

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DEMİR VE MANGAN KULLANILARAK MODİFİYE  
EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT İLE SULARDAN FLORÜR  
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALİ RIZA BIYIKLI**

**DENİZLİ, HAZİRAN – 2019**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**DEMİR VE MANGAN KULLANILARAK MODİFİYE  
EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT İLE SULARDAN FLORÜR  
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALİ RIZA BIYIKLI**

**DENİZLİ, HAZİRAN - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

ALİ RIZA BIYIKLI tarafından hazırlanan “DEMİR VE MANGAN KULLANILARAK MODİFİYE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT İLE SULARDAN FLORÜR GİDERİMİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08.08.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç.Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN



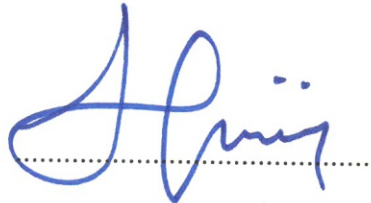
Üye  
Dr. Öğretim Üyesi Mesut AK  
Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye  
Doç. Dr. Ebru ÇOKAY  
Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik  
Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
04/09/2019 tarih ve 35/22... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



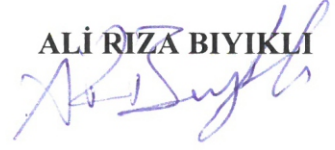
Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından 2019FEBE034 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**ALİ RIZA BIYIKLI**



## ÖZET

### DEMİR VE MANGAN KULLANILARAK MODİFİYE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT İLE SULARDAN FLORÜR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ RIZA BIYIKLI

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ.DR.MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

Dünyada pek çok ülkede ve Türkiye’de yeraltı su kaynakları yüksek miktarda florür konsantrasyonu içermektedir. Türkiye’de içme suyu kaynağı olarak kullanılan yeraltı sularındaki florür genellikle doğal kaynaklı olup ülkemizin jeolojik yapısı, kaya ve mineral yapısı ve madencilik faaliyetlerinden ileri gelmektedir. Tez kapsamında adsorpsiyon yöntemi KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn,veya KLP-FeMn materyalinin adsorban madde olarak kullanıldığı florür içeren örneklerle uygulanmıştır. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında sulardan florür gideriminde; temas süresi, pH, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn veya KLP-FeMn miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir. KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn veya KLP-FeMn materyallerinin arıtmadan sonra yeniden kullanılabilirliği araştırılmış olup, desorpsiyon ve rejenerasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, kesikli adsorpsiyon deneyleri çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle florür giderimi için adsorpsiyon denge zamanı belirleme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla 0,5 g KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn ay ayrı olarak, 10mg/L çözeltiye ilave edilerek ve çalkalayıcı kullanılarak 150 rpm’de oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işleminden önce çözeltinin pH’ı 7 olarak ayarlanmıştır. İlk 5 dk ve 24 saat boyunca çeşitli zaman aralıklarında örnekler toplanmıştır. Toplanan örnekler süspansiyondan katı fazın ayrılmasını sağlayabilmek amacıyla 20 dakika boyunca 3000 rpm hızda santrifüjlenmiştir. Bu şekilde elde edilen örneklerin analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucundan da, adsorplanan florür miktarı hesaplamaları yapılmış ve optimum denge zamanı 5 saat olarak belirlenmiştir. Optimum denge zamanı koşullarında, pH, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, KLP-FeMn miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonunun etkisi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Optimum pH 11, optimum adsorban miktarı 1,1 gram olarak belirlenmiştir. Florürün KLP-Fe materyali üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Adsorpsiyon, Sodyum, Florür, Klinoptilolit, Demir, Mangan.

## ABSTRACT

### FLUORIDE REMOVAL FROM WATER BY IRON AND MANGANESE MODIFIED CLINOPTILOLITE

MSC THESIS

ALİ RIZA BIYIKLI

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:DOÇ.DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, JUNE 2019

In many countries in the world and groundwater sources contain high amounts of fluoride concentration in Turkey. Fluoride in groundwater used as drinking water sources in Turkey is usually sourced natural geological structure of our country, it comes from the structure of rocks and minerals and mining activities. The adsorption method was applied to the samples containing fluoride in which KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, or KLP-FeMn were used as adsorbents. In the first stage of the experimental study, fluoride removal from water; The effect of important operating parameters such as contact time, pH, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn or KLP-FeMn amount and initial fluoride concentration on the adsorption capacity were determined. The reusability of KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, or KLP-FeMn materials after treatment was investigated and desorption and regeneration studies were performed. In the studies, batch adsorption experiments were carried out using shaker. Firstly, adsorption equilibrium time determination experiments were performed for fluoride removal. For this purpose, 0.5 g of KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, and KLP-FeMn were added separately to 10mg / L solution and shaken at room temperature at 150 rpm for 24 hours using shaker. The pH of the solution was adjusted to 7 before shaking. Samples were collected at various time intervals for the first 5 min and 24 h. The collected samples were centrifuged at 3000 rpm for 20 minutes to remove the solid phase from the suspension. The samples thus obtained were analyzed. As a result of the analysis, the amount of adsorbed fluoride was calculated and the optimum equilibrium time was determined as 5 hours. The effect of pH, amount of KLP-Na KLP-Fe, KLP-Mn, KLP-FeMn and initial fluoride concentration under optimum equilibrium time conditions were determined using Box-Behnken experimental design method. Optimum pH 11, optimum adsorbent amount was determined as 1.1 grams. Adsorption of fluoride on KLP-Fe material was found to be suitable for Freundlich isotherm model and pseudo second order kinetic model.

**KEYWORDS:** Adsorption, Sodium, Fluoride, Clinoptilolite, Iron, Manganese

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>iii</b>
<b>TABLO LİSTESİ .....</b>	<b>vi</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 İçme Sularında Florür Oluşumu ve Kaynakları.....	2
1.2 Florür Kimyası .....	3
1.3 Sağlık Etkileri.....	4
1.4 Yönetmelikler .....	5
1.5 Florür Giderme Yöntemleri.....	5
1.5.1 Membran prosesler .....	5
1.5.2 Elektrokoagülasyon .....	7
1.5.3 Çöktürme .....	8
1.5.4 Adsorpsiyon .....	8
1.5.4.1 Adsorpsiyon Türleri .....	9
1.5.4.2 Yüzey Gerilimleriyle Adsorpsiyon İlişkisi .....	10
1.5.4.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Alanlar .....	10
1.5.4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	10
1.6 Deneysel Tasarım Yöntemleri.....	11
1.7 Çalışmanın Amacı .....	13
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>15</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>18</b>
3.1 Materyal.....	18
3.1.1 KLP-Na Materyalinin Hazırlanması.....	19
3.1.2 KLP-Fe Materyalinin Hazırlanması.....	20
3.1.3 KLP-Mn Materyalinin Hazırlanması .....	20
3.1.4 KLP-FeMn Materyalinin Hazırlanması .....	21
3.2 Kesikli Adsorpsiyon Çalışması .....	21
3.2.1 Adsorpsiyon İzotermi .....	22
3.2.2 Kinetik Çalışması.....	22
3.2.3 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması.....	22
3.3 Analitik Yöntem .....	23
3.4 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz .....	23
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>26</b>
4.1 Denge Zamanı Belirleme.....	26
4.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Sonuçları.....	27
4.3 pH Değişiminin Florür Giderim Verimine Etkisi.....	34
4.4 Adsorban Madde Miktarının ve Başlangıç Florür Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi .....	39
4.5 Adsorpsiyon İzotermi .....	42
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği .....	45
4.7 KLP-Fe Materyalinin Rejenerasyonu .....	49
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>50</b>



