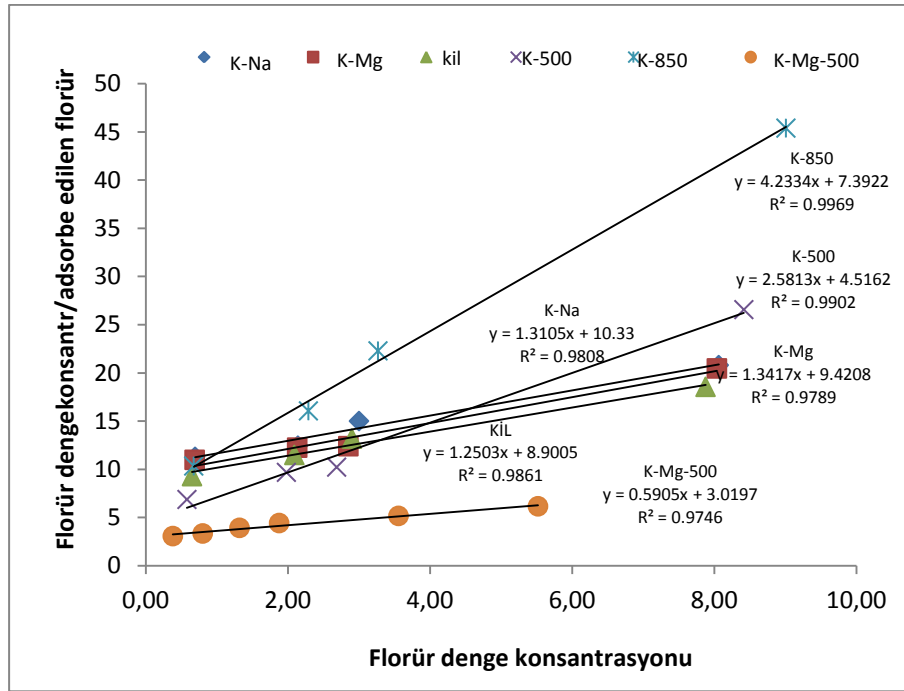
Çizelge 4.8. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri üzerinde florür adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir katsayıları

İzoterm	Izoterm Katsayılar	kil	K-Na	K-Mg	K-500	K-850	K-Mg-500
Freundlich İzotermi	Kf	0.10	0.09	0.09	0.13	0.09	0.27
	$1/nf$	0.72	0.75	0.75	0.50	0.43	0.73
	nf	1.39	1.33	1.33	1.99	2.33	1.37
	r	0.99	0.99	0.99	0.94	0.96	0.99
Langmuir İzotermi	$1/Q_0b$	8.90	10.33	9.42	4.52	7.39	3.02
	$1/Q_0$	1.25	1.31	1.34	2.58	4.23	0.59
	b	0.14	0.13	0.14	0.57	0.57	0.20
	Q_0	0.80	0.76	0.75	0.39	0.24	1.69
	r	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Adsorpsiyon izoterm deneylerinde elde edilen sonuçların uygunluğunu araştırmak için hesaplamalardan elde edilen sonuçlar şekil 4.14’de ve şekil 4.15’de görülmektedir.



Şekil 4.14. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için Freundlich izoterm grafiği



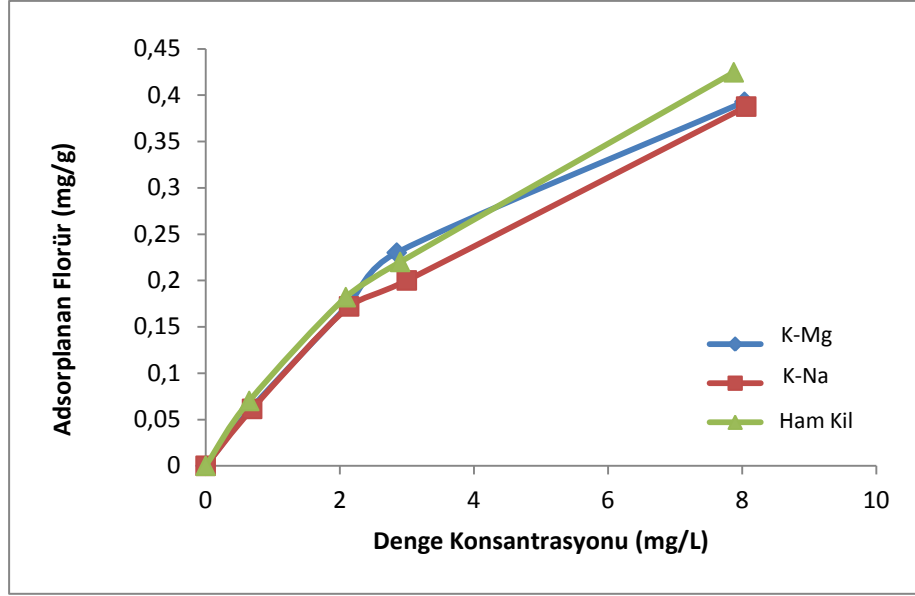
Şekil 4.15. Ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için Langmuir izoterm grafiği

Düşük $1/n$ (<1) değerleri adsorban ve F arasındaki zayıf bağı (fiziksel bağ) ifade ederken, aynı zamanda heterojen adsorban yüzeyine de işaret etmektedir. (Atasoy ve ark, 2013b) Düşük K_f değeri de F adsorpsiyonunun düşük olduğunu göstermektedir. Ham Kil üzerindeki düşük F adsorpsiyonu killer üzerindeki negatif uçların varlığıyla açıklanabilir. Bu durum negatif yüklü kirleticilerin düşük

