

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI DOĞAL ADSORBAN MADDELER KULLANILARAK SUDAN
FLORÜR UZAKLAŞTIRILMASI**

Hatice ORUÇ

**Danışman
Prof. Dr. Esengül KIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA-2014**

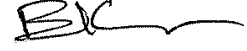
© 2014 [Hatice ORUÇ]

TEZ ONAYI

Hatice ORUÇ tarafından hazırlanan " Bazı Doğal Adsorban Maddeler Kullanılarak Sudan Florür Uzaklaştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

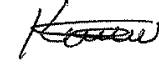
Danışman

Prof. Dr.Esengül KIR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ
Pamukkale Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç.Dr.Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof.Dr.Ahmet ŞAHİNER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Hatice ORUÇ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Florür İyonu.....	3
1.1.1. Flor elementi.....	3
1.1.2. Kullanım alanları.....	4
1.1.3. Flor iyonunun çevrede bulunuşu.....	4
1.1.4. Flor iyonunun sağlık üzerindeki etkileri.....	5
1.1.5. Flor iyonu tayini.....	6
1.1.6. Flor iyonunun sulardan ayrılması.....	7
1.2. Adsorpsiyon.....	7
1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	7
1.2.2. Adsorpsiyon çeşitleri.....	8
1.2.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler.....	9
1.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	9
1.2.5. Adsorpsiyon izotermi.....	10
1.2.5.1. Freundlich izotermi.....	11
1.2.5.2. Langmuir izotermi.....	12
1.2.6. Adsorpsiyon kinetiği.....	12
1.2.6.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model.....	12
1.2.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	13
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Kullanılan Materyaller	21
3.1.1. Kullanılan adsorbanlar	21
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	21
3.1.3. Kullanılan cihazlar	22
3.1.4. Isparta ili su örnekleme istasyonları	22
3.2. Metot	22
3.2.1. Adsorbanların hazırlanması.....	22
3.2.1.1. Yalvaç kili	22
3.2.1.2. Diatomit	22
3.2.1.3. İgnimbirit	23
3.2.2. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	23
3.2.3. Su örneklerinin alınması.....	23
3.2.4. Florür iyonu için adsorpsiyon deneyleri	24
3.2.4.1. Konsantrasyon deneyleri.....	24
3.2.4.2. pH deneyleri.....	24
3.2.4.2. Sıcaklık deneyleri.....	24
3.2.4.4. Zaman deneyleri.....	24
3.2.4.5. Adsorban madde miktarı deneyleri.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26

4.1. SEM Sonuçları.....	26
4.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	30
4.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH' nın etkisi.....	30
4.2.2. Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisi.....	31
4.2.3. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	34
4.2.4. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	36
4.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	38
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	41
4.3.1. Adsorbanlar için termodinamik parametreler.....	41
4.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	43
4.4.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	43
4.4.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	44
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	45
4.6. Doğal sulardan florür uzaklaştırma çalışmaları.....	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI DOĞAL ADSORBAN MADDELER KULLANILARAK SUDAN FLORÜR UZAKLAŞTIRILMASI

Hatice ORUÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esengül KIR

Florür, insan sağlığı için önemli ve gerekli bir elementtir. Florür kayaç ve minerallerde, diş ve kemiklerde, sulara ve biyolojik materyallerde çeşitli miktarlarda bulunabilir.

İçme suyundaki florür, konsantrasyonuna bağlı olarak, özellikle bebekler ve küçük çocuklar için sağlığa yararlı yada zararlı olabilir. Florür seviyesi, ülkemizin içme suyu standartlarına göre içme suyunda 1.5 mg/L den daha fazla olmaması gerekir (TSE 266). İçme sularında, aşırı miktarda bulunan florürü uzaklaştırmak için bir çok metot kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında yer alan adsorpsiyon, diğer tekniklere kıyasla daha iyi bir seçenektir.

Bu çalışmada; diatomit, ignimbirit ve yalvaç kili doğal adsorbanları sulu çözeltiden florür iyonu uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Diatomit ve ignimbirit 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş, yalvaç kili de orijinal hali ile adsorpsiyon deneyleri için kullanılmıştır. Adsorbanların yüzey alanını artırmak için aktivasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların yüzey karakterizasyonunda SEM resimleri ile değerlendirilmiştir. Florürün adsorpsiyonu pH, zaman, sıcaklık, adsorban miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonu gibi çeşitli fiziko-kimyasal parametreler incelenmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon karakteristikleri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiş ve Freundlich adsorpsiyon izotermi daha anlamlı bulunmuştur. Adsorbanlar üzerine florürün adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Tüm adsorbanlar için florürün adsorpsiyon mekanizması Pseudo ikinci mertebe hız eşitliğine uymaktadır.

Asit ile aktive edilmiş formun florür adsorpsiyon kapasitesi orijinal forma göre daha yüksek olarak bulunmuştur.

Tüm adsorbanlar için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 10 mg/L florür konsantrasyonu, 1 g/ml adsorban dozu, 273 K ve pH 6'da elde edilmiştir.

Sonuç olarak elde edilen tüm veriler gerçek su numunelerine uygulanmış ve asit ile aktive edilmiş diatomitin kullanıldığı adsorban ile maksimum florür uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yalvaç kili, ignimbirit, diatomit, adsorpsiyon, florür, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

2014, 61 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF FLUORIDE FROM WATER BY ADSORPTION ON SOME NATURAL ADSORBENTS

Hatice ORUÇ

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Esengül KIR

Fluoride is an important and necessary element for human health. Fluoride can be seen in various quantities in a variety of rocks and minerals, in teeth and bones, in waters and biological samples.

Fluoride in the drinking water, depending on the concentration, may be helpful or harmful to health for especially babies and young childrens. Fluoride level should not be more than 1,5 mg/L in drinking water according to the drinking water standards of our country (TSE 266). Many methods were used to remove excessive fluoride from drinking waters. Among these methods, adsorption is a relatively much beter option as compared to other techniques.

In this study, diatomite, ignimbrite and yalvaç clay natural adsorbents were used to remove fluoride ions from aqueous solutions. Diatomite and ignimbrite have been activated with 2 mol/L H_2SO_4 and yalvaç clay has been used in its orijinal form for adsorption experiments. The activation process is conducted in order to more increase the surface area of adsorbents. Scanning electron microscope (SEM) images were evaluated for surface characterization of adsorbents. The effect of various physico chemical parameters such as pH, time, temperature, adsorbent dose and inital fluoride concentration on adsorption of fluoride has been investigated. Adsorption characteristics of adsorbents were evaluated by using Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and Freundlich adsorption isotherm curve was found to be significant. Thermodynamic studies revealed that the adsorption of fluoride on adsorbents is exothermic and a spontaneous process. Mechanism of fluoride adsorption was found to follow a Pseudo second order rate equation for all adsorbents.

The fluoride adsorption capacity of acid-activated form was found to be higher than that of the original form for adsorbents. The maximum adsorption capacity for all adsorbents was achieved at 10 mg/L fluoride concentration, 1 g/ml adsorbent dosage, 273 K and pH 6.

Finally, all data obtained was applied to real water samples and maximum fluoride removal was obtained by acid activated diatomite.

Keywords: Yalvaç clay, ignimbrite, diatomite, adsorption, fluoride, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms.

2014, 61 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni yönlendiren, çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, beni hep güler yüzle ve sabırla karşılayıp bana her konuda destek olan değerli hocam Prof. Dr. Esengül KIR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü Arş. Gör. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU'na teşekkür ederim.

3306-YL2-12 no'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel bölümünde gerekli testlerin yapılmasına olanak sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezine ve ayrıca adsorban maddelerin temini konusunda destek sağlayan Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan eşime ve aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hatice ORUÇ
ISPARTA, 2014

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 4.1. Orijinal ignimbirit	27
Şekil 4.2. Aktive edilmiş ignimbirit.....	27
Şekil 4.3. Orijinal diatomit	28
Şekil 4.4. Aktive edilmiş diatomit	28
Şekil 4.5. Orijinal yalvaç kili	29
Şekil 4.6. İgnimbirit kapasite değerinin pH ile değişimi	30
Şekil 4.7. Diatomit kapasite değerinin pH ile değişimi.....	31
Şekil 4.8. Aktive edilmiş ve orijinal ignimbiritin florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	32
Şekil 4.9. Aktive edilmiş ve orijinal diatomitin florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	33
Şekil 4.10. Yalvaç kili florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	34
Şekil 4.11. Florür adsorpsiyonuna aktive edilmiş ignimbirit adsorban madde miktarının etkisi.....	35
Şekil 4.12. Florür adsorpsiyonuna aktive edilmiş diatomit adsorban madde miktarının etkisi.....	35
Şekil 4.13. Florür adsorpsiyonuna yalvaç kili adsorban madde miktarının etkisi.....	36
Şekil 4.14. Aktive edilmiş ignimbirit'in florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	37
Şekil 4.15. Aktive edilmiş diatomit'in florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	37
Şekil 4.16. Yalvaç kili'nin florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	38
Şekil 4.17. İgnimbirit'in florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.18. Diatomitin florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.19. Yalvaç kili'nin florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.20. İgnimbiritin florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği.....	47
Şekil 4.21. Diatomitin florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği.....	47
Şekil 4.22. Yalvaç kili florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği.....	48
Şekil 4.23. Andık deresi.....	49
Şekil 4.24. Milas çeşme suyu.....	50
Şekil 4.25. Andık deresi.....	50
Şekil 4.26. Milas çeşme suyu.....	51
Şekil 4.27. Andık deresi.....	51
Şekil 4.28. Milas çeşme suyu.....	52
Şekil 4.29. Andık deresi.....	52
Şekil 4.30. Milas çeşme suyu.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Flor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
Çizelge 1.2. Florürün bulunduğu en yaygın mineraller.....	4
Çizelge 1.3. Florür iyonu için belirlenen içme suyu standartları.....	5
Çizelge 3.1. Adsorbanların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri	21
Çizelge 4.1. İğnimbirit adsorbanı için termodinamik parametreler	41
Çizelge 4.2. Diatomit adsorbanı için termodinamik parametreler.....	42
Çizelge 4.3. Yalvaç Kili adsorbanı için termodinamik parametreler	42
Çizelge 4.4. Adsorbanların florür iyonlarını sorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	44
Çizelge 4.5. Adsorbanların Florür iyonlarını adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	45
Çizelge 4.6. Adsorbanların Florür iyonu adsorpsiyonu için I. ve II. derece Pseudo kinetik model sabitleri ve korerasyon katsayıları.....	46
Çizelge 4.7. Mevsime göre orijinal su numuneleri florür miktarları.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABC	Aktif karbon küspesi
As	Adsorpsiyon kapasitesi
BET	Yüzey alanı tayin cihazı
C	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi
C _a	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C _e	Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)
C _e	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu
CFC	Kloroflorokarbon gazları
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
K	Dağılma sabitidir (cm ³ /g)
k ₁	Pseudo I. dereceden denklem sabiti
k ₂	Pseudo II. dereceden denklem sabiti
K _b	Yüzey bağlanma enerjisi sabiti
K _c	Denge sabiti
K _f	Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
n	Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit
PCP	Çapraz bağlı kitosan parçacıkları
q _e	Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)
R	Gaz sabiti (8.314 x 10 ⁻³ kJ/mol.K)
SDR	Ham talaş
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STI	Stibilit zeolit
T	Mutlak sıcaklık (K)
WSR	Ham buğday samanı
XPS	Fotoelektronlu spektroskopisi
XRD	X-Ray Diffraction spektrometresi
ΔG ⁰	Serbest enerjideki değişim, kJ/mol
ΔH ⁰	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔS ⁰	Entropi değişimi, J/K.mol

1. GİRİŞ

Doğal su kaynaklarında bulunan askıda katı maddeler, çözünmüş maddeler, organik ve inorganik maddeler (florür, kalsiyum, potasyum, sülfat, fosfat, nitrat vb.) gibi kirleticilerin çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri bilinmektedir.

Bu maddelerden bir tanesi florür iyonudur. Florür, yer altı sularında ve yüzeysel sularda bulunabilmektedir. Florür iyonu, dünyada ve ülkemizde ki bazı bölgelerde içme suyu kaynaklarında bulunmaktadır. Florür iyonu, içme sularındaki konsantrasyonuna bağlı olarak insan sağlığına yararlı ya da zararlı olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütüne (World Health Organization) göre içme sularında bulunması gereken florür konsantrasyonu maksimum 1,5 mg/L'dir. Bu konsantrasyonun aşılması halinde zamanla insanlarda, başta dişler olmak üzere ciğerler, tiroid bezleri ve diğer organlarda zararlı etkiler oluşabilmektedir. Bu yüzden sulardan, fazla miktardaki florürün giderilmesi insan sağlığı açısından önem taşımaktadır.

Florür iyonu insan sağlığı üzerinde iki farklı etkiye sahiptir. Flor düşük konsantrasyonda toksiktir. İçme sularında 0-0,5 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında diş çürüklerine sebep olmaktadır. 1,5 mg L⁻¹ den yüksek konsantrasyonlarda flor iyonu diş dokularında sertleşmeye ve daha yüksek değerlerde uzun süre alınması ise iskeletsel florosis sebeptir (Fordyce, 2011).

Dünya Sağlık Örgütü Türkiye'nin de içinde bulunduğu 25 ülkede endemik florosis hastalığının görüldüğünü raporunda bildirmiştir. Türkiye'de içme sularında florür iyonunun etkili bir şekilde görüldüğü yerler Isparta, Edirne-Habiller köyü, Elazığ, Uşak-Eşme-Güllü köyü, Aydın-Buharkent, Muğla-Yatağan, Kırşehir, Van–Muradiye–Aşağıyılanlı ve Gökcekaynak köyü, Eskişehir-Beylikova-Kızılcaören köyü, Konya–Seydişehir, Samsun–Vezirköprü, Tendürek Volkanı civarı (Doğubeyazıt, Çaldıran) bölgeleridir (Demirel, 2009).

Çevre sorunlarının tüm dünyada tehdit oluşturmaya başlamasıyla ülkeler tarafından kanunlar, yönetmelikler çıkarılmaya ve standartlar oluşturulmaya başlanmıştır. Canlı organizmalarda hastalığa ve çevre üzerinde bozulmalara yol açmaması için içme sularının, kullanım sularının ve çevreye salınan atık suların içerdiği florür miktarı bu

yönetmelik ve standartlar kapsamında denetim altında tutulmalıdır.

Bu amaçla, sularda bulunan florür iyonunun fazlasını uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Florür'ün sulardan giderilmesi için adsorpsiyon (Çengelolu ve ark., 2002; Tor, 2006), çöktürme (Singh, 1999), donnan diyaliz (Durmaz ve ark., 2005; Tor, 2007) ve elektrodializ (Amor ve ark., 1998; Zeni ve ark. 2005) gibi metotlar kullanılmaktadır.

Sulardan florür iyonunu uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur ve florür adsorpsiyonunda çok değişik absorbanlar kullanılmıştır. İdeal adsorban düşük maliyetli olmalı, yüksek flor adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalı, florürü hızlı soğurmalıdır. Adsorban olarak kullanılan maddeler arasında kemikten elde edilen adsorban, aktifleştirilmiş bentonit, düşük maliyetli bazı adsorbanlar, kömür bazlı adsorbanlar, uçucu kül, mika, montmorillonit, aktifleştirilmiş alümina, aktifleştirilmiş karbon, silikajel, zeolit, bentonit, kömür madeni atığından elde edilen adsorban, jelatin, kaolinit, silisyum, kitin, kitosan, kırmızı çamur, florspar, kalsit, kuartz, aktif karbon ve değişik toprak karışımları sayılabilir (Abe vd., 2004; Loganathan vd., 2013).

Bu çalışmalarda kullanılan adsorbanların bazıları, kapasitelerini arttırmak amacıyla değişik uygulamalara tabi tutulmuştur. Yapılan ön işlemlerin adsorpsiyon kapasitesini artırdığı gözlenmiştir (Ramos vd., 1999).

Bu çalışmanın amacı yalvaç kili, ignimbirit ve diatomit maddelerini adsorban madde olarak kullanarak florürün uzaklaştırılmasında zaman, pH, konsantrasyon, sıcaklık, adsorban madde miktarı gibi parametrelerin etkilerinin görülmesi ve adsorbanların florür iyonu uzaklaştırma kapasitelerini belirlemektir.

1.1. Florür İyonu

1.1.1. Flor elementi

Flor elementi, Henri Moissan tarafından 1886 yılında Fransa’da bulunmuştur. Flor elementi ismini Türkçe’de ‘akmak’ (to flow) anlamına gelen, Latince ‘fluere’ kelimesinden almıştır.

Flor elementi, periyodik sistemin 7A yani halojenler grubunun en hafif üyesidir. Bilinen elementler arasında en reaktif olanıdır. Yüksek reaktivitesi sebebiyle doğada serbest halde bulunmaz ve diğer tüm organik ve anorganik maddeler ile tepkimeye girerek florür bileşiklerini oluşturur. Doğada florun -1’ den başka yükseltgenme basamaklarına da rastlanmaz.

Yeryüzünde 13. çoklukta bulunan flor elementi, mat yeşilimsi-sarı renkte ve karakteristik keskin kokusu olan bir gazdır. Aşındırıcı (korozif) özelliktedir. Flor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Flor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	F
Grubu	7A (Halojen)
Atom numarası	9
Atom ağırlığı	18,9984 g/mol
Erime noktası	-219,62 °C
Kaynama noktası	-188,14 °C
Yoğunluğu	1,696 g/L
Oda sıcaklığında	Gaz

1.1.2. Kullanım alanları

Flor iyonunun kullanım alanları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- 1) Flor ve bileşikleri, uranyum başta olmak üzere çok sayıda ticari kimyasalın üretiminde kullanılır.
- 2) Tek atomlu florlar, yarı iletken özelliğe sahip ürünlerin üretiminde kullanılır.
- 3) Kloroflorokarbon (CFC) gazları buzdolabı, klima gibi havalandırma ve soğutma aygıtlarında ayrıca deodorantlarda kullanılır.
- 4) Teflon adı verilen aside ve baza dayanıklı polimerlerin içeriğinde de flor kullanılır.
- 5) Cama etki eden tek bileşik hidroflorik asit (HF) olduğundan cam yüzeylerin aşındırma işleminde kullanılır.
- 6) Diş sağlığı için gerekli bir madde olduğu için diş macunlarında kullanılır.
- 7) Element halindeki flor, yüksek özgül itici gücü nedeniyle roketlerde itici kuvvet sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

1.1.3. Flor iyonunun çevrede bulunuşu

Florür iyonu doğada serbest halde görülmemektedir. Florür iyonu, kayalık bölgelerde ve iyi çözündükleri için bu bölgelerin yer altı sularında, yüzeysel sularda, atmosferde ve bitkilerde bulunmaktadır.