<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>54</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>56</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Yarı geçirgen membrandaki ayırma prosesinin şematik çizimi. ....	6
<b>Şekil 1.2:</b> Bir proses veya sistemin genel modeli (Montgomery, 1991). ....	11
<b>Şekil 1.3:</b> 3 yüzey faktörü için Box-Behnken dizaynı. ....	12
<b>Şekil 3.1:</b> Kullanılan klinoptilolit fotoğrafı .....	19
<b>Şekil 3.2:</b> Klinoptilolitın geri soğutucu kullanılarak NaCl ile modifiye edilmesi	19
<b>Şekil 3.3:</b> Klinoptilolitın geri soğutucu kullanılarak FeCl <sub>3</sub> ile modifiye edilmesi	20
<b>Şekil 4.1:</b> Modifiye edilmiş klinoptilolit materyalleri üzerine zamanın fonksiyonu florür adsorpsiyonu.....	27
<b>Şekil 4.2:</b> Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Na miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi <b>a)</b> 2 mg/L <b>b)</b> 25mg/L <b>c)</b> 50 mg/L.....	35
<b>Şekil 4.3:</b> Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Fe miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi <b>a)</b> 2 mg/L <b>b)</b> 25mg/L <b>c)</b> 50 mg/L. ....	36
<b>Şekil 4.4:</b> Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Mn miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi <b>a)</b> 2 mg/L <b>b)</b> 25mg/L <b>c)</b> 50 mg/L.....	37
<b>Şekil 4.5:</b> Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-FeMn miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi <b>a)</b> 2 mg/L <b>b)</b> 25mg/L <b>c)</b> 50 mg/L.....	38
<b>Şekil 4.6:</b> Adsorban madde miktarının florür giderme verimi üzerine etkisi <b>a)</b> KLP-Na <b>b)</b> KLP-Fe <b>c)</b> KLP-Mn <b>d)</b> KLP-FeMn.....	39
<b>Şekil 4.7:</b> Farklı adsorban madde miktarı, optimum pH ve 10 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda adsorban maddelerin giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	42
<b>Şekil 4.8:</b> KLP-Fe için doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi.....	44
<b>Şekil 4.9:</b> KLP-Fe için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.....	44
<b>Şekil 4.10:</b> KLP-Fe için çeşitli başlangıç florür konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	45
<b>Şekil 4.11:</b> KLP-Fe materyali üzerine florür adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model.....	47
<b>Şekil 4.12:</b> KLP-Fe materyali üzerine florür adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model.....	48
<b>Şekil 4.13:</b> KLP-Fe materyalinin desorpsiyon sonrası kullanım sayısı ile florür verimliliğinin değişimi.....	49

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Türkiye’de içme suyu amaçlı olarak kullanılan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında ölçülen florür konsantrasyonları (Oruç, 2008). .....	1
<b>Tablo 1.2:</b> 3 değişkenli Box-Behnken dizaynı. ....	13
<b>Tablo 3.1:</b> Box-Behnken deney tarasım yönteminde kullanılan faktörler ve seviyeleri. ....	24
<b>Tablo 3.2:</b> 4 farklı adsorban için belirlenen deney koşulları. ....	24
<b>Tablo 4.1:</b> KLP-Fe için Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemlerinin deneysel sonuçları. ....	28
<b>Tablo 4.2:</b> İkinci dereceden model için tahmin edilen katsayılar. ....	29
<b>Tablo 4.3:</b> Gözlemlenen ve tahmin edilen florür giderim verimleri (%). ....	30
<b>Tablo 4.4:</b> KLP-Na kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları. ....	31
<b>Tablo 4.5:</b> KLP-Fe kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları. ....	32
<b>Tablo 4.6:</b> KLP-Mn kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları. ....	33
<b>Tablo 4.7:</b> KLP-FeMn kullanarak florür giderim verimi için kullanılan ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları. ....	34
<b>Tablo 4.8:</b> Optimum pH ve adsorban madde miktarında elde edilen en yüksek florür giderim verimleri. ....	41
<b>Table 4.9:</b> KLP-Fe materyalin üzerine florür adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir sabitleri. ....	43
<b>Tablo 4.10:</b> KLP-Fe’de florürün sorpsiyonu için yalancı birinci dereceden oran parametreleri. ....	47
<b>Tablo 4.11:</b> KLP-Fe’de florürün adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden oran parametreleri. ....	49

## KISALTMALAR LİSTESİ

- KLP** : Klinoptilolit  
**KLP-Na** : Demir ile modifiye edilmiş klinoptilolit  
**KLP-Fe** : Demir ile modifiye edilmiş klinoptilolit  
**KLP-Mn** : Mangan ile modifiye edilmiş klinoptilolit  
**KLP-FeMn**: Demir ve mangan ile modifiye edilmiş klinoptilolit

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, içme sularında bulunan florür konsantrasyonunun, modifiye edilmiş klinoptilolit ile giderimi üzerine deneysel çalışmalar yapılmış ve sonuçları sunulmuştur. Bu çalışmanın gerçekleşme sürecinde, değerli bilgilerini şahsımla paylaşan ve zamanını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN' a, laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Arş. Gör. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA' ya ve çalışma boyunca tüm desteğini üzerimde hissettiren çok değerli eşim Zeynep BIYIKLI' ya teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Dünyada pek çok ülkede ve Türkiye’de yeraltı su kaynakları yüksek miktarda florür konsantrasyonu içermektedir. Su kaynaklarında gerek insan faaliyetleri sonucu gerekse doğal yollarla, florür konsantrasyonlarının yüksek oranlara ulaştığı görülmektedir. Yüzeysel su kaynaklarında florür genellikle 1,0 ppm konsantrasyonunun altında bulunmasına rağmen, yeraltı suları özellikle jeolojik şartlara bağlı olmak üzere yüksek miktarda florür içerebilmektedir. Türkiye’de içme suyu kaynağı olarak kullanılan yeraltı sularındaki florür genellikle doğal kaynaklı olup ülkemizin jeolojik yapısı, kaya ve mineral yapısı ve madencilik faaliyetlerinden ileri gelmektedir (Oruç 2008). Su kaynaklarında yüksek miktarda florür konsantrasyonu bulunan yerleşimler Tablo-1.1’de gösterilmiştir. Türkiye’nin çeşitli bölgelerindeki içme ve kullanma sularında ölçülen ve Tablo-1.1’de gösterilen yüksek florür konsantrasyonlarının en önemli kaynaklarından birisi kireçtaşı oluşumlarında bulunan katı formdaki mikroskobik florittir. Ayrıca ilgili su kaynaklarını besleyen havzalarda bulunan fluorspat depozitleri ve piroksen, biyotit, volkanik kayacın camsı kristal tabakasındaki mineraller de önemli florür kaynakları arasında bulunmaktadır (Oruç 2008).

**Tablo 1.1:** Türkiye’de içme suyu amaçlı olarak kullanılan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında ölçülen florür konsantrasyonları (Oruç 2008).

<b>Yerleşim Yeri</b>	<b>Florür Konsantrasyonu (mg/L)</b>
Isparta	1,5 – 4,0
Ağrı (Doğubayazıt)	6,5 – 12,5
Van (Çaldıran)	2,0 – 7,5
Eskişehir	3,8 – 4,9
Uşak (Eşme)	0,7 – 2,0

Florür insan sağlığı açısından büyük önem arz etmekte olup, 0,5 mg/L'den düşük konsantrasyonda bulunduğu zaman diş çürümelerine sebebiyet vermektedir. 4,0-10 mg/L arasında olduğu zaman ise iskelet sisteminde fluorosis hastalığına neden olmaktadır (Kır 1997; Mahramanlıoğlu ve diğ. 2002). Dünyada pek çok ÷lkede içme sularının içerdiği florür ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçilebilmesi amacıyla Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında florür için kabul edilen maksimum kirletici seviyesi 1,5 mg/L olarak belirlenmiştir (World Health Organization 2004). Ülkemizde de bu değer Sağlık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” ile 1,5 mg/L olarak kabul edilmiştir (Sağlık Bakanlığı 2005).

İçme sularında florür giderim yöntemleri arasında; çökelme, adsorpsiyon, kimyasal arıtma, iyon değişimi, membran prosesler, ters ozmoz, elektrolitik defloridasyon, Donnan diyaliz yöntemi, elektrodializ, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon yöntemleri yer almaktadır. Sulardan florürün, düşük maliyetli ve kolay bir şekilde elde edilebilir materyallerin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile giderimi; yöntemin etkili, ekonomik ve kolaylıkla uygulanabilir bir yöntem olmasından dolayı oldukça önemlidir.

## **1.1 İçme Sularında Florür Oluşumu ve Kaynakları**

Su kaynaklarındaki florür hem antropojenik etkiler hem doğal prosesler sonucu yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Dünyada özellikle Arjantin, Brezilya, Kanada, Çin, Etiyopya, İspanya ve Hindistan olmak üzere pek çok ÷lkede yeraltı su kaynaklarının yüksek miktarda florür konsantrasyonuna sahip olduğu gör÷lmüştür (Alarcon-Herrera ve diğ. 2013; Rango ve diğ. 2012; Rawlani ve diğ. 2010; Valezquez-Pena ve diğ. 2017). Florür genellikle granit, bazalt ve şeyl gibi florür içeren kayaç yapılarının su ile teması ile suda çözünmesi sonucu yeraltı sularına karışmaktadır. Ayrıca, doğal sulara göre yüksek florür konsantrasyonları içeren atıksuları olan endüstriler de, sudaki florür konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Abe ve diğ. 2004; Bhatnagar ve diğ. 2011; Reddy ve Prasad 2003).