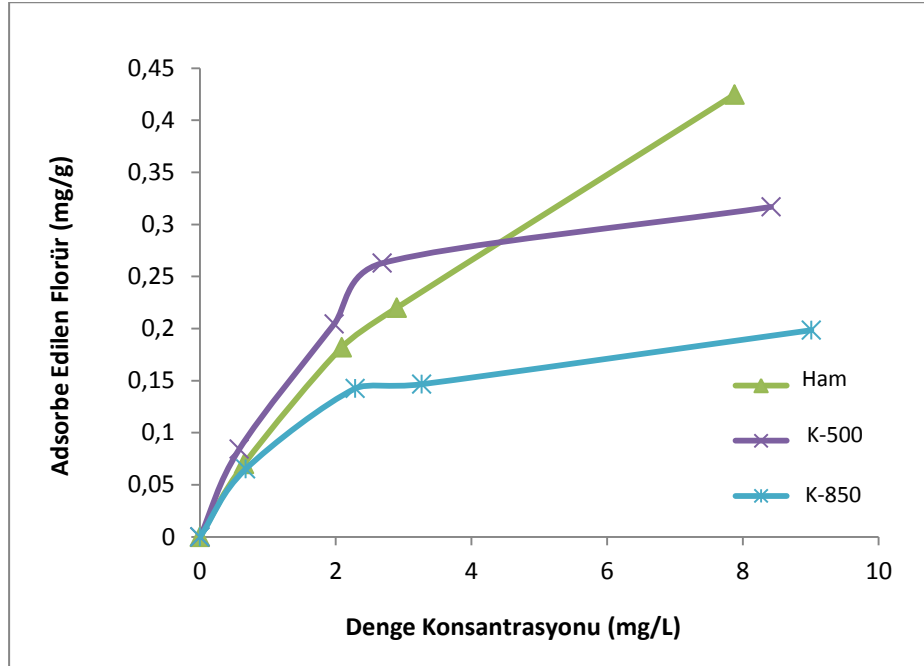
adsorpsiyon davranışı sergileyeceğini ortaya koymaktadır. Genellikle sodyum ve magnezyum ile zenginleştirme işlemi sonucunda pozitif yüklü iyonlar kil partikülleri üzerindeki negatif yüklü kutuplara çekilirler. Böylelikle, flor iyonlarının pozitif yüklü bu bölgelerde (Na ve Mg bulunduran) tutunması beklenir. Ancak, ham kilin Mg ve Na ile zenginleştirilmesi sonucunda beklenen bu durum gerçekleşmemiş ve flor adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış gözlenmemiştir. Bunun nedeni tam olarak anlaşılamamış ancak; durumun, zenginleştirilmiş Kil (K-Na ve K-Mg) üzerinde adsorbe olan katyonların desorpsiyonundan veya tekrar bırakılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kalsine edilmiş ham killer üzerinde F adsorpsiyonu, 3 mg/L denge konsantrasyonuna kadar artmıştır. Bunun üzerindeki değerler için F iyonlarının tutulmasında önemli bir değişiklik olmamıştır. K-500 adsorbanı üzerindeki F adsorpsiyonu, 0.13 Kf değeri ile K-850'den (K-850 için Kf değeri 0.09 olarak bulunmuştur) daha fazla gerçeklemiştir. Bu yüzden kalsinasyon sıcaklığı 500 °C olarak sabitlenmiştir. 500 °C'de adsorpsiyon kapasitesindeki artış, ısıtma sürecinde, kilin F bulunabilecek sorpsiyon bölgelerindeki mineralizasyon ya da ısıl kayıplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Adsorbanın 400-500 °C'ye ısıtılması ile F giderim kapasitesilerinin arttırılabileceği bazı kaynaklarda rapor edilmiştir (Wang ve Reardon, 2001; Wang ve ark., 1998). 850 °C de kalsinasyon ise Şekil 4.17' den de görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasitesinde düşüş ile sonuçlanmıştır. Dolayısıyla Mg iyonları ve sorpsiyon bölgeleri arasında daha kuvvetli bağlar oluşturmak için Mg ile zenginleştirilmiş kil 500 °C'de kalsine edilmiştir.

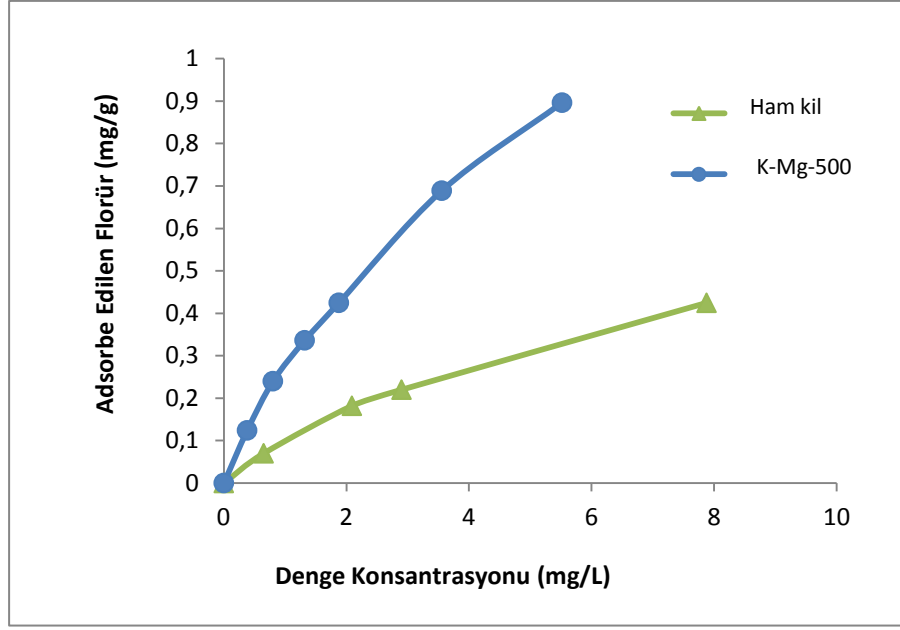
Yapılan deneysel çalışmada, izotermeler belirlenirken, adsorban dozu, çalkalama hızı, temas süresi, pH ve sıcaklık sabit tutularak, farklı başlangıç florür konsantrasyonları kullanılarak çalışmalar sürdürülmüştür. Florürün, ham kil, K-Mg ve K-Na üzerinde adsorpsiyon izotermi şekil 4.16'da, K-500 ve K-850 üzerinde adsorpsiyon izotermi şekil 4.17'de ve K-500-Mg üzerinde adsorpsiyon izotermi şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Florürün Ham kil, K-Mg ve K-Na üzerinde adsorpsiyon izotermi
(Ortalama pH: 6.9 ve sıcaklık: 25 °C)



Şekil 4.17. Florürün Ham kil, K-500 ve K-850 üzerinde adsorpsiyon izotermi
(Ortalama pH: 6.9 ve sıcaklık: 25 °C)



Şekil 4.18. Florürün Ham kil ve K-500-Mg üzerinde adsorpsiyon izotermi
(Ortalama pH: 6.9 ve sıcaklık: 25 °C)

4.4.2. Florürün boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri üzerinde adsorpsiyon izotermi

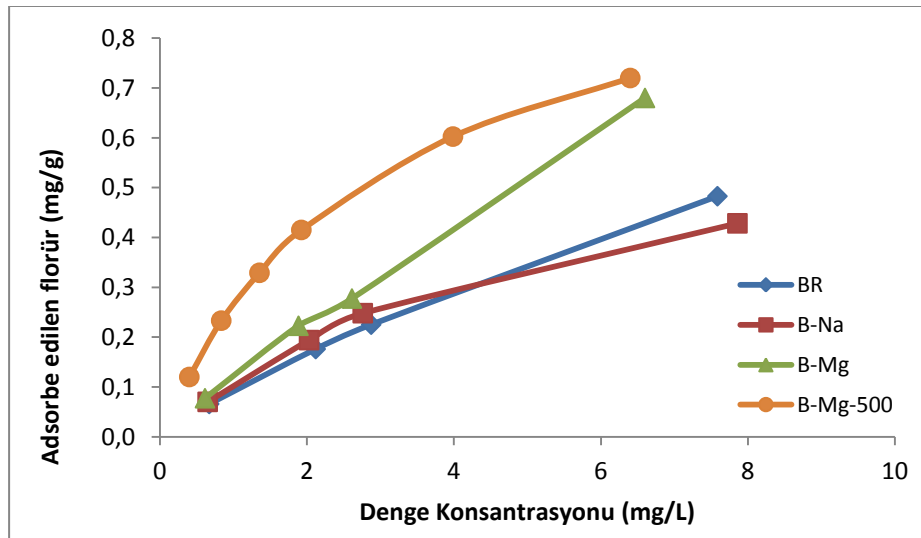
Başlangıç konsantrasyonunun florür adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.20’de gösterilmiştir. En yüksek florür adsorpsiyonunun B-Mg-500 adsorbanındadır. Başlangıç florür konsantrasyonları 1 – 3 – 4 – 10 mg/L olarak seçilmiştir. Adsorban dozu 5g/L, çalkalama hızı 150 rpm ve temas süresi 3 saat seçilmiştir. Oda sıcaklığında (25°C) ve doğal pH ‘da (7.7) çalışılmıştır.

Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermine göre yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada, adsorban dozu, çalkalama hızı, temas süresi, pH ve sıcaklık sabit tutularak, farklı başlangıç florür konsantrasyonları kullanılarak çalışmalar sürdürülmüştür. Florürün, ham boksit, B-Mg, B-Na ve B-Mg-500 üzerindeki adsorpsiyon izotermi Şekil 4.19’da gösterilmiştir.

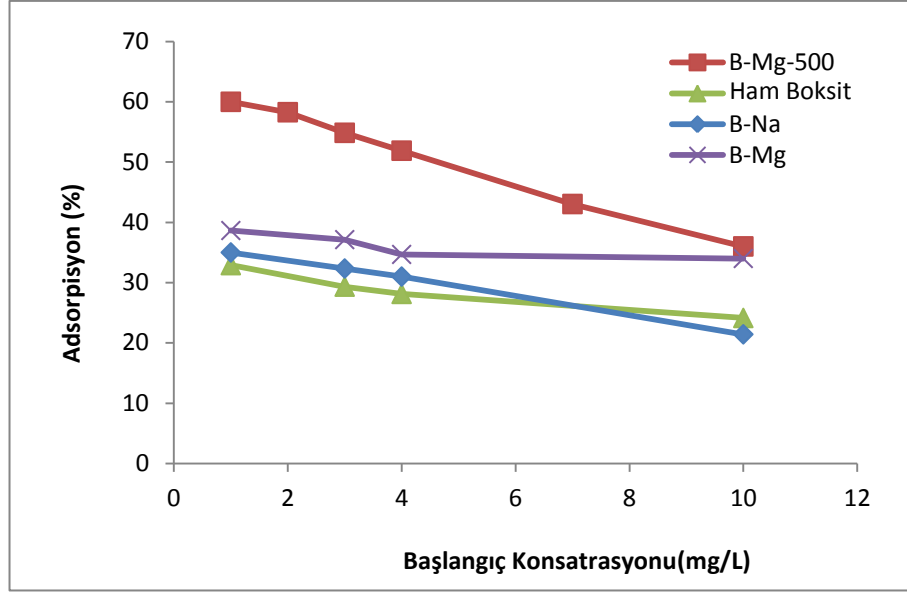
Şekil 4.19’da da görüldüğü gibi Giles sınıflandırmasına göre, ham boksit (BR) ve Mg ile zenginleştirilmiş boksit (B-Mg) üzerinde C tip adsorpsiyon izotermi

gözlenirken; Na ile zenginleştirilmiş boksit (B-Na) ve zenginleştirilmiş ve kalsine edilmiş boksit (B-Mg-500) üzerinde L tip adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. C tip izoterm sabit dağılımı ifade ederken, L tip izoterm adsorbanın adsorbat için çekiciliğini ortaya koymaktadır.

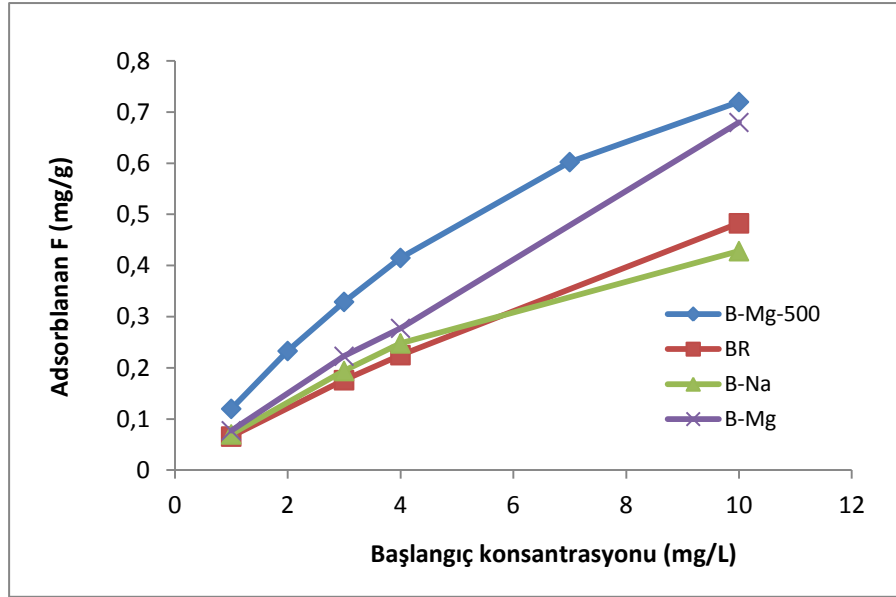
Başlangıç konsantrasyonunu etkisinin araştırıldığı denemelerde, B-Mg-500'in F adsorpsiyon oranı ve kapasitesi tüm diğer adsorbanlardan daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Ham boksit ve Na ile zenginleştirilmiş boksitin (B-Na) adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri birbirlerine yakın olmuştur. Na ile zenginleştirme işlemi ham boksitin F adsorpsiyon değerlerinde önemli bir artış meydana getirmemiştir. Ancak ham boksitin Mg ile zenginleştirilmesi sonucunda; özellikle başlangıç F konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon değerlerinde hafif bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte Mg ile zenginleştirilmiş boksitin 500 °C'de kalsinasyon işlemi ile düşük F başlangıç konsantrasyonları için (<10 mg/L), F adsorpsiyonunda önemli bir artış sağlanmıştır. Dolayısıyla, ham boksitin Mg ile zenginleştirildikten sonra 500 °C'de kalsine edilmesi, düşük F konsantrasyonları için sulardan florür gideriminde etkili bir adsorbanı ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.19. Florürün Ham boksit, B-Na, B-Mg ve B-Mg-500 üzerindeki adsorpsiyon izotermi (Ortalama pH: 6.9 ve sıcaklık: 25 °C)



Şekil 4.20. Ham Boksit ve İşlem Görmüş Boksit Numuneleri İçin Yapılan Çalışmalarda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