Flor toprakta hem element hem de mineraller şeklinde bulunur. Florun en yaygın mineralleri ve yüzdeleri Çizelge 1.2' de verilmiştir (Jha vd., 2013).

Çizelge 1.2. Florun bulunduğu en yaygın mineraller

Mineral	Kimyasal formül	% florür
Flüorit	CaF_2	%49
Kriyolit	Na_3AlF_6	%45
Magnezyum Florür	MgF_2	%61
Sodyum Florür	NaF	%55
Florapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	%4

Bu bileşikler suda çözünebilirler. Suda çözünmeleri ile, doğada bulunan su ortamlarında -1 değerlikli florür iyonu varlık gösterir (Beyhan, 2003). Herhangi bir su ortamında bulunan florür iyonu derişimi, bulunduğu bölgenin jeolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve sıcaklık ile değışiklik gösterir.

Florür doğal sularda genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunur. Ancak volkanik kayalar, mika mineralleri (sirolit, florit, flor apatit) ve termal kaynaklar doğal sularda yüksek florür konsantrasyonlarına neden olmaktadır (Varol vd., 2008).

Ayrıca çevredeki florür iyonu, yüksek konsantrasyonda florür içeren gübre, tuğla, çimento, elektronik, cam, alüminyum, demir çelik gibi endüstrilerin atık sularından kaynaklanmaktadır (Avcı vd., 2009).

1.1.4. Flor iyonunun sağlık üzerindeki etkileri

Flor, insan metabolizması için gerekli eser elementlerden biridir. Vücut için gerekli temel elementlerden biri olan flor başlıca kemik ve dişlerde depolanır.

Dünyada birçok ülke, Dünya Sağlık Örgütü'nün araştırmaları sonucunda belirlediği standartları ülkesinde uygulamaktadır. Bu standartlar, aşağıda Çizelge 1.3'de görölmektedir (Ergün, 2008).

Çizelge 1.3. Florür iyonu için belirlenen içme suyu standartları

	Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	Türk Standartları Enstitüsü (TS-266)	
		<i>Sınır Değer</i>	<i>Maksimum Değer</i>
Florür (mg/L)	1,5	1,0	1,5

İçme sularında bulunan florür iyonunun, bulunduğu derişim itibariyle insan sağlığına farklı iki etkisi bulunur. Belirlenen miktarın altında bulunduğunda özellikle çocuklarda diş gelişimini olumsuz etkiler. Ancak yine belirlenen miktarın üzerinde

bulunan florür ise insan vücudunda başka olumsuz etkiler yaratır (Fawell vd., 2006, WHO, 2002).

Normal şartlar altında insanlar günlük olarak zararlı olmayacak miktarlarda florlu bileşikleri alırlar ve bu durum daha az diş çürüğü ve daha kuvvetli kemiklerin oluşmasına sebep olur. Ancak uzun süre günlük olarak alınan flor miktarı güvenlik eşiğini aşacak olursa florozis olarak bilinen kronik flor zehirlenmesi ortaya çıkar. Florozis sonucu dişlerde, iskelet sisteminde, karaciğer, böbrek, kalp, gastrointestinal sistem ve endokrin sistemde patolojik değişiklikler oluşmaktadır (Varol ve Varol, 2010).

1.1.5. Flor iyonu tayini

Florür iyonu miktarının belirlenmesi için kullanılan yöntemler (WHO, 2002; Fawell vd., 2006).

- Spektrofotometrik yöntemler
- İyon seçici elektrot metodu
- İyon kromatografisi metodu

İyon seçici elektrot (ISE) metodu: Özellikle sulu çözelti içerisinde anyonların ve katyonların analizinde tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan analiz yöntemlerindendir. Bu yöntem, iyon seçici bir elektrot vasıtasıyla direkt potansiyometrik ölçümlerin alındığı elektroanalitik bir yöntemdir (Demir ve Memiş, 2011; Noh, 2005).

İyon kromatografisi (IC) metodu: Karışımlardaki kimyasal bileşiklerin ayrılması, tanınması ve tayini için kullanılan bir analitik metottur. Bu yöntemlerde çalışma düzeneği temel olarak sabit faz ve hareketli (mobil) fazdan oluşur. Mobil fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşimleri sebebiyle bir süre alıkonulurlar. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı derecelerde ve sürelerde olur (Altundağ vd., 2011; Noh, 2005).

1.1.6. Flor iyonunun sulardan ayrılması

Her bölgede güvenli su kaynaklarına ulaşmak mümkün olmadığından, sularda florür uzaklaştırma işlemine ihtiyaç duyulur. Florür konsantrasyonunu kabul edilebilir sınırlar içinde düzenlenmesi gerekmektedir.

Sulardan flor uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar iyon değişimi yöntemi (bone charcoal, iyon değiştirici reçine), çöktürme yöntemi (kireç ile, nalgonda tekniği ile), ileri yöntemler (ters osmoz, elektrodializ) ve adsorpsiyon yöntemi geniş çaplı olarak kullanım alanı bulan yöntemlerdir (Srivastav vd., 2013; Bhatnagar vd., 2011).

1.2. Adsorpsiyon

Bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişmesi olayına *adsorpsiyon* denir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzeye tutunmasıdır. Tutunan maddeye *adsorbat*, ona destek olan alttaki yüzeye ise *adsorban* adı verilir. Bu olayın tersine ise *desorpsiyon* denir.

1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Çözeltilerin derişimi ya da gazın basıncı: Adsorpsiyon, çözeltiler için derişimle ve gazlar için basınçla artar. Bu artış, adsorban üzerinde denge derişimine ulaşılan kadar sürer. Adsorban doyduğunda gazın basıncının ya da çözeltilerin derişiminin artması, adsorplanan madde miktarını değiştirmez (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

Ortamın sıcaklığı: Adsorpsiyon için sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağıllığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

Ortamın pH'sı: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri de pH'dır. Çünkü ortamın pH'sı hem adsorbantın yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler.

Polar olmayan bir yapının üzerine asit ve bazların adsorpsiyonu, ortamın pH' sından etkilenir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olurlar. Bu durum, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler. Sudaki tipik kirleticilerin adsorpsiyonu, genel olarak pH'nın artması ile azalma gösterir (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

Adsorbanın ve adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri: Adsorban ve adsorbatın hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri adsorpsiyonu etkiler. Bu özellikler arasında adsorbanın gözenek yapısı, adsorbanın yüzey alanı, adsorbatın tanecik yapısı, adsorbanın yüzey özellikleri, adsorbatın iyonlaşma eğilimi ve polaritesi gibi özellikler örnek olarak gösterilebilir (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

1.2.2. Adsorpsiyon çeşitleri

Yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyonun entalpi değeri kimyasal adsorpsiyona göre oldukça düşük olup, genel olarak 20 kJ/ mol düzeyindedir. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Entalpi değeri fiziksel adsorpsiyona göre çok büyüktür ve genel olarak 200 kJ/mol düzeyindedir. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar (Sarıkaya, 1993; Berkem vd., 1994).

İyonik adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

1.2.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında;

1. İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi,
2. Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
3. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
4. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
5. Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
6. Deklerinasyon (klor giderme) amaçları için kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

1.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için eşitlik 1.1' de ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.1)$$

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = $8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol.K

K = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_C = C_a/C_e \quad (1.2)$$

K = denge sabiti

C_a = Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e = Çözeltide kalan madde konsantrasyonu

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1.3)$$

eşitliğinden faydalanılır.

Son olarak eşitlik 1.4 kullanılarak lnK değeri 1/T değerine karşı grafiğe geçirilerek (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğiminden ΔH^0 ve kesiminden de ΔS^0 bulunur.

$$\ln K = [(\Delta S^0 - \Delta H^0) / R] \times 1/T \quad (1.4)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyonun uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olmasıyla açıklanabilir. ΔS^0 'nin pozitif değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığını göstermektedir.

1.2.5 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi, modellerin

oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır.

Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. En genel kullanım gören izoterm Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Aksu ve Yener, 2001; Aksu vd., 1999).

1.2.5.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermine ait bağıntı:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (1.6)$$

Denklemden;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)

n : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

Burada K_f ve n değerleri sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi hakkında bilgiler veren Freundlich izoterm sabitleridir. $\log q_e$ 'ye karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinden elde edilen doğrudan K_f ve n değerleri hesaplanabilir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ yi ve eğimide $1/n$ i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002).

1.2.5.2. Langmuir izotermi

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. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır.

Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir :

$$C/q = 1/(A_s \cdot K_b) + C/A_s \quad (1.7)$$

q = Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı

C = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi

K_b = Yüzey bağlanma enerjisi sabiti

A_s = Adsorpsiyon kapasitesi

Burada A_s ve K_b sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini ifade eden izoterm sabitleridir. C/q ’ ye karşı C değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/A_s$ değerini, kesim değeri ise $1/K_b A_s$ değerlerini verir.

1.2.6. Adsorpsiyon kinetiği

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1’e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir. Aşağıda iki ayrı adsorpsiyon kinetik modelin eşitliklerine değinilmektedir.

1.2.6.1 Yalancı (Pseudo) birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla bazı kinetik denklemler kullanılmıştır. Birinci dereceden Pseudo denklemi, bazı kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak da geçmektedir. Bu eşitlik aşağıdaki formülle gösterilmektedir. Lagergren (1989), katı

kapasitesine dayalı sıvı-katı sisteminin adsorpsiyonu için birinci dereceden eşitlik önermiştir. Bu eşitlik sıvı faz sorpsiyon reaksiyonunda en çok kullanılan eşitliktir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.8)$$

Burada q_e denge durumunda, q_t (mg/g) herhangi bir t anında birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını ifade etmektedir. k_1 ise denkleme ait sabittir ve eğimden hesaplanır.

1.2.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho ve McKay (1994) hız eşitliğini integre ederek Pseudo-ikinci derece eşitliğini öne sürmüşlerdir. Bu model,

$$t / q_t = (1 / k_2 q_e^2) + (t / q_e) \quad (1.9)$$

Burada k_2 denkleme ait sabittir. Eğer ikinci dereceden Pseudo denklemi uygulanabiliyorsa t / q_t ile t arasındaki grafik lineer olmalıdır. Bu sayede k_2 ve q_e eğim ve kesim noktasından kolaylıkla hesaplanabilir (Arslan, 2009).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İyon değiştirici membranlar ile florür giderimi üzerine yapılan çeşitli alışmalar;

Durmaz vd. (2005), Neosepta AHA anyon değiştirici membran kullanarak donnan diyaliz çalışması yapmışlardır. Donnan dializ deneylerinde florür iyonu taşınımına konsantrasyon etkisi, pH etkisi, ve besleme fazına eklenen bazı iyonların (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) etkisi incelenmiştir. Besleme fazında pH 3-6 arasında yapılan deneylerde optimum, pH 6 olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda iyon taşıma verimi en başarılı membranlar sırayla Neosepta AFN > Neosepta AHA > SB-6407 bulunmuştur. En çok florür geçişini sağlayan iyonlar $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ olarak bulunmuştur.

Kır ve Alkan (2006), sulu çözeltilerden florürü uzaklaştırmak için plazma modifiye edilmiş ve orijinal P2C1An membran kullanarak donnan diyaliz yöntemi çalışmışlardır. Konsantrasyon, pH, ve besleme fazında farklı değerlik anyonların etkilerini araştırmışlardır. P2C1An membranın yüzeyi plazma ile modifiye edilmiş ve florür akış değerleri modifikasyon öncesi ve sonrası değerlendirilmiştir. Besleme fazının artan konsantrasyon değeri ile florür akış hızının arttığı bulunmuştur. 3 ile 9 arasında pH da çalışılmış ve optimum pH 5.5 bulunmuştur. Farklı iyonlarla yapılan çalışmada en çok florür geçiş $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ şeklinde bulunmuştur.

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 arttığını, florür ile birlikte diğer iyonların bulunmasının taşınımı azalttığını tespit etmiştir.

Altıntaş vd. (2009), nitrat iyonunu uzaklaştırmak için SB-6407 ve Neosepta AMX anyon değiştirici membran kullanarak donnan diyaliz yöntemi çalışmışlardır. Her iki membran içinde, alıcı faz konsantrasyonunun artışı ile nitrat taşınımının arttığı ve besleme fazında bulunan diğer anyonların varlığı ile nitrat iyonu taşınımının azaldığı

tespit edilmiştir. Ayrıca, SB-6407 membranı ile nitrat taşınımı veriminin Neosepta AMX membranına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

İleri yöntemler (ters osmoz, elektrodializ) kullanılarak florür giderimi üzerine yapılan çeşitli çalışmalar;

Amor vd. (2001), de yapmış oldukları çalışmada acı sulardan elektrodializ yöntemiyle florür giderimi araştırmışlardır. Acı sulardaki toplam çözünmüş katıların 3000 ppm olmasına karşın içerdiği florür konsantrasyonun 3 ppm civarında olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalardan sonra elektrodializin, üretilen suyun kalitesi ile ilgili hedeflerin tümüne ulaşıldığını göstermektedir. Elektrodializ yönteminin, diğer yöntemlere göre daha basit ve çevresel ihtiyaçlara daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Menkouchi Sahli vd. (2007), Fas'ta bazı yer altı su kaynaklarında florür konsantrasyonunun oldukça fazla olduğunu saptamışlardır. Florür iyonunu uzaklaştırmak için florür giderim yöntemlerinden olan doğal "chitosan" ile adsorpsiyon ve elektrodializ yöntemlerini uygulamışlardır. Tuz ve florür içeren acı sularda elektrodializ sisteminin, doğal "chitosan" ile adsorpsiyon yöntemine göre daha iyi performans sergilediğini belirtmişlerdir.

Tahaikt vd. (2007), Fas'ın birçok bölgesinde içme sularının florür konsantrasyonunun standart değerleri aştığı için pilot bölgeler seçerek nanofiltrasyon yöntemi ile sudan flor uzaklaştırma çalışmaları yapmışlardır. Florür uzaklaştırma işlemleri iki modül ile bir nanofiltreleme pilot tesis kullanarak, yeraltı sularında çalışılmıştır. Basınç ve hacim azaltma faktörü gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Ergun vd. (2008), yapmış oldukları bu çalışmada elektrodializ yöntemiyle SB-4067 anyon değiştirici membran kullanılarak sulardan flor giderimine çalışmışlardır. Donnan diyaliz şartlarında, besleme fazının optimum pH'sı 6 olarak belirlenmiştir. Elektrodializ durumunda, akım yoğunluğunun, besleme fazı konsantrasyonunun ve birliktaki iyonların florür giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Adsorpsiyon yöntemi ile florür giderimi üzerine yapılan çeşitli çalışmalar;

Srimurali vd. (1998), kaolinit, bentonit, linyit ve nirmali tohumları gibi düşük maliyetli materyal kullanarak sudan florür uzaklaştırmak ve bu materyallerin adsorpsiyon kapasitelerini araştırmak için çalışmışlardır. Çalışmalar ayrıca optimum pH, temas süresi, adsorban boyutu ve dozunu belirlemek için de yapılmıştır. Bu çalışmada nirmali tohum ve linyit gibi malzemelerin % 6-8 arasında florür uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Kaolinit ile yapılan çalışmalarda ise % 18,2 uzaklaştırma kapasitesine ulaşılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi de % 38-46 ile bentonit ile yapılan çalışmalarda bulunmuştur.

Raichur ve Basu (2001), Hindistan'ın çeşitli bölgelerinde suda flor kirliliğine rastlanması üzerine adsorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdan flor iyonu uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Adsorban olarak ender bulunan karışık toprak oksitleri kullanmışlardır. Temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun % 90'dan fazlasının, ilk 5-10 dakika içinde meydana geldiğini ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Optimum pH'yı da 6,5 olarak bulmuşlardır. Ayrıca nitrat ve sülfat gibi iyonların varlığının adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde etkilemediğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak, bu çalışmada doğal nadir toprak oksitlerinin adsorban olarak kullanabileceği sonucuna varmışlardır.

Çengeloğlu vd. (2002), kırmızı çamuru sulardaki florun uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Çalışmalarda florür iyonu giderimine pH etkisi, adsorban miktarı ve adsorpsiyon süresi gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Florür iyonu taşınımının maksimum olduğu pH değerini 5,5 olarak tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon için yeterli olan sürenin ise 2 saat olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kırmızı çamuru asitle muamele ederek aktifleştirmenin florun uzaklaştırma verimini artırdığını tespit etmişlerdir.

Kamble vd. (2007), kitin, kitosan ve lantanyum ile modifiye edilmiş kitosan maddelerini adsorban olarak kullanarak sudan florür uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Adsorpsiyon üzerine; pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu

ve diğer iyonların varlığı gibi çeşitli fizikokimyasal parametrelerin etkisi incelenmiştir. Maksimum pH'yı 6,7 bulmuşlardır. İçme suyunda bulunan klorür, sülfat, karbonat ve bikarbonat iyonlarının büyük ölçüde florür adsorpsiyonunu etkilediğini tespit etmişlerdir. Maksimum florür adsorpsiyonuna 20 dakika içinde ulaşılmıştır. Adsorpsiyon dengesi verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Meenakshi vd. (2008), kaolinit kilinin florür adsorpsiyonu kapasitesini incelemişlerdir. Kil minerallerinin yüzey alanı mekanokimyasal aktivasyon ile 15,11 m²/g den 32,43 m²/g e yükseltilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarını pH, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık, diğer iyonların etkisi gibi parametreleri hem kaolinit kili hemde aktivasyon yapılmış kaolinit kili ile optimize etmişlerdir. pH çalışmaları nı 3-11 arasında yapmışlardır. Adsorbanların FTIR ve XRD karakterizasyonları çıkarılmıştır. Kil metaryalinin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak incelenmiştir. 303, 313, 323 K olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta çalışmışlardır. Uygun koşullarda elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir izotermine tabi tutulmuş, adsorpsiyon işleminin Freundlich ve Langmuir izotermi ile kontrol edilebilir olduğu bulunmuştur. Aktive edilmiş kaolinit kilin termodinamik sonuçları incelendiğinde endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon olduğu, kinetik çalışmalarda ise Pseudo-birinci dereceden olduğunu bulmuşlardır.