Suda florür kirlenmesi, doğal nedenler ve insan aktiviteleri olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Florür sıklıkla minerallerde bulunur ve yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesine neden olan yağmur sularının erozyona uğraması nedeniyle dışarı sızabilir. Öte yandan, alüminyum ve çelik üretimi, metal kaplama ve elektro kaplama, cam ve yarı iletken üretimi, cevher zenginleştirilmesi ve gübre operasyonundan üretilen çok çeşitli endüstriyel atıksularda florür kirlenmesi meydana gelmektedir (Paulson ve diğ. 1977).

İnsan sağlığı açısından antropojenik florür kaynakları, cam sanayi, seramik üretimi, elektro kaplama, termik santraller, demir çelik ergitme vb. endüstriyel faaliyetler olarak karşımıza çıkmaktadır (Shen ve diğ. 2003).

Florür, tüm yeraltı sularında bulunan ortak bir unsur olarak kabul edilir. Florürün doğal kaynakları esas olarak mineral kayalar ve volkanik faaliyetlere bağlanır. Fosfatlı gübrelerin tarımsal ve diğer endüstriyel faaliyetlerde kullanımı da ayrıca yeraltı sularında florürlerin varlığına katkıda bulunmaktadır (Brunt ve diğ. 2004).

## 1.2 Florür Kimyası

Flor, diş ve kemik yapısında bulunan önemli bir elementtir. Diş ve kemik oluşumunda büyük rol oynayan flor elementi, kemiğe sağlamlık ve parlaklık veren bir maddedir. Flor elementi doğada florit, kriyolid ve florapatit gibi çeşitli elementlerin yapısında bulunmaktadır. Florit ( $\text{CaF}_2$ ), flor elementinin en önemli endüstriyel kaynağı olan mineralidir. İçinde %51,3 kalsiyum ve %48,7 flor elementi vardır. Saydam ve yarı saydam olarak bulunur. Kriyolid ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), saf halde %12,9 alüminyum, %32,8 sodyum ve %54,3 flor içerir. Florapatit ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ ), fosfat taşı olan florapatit, %3,4 oranında flor içermektedir (Çakar 1997).

Florun saf olarak eldesi (1:2) oranında sıcak erimiş KF, HF bileşiklerinin elektrolizi ile gerçekleşir.  $\text{O}_2$  ve asal gazlar dahil olmak üzere, tüm elementlerle reaksiyona giren flor en reaktif element olarak geçmektedir. Reaktif olmasının nedeni ise F-F bağının kolay ayrılmasından ileri gelir. Bu da dissiyasyon enerjisinin az olduğunu gösterir. Sadece (-1) oksidasyon değerine sahip olup tek bağ



yapabilmektedir. Fakat ortaklanmamış elektronları sayesinde metallerle –F şeklinde köprülü bileşikler yapabilir. Dişlerde sarı plakların oluşması, içme suyunda 1 ppm'den fazla flor konsantrasyonunun olduğunu gösterir. Diş macunları ve deodorantların yapısında bulunur. Halojenler arasında en az polarize olabilen elementtir (<http://www.kimyakulubu.com>).

### 1.3 Sağlık Etkileri

Florür insan sağlığı için son derece önemli ve gerekli bir elementtir. İçme sularında olması gerekenden daha az miktarda bulunduğu zaman (0,0-0,5 mg/L) diş çürümmesine neden olur. Florür konsantrasyonu 0,5-1,5 mg/L arasında olduğu zaman diş çürümelerini önler. Fakat 1,5-4 mg/L arasında olduğu zaman “Diş florosisi” meydana gelmektedir. 4,0-10 mg/L arasında olduğu zaman ise bu sefer iskelet sisteminde florosis hastalığı oluşur, 10 mg/L'den fazla olduğunda ise sakatlığa yol açan florosis oluşmaktadır (Kır 1997).

Fazla florür alımı osteoporoz, artrit, gevrek kemikler, kanser, infertilite, beyin hasarı, Alzheimer sendromu ve tiroid bozukluğu gibi çeşitli hastalıklara yol açmaktadır (Harrinson 2005, Chinoy 1991).

Yüksek florür içeren suyun tüketiminin bir sonucu olarak, birçok insan çürük dişlerden sakat iskelet florozisine kadar bazı sağlık etkileri yaşamaktadır. Klinik diş florozisi; dişlerin boyanması ve çukurlanması ile karakterize edilmektedir. Ağır vakalarda ise tüm emaye zarar görmektedir. İskelet florozisinde, florür eklemlerde sertlik ve ağrıya neden olmaktadır. Ayrıca kemik yapısında değişikliklere neden olan kemiklerde de birikmektedir. Diğer olumsuz sağlık etkileri arasında karaciğer, böbrek, beyin, üreme ve sindirim sistemi gibi iskelet dışı dokularda hasarı gelmektedir (Barbier ve diğ. 2010).

Yeraltı sularında yüksek florit konsantrasyonları (esas olarak düşük konsantrasyonlarda Mg ve Ca içeren sodyum bikarbonat suları ile ilişkilidir); kemik hastalıklarından, dişlerin, tiroidlerin, karaciğerlerin ve diğer organların olumsuz etkilenmesi, çocukların zekasını olumsuz etkilemesi, kısırlık, depresyon, nörolojik

tezahür, ağırlı cilt döküntüleri ve benzerleri hastalıklara sebep olabilmektedir (Tang ve diğ. 2009).

Eser elementlerden biri olarak, diş çürümelerini önlemek için florid esastır, ancak aşırı alım insan sağlığına zararlıdır. Fazla miktarda florid alımı diş/iskelet florisine neden olabilir (Mahramanlıoğlu ve diğ. 2002).

#### **1.4 Yönetmelikler**

Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında florür için kabul edilen maksimum kirletici seviyesi 1,5 mg/L olarak belirlemiştir (World Health Organization 2004).

Ülkemizde bu değer Sağlık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” ile 1,5 mg/L olarak kabul edilmiştir (Sağlık Bakanlığı 2005).

#### **1.5 Florür Giderme Yöntemleri**

Sulardan florür gideriminde kullanılan çeşitli yöntemler arasında çökeltme (Ayoob ve diğ. 2008), adsorpsiyon (Dong ve Wang 2016), kimyasal arıtma (Sollo ve diğ. 1978), iyon değişimi (Popat ve diğ. 1994), membran prosesler (Simons 1993), ters ozmoz, elektrolitik defluoridasyon (Ayoob 2008) ve ultrafiltrasyon yer almaktadır.

##### **1.5.1 Membran prosesler**

Membran proseslerinde, kütle değişimlerinin kontrol edildiği, iki faz bulunmaktadır. Bu iki faz arasına bulunan bölge membran fazıdır. Membran prosesinde karışımdaki maddelerden birisinin, diğerine tercihen değişimine izin verilir, yani diğer maddelere karşı membranın seçicilik özelliği ortaya çıkar. Bu sebeple bir faz maddelerinden birisi açısından zenginleşirken diğer fazda ise azalma

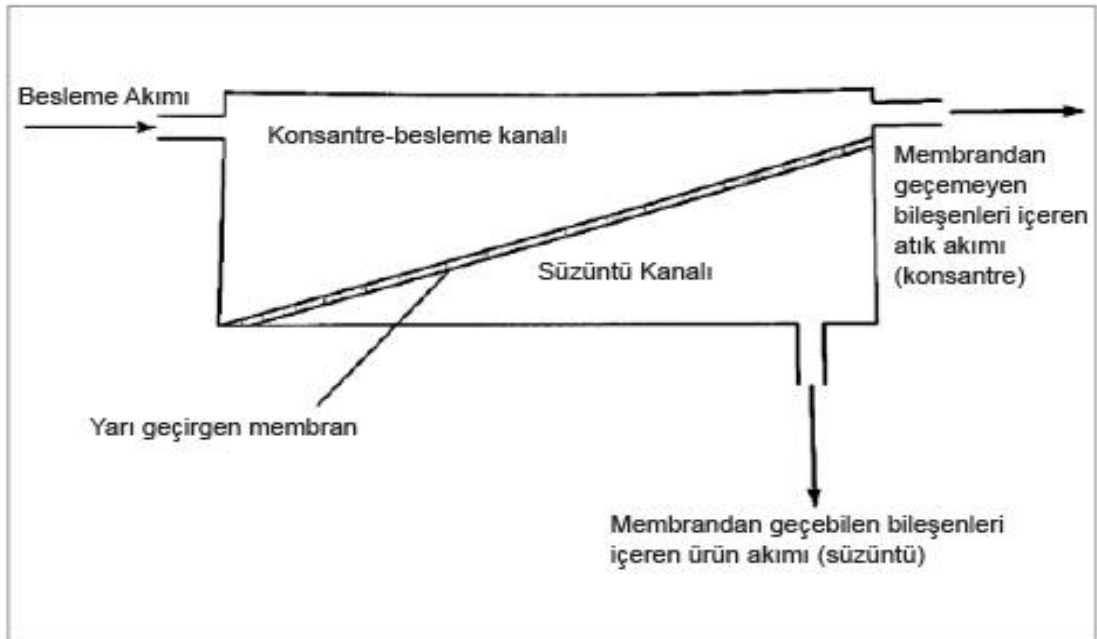
görülür. Verilen bilgiler çerçevesinde membran prosesi; bir maddenin seçici ve kontrollü olarak membran tarafından bölünmüş bir fazdan diğer faza aktarılması olarak tanımlanabilir. (Alkan 2006).