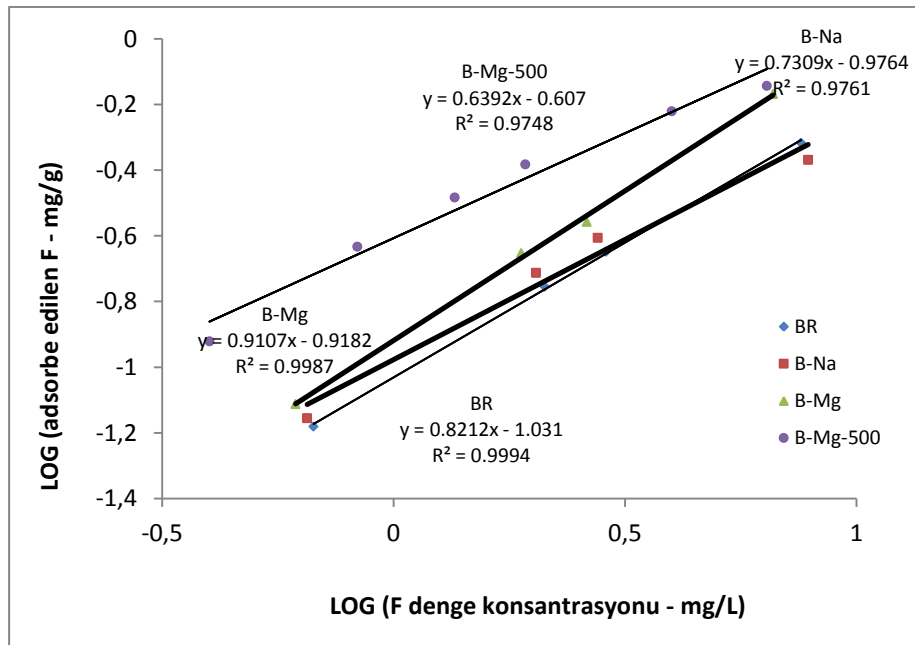


Şekil 4.21. F adsorpsiyon kapasitesi açısından farklı florür başlangıç konsantrasyonunun etkisi

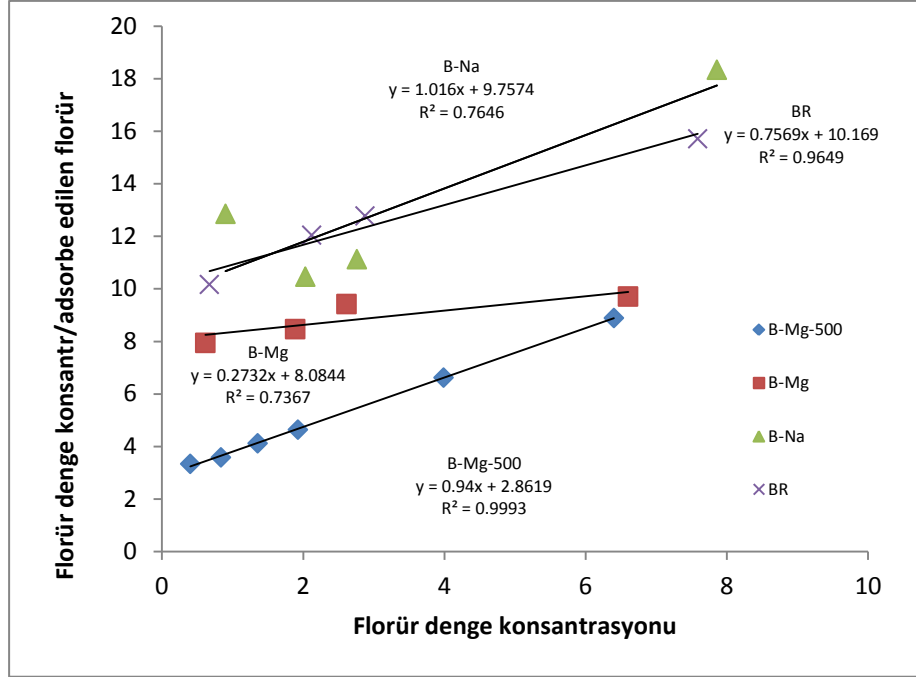
Ham ve modifiye edilen boksit üzerinde F adsorpsiyonu Freundlich izotermi ile uyumlu olmuştur (tüm adsorbanlar için $r=0.99$). Mg ve Na ile zenginleştirilmiş boksitler için ise Langmuir izotermine uyum biraz zayıf bulunmuştur. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon katsayıları Çizelge 4.9' da sunulmuştur. Adsorpsiyon izoterm deneylerinde elde edilen sonuçların uygunluğunu araştırmak için hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de görülmektedir.

Çizelge 4.9. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri üzerinde florür adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir katsayıları

İzoterm	İzoterm katsayıları	BR	B-Na	B-Mg	B-Mg-500
Freundlich İzotermi	Kf	0.093	0.106	0.121	0.247
	1/n	0.821	0.731	0.911	0.639
	n	1.218	1.368	1.100	1.565
	r	0.99	0.99	0.99	0.99
Langmuir İzotermi	1/Q ₀ b	10.169	9.757	8.084	2.862
	1/Q ₀	0.757	1.016	0.273	0.940
	b	0.074	0.104	0.034	1.064
	Q ₀	1.321	0.984	3.660	0.329
	r	0.99	0.88	0.86	0.99



Şekil 4.22. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.23. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için Langmuir izoterm grafiği

Birin altındaki $1/n$ değerleri adsorbanlar ve F arasındaki zayıf fiziksel bağları ortaya koymuştur. K_f katsayıları karşılaştırıldığında, ham boksit (BR) ve Mg ve Na ile zenginleştirilmiş boksitler (B-Na ve B-Mg) için düşük F adsorpsiyonu elde edilmiştir ($K_f \leq 0.121$). Ham boksitin pozitif iyonlar (Na ve Mg) ile zenginleştirilmesi, beklenenin aksine F adsorpsiyonunda önemli bir artış meydana getirmemiştir. Bu durumun; pozitif uçlara adsorbe olan florür iyonlarının zayıf fiziksel bağlar nedeniyle tekrar desorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında, boksit üzerindeki pozitif uçların daha kuvvetli tutunmasını sağlamak için Mg ile zenginleştirilen boksitin 500 °C'de kalsine edilmesi ile elde edilen adsorbanın (B-Mg-500), gerçekten diğerlerinden daha yüksek F adsorpsiyon değerlerine ulaştığı kaydedilmiştir (K_f 0.247). Dolayısıyla diğer modifiye edilen adsorban olan B-Mg-500'de olduğu gibi, 500 °C'ye kalsinasyon işlemi mineralizasyon veya buharlaşma nedeniyle Mg iyonlarının ara boşluklarda daha kuvvetli tutunmasına imkan vermiş ve bu noktalardaki F adsorpsiyonunu da arttırmıştır.

Ham boksit (BR) ve B-Na üzerinde florür adsorpsiyon değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Ham boksitin sodyum ile doyurulması işlemi adsorpsiyon veriminde

önemli bir değişiklik sağlamadığı, diğer taraftan magnezyum ile doyurma işleminin verimi bir miktar artırdığı görölmektedir. Florür adsorpsiyon oranı ve kapasitesi en yüksek B-Mg-500 üzerinde bulunmuştur ($K_f = 0.247$) .