Kamble vd. (2009), bentonit kil lantanyum, magnezyum ve manganazla ayrı ayrı muamele ederek sulu çözeltilerden florür iyonu uzaklaştırma kapasitelerini incelemişlerdir. pH, adsorban miktarı, başlangıç florür konsantrasyonu, diğer iyonların etkisi gibi çeşitli fizikokimyasal etkilerini araştırmışlardır. Lantanyum-bentonit adsorbanın flor uzaklaştırma kapasitesi, magnezyum-bentonit, manganaz-bentonit ve orijinal bentonit kilinin adsorpsiyon kapasitesinden yüksek bulunmuştur. Asidik pH içinde adsorbanın, florür iyonu adsorpsiyonunu bazik bölgedekine göre daha yüksek olarak tespit etmişlerdir. Karbonat ve bikarbonat anyonlarının varlığının adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü ve maksimum florür uzaklaştırmasının ilk 30 dakika içinde elde edildiğini tespit etmişlerdir. Modifiye edilmiş adsorbanların florür iyonunu uzaklaştırmada verimi artırdığı sonucuna varmışlardır.

Göde vd. (2010), Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması için çalışma yapmışlardır. Bu çalışma için Reşadiye bölgesinden ve Hançılı bölgesinden kil olarak adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanları doğal haliyle, H₂SO₄ ile aktive edilmiş haliyle ve HCl ile aktive edilmiş haliyle kullanmışlardır. Adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, başlangıç Cr(VI) konsantrasyon, zaman ve adsorban miktarının etkisini incelemişler. Doğal ve asit ile aktive edilmiş killerin X-ray analizi yapılmış ve aktive edilmiş killerin katmanlı bir yapıya sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri denge izotermi tanımlamak için kullanılmış ve izoterm sabitlerini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon ortamının, ilk Cr (VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve pH arasında sıkı bir bağlantı olduğunu göstermiştir. Yaklaşık 120 dakikada en iyi uzaklaştırma kapasitesine ulaşılmış ve ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Optimum pH 3-4 arasında bulmuşlardır. Maksimum uzaklaştırma kapasitesini % 73 ile 1.0×10^{-4} M Cr(VI) çözeltisinde HCl ile muamele edilmiş Hançılı kili adsorbanı kullanılarak yapılan çalışmada olduğunu, asit aktivasyonun killerin adsorplama kapasitesini artırdığını tespit etmişlerdir.

Sun vd. (2011), Bu çalışmada natural zeolit çeşitlerinden olan yüksek kristallik ve acık gözenek özelliğine sahip stibit zeoliti (STI), FeCl₃ ile muamele ederek içme suyundan florür iyonunu uzaklaştırmışlardır. STI ve modifiye edilmiş STI' nın karakterizasyonu FTIR, taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını difraksiyon (XRD) ve fotoelektronlu spektroskopisi (XPS) ile yapılmıştır. Florür iyonu adsorpsiyonu için modifiye edilmiş STI' nın temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyon, pH ve diğer iyonların etkisi üzerinde çalışmışlardır. Modifiye edilmiş STI' nın Langmuir adsorpsiyon izotermine ve birinci dereceden pseduo denlemine uygun olduğunu bulmuşlardır.

Zhang vd. (2011), yaptıkları çalışmada doğal zeoliti kalsiyum klorür ile modifiye ederek adsorban olarak kullanmışlardır. Temas süresi, pH, diğer iyonların etkisi ve başlangıç florür konsantrasyonu gibi parametreleri incelemişlerdir. Maksimum florür tutma kapasitesini CaCl₂ ile modifiye edilmiş zeolit kullanarak 100 mg L⁻¹ 'lik bir başlangıç konsantrasyonunda 1,766 mg g⁻¹ florür ile tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon

kinetiğini Pseudo-ikinci derece kinetik modeline uyduğunu ve endotermik bir tepkime olduğunu tespit etmişlerdir.

Huang vd. (2012), protanlanmış çapraz bağlı kitosan parçacıkları (PCP) kullanarak sulu çözeltiden flor uzaklaştırma deneyleri yapmışlardır. PCP nin FTIR, XRD ve SEM karakterizasyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon izotermi, adsorban miktarı, pH, temas süresi, diğer anyonların etkisi gibi çeşitli parametrelerde çalışmışlardır. Optimum pH'yı 7 ve denge süresini 40 dk olarak tespit etmişlerdir. Diğer iyonların etkisinde özellikle yüksek değerlikli sülfat gibi anyonların varlığında florür adsorpsiyonun zayıfladığını tespit etmişlerdir.

Goswami ve Purkait (2012), yaptıkları bu çalışmada doğada asidik halde bulunan aliminyumu adsorban olarak kullanıp florür iyonu uzaklaştırma performansını incelemişlerdir. Adsorbanın karakterizasyonunda XRD, SEM, BET, FTIR ile yaptıkları ölçümlerde yüzey alanını $144,27 \text{ m}^2/\text{g}$ bulmuşlardır. Adsorplama deneylerini pH, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi farklı parametreler ile gerçekleştirmişlerdir. Florür iyonunu uzaklaştırmak için maksimum pH'ı 4.4 bulmuşlardır. Çok yüksek ve çok düşük pH değerlerinde florür iyonu giderme kapasitesinin etkilendiğini göstermişlerdir. Fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisini $95,13 \text{ kJ/mol}$ olduğunu ve sistemin endotermik tepkimeye uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Kinetik çalışma sonuçları incelendiğinde sistemin yalancı ikinci dereceden denkleme uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon dengesinin hangi izoterm uygun olup olmadığını incelemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile çalışmışlar, adsorpsiyonun Langmuir izoterm modelini takip ettiğini ve $8,4 \text{ mg/g}$ adsorplama kapasitesi olduğunu tespit etmişlerdir. Son olarak, sulu çözeltiden verimli şekilde florür iyonunu uzaklaştırmak için adsorban miktarının bilinmesinin gerekliliğini vurgulamışlardır.

Tomar vd. (2013), flor iyonunun insana zararlı etkisini azaltmak için sulu çözeltiden bu iyonun uzaklaştırılması çalışmasını yapmışlardır. Bunun için yeni bir analitik Zr-Mn kompozit malzeme kullanılarak flor uzaklaştırması yapılmıştır. Adsorpsiyon X-ışını difraksiyonu (XRD), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve FTIR gibi çeşitli tekniklerin kullanımı ile teyit edilmiştir. Belli parametrelerin optimizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Optimize edilmiş koşullarda ($1,2 \text{ g/50 mL}$, pH 7, sıcaklık

29 °C ve temas süresi 145 dakika) % 90 kadar florür iyonu sulu çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, Freundlich adsorpsiyon izoterminine uygun adsorpsiyon gerçekleştiğini de tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, Zr-Mn kompozit malzeme florür iyonu uzaklaştırmada etkili bir biçimde kullanılabilecektir.

Li vd. (2013), yapmış oldukları bu çalışmada manganez oksit kaplı grafin oksiti sentezlemişler ve bu yeni adsorbanın karakteristik özelliklerini TEM, XRD, FTIR ve BET analizleri ile incelemişlerdir. Çeşitli koşullar altında (sıcaklık, pH, adsorban miktarı, temas süresi) adsorbanın adsorpsiyon davranışını araştırmışlardır. Florür iyonu uzaklaştırmak için yapılan bu çalışmada optimum pH'yı 5,5-6,7 arasında bulmuşlardır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir adsorpsiyon izoterminine uygun olduğunu ve maksimum florür adsorpsiyonu kapasitesinin 11,93 mg/g ile manganez oksit kaplı grafin oksitle elde edildiğini tespit etmişlerdir. Kinetik adsorpsiyon verileri de yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak incelenmiştir. Termodinamik adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde tepkimenin kendiliğinden ve endotermik tepkime olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Yadav vd. (2013), bu çalışmanın amacını geliştirmekte olan ülkelerin kırsal alanlarında uygulanabilir uygun maliyetli bir yöntem geliştirip sulu çözeltilerden florür iyonunu uzaklaştırmak olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, yeni üç düşük maliyetli aktif karbon küspesi (ABC), ham talaş (SDR) ve ham buğday samanı (WSR) olmak üzere tarımsal biyokütle esaslı adsorbanların fizibilitesini araştırmışlar ve bu adsorbanların performansını ticari olarak temin edilebilen aktive karbon (CAC) ile karşılaştırmışlardır. 5 mg L⁻¹ florür içeren sulu çözelti, pH 6 da, 60 dakikalık temas süresi ile adsorban miktarının 4 g L⁻¹ kullanıldığı bir çalışmada florür iyonu uzaklaştırma kapasitesine % 57,6, % 56,4, % 49,8 ve % 40,2 ile sırasıyla CAC, ABC, SDR, ve WSR adsorbanları ile ulaştığını tespit etmişlerdir. Tüm adsorbanlar için adsorpsiyonun deneysel verilerini Freundlich izoterminine uygun olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiğini yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partiküller arası difüzyon modelleri açısından incelemişler ve yalancı ikinci dereceden reaksiyona uygunluğu tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan adsorbanlar

Bu çalışmada yalvaç kili, diatomit ve ignimbirit adsorban madde olarak kullanılmıştır. Yalvaç kili Isparta ili yalvaç ilçesinden, diatomit ve ignimbirit Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezinden temin edilmiştir.

Kullanılan adsorbanların kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Adsorbanların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Diatomit	İgnimbirit	Yalvaç kili
Numune boyutu	250 mikron altı malzeme	125 mikron altı malzeme	63 mikron altı malzeme
Yoğunluk	2,1 gr/cm ³	2,27 gr/cm ³	2,09 gr/cm ³
Birim hacim kütle	0,35 gr/cm ³	0,94 gr/cm ³	1,08 gr/cm ³
Gözeneklilik oranı	% 79-% 87	% 54-% 61	% 44-% 52
Gözenek boyut aralığı	3 mikron-18 mikron	3 mikron-18 mikron	4 mikron-13 mikron

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Tüm kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiş ve analitik saflıktadır.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Madde	Formülü
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄
Hidroklorik Asit	HCl
Sodyum Hidroksit	NaOH
Sodyum Klorür	NaCl
TISAB	

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- pH- Metre : Hanna HI 221 pH meter
- Florür Elektrodu : Thermo Orion 9609 BN
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) : VEGA TESCAN
- Shaker (Sallayıcı) : SHEL LAB(Model no:SI4-2) Shaking INCUBATOR
- Analitik Terazı : Shimadzu Ax200
- Ultra Saf Su Cihazı : Millipore Elix 10 UV Water Purification System
- Etüv : Nüve FN 500

3.1.4. Isparta ili su örnekleme istasyonları

Araştırma Isparta ili sınırları içinde yer alan Milas çeşme suyu ve Andık deresi olmak üzere 2 farklı istasyonda yürütülmüştür. İstasyonların seçiminde florür iyonu miktarı dikkate alınmıştır.

Andık deresi, Isparta ilinin batı tarafında dere mahallesi sınırları içinde bulunmaktadır. Bu bölgede volkanik kayalar bulunmaktadır.

Milas, Isparta ilinin güney batısında yer alan piknik yeridir. Milas kaynakları, Isparta Akdağ volkanı sedimentlerinden çıkmaktadır.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorbanların hazırlanması (aktifleştirilmesi)

3.2.1.1. Yalvaç kili

Bu adsorban herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır. Orijinal hali ile kullanılmıştır.

3.2.1.2. Diatomit

15 g diatomit 2M H₂SO₄ çözeltisi içinde 2 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Daha sonra aşırı sülfat iyonlarının uzaklaştırılması için birkaç defa yıkanan

numuneler siyah bant süzgeç kağıdı ile süzülüp etüvde 100⁰C de 8 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numuneler deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

3.2.1.3. İgnimbirit

15 g ignimbirit tartılmıştır. Tartılan bu numune geri soğutucu altında 2M H₂SO₄ çözeltisi ile 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra sülfat iyonlarının uzaklaştırılması için birkaç defa yıkanan numuneler siyah bantla süzülüp etüvde 100⁰C de 8 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numuneler üzeri kapalı bir şekilde desikatörde saklanmıştır.

3.2.2. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde 50 mg/L derişiminde stok florür çözeltisi hazırlanmış, bu stok çözeltiden konsantrasyon çalışmalarında kullanmak için belirli oranlarda seyreltilerek konsantrasyonları 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 mg/L olan çözeltiler hazırlanmıştır.

Çözeltilerin pH ayarlamalarında 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca bütün numunelere iyonik şiddet ayarlaması için 0,1 M NaCl eklenmiştir. Florür elektrotuotu ölçümlerde iyonik şiddet ayarlayıcısı olarak TISAB II çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.3. Su örneklerinin alınması

Çalışmalara, 2013 yılında başlamış olup, yaz arazisi ağustos ayında, sonbahar arazisi ekim ayında, kış arazisi aralık ayında, ilkbahar arazisi de nisan ayında gerçekleştirilmiştir.

İstasyonlardan su örneklerinin homojen bir şekilde alınmasına dikkat edilmiştir. Örnekler plastik şişelerde muhafaza edilmiş ve örnekleme alanında plastik şişeler 2 kez örnek alınan su ile yıkanmıştır.

Kesikli analizlerden elde optimum koşullar belirlenen 2 istasyon noktasından alınan su örneklerinde pH'sı 6'ya ayarlanarak çalışılmıştır.

3.2.4. Florür iyonu için adsorpsiyon deneyleri

3.2.4.1. Konsantrasyon deneyleri

Yalvaç kili, aktive edilmiş ignimbirit ve diatomitten 0,1 g tartılıp ayrı ayrı şişelere ilave edilmiştir. 50 mg/L stok flor çözeltisinden seyreltilerek 1, 2, 4, 6, 8, 10 ve 20 mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmış ve bu hazırlanan çözeltilerden 20'şer mL alınıp şişelere ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülüp balon jode 25 mL' ye tamamlanmış ve flor elektrodu ile miktarları ölçülmüştür.

Aynı işlem aktive edilmemiş adsorbanlar kullanılarak aynı şartlarda yapılmıştır.

3.2.4.2. pH deneyleri

10 mg/L derişiminde hazırlanan flor çözeltilerinin pH'sı, 0,01 M HCl ve 0,01 M NaOH çözeltileriyle 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0' ye ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan 20 mL' lik çözeltiler içine ayrı ayrı 0,5 g yalvaç kili, aktive edilmiş diatomit ve ignimbirit tartılmış ve şişelere ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 2 saat çalkalanmıştır, çalkalanma işleminden sonra süzölmüş ve distile su ile 25 mL ye tamamlanan çözeltilerin flor miktarları, ölçölmüştür.

3.2.4.3. Sıcaklık deneyleri

0,1'er gram yalvaç kili, ignimbirit, diatomit tartılıp ayrı ayrı şişelere konulan adsorbanların üzerine pH'sı 6 olan 20 mL 10 mg/L lik flor çözeltisi eklenmiştir. Sıcaklık ayarlı Shaker (Sallayıcı) kullanılarak 25, 35, 50 ve 60°C sıcaklıklarda 2 saat karıştırıldıktan sonra süzölp distile su ile 25 mL ye tamamlanan çözeltilerin florür iyonu miktarları ölçölmüştür.

3.2.4.4. Zaman deneyleri

Temas süresi için 30 dakika ve 2, 16, 24, 48 saatlik dilimler belirlenmiştir. 0,1' er gram adsorbanlar üzerine florür çözeltisinden (10 mg/L) 20 mL ilave edilerek belirtilen zaman dilimlerinde karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra süzülüp distile su ile 25 mL' ye tamamlandıktan sonra flor miktarları tayin edilmiştir.

3.2.4.5. Adsorban madde miktarı deneyleri

0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1 g alınarak tartılan yalvaç kili, ignimbirit, diatomit ayrı ayrı şişelenip üzerlerine pH 6 da 10 mg/L florür çözeltisinden ilave edilerek 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra süzme işlemi yapılarak süzüntü distile su ile 25 mL'ye tamamlanmış ve flor elektrotodu ile ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

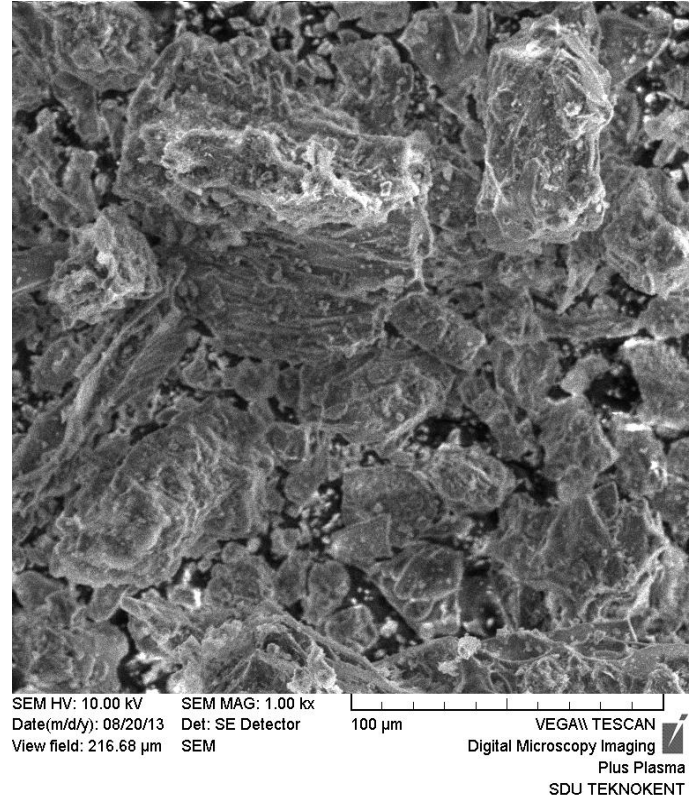
Bu bölümde, laboratuvar ortamında kesikli (batch) şartlarda farklı adsorbanların, sulardan florür iyonu giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorbanların, florür iyonu adsorpsiyonuna; konsantrasyon, pH, zaman, sıcaklık ve adsorban madde miktarı gibi parametreleri çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Maksimum florür uzaklaştırma için adsorbanlar asit ile aktive edilmiş ve asit aktivasyonu sonucu elde edilen adsorbanların morfolojik yapıları SEM ile karakterize edilmiştir.