Membran filtrasyonu için kullanılan membran; yarı geçirgen olup bazı bileşenler için yüksek geçirgenli bazıları için ise az geçirgenli olan sentetik bir malzemedir. Membran filtrasyonu işleminde bileşenlerin ayrılması için, su membran yüzeyine doğru pompalanır. Bunun sonucunda şekil 1.1'de gösterilen süzüntü ve konsantrenin ayrılması gerçekleşmektedir (Toröz 2015).

Membranlar; aşağıdaki gibi çeşitli kriterlere göre tanımlanabilmektedir (Jacangelo ve diğ. 1997):

- Membran gözenek boyutu,
- Moleküler ağırlık önleme sınırı,
- Membran materyali ve geometrisi,
- Giderilmesi hedeflenen maddeler,
- Arıtılacak suyun kalitesi veya arıtılan su kalitesi.

Bu kriterlerle birlikte membran prosesler ayrıca basınç ve elektriksel sürücülü prosesler olarak da sınıflandırılabilir.



Şekil 1.1: Yarı geçirgen membrandaki ayırma prosesinin şematik çizimi.

Alkan (2006), florür iyonunun anyon değiştirici membranlardan taşınmasında ortam pH değerlerinin önemli bir etken olduğunu tespit etmiş ve pH 5,5 civarında florür iyonu gideriminin maksimum olduğu sonucuna varmıştır.

### 1.5.2 Elektrokoagülasyon

En yangın olarak kullanılan elektrokimyasal proses elektrokoagülasyondur. Elektrot cinsi bir elektrokimyasal proseste en önemli şartlardan biridir. Yaygın olarak alüminyum ( $Al^{+3}$ ) ve demir ( $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ) elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrotlar işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitler meydana getirmektedir. Proseste ki arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki kirleticileri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu metodun birçok yerde kullanım alanı bulunmaktadır. Elektrokoagülasyon temelinde 3 ana işlem söz konusudur. Bunlar; elektrotların yüzeyinde oluşan elektroliti reaksiyonlar, sıvı fazda koagülantların oluşumu ve çözünebilir ya da kolloidal kirleticilerin adsorpsiyon, koagülant, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile giderilmesi olarak sıralanabilir (İlhan 2017).

Elektrokoagülasyon uygulanan potansiyele bağlı olarak tükenen anodun oksidasyonu ile yerinde koagülant üreten, eř zamanlı olarak da katotta hidrojen gazı oluşumunu mümkün kılarak flotasyon ile kirlilik giderim imkanı sağlayan bir teknolojidir. Elektrokoagülasyonda, alüminyum anotundan açığa çıkan  $Al^{+3}$  iyonları florür iyonları ile reaksiyona girip elektrot yüzeyine adsorplanarak çözüldüden uzaklaştırılmaktadır (Tetik 2011).

Rao ve diğ. (2003), alüminyum bipolar elektrotları aracılığıyla elektrokoagülasyon metodu ile sulardan florür giderimi üzerine elektrotların birbirine uzaklığı, başlangıç florür konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'ın etkisinin olduğu ortaya koymuşlardır. Prosesin temel ilkesini ise; Anottaki alüminyumun, suda çözünüp alüminyum hidroksit katısı halinde çökmesi ve florürün de bu bileşik üzerine adsorpsiyonu ile sudan uzaklaşması şeklinde yorumlamışlardır. 5-10 mg/L  $F^-$  içeren sularda, elektrokoagülasyon prosesinin 1000 L su hacmi başına 0,3 ile 0,6 kWh elektrik harcadığını söylemişlerdir. Anot sürekli olarak bittiği için deneysel

faaliyetler sırasında alüminyum elektrotları eklemişlerdir. İşlem sonrası oluşan çamur miktarının, 1000 L için 80 ile 100 mg seviyelerinde olduğunu belirlemişlerdir.

### **1.5.3 Çöktürme**

Koagülasyon suya çeşitli organik veya inorganik kimyasallar ekleyerek (koagülant madde) kolloid yapıların eylemsiz hallerinin bozulması ve sonuçta tekil olarak çökmeyen bu yapıların birleşerek kolayca çökebilir yapılar haline dönüştürülmesi olayıdır. Pıhtılaştırma (ve ardından yumaklaştırma) yapmanın amacı, hem çökebilir hem de askıda küçük tanecikleri yumak olarak adlandırılan büyük tanecikler haline çevirmektir. Yumaklar çöktürme, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya filtrasyon gibi ilave işlemlerle kolayca giderilebilir. Pıhtılaştırma yapılmasındaki amaç, bir veya daha fazla kimyasal ilavesiyle küçük tanecikleri bir sonraki işlem olan yumaklaştırmaya hazırlamaktır. Yumaklaştırma işlemi kararsızlaşan taneciklerin ve çöktürme ürünlerinin bir araya getirilmesi işlemidir (Toröz 2015). Koagülasyon işlemi ile florür giderimi, kalsiyum ve magnezyum tuzları, poli alüminyum klorür ve alüminyum kimyasalları ile gerçekleşmektedir. (Tetik 2011).

Sollo ve diğ. (1985), koagülasyon prosesi ile 5 mg/L florür başlangıç konsantrasyonu olan suda, giderim verimine etkisi olan en önemli iki parametreyi, alum dozunun başlangıç florür konsantrasyonuna oranı ve pH olarak belirlemişlerdir. Optimum pH değerini 6 olarak bulmuşlardır.

### **1.5.4 Adsorpsiyon**

Bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birimi ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilmektedir. Bu işlem katı-sıvı, gaz-katı, gaz-sıvı vb. gibi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorblanan, yüzeyinde tutanlara adsorban madde denmektedir (Şengül ve diğ. 2002).

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde denkleşmeyen moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon oranına etkisi olan faktörler arasında, pH, adsorbat ve adsorban yapıları, temas süresi, rekabet içinde olan iyonlar ve

sıcaklığın etkisi bulunmaktadır. Florür gideriminde kullanılan adsorbanlar arasında, perlit, bentonit, aktif magnezyum, alümina, ağartma toprağı, kömürleşen kemik, aktif karbon ve granül demir yer almaktadır (Tetik 2011).

Srimurali ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları çalışmada, florür gideriminde düşük maliyetli adsorban maddeler irdelenmiştir. Yapılan çalışmada, florür başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olarak alınan bir çözeltide, adsorban madde dozu olarak 2 g/L seçilmiştir. Adsorban madde olarak, kömür tozu, linyit, bentonit ve kaolin kullanılmıştır. Bu adsorbanların verimleri sırasıyla %19, %7,9, %33, %18,2 olarak bulunmuştur. Temas süresi, adsorban madde miktarı ve pH gibi parametler optimum olarak ayarlandığında bentonit ile en fazla giderim verimi %40 oranında elde edilmiştir.

#### **1.5.4.1 Adsorpsiyon Türleri**

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri etkili olduğundan dolayı, moleküller arasında elektron alış verişi ya da paylaşımı görülmez. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında elektron alış verişi ya da paylaşımı, kuvvetli bağlara sahip olduklarından dolayı görülmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda desorpsiyon imkanı bulunmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon da ise desorpsiyon söz konusu değildir.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbatlar adsorban yüzeyin tamamı üzerinde yer değiştirebildiklerinden dolayı katı haldeki adsorbanların yüzey alan ölçümleri yapılabilmektedir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyindeki noktalarda kimyasal bağ oluşturarak sabit kalırlar.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den büyüktür (Smith 1981).

Fiziksel adsorpsiyon, birden çok katmanlı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek katmanlıdır. İlk katmanın sonrasında gelen katmanlarda tutulmalar, sadece

fiziksel adsorbsiyon ile oluşur. Fiziksel adsorpsiyonun oluşması için ekstra bir enerjiye ihtiyaç duyulmayıp, kimyasal adsorpsiyon ise gereklidir.

Fiziksel adsorpsiyonun hızı genel olarak artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith 1981).