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, sulardaki yüksek florür konsantrasyonunu uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemi ile florür giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, düşük maliyetli birer malzeme olan ham kil, boksit ve bunların çeşitli yöntemler ile işlenmesi sonucu elde edilen adsorbanlar kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre;

1. Batch denge metoduna göre yapılan çalışmada ilk olarak ham kil ve ham boksit üzerindeki adsorpsiyonda dengeye ulaşma sürelerinin tahmini için kinetik testler yapılmıştır. Ham kil üzerinde adsorplanan florür miktarı 5 saat içinde dengeye ulaşırken ham boksit üzerinde 3 saatte dengeye ulaşmıştır. Ham Kil ve florür iyonundaki negatif yüklerden dolayı dengeleme sürelerinin uzadığı düşünülmektedir. Ham kil üzerindeki negatif yüklerin, negatif yüklü florür iyonunu, itmesinden dolayı adsorpsiyon zorlaşmıştır. Ham kil kullanılan çalışmada adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda başlangıç florür konsantrasyonunun % 32'si adsorbe olmuştur. Ham boksit kullanılan çalışmada adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda başlangıç florür konsantrasyonunun % 18.2'si adsorbe olmuştur.

2. Adsorban malzeme miktarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2.5 g/L adsorban dozunda ham kil için 0.12 mg/g ve ham boksit için 0.30 mg/g olarak bulunmuştur. Optimum doz 5 g/L olarak seçilmiştir ve sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3. Daha sonra başlangıç konsantrasyonun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda adsorban malzeme olarak ham kil, K-Mg, K-Na, K-500, K-850 ve K-Mg-500 kullanılmıştır. 1 – 3 – 4 – 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmış ve en yüksek florür adsorpsiyonun pozitif yükü yüzeylere sahip K-Mg-500 adsorbanında olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde ham boksit, B-Na, B-Mg ve B-

Mg-500 adsorbanları kullanılarak 1 – 3 – 4 – 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda en yüksek florür adsorpsiyonun B-Mg-500 adsorbanında sağlandığı görülmüştür.

Adsobanlar	% Adsorpsiyon
Ham kil	35.00
K-Mg	31.30
K-Na	30.70
K-500	42.14
K-850	32.60
K-Mg-500	62.00
Ham boksit	32.90
B-Mg	38.63
B-Na	35.00
B-Mg-500	59.98

Çizelge 5.1. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için
% adsorpsiyon değerleri

4. Giles sınıflandırmasına göre florür adsorpsiyon izotermi ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için şekilsel olarak ifade edilecek olursa, tipik olarak adsobanın florüre yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme uyduğu görülmüştür. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının Giles sınıflandırmasına göre florür izotermi ham boksit ve B-Mg için C tipi izoterme, B- Na ve B-Mg-500 için L tipi izoterme uyduğu saptanmıştır.

5. Ham Kil ve modifiye edilmiş kil numuneleri için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermine göre yapılmıştır. Çalışmada, deneysel verilerin, ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri üzerinde florür adsorpsiyonu için hem Freundlich hemde Langmuir modellerine iyi uyum sağladığı görülmüştür. K-500 üzerinde, florür adsorpsiyonu Kf değeri 0.13 ile K-850'den daha yüksek bulunmuştur (Kf değeri 0.09). Fakat tek başına yapılan kalsinasyon işleminin yeterli olmadığı ve adsorpsiyon verimine önemli bir etkisi olmadığı

saptanmıştır. Bu nedenle Mg ile zenginleştirilmiş kil numunesi 500°C’de kalsine edilmiştir. Magnezyum ile işlem görmüş kil numunesi 500°C’de kalsine edildikten sonra adsorpsiyon veriminin yükseldiği tespit edilmiştir. Magnezyum oksidin adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Maksimum florür adsorpsiyonu 0.27 Kf değeri (Freundlich katsayısı) ve 1.69 Qo (Langmuir katsayısı) ile K- Mg- 500 adsorbanında görülmüştür.

6. Ham boksit ve işlem görmüş boksit numuneleri için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermine göre yapılmıştır. Florür adsorpsiyon oranı ve kapasitesi en yüksek B-Mg-500 adsorbanı üzerinde görülmektedir ($K_f = 0.247$) . Ham boksit (BR) ve B-Na üzerinde florür adsorpsiyon değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Ham boksitin sodyum ile doyurulması işlemi adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik sağlamadığı diğer taraftan magnezyum ile doyurma işleminin verimi bir miktar artırdığı görülmektedir.

5.2. Öneriler

1. Ham killer, sahip oldukları negatif yükler nedeniyle F gideriminde iyi olmayan adsorban özellik gösterdiklerinden, adsorpsiyon özelliklerini zenginleştirmek için değişik modifikasyon işlemlerinden geçirilmelidir.

2. Bundan sonra yapılacak olan modifikasyon işlemlerinde, Mg ile zenginleştirme çalışmalarını üzerinde durulmalıdır. Na ile zenginleştirilmiş adsorbanlar kalsinasyon sırasında iyi birer adsorban özellik gösteremedikleri için Mg adsorban özellik gösteremedikleri için Mg ile zenginleştirilmiş killerin 500°C’de kalsinasyon işlemi yapılmıştır ve iyi sonuçlar alınmıştır.

3. Killer üzerinde F adsorpsiyonunda etkili olan pozitif uçların artırılması için Mg ile zenginleştirme ve ilaveten bu uçların varlığını kuvvetlendirmek için 500 °C’de kalsinasyon işlemi sulardan F gideriminde etkili adsorbanların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu alandaki çalışmalara hız verilmesi uygun olur.

4. Tek başına kalsinasyon işlemi adsorpsiyon veriminde önemli bir etki sağlanmadığından katyonlarda zenginleştirilmiş adsorbanların kalsinasyonu çalışmalarına ağırlık verilmelidir.

5. 850°C’de kil yüzeylerinin yapısını bozduğundan 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tercih edilmemelidir.

KAYNAKLAR

- AKGÜN, T., 1999. Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerin Giderilmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 63s.
- AKŞİT, M. A., TEL, E., ve BİLİR, S., 1980. Kızılcaören-A Health Survey in an Endemic Fluorosis village. *Fluoride* , 13:81-85
- ALKAN, M., DEMİRBAS, Ö., ÇELİKÇAPA, S., and DOĞAN, M., 2004. Sorption of Acid Red 57 From Aqueous Solutions Onto Sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116:135 – 145.
- APHA, AWWA and WEF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D. Eaton (Eds), United Book Press, 20th edn., , Baltimore, USA, pp.4-103
- ATASOY, A. D., YEŞILNACAR, M., İ., and Yazıcı, B., 2013a. Fluoride Adsorption on the Raw Clays, Global Conference on Environmental Studies (CENVISU-2013), 24-26 April 2013, Antalya, s.203-207
- ATASOY, A. D., YEŞILNACAR, M., İ., and CELIK, A. Z., 2013b. High Fluoride Level in Ground Water and Fluoride Adsorption on Activated Carbon, The international Conference on Environmental Science and Technology – 2013 (ICOEST'2013 - Cappadocia) June 18 – 21, Urgup, Nevşehir, s.106-112
- BABEL, S., and KURİNİAWON, T.A. , 2003. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Aptolce From Contaminated Water: a Rewiew, *J.Haz. Mat.* 97 (1–3): 219–243.
- BALCI, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanarak Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 74s.
- BAILEY G.W., and WHITE J.L., 1970. Factors Influencing the Adsorption and Movement of Pesticides in Soils, Springer-Verlag, 32: 29-92.
- BENEFİELD, L. D., JUDKİNS, J. F., and WEAND, B. L., 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 350p.
- BERNARDIN, F.E., 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, 77p.
- BEYHAN, M., 2003. Atık Çamur ve Doğal Malzemeler ile Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 127s.
- ÇALIŞKAN, E., 2007, Asit, Lantanyum ve Alüminyum ile İşlem Görmüş Aktif Karbonlar ile Florür Adsorbsyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 68s.
- ÇELİK, E. 1983. Kızılcaören, (Eskişehir-Sivrihisar) Toryum- Florit (kompleks Cevher) Yatağının Maden Yatağı Acısından Değerlendirilmesi, Anadolu Üni.Müh.-Mim.Fak Maden Müh. Bl. Bitirme Ödevi, Eskişehir, 43s.