Kesikli sistemde elde edilen veriler Isparta bölgesinde belirlenen 2 noktadan alınan su örneklerinde kullanılması durumundaki etkileri tekrar incelenmiştir.

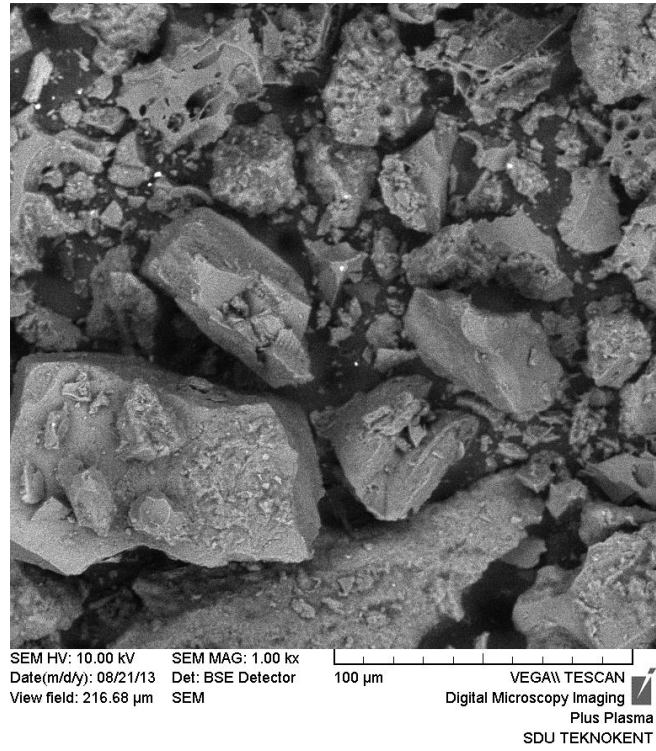
Sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçları termodinamik ve kinetik olarak da incelenmiştir.

4.1. SEM Sonuçları

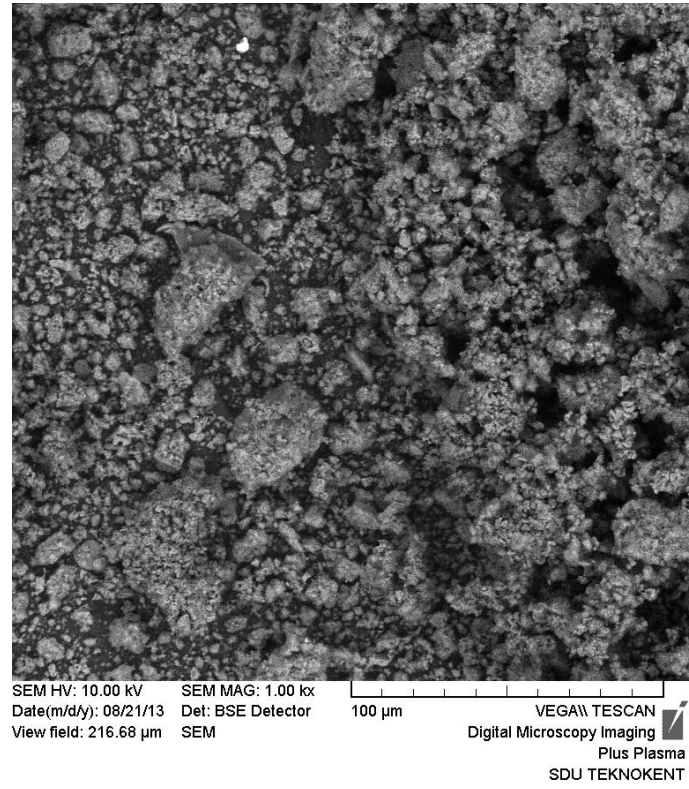
Adsorban maddelerin karakterizasyonu için SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Adsorbanların aktivasyon işleminden önce ve sonra Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri aşağıda Şekil 4.1-4.5’ de gösterilmiştir.



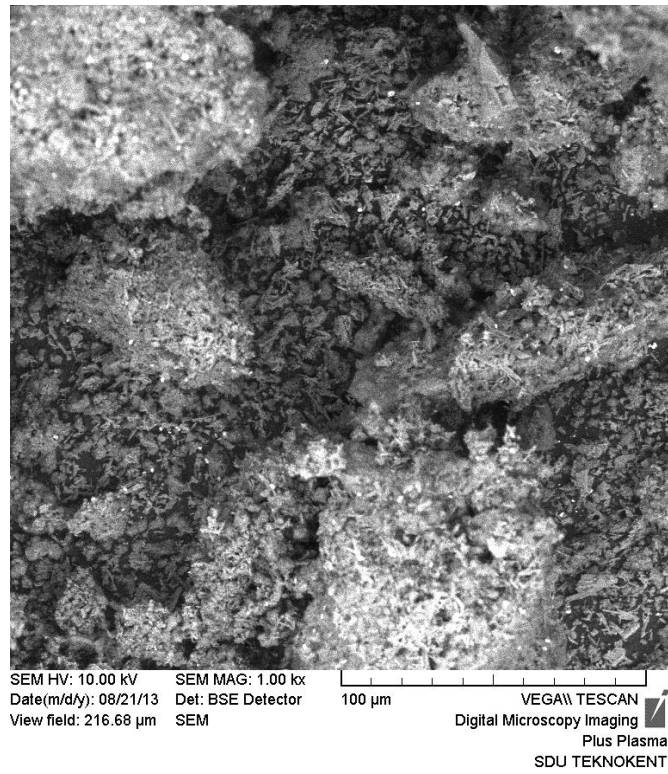
Şekil 4.1. Orijinal ignimbirit



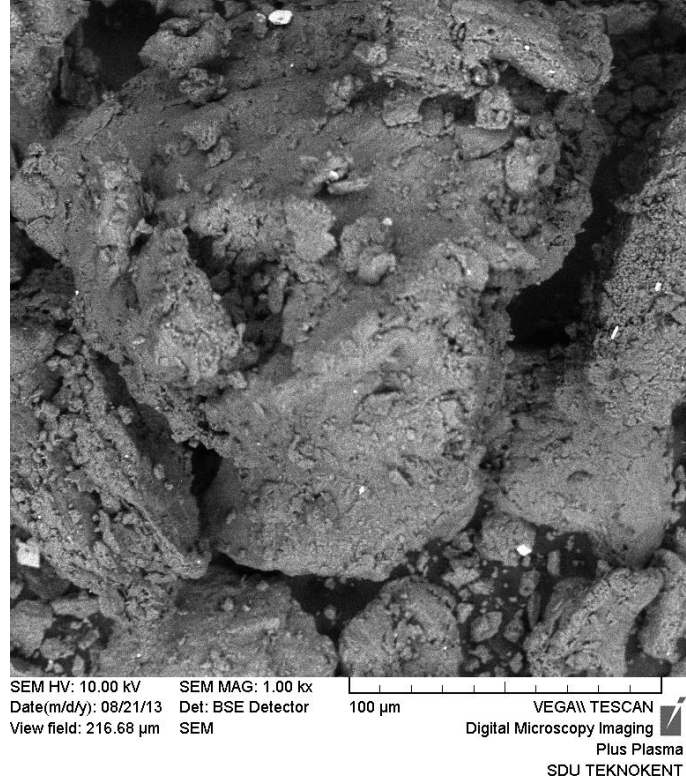
Şekil 4.2. Aktive edilmiş ignimbirit



Şekil 4.3. Orijinal diatomit



Şekil 4.4 Aktive edilmiş diatomit



Şekil 4.5. Orijinal yalvaç kili

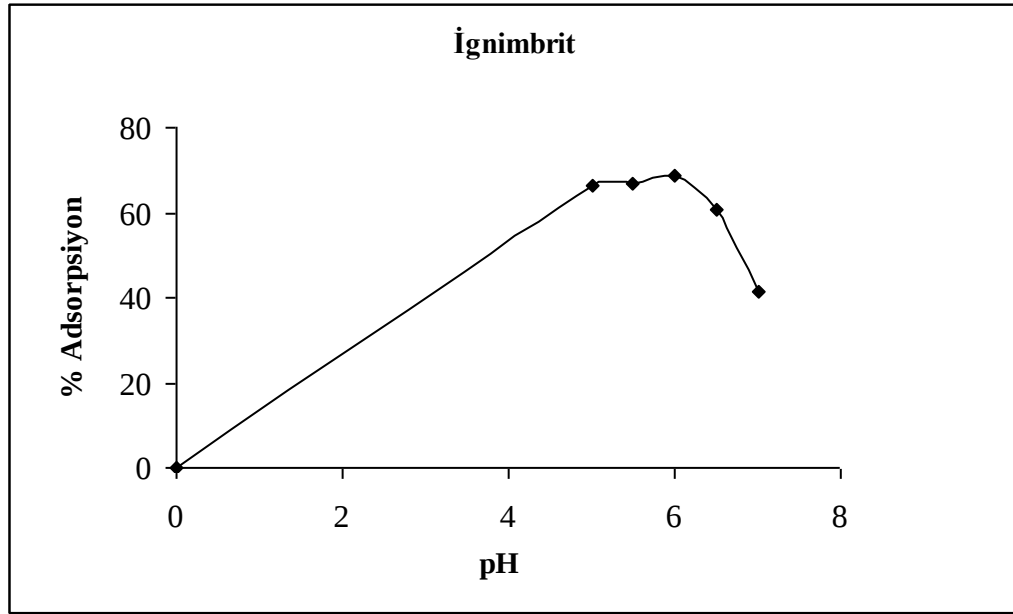
Yukarıda ki şekiller incelendiğinde orijinal adsorbanların yüzeyinde, büyük partiküllü ve düzensiz tabakalardan oluşan bir görünüm gözlenmektedir (Şekil 4.1, 4.3, 4,5). Adsorban maddelerin aktifleştirme işlemi sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde ise büyük partiküllerin daha küçük partiküle dönüştüğü görülmektedir. SEM görüntüleri 100 µm olarak alınmıştır.

Daha yüksek büyütme oranlarında elde edilen görüntüler aktiviteasyon işleminin partikül gelişimi ve partikül boyut dağılımına önemli ölçüde etki ettiğini ve başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

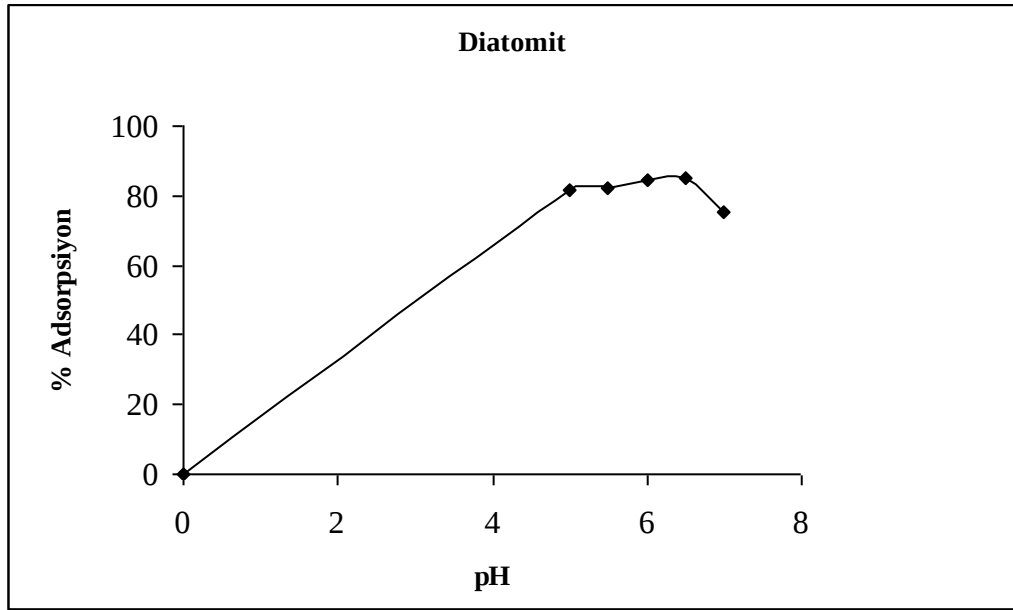
4.2 Adsorpsiyon Deneyleri

4.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH' ın etkisi

Florür adsorpsiyonu için, aktive edilmiş diatomit ile ıgnimbirit adsorbanlarının optimum pH değışimi incelenmiş ve ilgili grafik şekil 4.6 ve 4.7 de verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması 10 mg/L derişiminde florür çözeltisi ve 0,5 g adsorban madde kullanılarak, 2 saat karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Sekil 4.6 İgnimbirit kapasite değerinin pH ile değışimi



Sekil 4.7 Diatomit kapasite değerinin pH ile değisimi

Şekil 4.6. ve 4.7.' de görüldüğü gibi ignimbirit ve diatomit ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en fazla florür iyonu adsorpsiyonun pH 6- 6,5 arasında olduğu görülmüştür ve bundan sonra yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH=6 değerinde yürütülmüştür. Bulunan bu sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir (Tor, 2006).

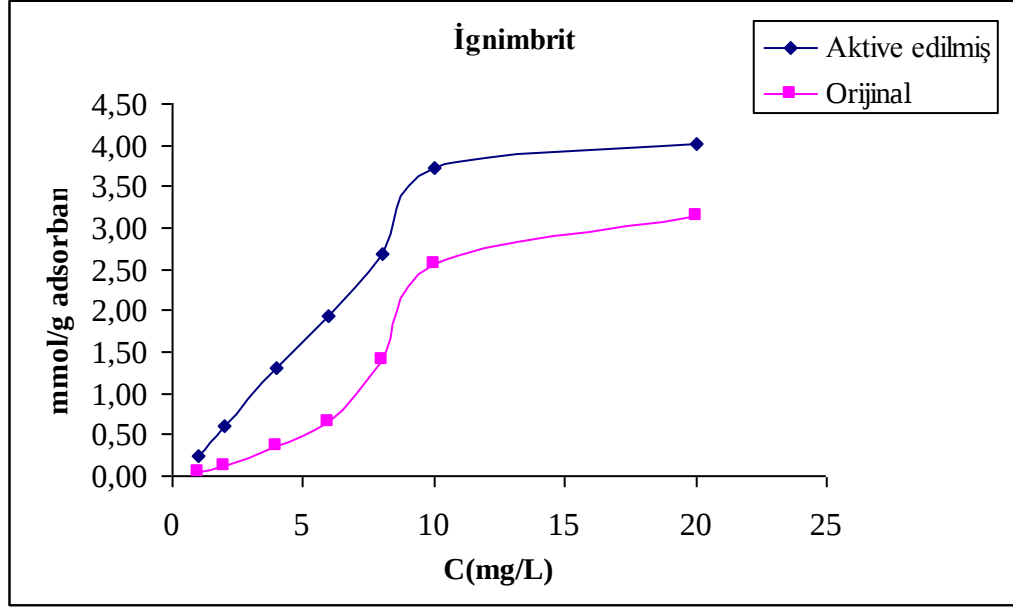
Sujuna vd. (1998), şap çamurunu sulu çözeltideki florürün uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. 3 ile 9 arasında değişen pH değerlerinde çalışmışlar ve florür iyonu taşınımının en yüksek olduğu pH değerini 6 olarak saptamışlardır.

Raichur vd. (2000), toprak oksitlerini adsorban madde olarak kullanarak ortam pH değerlerinin florür iyonu giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. 3 ile 11 arasındaki pH değerlerini incelemişlerdir. Araştırmalar sonucunda optimum pH'yı 6-6,5 arasında bulmuşlardır.

4.2.2. Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 4.8-4.10' da ignimbirit, aktive edilmiş ignimbirit, diatomit ve aktive edilmiş diatomit ve yalvaç kili adsorbanlarının çeşitli derişimlerdeki florür adsorplama kapasitesi sonuçları karşılaştırmalı grafiklerde verilmiştir.

Konsantrasyon deneylerinde C (adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin miktarı (mmol))'na karşı q (birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)) değerleri grafiğe geçirilerek veriler yorumlanmıştır.

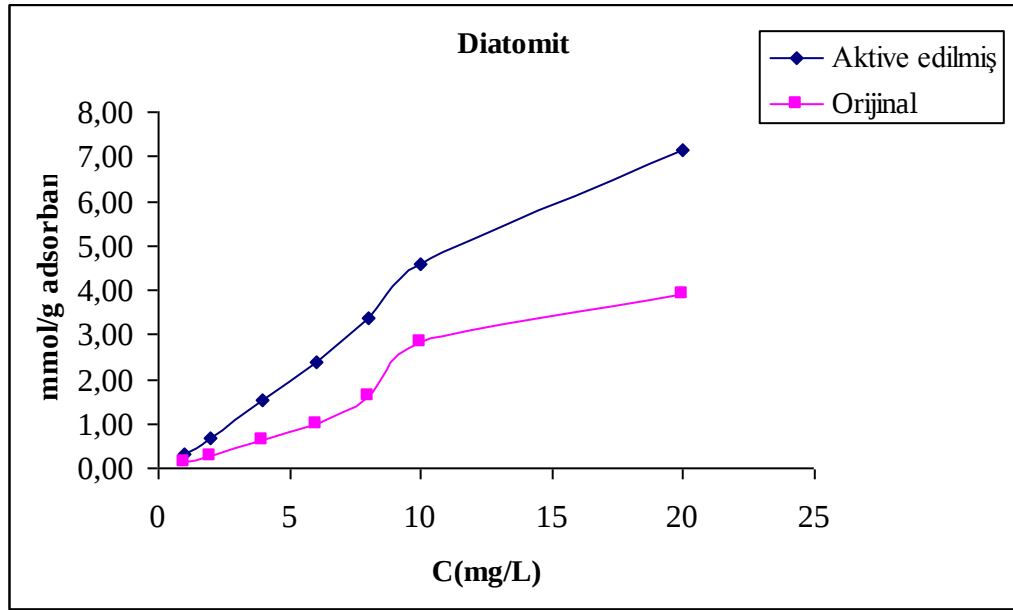


Şekil 4.8. Aktive edilmiş ve orijinal ignimbiritin florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

(adsorban madde miktarı 0,1g, temas süresi 2 saat, pH 6)

İgnimbirit ve aktive edilmiş ignimbiritin florür adsorpsiyonu izotermi Şekil 4.8’ de verilmiştir. İgnimbirit her iki durumda da artan konsantrasyon değerlerinde aynı oranda artış göstermiştir. Aktive edilmiş ignimbirit adsorbanı kullanılarak yapılan florür adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesinin, orijinal ignimbirit adsorbanı kullanılarak yapılan florür iyonunun adsorpsiyon kapasitesinden yüksek olduğu görülmektedir.