#### **1.5.4.2 Yüzey Gerilimleriyle Adsorpsiyon İlişkisi**

Adsorpsiyon maddenin bir fazdan ayrıştırılarak diğer fazın yüzeyinde yoğunlaştırılma işlemi olarak adlandırılmaktadır. Faz yüzeyinde baskın olan madde, yüzeye ait enerjiden etkilenir ve enerjiyi etkilemektedir. Yüzeydeki gerilimleri düşüren maddelerin su içerisinde bulunduğu durumlarda su moleküllerinin karşılıklı ilgisi, bu maddelere olan ilgisinden fazla olacağından kolayca yüzeyde birikmektedir. Bu birikme yüzeyde derişim artışına sebep olmaktadır. Tam tersi durumda suyun gerilimini arttıran maddeler, yüzeyden ayrılarak suya karışırlar (Dinçyürek 2006).

#### **1.5.4.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Alanlar**

Adsorpsiyon prosesi atıksu ve su arıtımında, pestisitlerin, insektisitlerin, toksik bileşiklerin, deterjan kalıntılarının, kalıcı organik maddelerin, rengin, nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Dinçyürek 2006).

#### **1.5.4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorpsiyona etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir (Dinçyürek 2006).

**Ortam pH'ı:** Katyonik metal iyonlarının adsorplanma oranı pH değerine göre önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyon oranı ise düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

**Adsorbannın Parçacık Boyutu:** Parçacık boyutu ile adsorplama kapasitesi ters orantılıdır.

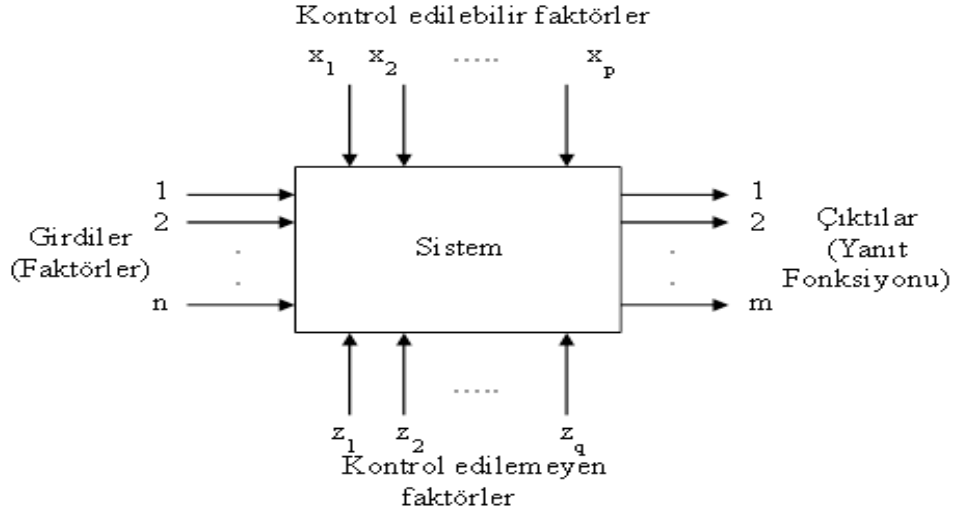
**Adsorbannın Yüzey Alanı:** Yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

**Denge Süresi:** Adsorplanma işleminin en iyi olduğu zaman aralığını denge süresi olarak adlandırılmaktadır.

**Sıcaklık:** Adsorpsiyonun tipinin karakterize edildiği bir kriterdir.

## 1.6 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Deney tasarımı Şekil-1.1'de de görüldüğü gibi bir proses veya sistemin girdi değişkenlerinde yani o proses veya sistemi etkileyen faktörlerde yapılan değişikliklerin çıktı, yanıt fonksiyonunda neden olduğu değişiklikleri gözlemlemeye ve tanımlamaya yarayan deneyler (testler) serisidir. Buradaki girdi değişkenler kontrol edilebilir veya kontrol edilemeyen faktörler olabilir.



Şekil 1.2: Bir proses veya sistemin genel modeli (Montgomery 1991).

Deneysel tasarım metodları pek çok bilim dalında geniş bir uygulama alanına sahiptir ve mühendislik tasarımlarında da önemli bir rol oynar. Bir deneyin yönetilmesi çeşitli aşamalardan oluşur. İlk aşama çözülecek problemin



tanımlanmasıdır. Daha sonra yanıt fonksiyonunu etkileyen faktörler ve seviyelerinin belirlenmesi gelmektedir. Bundan sonra deneysel tasarım yönetiminin seçimi, deneylerin yapılması ve verilerin analiz edilmesi gelir. Deneysel tasarım yönteminin kullanılması işletme ve bakım masraflarının azalmasına ve daha az zaman harcanmasına neden olmaktadır.

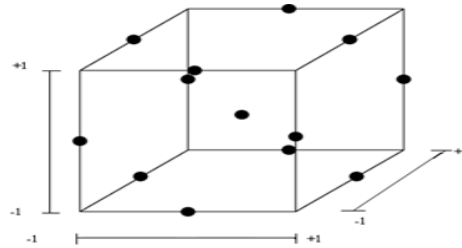
Deneysel tasarım yöntemleri 4 grupta incelenebilir;

- Karşılaştırmalı tasarım
- Eleme tasarımı
- Yanıt yüzeyi tasarımı
- Regresyon modeli

Deneysel tasarım yönteminin türünü, hangisinin seçileceğini deneyin amaçları ve faktör sayısı belirler.

Yanıt yüzeyi yöntemi, problemlerin modellenmesinde ve analizlenmesinde faydalı bir matematiksel ve istatistiksel tekniktir. Bu yöntemde yanıt fonksiyonu çeşitli değişkenler tarafından etkilenmektedir. Amaç bu yanıt fonksiyonunu optimize etmektedir.

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi bir yanıt yüzey yöntemidir. Box-Behnken dizayn yöntemi küpün kenarlarının orta noktalarından ve merkezdeki noktadan oluşur. **Şekil-1.2'**de Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin geometrik gösterimi yer almaktadır.



**Şekil 1.3:** 3 yüzey faktörü için Box-Behnken dizaynı.

Bu dizayn her bir faktör için 3 seviye gerektirir. Aşağıdaki **Tablo-1.2**, 3 değişkenli Box-Behnken dizaynının yapısını ve deney şartlarını göstermektedir.

**Tablo 1.2:** 3 değişkenli Box-Behnken dizaynı.

No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

### 1.7 Çalışmanın Amacı

Tamamlanan yüksek lisans tez projesi; dünyanın pek çok bölgesinde ve Türkiye'de içme ve kullanma suyu amaçlı olarak kullanılan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında bulunan ve oldukça önemli bir problem olan florür iyonunun sudan klinoptilolitin (KLP) çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak modifiye edilmiş halleri olan, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasını, florürün KLP-Na,

KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyalleri üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve izotermelerinin belirlenmesini ve bu temel amaçları kesikli adsorpsiyon deneyleri ile gerçekleştirmeyi amaçlamıştır. Bu proje kapsamında belirlenmiş olan hedefler aşağıdaki gibidir:

- Hem ulusal hem uluslararası anlamda oldukça önemli ve insan sağlığını doğrudan etkilemesi sebebiyle büyük ve acil olarak çözülmesi gereken bir problem olan ve su kaynaklarında bulunan florürün gideriminin sağlanması.
- KLP florür adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacı ile; ülkemizde doğal olarak çok miktarda bulunan doğal klinoptilolit sodyum, demir ve/veya mangan kullanılarak modifiye edilmiş hali olan KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn materyallerinin elde edilmesi.
- Sulardan florür gideriminde KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn materyallerinin etkisi ve adsorpsiyon kapasitesinin kapsamlı olarak ortaya çıkarılması.
- Temas süresi, pH, başlangıç florür konsantrasyonu ve KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn miktarları gibi önemli işletme parametrelerinin florür adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini sağlayan optimum işletme koşullarının belirlenmesi.
- Yapılacak kinetik ve izoterm model çalışmaları ile sulardan florür giderme ekşininin daha çok olduğu belirlenen KLP-Fe materyali üzerine florür adsorpsiyonunun hızı, adsorpsiyon koşulları, adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizmasının ortaya çıkarılması ve böylece sürekli adsorpsiyon sistemlerinin işletilmesi için optimum işletme koşullarının belirlenmesi.
- KLP-Fe materyalinin desorpsiyonu ve rejenerasyonu çalışmaları da gerçekleştirilerek işletimi kolay ve etkili bir yöntem olan adsorpsiyon yönteminin ekonomik ve çamur oluşturmama özelliklerine katkıda bulunulması.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İçme sularından florür uzaklaştırılması için kapsamlı bir inceleme yapılmış olup, farklı teknolojiler karşılaştırılmıştır. Yapılan araştırmalarda sulardan florür giderim yöntemleri arasında en fazla dikkat çeken ve uygulanan yöntemin adsorpsiyon prosesi olduğu ortaya konulmuştur. Bu proses, yüksek florür giderme verimi sağlaması, ilk yatırım ve işletme maliyeti, tasarım ve proses işletim kolaylığı açısından diğer yöntemlerden bir adım öne çıkmaktadır. Yapılan araştırmalarda koagülasyon ve flokülasyon yönteminin genellikle florür gideriminde etkili olduğu ancak istenen konsantrasyon düzeylerinde florür giderimini sağlayamadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca membran proseslerinin montajı, işletim zorlukları, membranın zamanla özelliğini yitirmesi gibi dezavantajları membran proseslerinin maliyetli olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Aynı şekilde elektrokimyasal tekniklerin de kurulum ve bakım sırasında yüksek maliyetler oluşturması sebebiyle doğru yatırım olmadığı sonucuna varılmıştır (Ayoob ve diğ. 2008).