- DISSANAYAKE, C. B., and CHANDRAJITH R., 2009. Introduction to Medical Geology, Erlangen Earth Conference Series, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 208p.
- DEAN H. T., 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, Washington DC., 19: 23-31.
- EDMUNDS, M., and SMEDLLEY P., 2005. Essentials of Medical Geology , Fluoride In Natural Waters, 12: 301-315.
- ERGÜN, E., 2008. Elektrodializ Yöntemiyle Sulardan Florür'ün Giderilmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 56s.
- ERKUT, E., 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 139s.
- FANGSREKAM, N., WATANESK, S., and WATANESK, R., 1998. Adsorption Study for Defluoridation by Bone Char, Department of chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, PhD Thesis, Thailand, 69p.
- FREUNDLICH, H.M.F., 1906. Über Die Adsorption in Losungen, Z. Phys. Chem. 57(A): 385-470.
- GÜL, T., 2001. Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Arastırma, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, Kocaeli, 82s.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of 87 Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. Chem. Soc., 111: 3973-3993.
- [HTTP://en.wikipedia.org/wiki/Flour](http://en.wikipedia.org/wiki/Flour), erişim tarihi: 24.12.2012.
- INOUE T., and WADA K., 1973. Adsorption of Humified Clover Extracts by Various Clays, New York, 3: 289-298.
- JAGTAP, S., THAKRE, D., WANJARİ, S., KAMBLE, S., LABHSETWAR, N., and RAYUALU, S., 2009. New Modified Chitosan-based Adsorbent For Defluoridation of Water, J. Colloid Interface Sci. doi:10.1016/j.jcis.2008.11.080.
- KARAER, H., 2010. Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltilerden Bazik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Dicle Üniveristesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 78s.
- KIRIKOĞLU, M. S., 1988. Maden Yataklarından Kaynaklanan Doğal Çevre Kirlenmesinin Florit Örneğinde İncelenmesi, Mayıs- Kasım, Ankara, Sayı: 32-33, s.49-53.
- KILLEDAR, D.J., and BHARGAVA, D.S., 1993. Effects of Stirring Rate and Temperature on Fluoride Removal by Fishbone Charcoal, Indian Journal Of Environmental Health, 35(2) : 81-87.
- MASUTTI C.S.M., 2003. Fate of Fipronil in Soils under Sugar Cane Cultivation from the Northeast of Brazil: Sorption and Degradation. University of

- Saskatchewan, Department of Soil Science, PhD Thesis, Saskatchewan, Canada, 143p.
- MEENAKSHI, R., and MAHESHWARI, C., 2006. Fluoride in Drinking Water and its removal, *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 456-463
- MOHAPATRA M., and ANAND S., 2009. Review of Fluoride Removal From Drinking Water, *Journal of Environmental Management*, 91(1):67-77.
- MUMCU A., 2006. Physical Characterization of Modified Vermiculite and Investigation of Adsorptive Properties toward Malachite Green, MS Thesis İnönü University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, Malatya. 113p.
- NAS, Z., 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 91s.
- ÖZCAN, A., ÖMEROĞLU, Ç., ERDOĞAN, Y., ve ÖZCAN, S., 2007. Modification of Bentonite With a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reaktif Mavi 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140: 173-179.
- ORNEK, S., 1955. Diş çürüklerinde ve diş Florozisinde Memleket Sularının İhtiva Ettikleri Florun Rolü, *Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi Mecmuası* 7-8(1-4): 129-137.
- ORUÇ, N., 1977. A Preliminary Study on The Effect of Water-borne Fluoride on The Fluoride Content of Soils and Plants: in Seminar on Problems of High Fluoride Waters, *CENTO Scientific Problems*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 28: 123-127
- ORUÇ, N., 2001. Türkiye’de Yüksek Düzeyde Florür İçeren Kaynak Suları ve Önemi (Abstract in English), 1. Türkiye Su Kongresi, 8-10 Ocak , İstanbul, İTÜ ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi Organizasyonu, s. 629-638.
- ORUÇ, N., 2008. Occurrence and Problems of High Fluoride Waters in Turkey: An Overview, *Environ Geochem Health*, 30: 315-323.
- ORUÇ, N., ve VİCİL, M., 2001. Uşak Esme Güllü Köyü İçme Sularında Florür Düzeyi ve Kökeni, Yer altı Suları ve Çevre Sempozyumu, 21-23 Mart, İzmir s.225-232.
- RUTHVEN D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley. American Elsevier, New York, pp. 289-298.
- SARIKAYA, Y., 1977. Kuram ve Uygulamalarla Fizikokimya-1 Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, 224s.
- SENDİL, C., ve BAYSU, N., 1973. İnsan ve Hayvanlarda Ağrı İli Muradiye İlçesi Köylerinde Saptamamızla İlgili İlk: Tebliğ, *Ankara Uni. Veteriner Fak. Dergisi*, 20:4.
- SENGÜL F., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel – Kimyasal Temel İşlemler. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir, 145s.