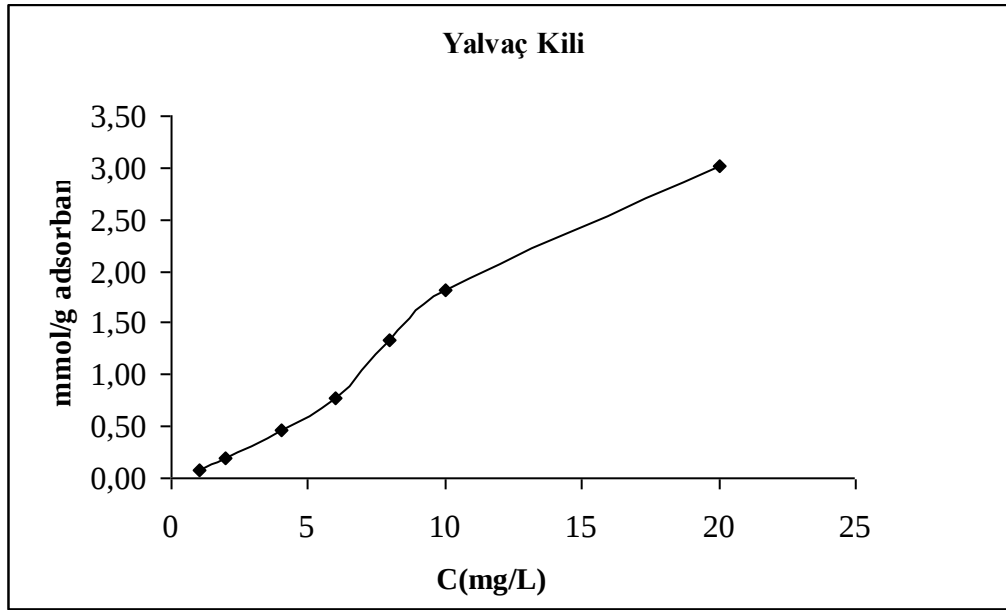
Orijinal diatomit ve aktive edilmiş diatomit adsorbanları kullanılarak yapılan florür iyonlarının adsorpsiyon grafiği Şekil 4.9’ da verilmektedir. Bu çalışmada açıkça görüldüğü gibi adsorbe olan florür miktarı aktive edilmiş diatomit kullanıldığında daha yüksektir.



Şekil 4.9 Aktive edilmiş ve orijinal diatomitin florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

(adsorban madde miktarı 0,1g, temas süresi 2 saat, pH 6)

Şekil 4.10' da yalvaç kili adsorbanı kullanılarak florür iyonunun adsorplama kapasitesi grafiği verilmiştir. Konsantrasyon artışıyla adsorpsiyonun artarak devam ettiği fakat belli bir derişimden sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değeriinden sonra sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.10 Yalvaç kili florür adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

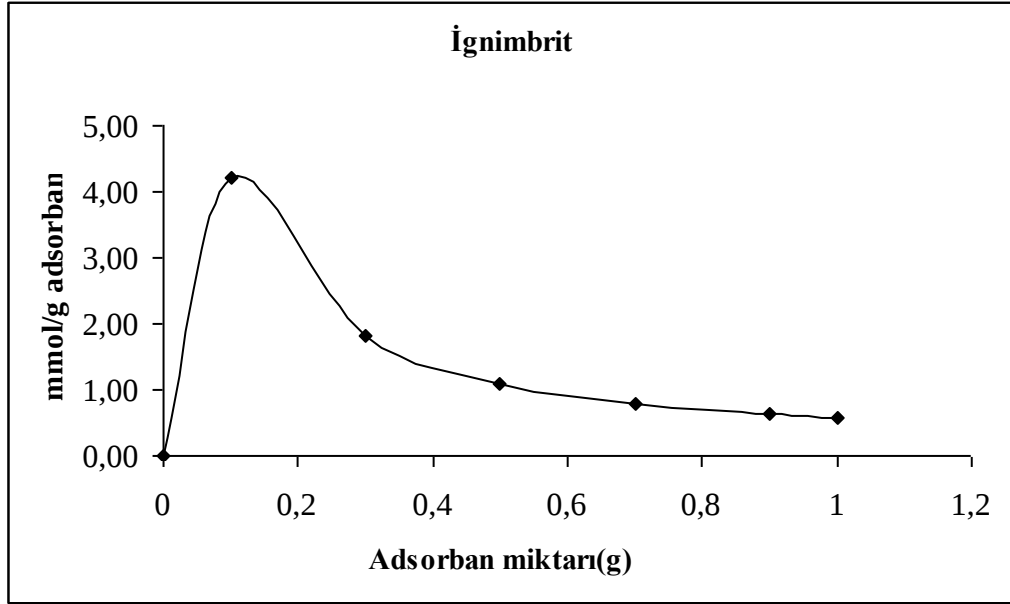
(adsorban madde miktarı 0,1g, temas süresi 2 saat, pH 6)

Şekil 4.8 ve 4.9’ da görüldüğü gibi aktive edilmiş adsorbanların florür iyonu tutma kapasitesi daha yüksektir. Yüzey aktivasyonu için asidin yüksek konsantrasyonu adsorbanın yüzey alanını protonlar ve florür iyonu adsorpsiyonunu artırır (Vinitnantharat vd., 2010). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çengelöğlu vd. (2001), aktive edilmiş kırmızı çamur kullanarak florür uzaklaştırma sonuçları ile uyum içindedir. Benzer şekilde (Bhattacharyya vd., 2011)’ nın yaptığı çalışmada sonuçlar asit aktivasyonu nedeniyle artan yüzey alanı ve gözenek hacmi, muamele edilmemiş kil minareleri ile karşılaştırıldığında florür adsorpsiyon kapasitesini artırdığı yöndedir.

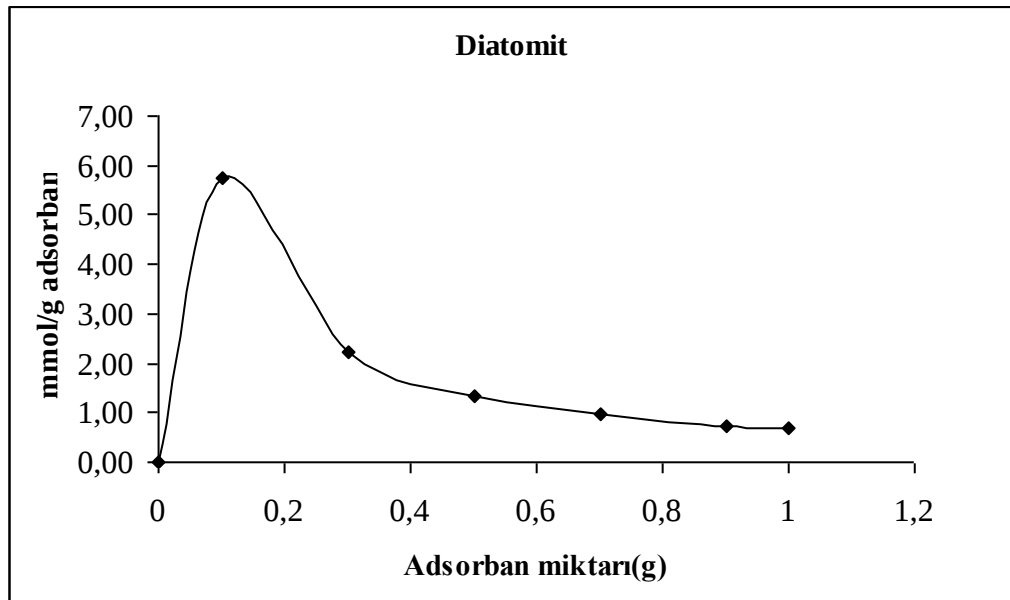
4.2.3. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de aktive edilmiş ignimbirit, diatomit ve yalvaç kili adsorban maddelerindeki artışın, florür iyonunun adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi adsorbe edilecek yüzey sayısının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak belli bir doygunluğa ulaşıncaya adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığı görülmüştür. Kamble vd. (2007), kitin, kitosan ve lantanyum ile muamele edilmiş kitosan adsorbanları ile yaptıkları florür

uzaklaştırma deneylerinde adsorban madde miktarını artırmışlar ve belli bir noktadan sonra adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığını gözlemlemişlerdir.

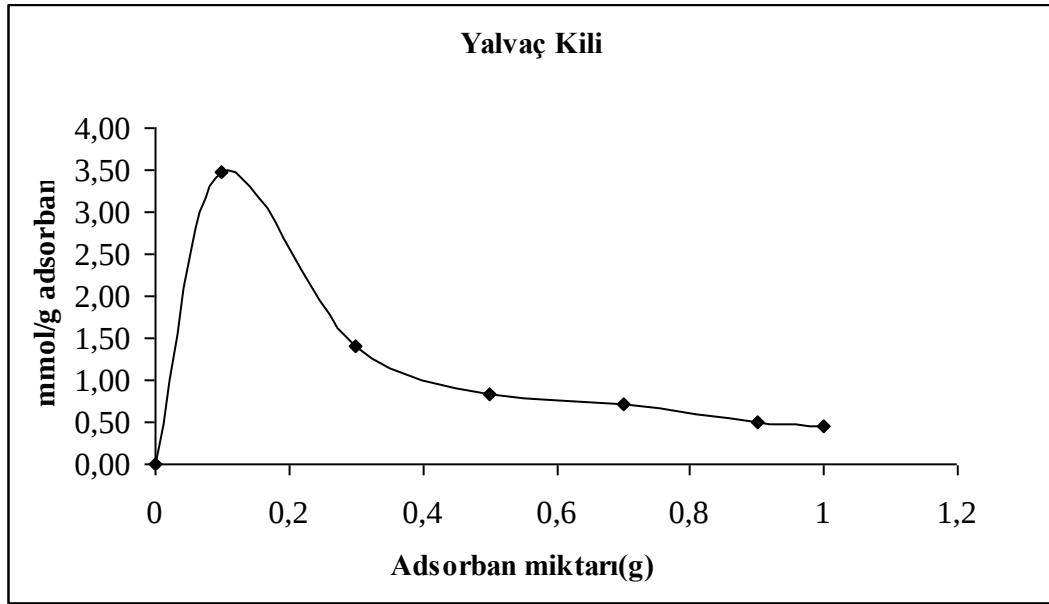


Şekil 4.11 Florür adsorpsiyonuna aktive edilmiş ignimbirit adsorban madde miktarının etkisi
(sıcaklık 25°C, çözelti konsantrasyonu 10 mg/L, temas süresi 2 saat, pH 6)



Şekil 4.12 Florür adsorpsiyonuna aktive edilmiş diatomit adsorban madde miktarının etkisi

(sıcaklık 25°C, çözelti konsantrasyonu 10 mg/L, temas süresi 2 saat, pH 6)



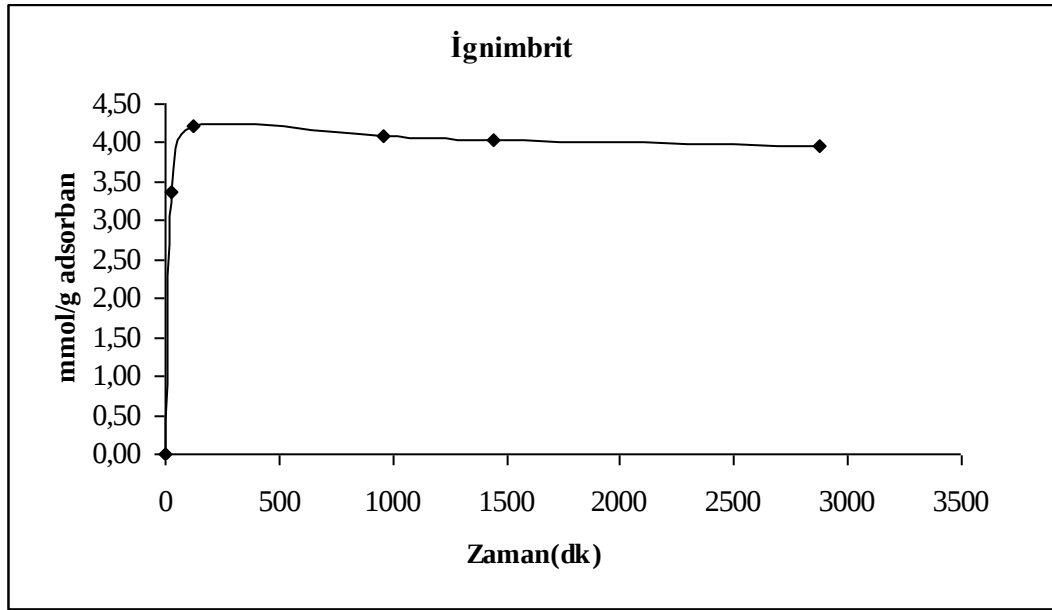
Şekil 4.13 Florür adsorpsiyonuna yalvaç kili adsorban madde miktarının etkisi

(sıcaklık 25°C, çözelti konsantrasyonu 10 mg/L, temas süresi 2 saat, pH 6)

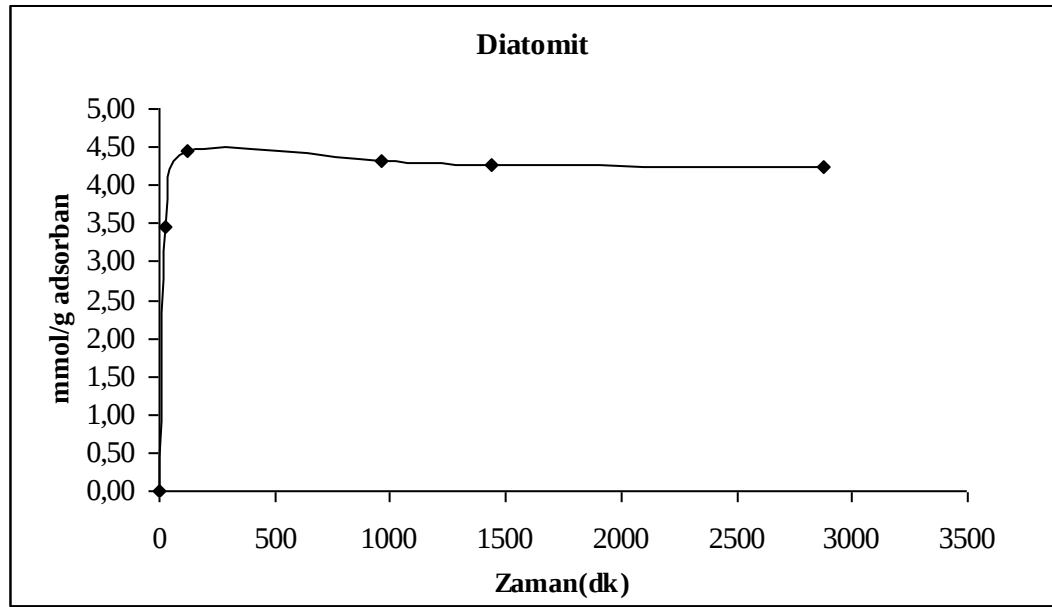
4.2.4 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Çalışılan tüm adsorbanlar ile florür iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişim 30 dk ile 48 saat arasındaki sürelerde incelenmiştir.

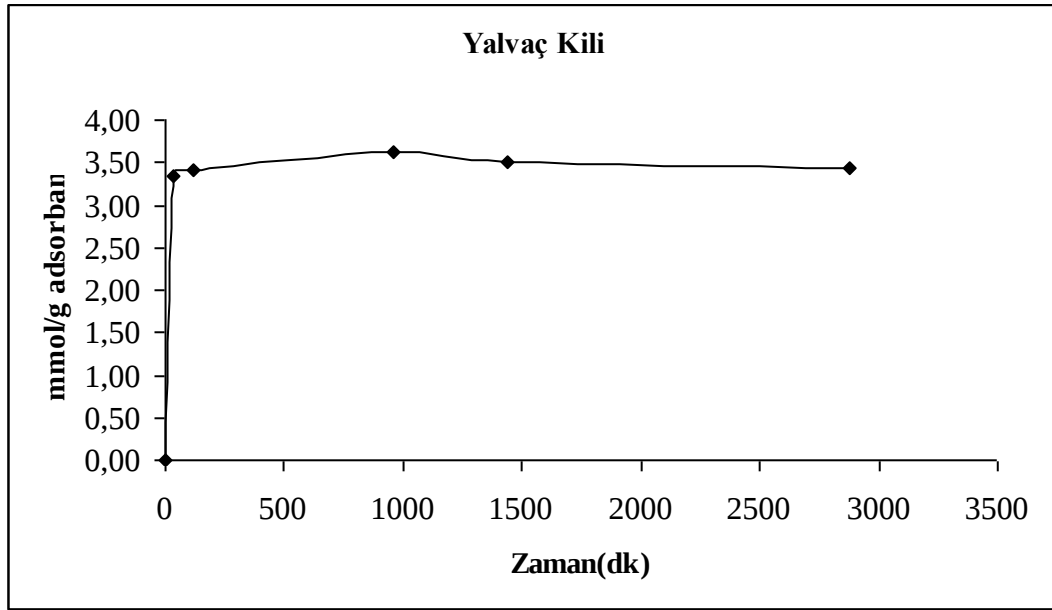
Zamana karşı mmol/g adsorban değerlerinin grafiklendirilmesiyle elde edilen şekiller (Şekil 4.14-4.16) incelendiğinde, ilk iki saatte tüm adsorbanların maksimum adsorplama kapasitesine ulaştığı daha sonrasında temas süresindeki artış ile tutulan iyon miktarı arasında önemli bir artış olmadığı görülmüştür. Bu verilere dayanarak adsorpsiyon deneylerinde dengeye gelme sürelerindeki farklılıkları önlemek için çalkalama süresi 2 saat olarak seçilmiştir.