Sulardan florür gideriminde son yıllarda kullanılan adsorban maddeler arasında doğal zeolitler ve çeşitli kimyasal yöntemlerle modifiye edilmiş halleri öne çıkmaktadır (Gomez-Hortigüela ve diğ. 2013; Valezquez-Pena ve diğ. 2017; Nabbou ve diğ. 2018; Teutli-Sequeria ve diğ. 2014; Sun ve diğ. 2011). Bahsedilen bu çalışmalar ile %80'in üzerinde florür giderme verimi elde edilmiştir.

Raichur ve Basu (2001), florür gideriminde ender toprak elementlerinden oluşan bir materyal kullanmışlardır. Adsorban miktarı, pH, ortamda yer alan farklı iyonların etkisi gibi göstergeleri zamanın fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Adsorpsiyon oranının maksimum olduğu pH'ı 6,5 olarak kayda geçmişlerdir. Çalışmaları sırasında florür başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L ve pH'ı 6,5 iken 1 saatlik bir karıştırma işlemi sonrasında yaptıkları ölçümle giderimi % 95-100 arasında ölçmüşlerdir. Adsorpsiyon kinetiğine göre, florürün adsorplanma işleminin karıştırma başladıktan 5 ila 10 dakika sonra tamamlandığını ortaya koymuşlardır. Gerçekleşen adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu belirlemişlerdir.

Mahramanlioğlu ve diğ. (2002), yaptıkları asit ile modifiye edilmiş gıda endüstrisine ait atık ağartma toprağının adsorban madde olarak kullanıldığı çalışmada, giderme verimi üzerinde; pH, temas süresi ve adsorban dozunun doğrudan bağlantılı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Florürün adsorpsiyonunu adsorban yüzeyine tutulma ve kolloidler arası difüzyona bağlamışlardır. Suda bulunan anyonlardan, florür giderimi üzerinde olumsuz etki gösteren iyonları da sırayla fosfat > sülfat > nitrat olarak ortaya koymuşlardır. Maksimum florür iyonu gideriminin pH 3,5'ta sağlandığını göstermişlerdir.

Ku ve Chiou'nun (2002), yaptıkları çalışmalarda sulu çözeltilerden florür gideriminde adsorban madde olarak kullanılan aktif alümina yüzeyinde  $Al^{+3}$ ,  $La^{+3}$  ve  $Y^{+3}$  iyonlarının yer almasının florürün giderimini ve seçiciliğini arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Islam ve Patel (2006), yürüttükleri deneysel bir çalışmada aktif sönmemiş kireç (CaO) kullanarak sulu ortamdan adsorpsiyon ile florür giderimi etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan CaO, dolamitin  $[CaMg(CO_3)_2]$  parça boyutu 150  $\mu m$ 'den küçük olacak şekilde öğütülmesi ve 450 °C'de 4 saat bekleterek aktifleştirilmesi yöntemiyle elde edilmiştir. Çalışma sonucunda 50 mg/L florür içeren sulu çözeltilere 5 g/L termal olarak aktifleştirilmiş CaO eklemişler ve % 80,5 oranında florür adsorpsiyonunu sağlamışlardır. Ancak düşük florür içeren sularda (10 mg/L) giderim % 27,5 ile sınırlı kalmıştır. Çalışmada florür giderimi için optimum pH 12, optimum temas süresi ise 75 dakika olarak rapor edilmiştir.

Tang ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada, florür adsorplama amacıyla kullanılan granül demir hidroksitin adsorplama kapasitesinin belirlenmesinde, pH, iyonik güç, ve yabancı iyonlarla olan etkileşimin etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda florür iyonu adsorpsiyonunun iyonik güçten etkilenmediği, ancak pH'nın giderimde etkili bir role sahip olduğunu gözlememişlerdir. Granül demir hidroksit ile florür iyonu gideriminin Pseudo-ikinci derece kinetiğine ve Freunlich izotermine uyum gösterdiğini bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmaları 25° C sıcaklıkta yürütmüşlerdir. 24 saat süre sonunda ve 10 g/L adsorban dozunda, florür başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L şartında 1 mg/g adsorpsiyon giderim kapasitesine ulaşmışlardır.

Gao ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerde yapay olarak hazırlanan hidroksiapatit ile florür iyonu giderimi üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmaları 25°C sıcaklıkta yürütmüşlerdir. Florür iyonu giderim kinetiği pseudo-ikinci derece ile gerçekleşmiş olup Freundlich izotermine uyumluluk gösterdiği sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmada, en iyi giderim veriminin düşük partikül boyutunda gerçekleştiğinin üstünde durulmuş ve pH ve florür konsantrasyonu azaldıkça florür iyonu giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. Maksimum verime ise, 0.5 g/25 mL adsorban dozunda, pH 5 ve 120 dakikada ulaşmışlardır. Bu çalışma koşullarında başlangıç 5 mg/L florür konsantrasyonu için yaklaşık % 99'luk bir giderim verimi elde etmişlerdir.

Zuo ve diğ. 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, adsorpsiyonun etkili bir proses olmasına karşın, gerek adsorbanlara ulaşım zorluğu, gerek mali açıdan yüksek fiyatlı olması gerekse uygulama aşamasındaki problemlerin farklı metodlara yönlenebilirliğine sebep olduğunu görmüşlerdir. Koagülasyon prosesinde kullanılan ekipmanların kolaylığı ve uygun işletme ortamlarında florür gideriminin fazla olduğunu belirtmişlerdir. Fakat yüksek florür konsantrasyonuna sahip sularda, fazla kirletici maddelerin olması durumunda verimin düşeceğini belirtmişlerdir. Nanofiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ yöntemlerinin de florür gideriminde etkili olduğunu vurgulamışlardır. Elektrokoagülasyon yönteminde florür giderim veriminin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon yöntemi KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn materyallerinin adsorban maddeler olarak uygulandığı saf su kullanılarak hazırlanan florür içeren örneklere uygulanmıştır. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında sulardan florür gideriminde; temas süresi, pH, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın sonraki aşamasında ise gerçekleştirilen izoterm ve kinetik çalışmaları ile florürün adsorban maddeler üzerine adsorpsiyonun özellikleri ve hızı hakkında bilgiler edinilmiştir.

#### 3.1 Materyal

Tüm stok çözeltiler analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan florür içeren çözelti florür ( $F^-$ ) kaynağı olarak sodyum florür (NaF) kullanılarak hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde bu stok çözelti istenen konsantrasyona kadar seyreltikten sonra kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Proje kapsamında adsorban madde olarak KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn materyalleri kullanıldı. Çalışmada kullanılan Gördes-Manisa'dan çıkarılan doğal klinoptilolit Rota Madencilik firmasından temin edilmiştir. Materyalin daha çok adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilmesi için partikül büyüklüğü 0,5 - 1,0 mm olan ve Şekil 3.1'de gösterilen klinoptilolit kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Kullanılan klinoptilolit fotoğrafı.

### 3.1.1 KLP-Na Materyalinin Hazırlanması

Zeolitin iyon değiştirme özelliğini arttırmak için, ilk aşamada, 150 g klinoptilolit 0,1 M NaCl çözeltisi ile 3 saat boyunca geri soğutucu kullanılarak muamele edilmiştir. Bu işlem Şekil 3.2'e gösterilmiştir. 3 saatin sonunda NaCl çözeltisi değiştirilerek geri soğutucudaki işlem tekrarlanmıştır. Katı ve sıvı faz santrifüjlenerek ayrılmış ve katı faz  $\text{AgNO}_3$  testi kullanılarak  $\text{Cl}^-$  yok edilinceye kadar yıkanmıştır. Oluşan örnek (KLP-Na)  $60^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.2: Klinoptilolitin geri soğutucu kullanılarak NaCl ile modifiye edilmesi.