- SENCAN, S., 2001. Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 76s.
- SMİTH, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book London, 213p.
- SU KİRLİLİĞİ VE KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ, 2004. 31. 12.2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete.
- SUJANA, M.G., THAKUR, R.S., and RAO, S.B., 1998. Removal of Fluoride From Aqueous Solution by Using Alum Sludge, Journal of Colloid and Interface Science, 206: 94-101.
- TAN K.H., 1998. Principles of Soil Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 177-292.
- THAKRE D., (2010). Rayalu S., Kawade R., Meshram S., Subrt J., Labhsetwar N., Magnesium Incorporated Bentonite Clay for Defluoridation of Drinking Water. J. Hazard. Mater. 180: 122–130.
- TOR, A., BUYUKERKEK, T., CENGELÖGLU, Y., ve ERSOZ, M., 2004. Simultaneous Recovery of Cr(III) and Cr(VI) From The Aqueous Phase With Ion-exchange Membranes, Desalination, 171: 233-241.
- TOR, A. 2006 Removal of Fluoride From An Aqueous Solution by Using Montmorillonite, Science Direct, Desalination 201: 267–276
- TOR, A., 2007, Removal of Fluoride From Water Using Anion-exchange Membrane Under Donnan dialysis Condition, J. Hazard. Mater., 141: 814-818.
- YADAV J.P, LATA S, KATARİA S.K, and KUMAR S., 2009. Fluoride Distribution in Groundwater and Survey of Dental Fluorosis Among School Children in The Villages of The Jhajjar District of Haryana, India, Environ Geochem Health 31:431–438
- YEŞİLNACAR, M.İ., 2010a. Karataş ve Sarım Köylerinin İçme ve Kullanma Suyunda Yüksek Florür Şüphesiyle Çocukların Dişlerinde Oluşan Sorunun İncelenmesi, Ön Araştırma Raporu, 9s.
- YESİLNACAR, M.İ., 2010b. Karataş ve Sarım Köylerinde İçme-Kullanma Suyunda Yüksek Florür Nedeniyle Oluşan Sorunun İncelenmesi, Araştırma Raporu, Şanlıurfa İl Sağlık Müdürlüğü, Şanlıurfa-Türkiye, 9s.
- YEŞİLNACAR, M.İ., ve RASTGELDİ D. T., 2011a. Yeraltı sularında Yüksek Florürün Tıbbi Jeoloji Perspektifinden İncelenmesi: Şanlıurfa Örneği, 64. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 25 – 29 Nisan, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- YEŞİLNACAR, M. İ., ve RASTGELDİ DOĞAN, T., 2011b. Yeraltı Sularında Yüksek Florür ve İnsan Sağlığına Etkileri: Şanlıurfa Örneği, 1. Çıldır Gölü Çalıştayı, Bildiri Özetleri, , 21-22 Haziran 2011, Ardahan Üniversitesi, 24s.
- YEŞİLNACAR, M.İ., ÖZDEMİR ŞAHİN, M., ATASOY D., ve RASTGELDİ DOĞAN T., 2011c. Florürün İnsan Sağlığına Etkisi ve Killerle Sulardan Florür Gideriminin Araştırılması, 3. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi Bildiriler

- Kitabı (UKAY 2011), 7-10 Eylül 2011, Uluslararası Kıbrıs Üniversitesi, Lefkoşa, KKTC. s. 596-604.
- YEŞİLNACAR, M. İ., RASTGELDİ DOĞAN, T., ve KUMRAL, M., 2011d, The Effect of High Fluoride in Groundwater on Human health: Initial Findings and Recommendations of A Case Study From Sanliurfa, Turkey, ISEB - International Symposium on Environmental Biogeochemistry 2011 Istanbul, Turkey - September 27 to 30, Istanbul, pp. 33-35.
- YEŞİLNACAR, M. İ., DÜLGERGİL, Ç. T., DEMİR, A., ATASOY, A. D., S. TEKİNER, İ., BAYHAN, İ., KUMRAL, M., ve AYDOĞDU, M., 2012. Yeraltı Sularında Yüksek Florür ve Dental Florozisin Tıbbi-Jeoloji Açısından CBS ile Değerlendirilmesi: Şanlıurfa Örneği, 1. Ulusal Sağlık Kuruluşları Çevre Yönetimi Sempozyumu, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Kasım, s.29-30
- YEŞİLNACAR, M. İ., DEMİR Y. A., RASTGELDI, D. T., ATASOY, A. D., TEKİNER, S. İ., BAYHAN, İ., İ., DIREK, H., ve SERİN Ş., 2013. Yüksek Florürlü Yeraltı Suyuna Sahip Bir Sahanın Tıbbi Jeolojik Açından Haritalanması, 66. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 1-5 Nisan, ODTÜ, Ankara
- YILDIRIM, E., 2003. Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 83s.
- YILDIZ A.H., 2000. Memran Arıtma Sistemleri ile Florürün Arıtılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 70s.
- YÖRÜKOGULLARI E., 1997. Dogal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s.
- YUXİN, M., FENGMEI, and S., XILAI, Z., 2011. Removal of Fluoride From Aqueous Solution Using Granular Acid-treated Bentonite (GHB): Batch and Column Studies. Journal of Hazardous Materials, 185 (2–3): 1073–1080
- WANG, Y., and REARDON, E. J., 2001. Activation and Regeneration of a Soil Sorbent for Defluoridation of Drinking Water, Applied Geochemistry, 16: 531-539.
- WALTER, J., 1995. Adsorption Theory, Concepts, and Models; Adsorption Thechnology (Ed: Sle, ko, F), marcel Dekker, INC. , New York And Basel, pp. 1–7
- WEBER J.B.,1970. Mechanism of Adsorption of S-Triazines by Clay Colloids and Factors Affecting Plant Availability. Residue Reviews, eds: Gunther F.A., Gunther J.D, Springer-Verlag, New York, 2: 90-130.
- WEBER W.J.JR., 1972. Physicochemical Process For Water Quality Control. Wiley, New York, pp. 199-219.
- WHO (World Health Organization), 2006. Fluoride in Drinking-water, WHO Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition.Washington, D.C., 205p.

WU, Y., and NITYA, A., 1979. Water Defluoridation with Activated Alumina.
Journal of the Environmental Engineering Division, 105(2): 357-367.

ÖZGEÇMİŞ

1982 Yılında Samsun'da doğdu. İlköğrenimden sonra Orta ve Lise öğrenimini Samsun Milli Piyango Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2005 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Çeşitli özel şirketlerde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır. 2009 – 2010 Eğitim öğretim dönemi bahar döneminde Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilin Dalında yüksek lisansa başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

ÖZET

Flor elementi doğada flourspar, florapatit ve kriolit gibi bileşikler halinde bulunur. Organik ve inorganik flor doğal olarak su ve toprakta mevcuttur. Doğal içme sularında bulunan florür, vücuda alınan florun en büyük kaynağıdır. Günlük optimal flor dozu aşıldığında vücutta çeşitli etkiler ortaya çıkmaktadır. Doğal içme suyu ve kaynaklarında yüksek florür bulunduran coğrafi bölgelerde yaşayan bireylerde görülen endemik florozis, günümüzde önemli bir halk sağlığı problemidir. Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki flor miktarını 1,5 mg/L den daha düşük olarak önermektedir. İnsan ve hayvanlar için bu değerin biraz üzerinde suyun içilmesi endemik florozis riskine ve daha yüksek değerlerde uzun süre alınması ise iskeletsel florozise sebep olmaktadır. Türkiye’de aralarında olmak üzere dünya’da 30’dan fazla gelişmiş ve gelişmekte olan ülkede endemik florozis görülmektedir. Dünyada 260 milyonun üzerinde insan içme sularındaki aşırı florandan dolayı zarar görmektedir. Bu nedenle alternatif sağlıklı su kaynaklarının bulunmadığı koşullarda, aşırı florürün içme sularından uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla son yıllarda içme sularındaki florürün uzaklaştırılması için çok sayıda defloridasyon yöntemi geliştirilmiştir. En etkili ve düşük maliyetli metodu sağlamak amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, yerel, düşük maliyetli, basit ve bölgede bol bulunan adsorbanlar olan doğal çimento kilinin ve boksitin florür adsorpsiyon kapasitesi ve çeşitli işlemler ile modifiye edilmiş kil ve boksitin florür adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim araştırılmıştır.