Şekil 4.14. Aktive edilmiş ignimbirit'in florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.15. Aktive edilmiş diatomit'in florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.16. Yalvaç kili'nin florür adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

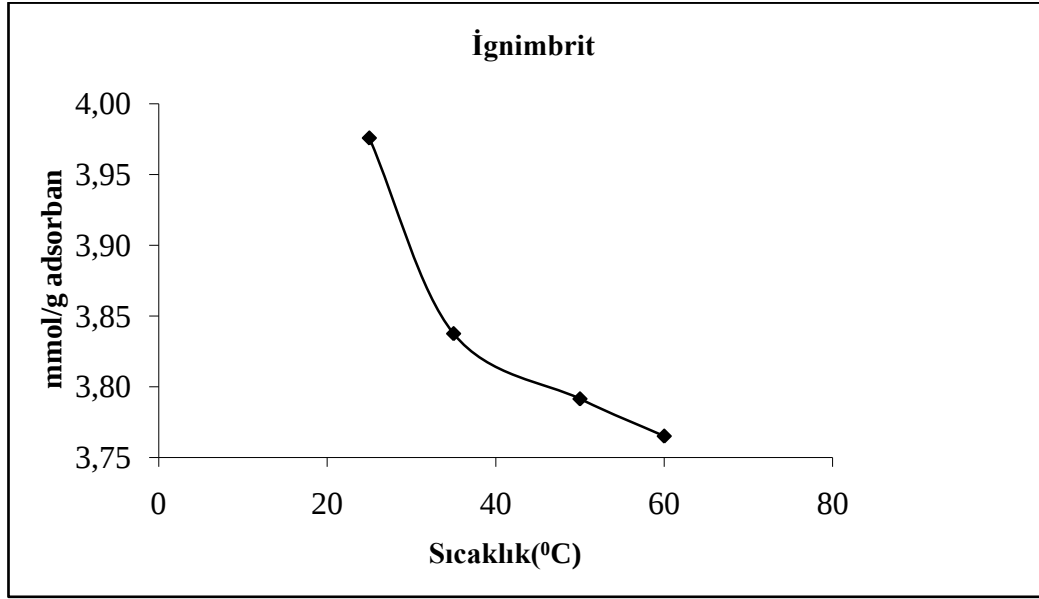
4.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığa dair yapılan deneylerin sonuçları bize adsorpsiyon değişimlerinin yanında adsorpsiyonun enerjisinin yani adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığının bilgisini verir. Sıcaklık artması ile beraber adsorpsiyon değerindeki artış durumunda adsorpsiyonun endotermik, tam tersi durumunda sıcaklık artışıyla gözlemlenen adsorpsiyon değerindeki düşüş olayın ekzotermik olduğunun açık bir kanıtıdır. Diğer bir deyişle bir denge karışımının sıcaklığının arttırılması denge konumunu endotermik tepkime yönüne, sıcaklığın azaltılması ise ekzotermik tepkime yönüne kaydırır. Sıcaklığın denge üzerindeki etkisi denge sabiti değerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı sıcaklığın sorpsiyon üzerine etkisi incelenirken, sıcaklığa karşı logK değeri grafiğe geçirilerek gerekli yorumlamalar yapılmıştır.

Bu çalışmada dört farklı sıcaklık seçilerek (25, 35, 50, 60°C) sıcaklığın florür iyonunun adsorban üzerinde adsorbe olmasına etkisi incelenmiştir.

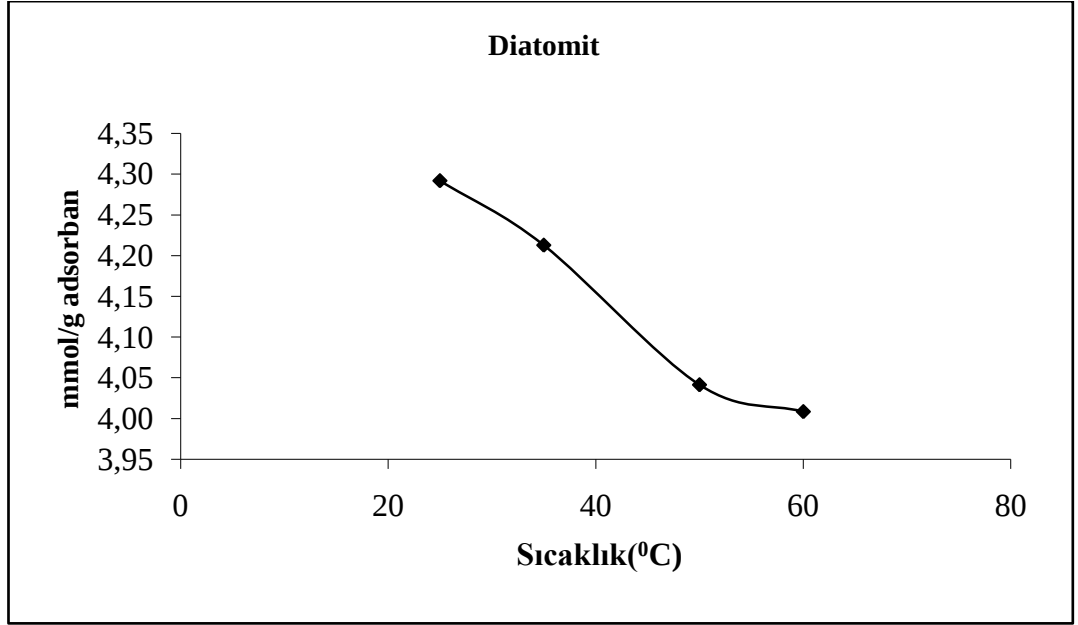
Şekil 4.17' de görüldüğü gibi aktive edilmiş ignimbirit adsorbanın florür iyonlarını adsorplaması sıcaklıkla azalmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin

ekzotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği grlmektedir. 25 °C de sorpsiyon % 58,98 ile maksimum değerdedir.



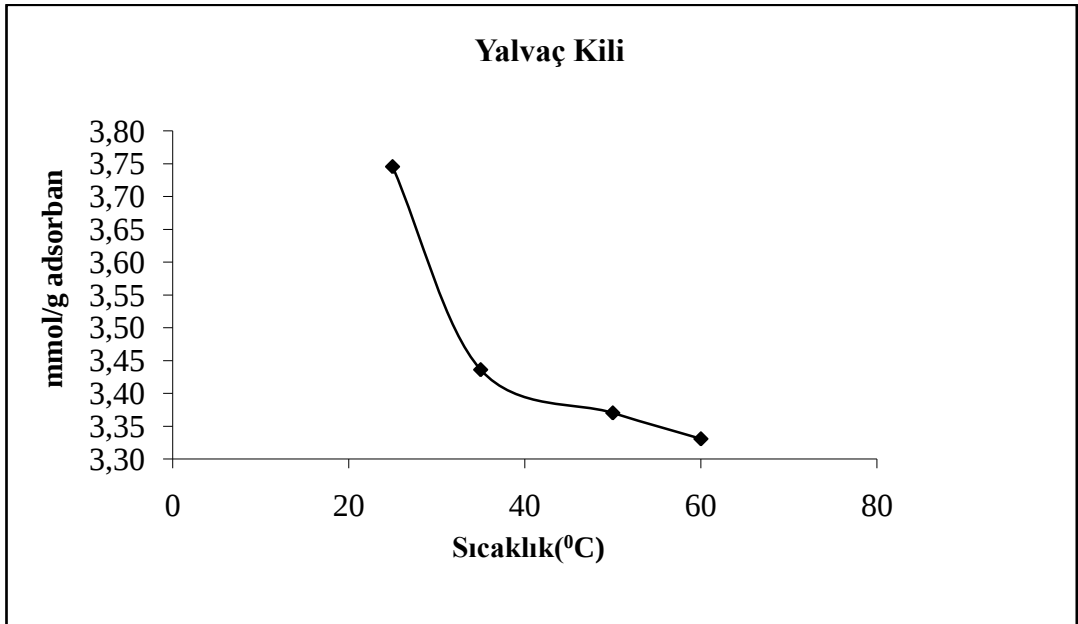
şekil 4.17. İgnimbirit'in florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Yukarıda bulduğumuz verilere benzer şekilde şekil 4.18' de diatomitin sıcaklıkla adsorpsiyon ilişkisi incelenmiş ve sıcaklık arttıķa adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Florür iyonları 25 °C' de sorpsiyon % 63,67 oranı ile maksimum adsorplanmıştır.



Şekil 4.18. Diatomit'in florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Yalvaç kili için yapılan çalışma şekil 4.19' da gösterilmiştir. Bu çalışmada da ekzotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. % sorpsiyon 25 °C de % 55,56 dır.



Şekil 4.19. Yalvaç kili'nin florür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.

4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi yani adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının en önemli kilit noktasıdır. Buna yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı $\ln K$, değerleri $1/T$ ’ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak da her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.

4.3.1. Adsorbanlar için termodinamik parametreler

Çizelge 4.1’de İgnimbirit adsorbanı için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.1. İgnimbirit adsorbanı için termodinamik parametreler

iyon	T(K)	1/T	$\ln K$ (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
Florür	298	0,003356	0,322773	-0,749322	-2,864921	-0,007099
	308	0,003247	0,237105	-0,678329		
	323	0,003096	0,208755	-0,571839		
	333	0,003003	0,192593	-0,500846		

Çizelgede; ΔG^0 (kJ/mol) serbest enerji, ΔH^0 entalpi, ΔS^0 (kJ/mol) entropi değişimlerini, K, Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 4.2’de diatomit adsorbanı için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.2. Diatomit adsorbanı için termodinamik parametreler

iyon	T(K)	1/T	lnK (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
Florür	298	0,003356	0,5236463	-1,2985454	-4,5290515	-0,0108406
	308	0,003247	0,4726044	-1,1901391		
	323	0,003096	0,3639654	-1,0275298		
	333	0,003003	0,3433333	-0,9191235		

Çizelgede; ΔG^0 (kJ/mol) serbest enerji, ΔH^0 entalpi, ΔS^0 (kJ/mol) entropi değişimlerini, K, Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 4.3’de yalvaç kili adsorbanı için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yalvaç Kili adsorbanı için termodinamik parametreler

iyon	T(K)	1/T	lnK (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
Florür	298	0,003356	0,180488376	-0,3250076	-5,443176	-0,017175
	308	0,003247	-0,00800004	-0,1532569		
	323	0,003096	-0,04800922	0,10436897		
	333	0,003003	-0,072031128	0,27611958		

Çizelgede; ΔG^0 (kJ/mol) serbest enerji, ΔH^0 entalpi, ΔS^0 (kJ/mol) entropi değişimlerini, K, Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de görüldüğü gibi tüm adsorbanlar için entalpi (ΔH^0) değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. Bu sonuç reaksiyonun

ekzotermik olduğunu göstermektedir. Sorpsiyon işleminin entalpi değerleri, kimyasal ve fiziksel eğilimi ayırt etmek için kullanılabilir (Taleb, 2010). Kimyasal sorpsiyon için entalpi değerleri 83 ile 830 kJ mol⁻¹ arasında, fiziksel sorpsiyon değerleri ise 25 kJ mol⁻¹ altında olmalıdır (Taleb, 2010).

Serbest enerji değişimi (ΔG^0) tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığını belirler. Serbest enerji değişimi negatif olan tepkimeler kendiliğinden, pozitif işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Sarıkaya, 2000). Yapılan deneysel çalışmada serbest enerji değişimi negatif ve pozitif olan tepkimeler meydana gelmiştir (Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5).

ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması, katı ile çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Kabak, 2008). ΔS^0 değerinin negatif çıkması ise adsorpsiyon sırasında katı ile çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda ΔS^0 değerleri negatif bulunmuştur.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen denge konsantrasyonu değerleri ve birim adsorplayıcı başına adsorplama kapasitesi değerlerinden faydalanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

4.4.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi daha çok heterojen sistemleri tanımlamakta kullanılır. Yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun ölçüsü olarak Freundlich denklemindeki ‘n’ sabiti kullanılır. Freundlich denkleminde elde edilen 1/n genel olarak 0-1 arasında değerler alır ve bu değerler sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojen olduğu veya adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı bilinir (Demirbaş, 2006).

Çizelge 4.4. Adsorbanların florür iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi									
Orijinal adsorbanlar						Aktive edilmiş adsorbanlar			
İyon	Adsorban	K_f	n	R^2	$1/n$	K_f	n	R^2	$1/n$
Florür	İgnimbirit	9,1854407	0,6324311	0,9568	1,5812	11,32922	1,19976	0,8471	0,8335
	Diatomit	9,7948999	0,7877117	0,9825	1,2695	41,54321	1,009693	0,9335	0,9904
	Yalvaç Kili	6,067363	0,78064	0,9947	1,281	-	-	-	-

Çizelgede; K_f (mmol/g adsorban) ve n ampirik sabitleri, R^2 korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi tüm adsorbanların R^2 değeri 1’e daha yakın bulunmuştur. Bu sonuç, prosesin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Bütün adsorbanların Freundlich’e uygun olması yüzeyin heterojen olmasıyla açıklanabilir.

4.4.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğunu kabul eder. Çizelge 4.5’de tüm adsorbanların florür iyonunu adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Adsorbanların florür iyonlarını adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi							
Orijinal adsorbanlar					Aktive edilmiş adsorbanlar		
İyon	Adsorban	K_b	A_s	R^2	K_b	A_s	R^2
Florür	İgnimbirit	-1,44113	-1,27861	0,5574	3,265659	6,613757	0,6386
	Diatomit	-0,97361	-4,59348	0,5507	1,518349	30,21148	0,1526
	Yalvaç Kili	-0,87611	-3,17058	0,5372	-	-	-

Çizelgede; A_s (mmol/g) adsorpsiyon kapasitesini, K_b (L/mmol) adsorpsiyon enerji sabitini, R^2 korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi tüm adsorbanlar için R^2 değerleri 1’e yakın değildir.

Bu sonuç, prosesin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum göstermemesi, adsorbanların yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımında olmadığından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder (Alkan vd. 2004).

4.5 Adsorpsiyon Kinetiği

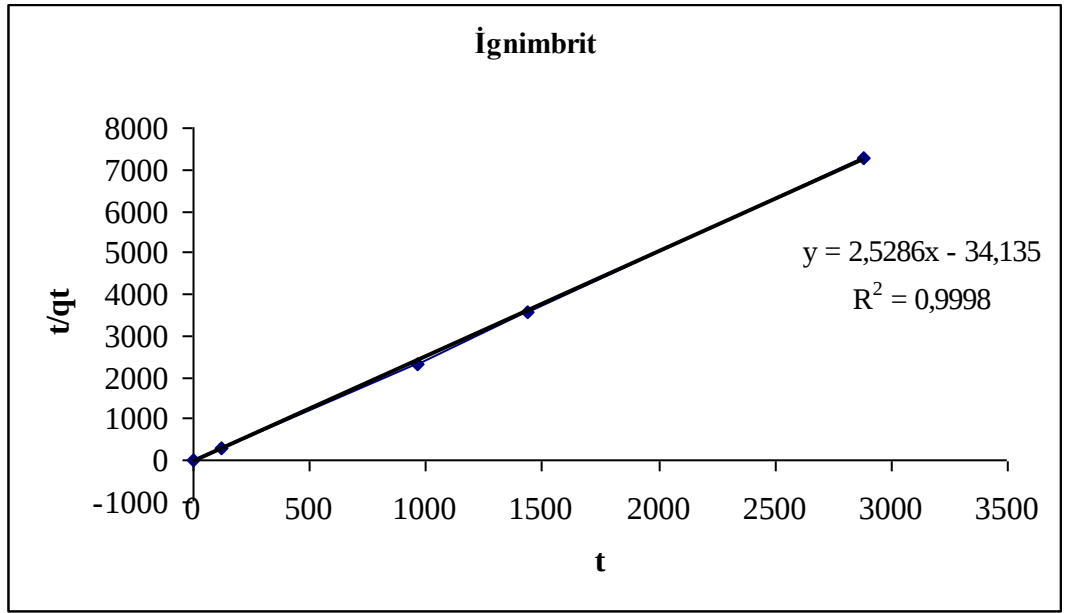
Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla deneysel olarak elde edilen sonuçlar lineer olarak çözümlenip yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order) ve Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) kinetik modellerine göre incelendi ve elde edilen verilerin qe değerleriyle uyumlulukları Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Adsorbanların florür iyonu adsorpsiyonu için I. ve II. derece Pseudo kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

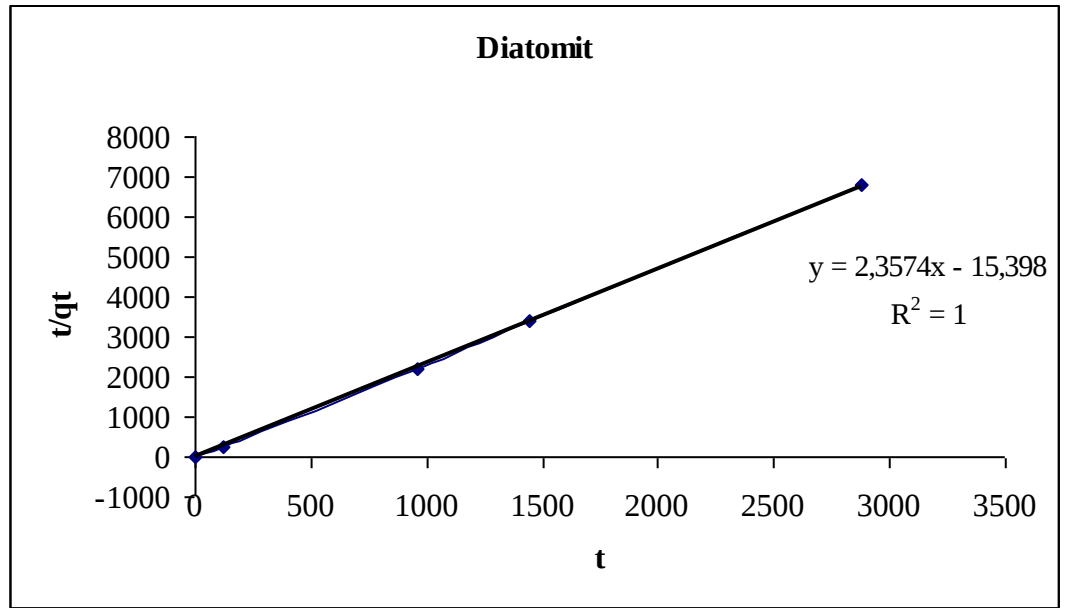
İyon	Adsorban	q _e (deneysel)	I. Dereceden Pseudo Denklemi			II. Dereceden Pseudo Denklemi		
			k ₁	q _e (hesaplanan)	R ²	k ₂	q _e (hesapla nan)	R ²
F	yalvaç kili	0,349526	2,3 10 ⁻⁶	5,6377061	0,0081	0,2129	0,34446	0,9996
	İgnimbirit	0,407451	4,61 10 ⁻⁵	4,3366760	0,9071	0,1873	0,39546	0,9988
	diatomit	0,431806	2,3 10 ⁻⁵	4,63770606	0,7577	0,3609	0,42416	1