### 3.1.2 KLP-Fe Materyalinin Hazırlanması

İkinci aşamada ise 50 g KLP-Na, 500 ml 0,1 M  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi ile 5 saat boyunca yine geri soğutma sistemi kullanılarak muamele edilmiştir. 5 saatin sonunda  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi değiştirilerek geri soğutucudaki işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra katı faz santrifüj ile ayrılarak distile su ile yıkanmış ve etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen materyal KLP-Fe olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.3: Klinoptilolitin geri soğutucu kullanılarak  $\text{FeCl}_3$  ile modifiye edilmesi.

### 3.1.3 KLP-Mn Materyalinin Hazırlanması

50 g KLP-Na, 500 ml 0,1 M  $\text{MnCl}_2$  çözeltisi ile 5 saat boyunca yine geri soğutma sistemi kullanılarak muamele edilmiştir. 5 saatin sonunda  $\text{MnCl}_2$  çözeltisi değiştirilerek geri soğutucudaki işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra katı faz santrifüj ile ayrılarak distile su ile yıkanmış ve etüvde  $100^\circ\text{C}$ 'de 5 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen materyal KLP-Mn olarak adlandırılmıştır.

### 3.1.4 KLP-FeMn Materyalinin Hazırlanması

Yukarıda bahsedilen prosedür 0,1 M FeCl<sub>3</sub> ve 0,1 M MnCl<sub>2</sub> çözeltisi karışımı kullanılarak tekrarlanmıştır. Elde edilen katı faz etüvde 80°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen materyal KLP-FeMn olarak adlandırılmıştır.

### 3.2 Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Kesikli adsorpsiyon deneyleri çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle florür giderimi için adsorpsiyon denge zamanı belirleme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla 0,5 g KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn ayrı ayrı olarak, 10 mg/L florür içeren 50 mL çözeltiliye ilave edilerek ve çalkalayıcı kullanılarak 150 rpm'de oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işleminden önce çözeltinin pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır.

İlk 5 dakikalık çalkalama işleminden sonra 24 saat boyunca çeşitli zaman aralıklarında örnekler toplanmıştır. Toplanan örnekler, süspansiyondan katı fazın ayrılmasını sağlayabilmek için 20 dakika boyunca 3000 rpm hızda santrifüjlenmiştir. Bu şekilde elde edilen örnekler florür analizi gerçekleştirilene kadar örneği koruyabilmek adına buzdolabında saklanmıştır. Adsorplanan florür konsantrasyonu aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Burada q; gram KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn veya KLP-FeMn miktarı başına adsorplanan florür miktarını (g/mg), C<sub>0</sub> başlangıç florür konsantrasyonunu (mg/L), C<sub>e</sub> denge zamanında çözeltildeki florür konsantrasyonunu (mg/L), V çözelti hacmini (litre), m ise KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, veya KLP-FeMn miktarını (g) göstermektedir.

Benzer prosedür sulardan florür adsorpsiyonu üzerine etkili olan pH değeri, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, veya KLP-FeMn miktarı, başlangıç florür konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla

da uygulanmıştır. Bahsedilen parametrelerden pH, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, veya KLP-FeMn miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonunun etkisi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

### **3.2.1 Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorplanan florür miktarı ile kullanılan KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, veya KLP-FeMn miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamak için en sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri olan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu amaçla 10 mg/L florür içeren çözelti farklı KLP-Fe miktarları kullanılarak, belirlenen optimum pH değerinde kesikli adsorpsiyon çalışmasına tabi tutulmuştur.

### **3.2.2 Kinetik Çalışması**

Florür iyonunun KLP-Fe materyali üzerine adsorpsiyon kinetik hızını belirlemek üzere yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmıştır. Bu amaçla zamanın bir fonksiyonu olarak üç farklı başlangıç florür konsantrasyonunda KLP-Fe miktarı başına adsorplanan kirletici miktarının değişimi incelenmiştir.

### **3.2.3 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması**

Desorpsiyon deneylerini gerçekleştirmek için HCl (0,1 N) çözeltisi kullanılmıştır. Florür adsorpsiyonunda kullanılan KLP-Fe materyali sıvı fazdan santrifüj sonucu ayrıldıktan sonra 50 ml hacmindeki HCl çözeltisine eklenerek çalkalayıcı inkübatörde 200 rpm hızda 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Süspansiyondan katı faz filtrelenerek ayrıldıktan sonra sıvı fazda desorplanan florür miktarını bulmak için florür analizleri gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon verimliliği adsorplanan ve desorplanan florür konsantrasyonları arasındaki fark kullanılarak hesaplanmıştır. KLP-Fe tekrar 10 mg/L florür içeren çözelti içerisine ilave edilerek, rejenerasyondan sonraki verimliliğini değerlendirebilmek için önceden açıklandığı şekilde arıtım amacıyla kullanılmıştır. Desorpsiyon ve rejenerasyon prosesinde en

etkili parametrelerden biri çözeltinin pH değeridir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum pH değerinin asidik olması durumunda desorpsiyonun bazik koşullarda gerçekleşmesi beklenirken; tersi durumda desorpsiyon da asidik koşullarda gerçekleşir. Yapılan çalışmada, KLP-Fe materyalinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin bazik koşullarda gerçekleştiği görülmüştür. Dolayısıyla desorpsiyon deneyleri 0,1 N HCL çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.3 Analitik Yöntem**

Florür analizleri, PAÜ bünyesinde bulunan İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan iyon kromatografi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.4 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz**

Yanıt yüzeyi yöntemi florür giderme verimi üzerine ana işletme değişkenlerinin etkisinin belirlenmesi ve maksimum florür giderme verimini sağlayan kombinasyonun bulunması amacı ile kullanılmıştır. Hataların tahmini için orta noktadaki deneyin 5 tekrarını içeren 3 faktör ve 3 seviyeli Box-Behnken dizaynı; faktörlerin verim üzerine direk etkisini ve birbirleri ile etkileşimlerinin etkisini değerlendirmek amacı ile kullanılmıştır.

Adsorpsiyon yöntemi için önemli işletme parametreleri arasında yer alan, pH, adsorban madde (KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, ve KLP-FeMn) miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonu bağımsız değişken olarak belirlenmiş ve bunlar sırasıyla  $X_1$ ,  $X_2$ , ve  $X_3$  olarak gösterilmiştir. Başlangıç florür konsantrasyonu için 2 ve 50 mg/L, adsorban madde miktarı için 0,5 ve 1,5 g/50ml ve pH için ise 4 - 11 aralığında çalışılmalar yapılmıştır. Bu değerlerin belirlenmesinde; başlangıç florür konsantrasyonunun maksimum noktası için içme sularında doğal olarak bulunabilecek durum göz önünde bulundurulmuştur. Minimum florür konsantrasyonu değeri ise Türkiye'deki ve dünyadaki içme sularında florür için izin verilen maksimum kirletici seviyesi göz önünde bulundurulmuş seçilmiştir. Bunun

dışındaki bağımsız değişkenlerin yani adsorban madde miktarı ve pH aralığının seçiminde, dünyada bu konuda yapılan çalışmalarda elde edilen veriler kullanılmıştır.

**Tablo 3.1:** Box-Behnken deney tarasım yönteminde kullanılan faktörler ve seviyeleri.

Bağımsız faktörler	Birim	Sembol	KLP-Na			KLP-Fe			KLP-Mn			KLP-FeMn		
			-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
pH	-	$X_1$	4	7	11	4	7	11	4	7	11	4	7	11
Adsorban madde miktarı	mg L <sup>-1</sup>	$X_2$	0.5	1	1,5	0.5	1	1,5	0.5	1	1,5	0.5	1	1,5
Başlangıç konsantrasyonu	µg L <sup>-1</sup>	$X_3$	2	25	50	2	25	50	2	25	50	2	25	50

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi tarafından belirlenen deney şartları kullanılan 4 farklı adsorban madde türü için Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2:** 4 farklı adsorban için belirlenen deney koşulları.

Sıra	pH	Adsorban Dozu	Başlangıç Konsantrasyonu
1	7,5	0,5	50
2	7,5	1	26
3	7,5	0,5	2
4	4	1	50
5	7,5	1,5	2
6	11	1,5	26
7	4	1	2
8	7,5	1	26
9	7,5	1,5	50
10	11	1	50
11	4	1,5	26
12	7,5	1	26

**Tablo 3.2:** 4 farklı adsorban için belirlenen deney koşulları(devamı).

13	11	1	2
14	7,5	1	26
15	11	0,5	26
16	7,5	1	26
17	4	0,5	26

Florür giderme verimi Y'nin diğer bağımsız değişkenlerle ( $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ ) korelasyonunda aşağıdaki yanıt yüzey fonksiyonu kullanılmıştır:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2$$

Burada Y tahmin edilen yanıt yüzey fonksiyonu yani florür giderme verimini,  $b_0$  offset terimini (yani bütün bağımsız değişkenlerin etkilerinin sıfır olması durumunda Y'nin aldığı değer),  $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$  bağımsız değişkenleri,  $X_1 X_2$ ,  $X_1$  ve  $X_2$  arasındaki etkileşimin etkisini göstermektedir.  $b_1$ - $b_3$  lineer katsayıları,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ , ve  $b_{23}$  ise bağımsız değişkenlerin aralarındaki etkileşimin katsayılarını,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  ve  $b_{33}$  ise ikinci dereceden katsayıları göstermektedir.