Adsorban olarak kullanılacak ham kil, Şanlıurfa İlinde bulunan Çimento fabrikasının, Yaylak köyündeki hammadde ocağından ve Boksit ise, Eskişehir ilinin Seydişehir ilçesindeki Alüminyum Üretim Tesisinden temin edilmiştir. Ham kil için 3 tip modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş killer, ham kil magnezyum ve sodyum ile doyurulmasıyla (K-Na, K-Mg), ham kilin 500 °C ve 850 °C’de kalsine edilmesiyle (K-500, K-850) ve magnezyum ile doyurulmuş kilin 500 °C’de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Modifiye edilmiş boksitler ise ham kil üzerinde olduğu gibi ham boksitin magnezyum ve sodyum ile doyurulmasıyla (B-Na, B-Mg), ham boksitin 500 °C ve 850 °C’de kalsine edilmesiyle (B-500, B-850) ve

magnezyum ile doyurulmuş boksitin 500 °C’de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Çünkü kil üzerinde denenen 500 ve 850 °C lik tek başına kalsinasyon işlemlerinin adsorpsiyon verimini değiştirmediği gözlenmiştir.

Ham ve modifiye edilmiş kil ve boksit üzerindeki F⁻ adsorpsiyonu batch metoduna göre araştırılmıştır. Blank ve kontrol çözeltileri de hazırlanmış, iki paralelli çalışılmıştır. Kinetik çalışmada, adsorban-çözelti karışımı belirli süreler zarfında çalkalanmış ve santrifüj edilmiş florür miktarları belirlenmiştir. Dengeye ulaşma süresi hesaplanmış ve adsorpsiyon izoterm çalışmasında bu süreler uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin elde edilmesi, optimum adsorban miktarı ve adsorpsiyon izotermi hesaplaması için yapılan adsorpsiyon çalışmaları, doğal pH ve oda sıcaklığında gerçekteştirilmiştir.

Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar için adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermine göre yapılmıştır. Ham kil için yapılan çalışmada denge süresine 5 saat sonunda ulaşılmıştır. Florür adsorpsiyonu adsorban dozunun atmasıyla yükselmiştir. Başlangıç konsantrasyonun düşmesi sonucunda florür adsorpsiyon oranı artmıştır. Florür adsorpsiyonu hem Freundlich hemde Langmuir izotermi ile iyi uyum sağlamıştır. Giles sınıflandırmasına göre florür adsorpsiyon izotermi ham kil ve işlem görmüş kil numuneleri için şekilsel olarak ifade edilecek olursa, tipik olarak adsorbanın florüre yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterm uymaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda ham kil, doyurulmuş killer ve kalsine edilmiş killer üzerinde düşük florür adsorpsiyonu elde edilmiştir. Ancak maksimum florür adsorpsiyonu K_f=0.27 değeri ile K-Mg-500 için bulunmuştur.

Ham boksit için denge süresine 3 saat sonunda ulaşılmıştır. Florür adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermi ile uyum sağlamıştır. Giles sınıflandırmasına göre florür izotermi ham boksit ve B-Mg için C tipi izoterm, B-Na ve B-Mg-500 için L tipi izoterm uymaktadır. C tipi izoterm sabit dağılmı, L tipi izoterm ise tipik olarak adsorbanın florüre yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade

etmektedir. Maksimum florür adsorpsiyonu $K_f=0.247$ ile B-Mg-500 için bulunmuştur.

SUMMARY

Fluor exists in nature as constituent of the compounds such fluor spar, fluorapatite and cryolite. Both organic and inorganic fluors are contained inherently in water and soil. Fluoride in the natural drinking water is the most important source of the fluorine taken in the body. If Fluor is taken over daily optimum fluor dose several effects appear in human. Endemic fluorosis seen on the individuals living in geographic areas which have the high optimal daily dose of fluorine in the natural drinking water sources is a major public health problem today. World Health Organization (WHO) recommended the fluoride concentration in drinking water as below the 1.5 mg/L. Long-term consumption of fluoride higher than 1.5 mg/L in water causes to the risk of endemic fluorosis and skeletal fluorosis in human and animal. Endemic fluorosis have been reported more than 30 developed and developing countries including Turkey. More than 260 million people have been damaged from excessive fluoride in drinking water in the world. Therefore, the absence of alternative sources of healthy water conditions, excessive fluoride must be removed from drinking water. For this purpose, in recent years, many defluoridation techniques have been developed for the removal of fluoride in drinking water. Many studies have been done in order to provide the most effective and cost-effective method. The aim of the study was to investigate the fluoride adsorption capacity of a natural cement clay and bauxite which are locally available, cost-effective, simple and abundant adsorbents on the region and to research the variation in adsorption capacity of modified clay and bauxite that were treated in various processing.

Adsorbent to be used as the raw clay is provided cement factory's raw materials quarry located in the province of Sanliurfa, in the village of Yaylak, and bauxite is provided aluminum production plant in the district of Eskişehir Province Seydişehir. Three types of the modification process is carried out for raw clay. Modified clays were obtained by incorporation of raw clay with Na and Mg (C-Na, C-Mg); calcination of raw clay at 500 °C and 850 °C (C-500, C-850) and calcination of Mg incorporated clay at 500 °C (C-Mg-500). Modified bauxite was obtained by

incorporation with Na and Mg and calcination of incorporated bauxite. Because calcination at 500 °C ve 850 °C temperature alone didn't exhibit high fluoride adsorption on the clay.

Adsorption of fluoride (F) on the raw and modified clay and bauxite was investigated by batch method. Control and blank solutions were prepared and all the tubes were served as two replicates. Soil samples were mixed with flouride solution using a reciprocating shaker for determined periods and centrifuged. The kinetic experiment was conducted to establish the equilibration time for the flouride adsorption studies. The equilibration time was applied for the isotherm experiment. Adsorption kinetics, optimum adsorbent dosage and adsorption isotherms were determined by adsorption tests at natural pH and room temperature.

Adsorption data were analyzed using linearized form of the Langmuir and Freundlich isotherms for raw clay and modified clay samples. Adsorption data were analyzed only using linearized form of the Freundlich isotherms for raw bauxite and modified bauxite samples.

The equilibration time was attained as 5h for clay. Adsorption of F increased with increasing adsorbent dose. Decrease of the initial F concentration resulted in the increase of F adsorption rate. Fluoride adsorption isotherms fitted well with both Freundlich and Langmuir models. According to the Giles classification, fluoride isotherm was type L for raw, incorporated and calcined clays which is typical isotherm of an adsorbent with affinity for the adsorbate. Low F adsorption was obtained on the raw, incorporated or calcined clays. However maximum F adsorption was found for C-Mg-500, with $K_f = 0.27$. Modified bauxite was obtained by incorporation with Na and Mg and calcination of incorporated bauxite.

The equilibration time was attained as 3 h for bauxite . Adsorption of F increased with increasing adsorbent dose. Fluoride adsorption isotherms fitted well with Freundlich and Langmuir models. According to the Giles classification, fluoride isotherm was type C for BR and B-Mg and type L for B-Na and B-Mg-500. C type isotherm implies the constant dispersion while L type isotherm is typical of an

adsorbent with affinity for the adsorbate. Low F adsorption was obtained on the raw and incorporated bauxite. However maximum F adsorption was found for B-Mg-500, with Kf value of 0.247.