Yukarıda verilen değerler incelendiğinde tüm adsorbanlar için R² değerlerinin 1 ve 1'e yakın bulunması adsorpsiyon kinetiğinin II. derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu göstermektedir. Ayrıca çizelge 4.6'da görüldüğü gibi hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değerlerinin Pseudo II. derece kinetik modelinde birbirine daha yakın olduğu bulunmuştur. Böylece çalışılan tüm adsorbanlar için adsorpsiyon prosesi Pseudo II. derecedendir. Fan (2003), yaptıkları deneysel çalışmada q_e (deneysel), q_e (hesaplanan) ve korelasyon değerlerinin pseudo II. derece kinetik modeline uyum sağladığını bulmuşlardır. Bu literatür de bulunan sonuçların, bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

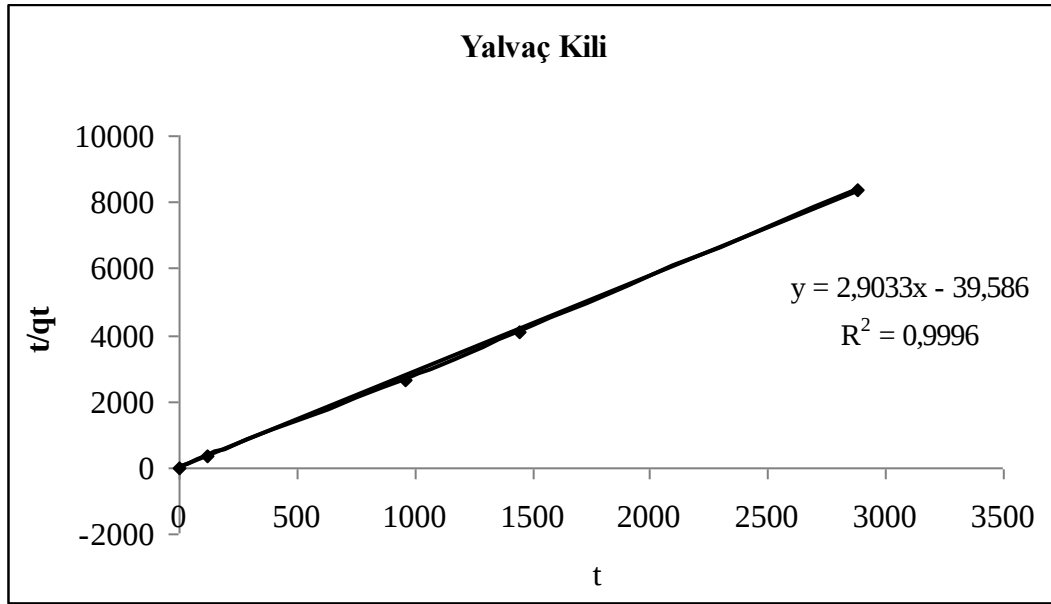
I. dereceden Pseudo denkleminin uygulandığı grafikler her üç adsorban içinde lineer çıkmamıştır. Bu yüzden lineer sonuçları gözlediğimiz II. dereceden Pseudo denklemine ait grafikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.20. İğnimbiritin florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği



Şekil 4.21. Diatomitin florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği



Şekil 4.22. Yalvaç Kili florür iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği

Şekil 4.20, 21 ve 22 den de görüldüğü gibi korelasyon katsayıları 1'e yakın bulunmuştur. Böylece çalışılan tüm adsorbanlar için adsorpsiyon prosesi Pseudo II. derecedendir. Reaksiyonlar 2. mertebendir.

4.6 . Doğal sulardan florür uzaklaştırma çalışmaları

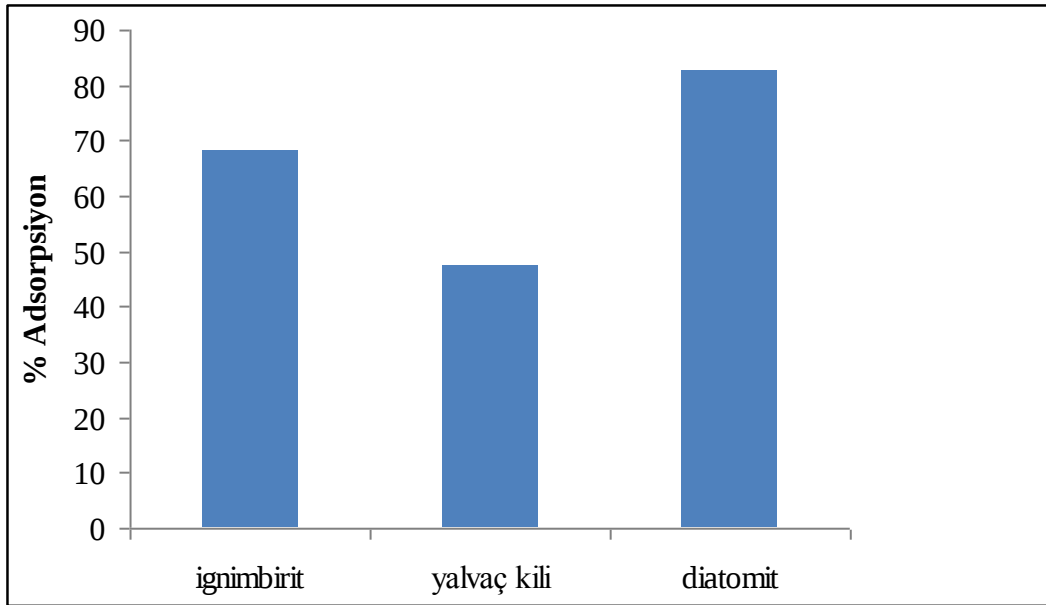
Ispartanın belli noktalarından mevsimsel olarak alınan su numuneleri ile optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deneyleriyle florür iyonunun uzaklaştırılması incelenmiştir.

Isparta ilinde içme suyu kaynağı olarak kullanılan ve florür içeriğinin yüksek olduğu tespit edilen 2 istasyon noktası seçilmiştir. Bu istasyonlar Andık deresi ve Milas çeşme suyudur. Bu 2 noktadan mevsimsel olarak su numuneleri toplanmış ve bu suların içeriğindeki florür iyonu tez kapsamında kullanılan adsorbanlarla uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Bu doğal suların içerdiği florür iyonu miktarı aşağıdaki tabloda verilmiştir.

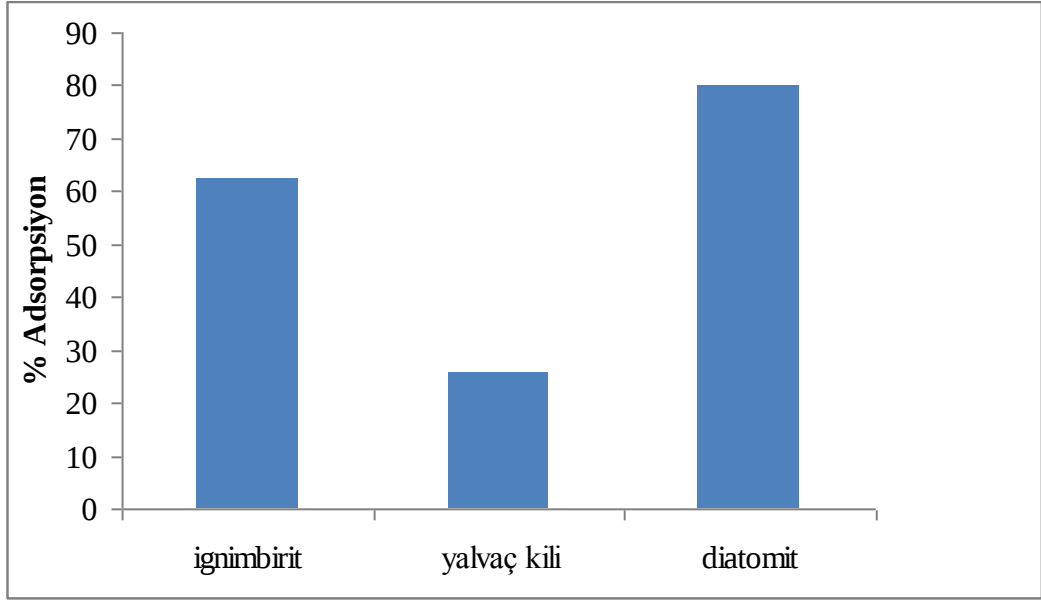
Çizelge 4.7. Mevsimlere göre orijinal su numuneleri florür miktarları

Milas Çeşme Suyu		Andık Deresi
Ay	Florür miktarı(mg/L)	Florür miktarı(mg/L)
Ağustos	1,722	2,638
Ekim	1,640	1,840
Aralık	1,722	3,130
Nisan	1,460	2,160

Ağustos ayında Andık deresi ve Milas çeşme suyundan getirilen su numunelerinin orijinal yalvaç kili, aktive edilmiş ıgımbirit ve diatomit adsorbanlarıyla muamelesi sonucu adsorplama kapasiteleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Her iki örneklemede de diatomit en çok florür iyonunu adsorplama kapasitesine sahiptir. Şekil 4.23 ve 4.24 de grafiklerde % adsorpsiyon oranları gösterilmiştir.

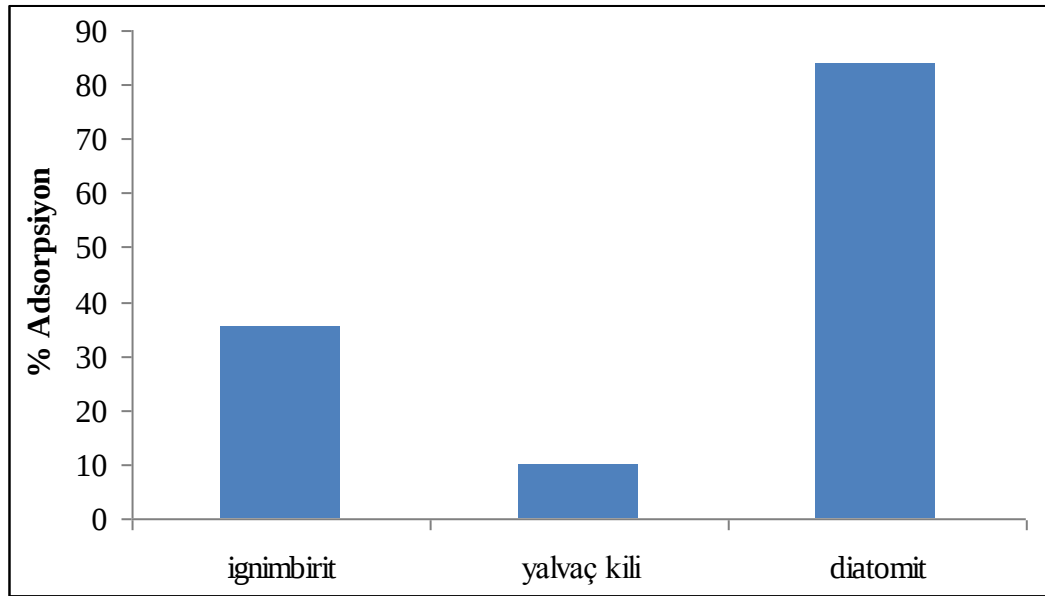


Şekil 4.23. Andık deresi

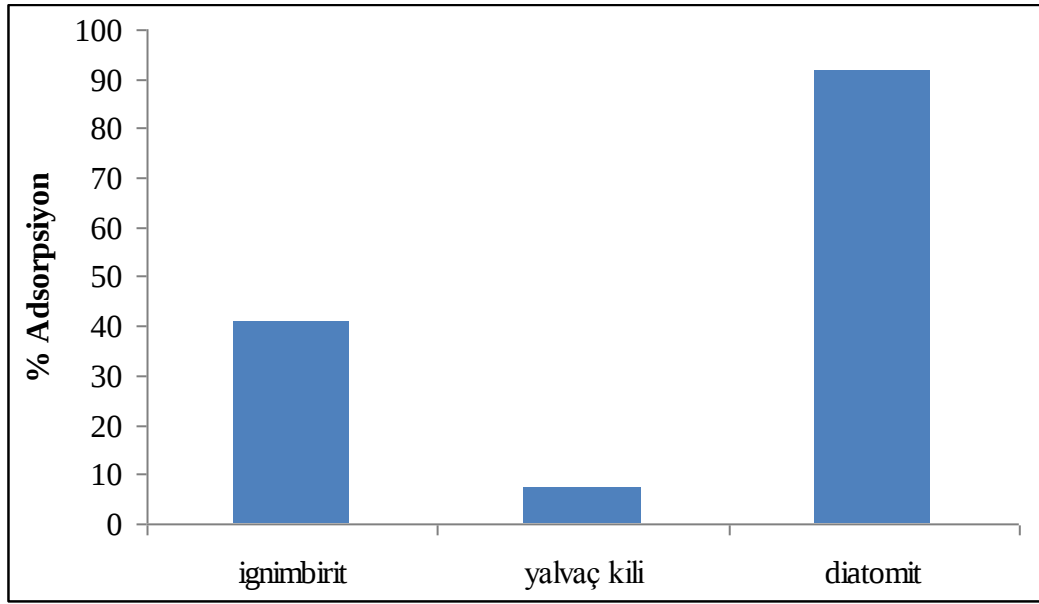


Şekil 4.24. Milas çeşme suyu

Sonbahar dönemi ekim ayı grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.25, 4.26) en çok florür iyonu adsorpsiyonunun diatomit adsorbantı, daha sonra ignimbirit adsorbantı en az flor adsorpsiyonunda yalvaç kili adsorbantıyla yapılan çalışmada gerçekleşmiştir.

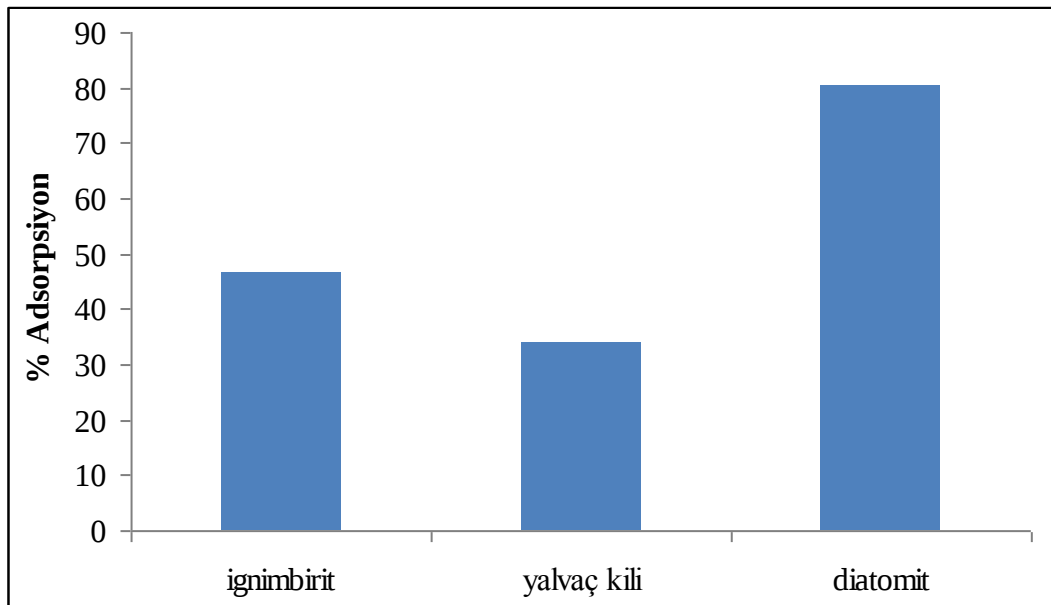


Şekil 4.25. Andık deresi

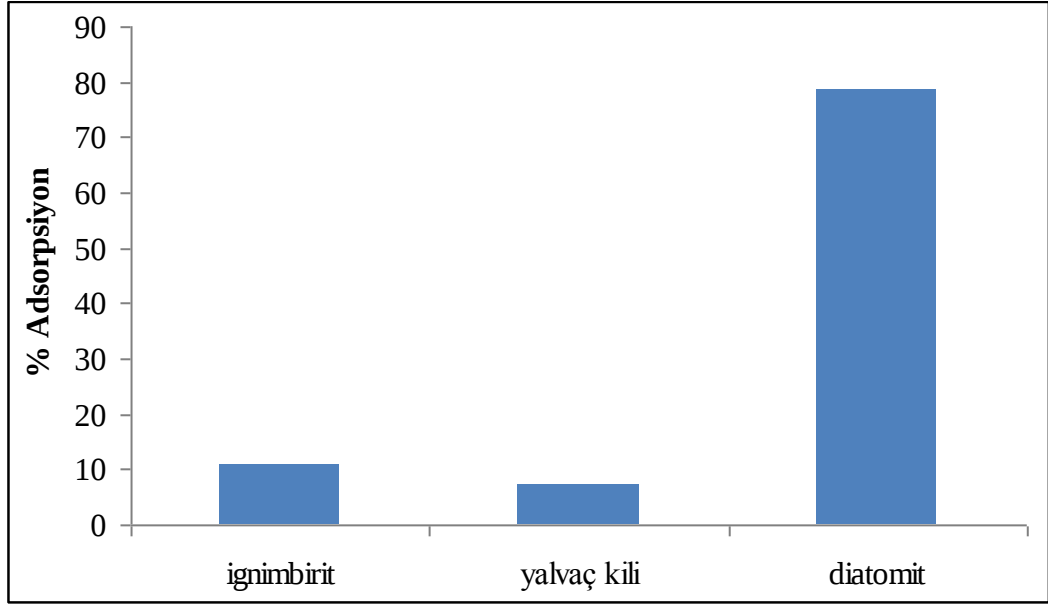


Şekil 4.26. Milas çeşme suyu

Kış dönemi aralık ayı örnekleme istasyonlarından getirilen su numuneleriyle yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde en iyi florür adsorplama kapasitesi diatomit adsorbantıyla yapılan çalışmada gerçekleşmiştir. (Şekil 4.27-4.28)

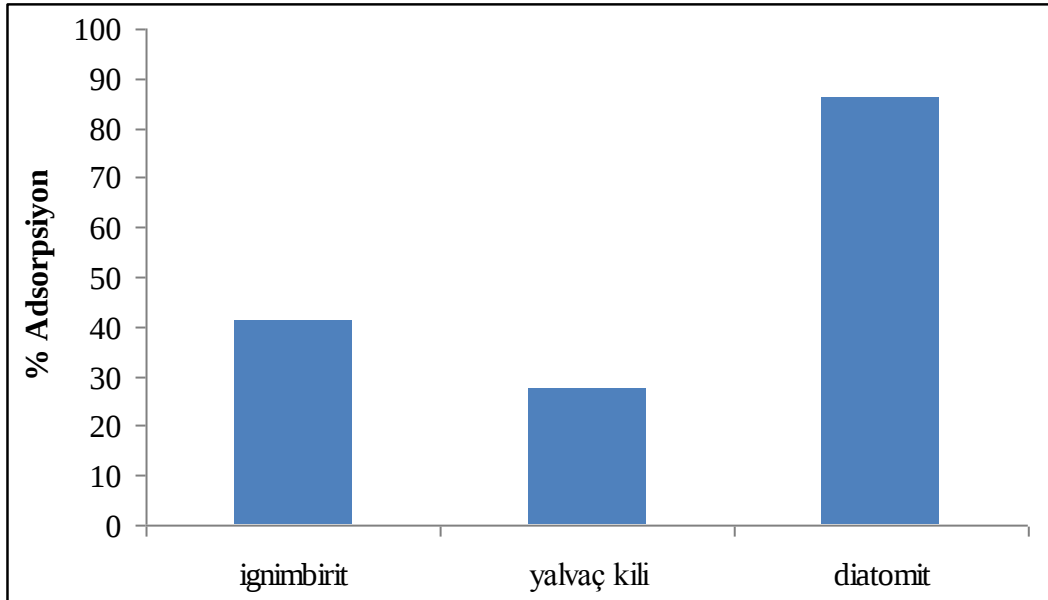


Şekil 4.27. Andık deresi

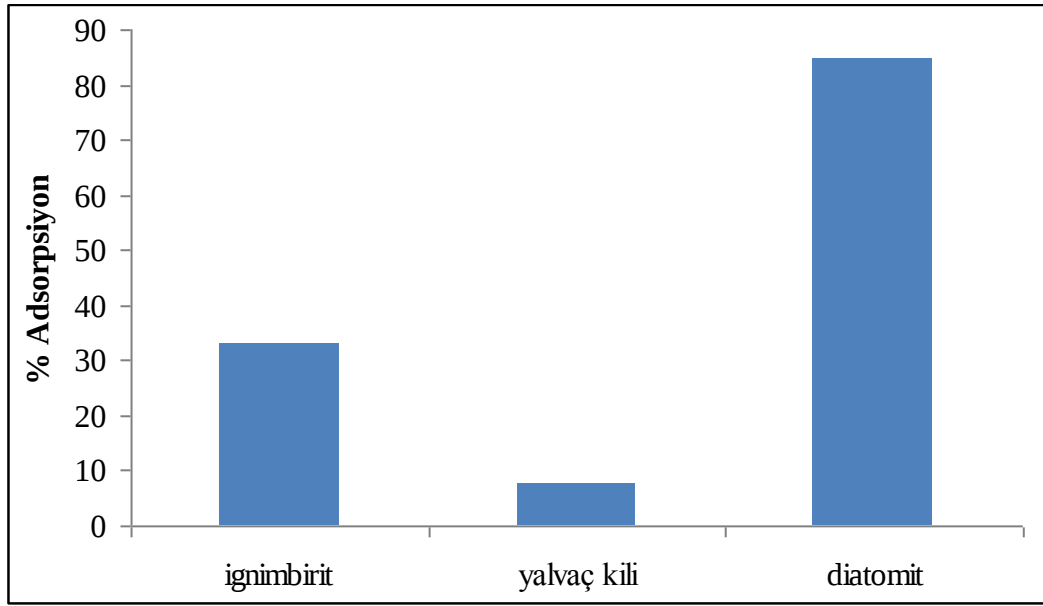


Şekil 4.28. Milas çeşme suyu

Şekil 4.29 ve 4.30 da ise ilkbahar dönemi nisan ayında % adsorplama miktarları verilmiştir. En çok florür iyonu adsorpsiyonunun diatomit adsorbantıyla yapılan numunede gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.29. Andık deresi



Şekil 4.30. Milas çeşme suyu

Mevsimsel olarak belirli noktalardan alınan su numuneleri ile yapılan çalışmalar sonucu en çok florür iyonu adsorplama kapasitesinin % 82 ile ağustos ayında aktive edilmiş diatomit numunesi kullanılarak yapılan çalışmada gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu durumu, yaz mevsiminde suyun buharlaşmasından dolayı florür derişiminin artışına bağlayabiliriz.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yalvaç kili, orijinal ve aktive edilmiş ignimbirit ve diatomit adsorbanlarının sulu çözeltiden florür iyonlarını uzaklaştırılma kapasiteleri farklı parametrelerde araştırılmıştır. Üç adsorbanında florür iyonları adsorpsiyonunda gösterdikleri performansları incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden başlangıç florür iyonu konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban madde miktarı ve zaman çalışılmıştır.

Farklı florür iyonları konsantrasyonları ile yapılan ignimbirit-aktive edilmiş ignimbirit, diatomit- aktive edilmiş diatomit ve yalvaç kili ile yapılan deneylerde konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonda önce bir artış görülmüş, konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir değerden sonra adsorpsiyon sabit kalmıştır. Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda aktive edilmiş ignimbirit ve diatomitin adsorpsiyon kapasitesinin orijinal adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İgnimbirit, diatomit, yalvaç kili, aktive edilmiş ignimbirit ve diatomit için çizilen adsorpsiyon izotermelerinden tüm adsorbanların Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

Her bir adsorbanın florür adsorpsiyonunda ilk iki saatte adsorpsiyonda hızlı bir artış olmuş fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun belli bir plato değerine ulaştıktan sonra çok yavaşlayarak sabit kaldığı gözlenmiştir.

Adsorbanların madde miktarının artması yani adsorbe edilecek yüzey sayısının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmış fakat belli bir miktardan sonra adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmıştır.

Aktive edilmiş ignimbirit ve diatomit kullanılarak florür çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en iyi flor adsorpsiyonunun pH 6'da olduğu gözlenmiştir.

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. dereceden Pseudo denklemleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlardan sistemin II. mertebeden Pseudo kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu ignimbiritle yapılan adsorpsiyon çalışmasında ΔH^0 değeri -2,864921 kJ/mol ve ΔS^0 değeri -0,007099 j/mol.K olarak bulunmuştur. Negatif ΔH^0 değerleri sistemin ekzotermik olduğunu ispatlamaktadır. Diatomit ile yapılan çalışmada ΔH^0 değeri -4,5290515 kJ/mol ve ΔS^0 değeri -0,0108406 j/mol.K olarak bulunmuştur. Aynı şekilde yalvaç kili adsorbanın termodinamik hesaplamalarından sonra ΔH^0 değeri -5,443176 kJ/mol ve ΔS^0 değeri ise -0,017175 j/mol.K olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerleri sistemin ekzotermik olduğunu, ΔS^0 değerlerinin genelde negatif çıkması adsorpsiyon sırasında flor iyonları çözeltisi ile adsorbanların arayüzeyinde düzensizliğinin azaldığını göstermektedir.

Deney sonuçları değerlendirildiğinde; ignimbirit, diatomit ve yalvaç kili gibi doğal adsorbanların sulu çözeltilerden flor iyonunu başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı görülmektedir. İgnimbirit ve diatomitin adsorpsiyon kapasitesinin asit ile muamele edilerek arttırılabildiği görülmüştür. Flor iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarına bakıldığında, flor iyonuna karşı aktive edilmiş diatomitin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak sulu çözeltilerden fazla miktardaki florür iyonunu uzaklaştırmak için bu adsorbanlar etkin bir biçimde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S., 2004. Adsorption of Fluoride Ions Onto Carbonaceous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 35-39.
- Aksu, Z., Calık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., 1999. Biosorption of Iron(III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms. *Process Biochem*, 34, 483-491.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21, 695-702.
- Altıntaş, Ö., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009. Removal of Nitrate from the Aqueous Phase by Donnan Dialysis. *Desalination*, 239, 276-282.
- Altundağ, H., Dündar, M.Ş., Yüceel, Ç., Albayrak, S., 2011. Sakarya İli İçme Sularında Flor Düzeylerinin İyon Seçici Elektrot ve İyon Kromatografisi ile Tayini. *Fen Bilimleri Dergisi*, 15 (2), 129-138.
- Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S., Elmidaoui, A., 2001. Fluoride removal Corn brackish water by electrodialysis. *Desalination*, 133, 215-223.
- Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N., Elmidaoui, A., 1998. Optimization of Fluoride Removal from Brackish Water by Electrodialysis. *Desalination*, 120, 263-271.
- Arslan, S., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İstanbul.
- Avcı, B., Uğur Baysal, S., Gökçay, G., 2009. Çocuklarda Flor Kullanımının Yarar ve Zararlarının Değerlendirilmesi. *Çocuk Dergisi*, 9 (1), 8-15.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L., 1994. Fizikokimya. İ.Ü. Basımevi, İstanbul.
- Beyhan, M., 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 127s, İstanbul.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., 2011. Fluoride Removal from Water by Adsorption—A Review. *Chemical Engineering Journal*, 171, 811-840.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2011. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, 272, 66-75.

- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Çengeloğlu, Y., Kır, E., Ersöz, M., 2002. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Red Mud. *Separation and Purification Technology*, 28, 81-86.
- Demir, S., Memiş, Ü., 2011. Isparta İli Merkezinde İçme Sularının Farklı Florür İçeriklerinin İncelenmesi. *Ekoloji*, 79, 77-82.
- Demirbaş, A., Sarı, A., Işildak, O., 2006. Adsorption Thermodynamics of Stearic Acid Onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B315, 226-231.
- Demirel, Ü., 2009. Flor Elementinin Canlılar Üzerine Etkisi ve Kapadokya Bölgesinde Florosis Gerçeği. 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim-1 Kasım, Ürgüp/ Nevşehir.
- Durmaz, F., Kara, H., Çengeloğlu, Y., Ersoz, M., 2005. Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Anion Exchange Membranes. *Desalination*, 177, 51-57.
- Ergun, E., Tor, A., Cengeloğlu, Y., Kocak, İ., 2008. Electrodialytic Removal of Fluoride from Water: Effects of Process Parameters and Accompanying Anions. *Separation and Purification Technology*, 64, 147-153.
- Ergün, E., 2008. Elektrodializ Yöntemiyle Sulardan Florürün Giderilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Konya.
- Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D., 2003. Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials. *Water Research*, 37, 4929-4937.
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., Magara, Y., 2006. Fluoride in Drinking-water. World Health Organization- IWA Publishing, Londra, 9-241-56319-2.
- Fordyce, F.M., 2011. Fluorine: Human Health Risks. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2, 776-785.
- Goswami, A., Purkait, M.K., 2012. The Defluoridation of Water by Acidic Alumina. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 2316-2324.
- Göde, F., Öztürk, N., Sert, Y., Bahçeli, S., 2010. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Onto Raw and Acid-Activated Reşadiye and Hançılı Clays. *Spectroscopy Letters*, 43, 68-78.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1994. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Huang, R., Yang, B., Liu, Q., Ding, K., 2012. Removal of Fluoride İons from Aqueous Solutions Using Protonated Cross-Linked Chitosan Particles. *Journal of Fluorine Chemistry*, 141, 29-34.

- Jha, S.K., Singh, R.K., Damodaran, T., Mishra, V.K., Sharma, D.K., 2013. Fluoride in Groundwater: Toxicological Exposure and Remedies. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 16, 52-66.
- Kamble, P. S., Dixit, P., Rayalu, S.S., Labhsetwar, N.K., 2009. Defluoridation of Drinking Water Using Chemically Modified Bentonite Clay. *Desalination*, 249, 687-693.
- Kamble, S.P., Jagtap, S., Labhsetwar, N.K., Thakare, D., Godfrey, S., Devotta, S., Rayalu S.S., 2007. Defluoridation of Drinking Water Using Chitin, Chitosan and Lanthanum-Modified Chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 129, 173-180.
- Kır, E., Alkan, E., 2006. Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Plasma-Modified and Unmodified Anion-Exchange Membranes. *Desalination*, 197, 217-224.
- Li, Y., Du, O., Wang, J., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013. Defluoridation from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Graphene Oxide. *Journal of Fluorine Chemistry*, 148, 67-73.
- Loganathan, P., Vignesvaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., 2013. Defluoridation of Drinking Water Using Adsorption Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 1-19.
- Meenakshi, S., Sundaram, C.S., Sukumar, R., 2008. Enhanced Fluoride Sorption by Mechanochemically Activated Kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 164-172.
- Menkouchi Sahli, M.A., Annouar, S., Tahaikt, M., Mountadar, M., Soufiane, A., Elmidaoui, A., 2007. Fluoride Removal for Underground Brackish Water by Adsorption on the Natural Chitosan and by Electrodialysis. *Desalination*, 212, 37-45.
- Noh, J., 2005. Evaluation of Analytical Methodologies for Fluoride Determination and Speciation of Fluoro Complexes of Aluminium. *Magister Scientia in Chemistry in the Faculty of Science at University of Johannesburg*, 180p.
- Raichur, A.M., Jyoti Basu, M., 2001. Adsorption of Fluoride Onto Mixed Rare Earth Oxides. *Separation and Purification Technology*, 24, 121-127.
- Ramdani, A., Taleb, S., Benghalem, A., Ghaffour, N., 2010. Removal of Excess Fluoride Ions from Saharan Brackish Water by Adsorption on Natural Materials. *Desalination*, 250, 408-413.
- Ramos, R.L., Ovalle, J., Turrubiarres, J., Sanchez, M., Castillo, A., 1999. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution on Aluminum-Impregnated Carbon. *Carbon*, 37, 609-617.

- Sarikaya Y., 1993. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, ISBN 975-7313-009.
- Singh, G., Kumar, B., Sen, P.K., Majumdar, J., 1999. Removal of Fluoride from Spent Pot Liner Leachate Using Ion Exchange. *Water Environment Research*, 71, 36-42.
- Srimurali, M., Pragathi, A., Karthikeyan, J., 1998. A Study on Removal of Fluorides from Drinking Water by Adsorption Onto Low-Cost Materials. *Environmental Pollution*, 99, 285-289.
- Srivastav, A.L., Singh, P.K., Srivastava, V., Sharma, Y.C., 2013. Application of a New Adsorbent for Fluoride Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 342-352.
- Sujana, M.G., Thakur, R.S., Rao, S.B., 1998. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 94-101.
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., Xu, J., 2011. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination*, 277, 121-127.
- Şengül, F., Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temal İşlemler ve Süreçler. DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211s.
- Tahaikt, M., El Habbani, R., Ait Haddou, A., Achary, I., Amor, Z., Taky, M., Alami, A., Boughriba, A., Hafsi, M., Elmidaoui, A., 2007. Fluoride Removal from Groundwater by Nanofiltration. *Desalination*, 212, 46-53.
- Tomar, V., Prasad, S., Kumar, D., 2013. Adsorptive Removal of Fluoride from Water Samples Using Zr–Mn Composite Material. *Microchemical Journal*, 111, 116-124.
- Tor, A., 2006. Removal of Fluoride from an Aqueous Solution by Using Montmorillonite. *Desalination*, 201, 267-276.
- Tor, A., 2007. Removal of Fluoride from Water Using Anion-Exchange Membrane under Donnan Dialysis Condition. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 814-818.
- Varol, E., Varol, S., 2010. Çevresel bir Hastalık Olarak Florozis ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 9 (3), 233-238.
- Varol, S., Davraz, A., Varol, E., 2008. Yeraltı Suyu Kimyası ve Sağlığa Etkisinin Tıbbi Jeoloji Açısından Değerlendirilmesi. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 7 (4), 351-356.
- Vinitnantharat, S., Kositchaiyong, S., Chiarakorn, S., 2010. Removal of Fluoride in Aqueous Solution by Adsorption on Acid Activated Water Treatment Sludge. *Applied Surface Science*, 256, 5458-5462.

- WHO, 2002. Fluorides, Environmental Health Criteria, World Health Organization, Cenevre, 92-4-157227-2.
- Yadav, A.K., Abbassi, R., Gupta, A., Dadashzadeh, M, 2013. Removal of Fluoride from Aqueous Solution and Groundwater by Wheat Straw, Sawdust and Activated Bagasse Carbon of Sugarcane. *Ecological Engineering*, 52, 211-218.
- Zeni, M., Riveros, R., Melo K., Primieri, R., Lorenzini, S., 2005. Study on Fluoride Reduction in Artesian Well-Water from Electrodialysis Process. *Desalination*, 185, 241-244.
- Zhang, Z., Tan, Y., Zhong, M., 2011. Defluorination of Wastewater by Calcium Chloride Modified Natural Zeolite. *Desalination*, 276, 246-252.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice ORUÇ

Doğum Yeri ve Yılı : Denizli, 1985

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : haticegunduz@sdu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise : Denizli (süper) Lisesi, 2003

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

Yayınlar

1- DEFLUORIDATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL AND ACID ACTIVATED IGNIMBRITE AND DIATOMITE MATERIALS, Esengül KIR, Hatice (GÜNDÜZ) ORUÇ, İsmail KIR, Fatma KARİPCİN, ECIS 2014, The 28th Conference of The European Colloid and Interface Society, September 7-12, 2014 Haifa, Israel.