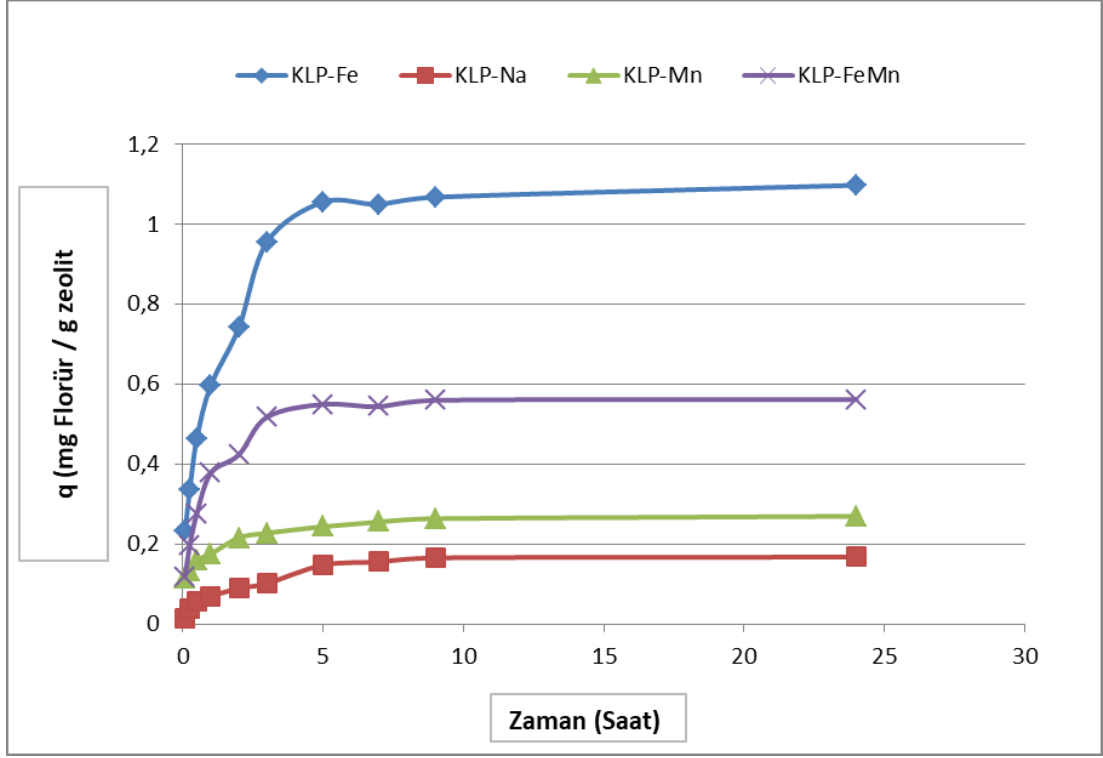
Design Expert 12.0 programı deneysel tasarım, katsayıların belirlenmesi ve veri analizi için kullanılmıştır. Modelin doğruluğu, geçerliliği deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ile tahmin edilen veriler karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ayrıca fonksiyondan elde edilen giderme verimleri ek bir çalışma yapılarak istatistiksel deney yönteminin güvenilirliğini doğrulamak için deneysel olarak da gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında, KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn, veya KLP-FeMn materyallerinin sulardan florür gideriminde adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada sulardan florür gideriminde, Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak; temas süresi, pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin giderme verimi üzerine etkisi, kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir.

### 4.1 Denge Zamanı Belirleme

Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile gerçekleştirilen, adsorban madde olarak KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinin kullanıldığı sulu çözeltilerden florür adsorpsiyonunda; adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 4,1'de verilmiştir. Şekil 4,1'de de görüldüğü gibi KLP-Fe ve KLP-FeMn materyallerinin florür giderimi üzerinde önemli etkisi olduğu görülmektedir. Fakat belirgin bir farkla KLP-Fe materyalinin diğer materyallere oranla adsorpsiyon oranı daha olarak gerçekleşmiştir. KLP-Fe materyalinin ilk 5 dakikada gerçekleşen adsorpsiyon kapasitesi 0,232 mg florür/g olarak hesaplanmış olup, 5 saat temas süresinden sonra maksimum 1,098 mg florür/g adsorpsiyon kapasitesi ile dengeye ulaştığı görülmektedir. Denge noktasında KLP-FeMn için bu değer 0,55 mg florür/g olarak görülmektedir. Bu değerde KLP-Fe değerine göre % 48 daha düşüktür. Florür adsorpsiyonunun KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinde zamanla arttığı ve 5 saat sonucunda doygunluğa ulaştığı sonucu ortaya çıkmıştır. Sonuçlarda da görüldüğü üzere KLP-Na ve KLP-Mn materyalleri denge noktasında sırasıyla sadece 0,148 mg florür/g ve 0,244 mg florür/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmişlerdir.



Şekil 4.1: Modifiye edilmiş klinoptilolit materyalleri üzerine zamanın fonksiyonu olarak florür adsorpsiyonu.

#### 4.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Sonuçları

Florürün ( $F^-$ ) içme suyundan giderilmesi, adsorban madde olarak KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinin kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile araştırılmıştır. Önemli işletme değişkenlerinin florür giderim verimi üzerindeki etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları ve bu noktalarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar dört farklı adsorban madde türü için Tablo 4.1'de verilmiştir.



**Tablo 4.1:** KLP-Fe için Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemlerinin deneysel sonuçları.

Sıra	pH	Adsorban Dozu	Başlangıç Konsatrasyonu	Verim (%)			
				KLP-Na	KLP-Fe	KLP-Mn	KLP-FeMn
1	7,5	0,5	50	2,3	55,03	15,72	25,14
2	7,5	1	26	2,5	60	20,2	34,9
3	7,5	0,5	2	1,95	55,2	11,5	34,65
4	4	1	50	12,8	66,14	23,4	40,17
5	7,5	1,5	2	2,04	63	22,5	35,2
6	11	1,5	26	10,68	64,1	22	60,8
7	4	1	2	11,65	64,4	25	38,5
8	7,5	1	26	2,1	58,38	21,4	33,21
9	7,5	1,5	50	3,78	63,48	22,22	43,58
10	11	1	50	11,6	75,34	25,24	64,2
11	4	1,5	26	10,68	52,38	22,08	34,78
12	7,5	1	26	2,9	58,9	21,6	36,6
13	11	1	2	9,6	81	23,8	63,25
14	7,5	1	26	3,1	58,15	21,1	36,1
15	11	0,5	26	7,86	63,37	18,6	25,94
16	7,5	1	26	2,85	59,86	20,8	33,46
17	4	0,5	26	6,43	52,66	12,6	34,14

Deneysel veriler, her bir bağımsız değişken için yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Gözlemlenen ve tahmin edilen florür giderme verimleri arasındaki farkın kareler toplamı minimum olacak şekilde katsayılar belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2:** İkinci dereceden model için tahmin edilen katsayılar.

<b>Katsayılar</b>	<b>Değerler</b>			
	<b>KLP-Na</b>	<b>KLP-Fe</b>	<b>KLP-FeMn</b>	<b>KLP-Mn</b>
$b_0$	- 30,7513	47,35715	78,84877	-2,12611
$b_1$	-9,1821	-4,95878	-15,27989	-1,68850
$b_2$	13,6292	56,6266	18,57379	50,84678
$b_3$	-0,12570	-0,48611	-0,90875	-0,06749
$b_{12}$	-0,20428	0,14478	4,88857	-0,86857
$b_{13}$	0,00252	-0,02202	-0,00214	0,00904
$b_{23}$	0,02895	0,01358	0,37270	-0,09374
$b_{11}$	0,61704	0,47394	0,85504	0,17040
$b_{22}$	-5,34500	-26,94537	-25,65299	-17,14999
$b_{33}$	0,00202	0,01190	0,01076	0,00217

Tahmin edilen yüzde florür giderim değerleri, elde edilen katsayılarla oluşturulan yanıt fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 4.3’de, deneysel çalışmalar yapılarak ulaşılan florür giderim verimleri ile, elde edilen model fonksiyonu sonucu tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Gözlemlenen ve tahmin edilen florür giderim verimleri (%).

No.	Giderim Verimleri (%)							
	KLP-Na		KLP-Fe		KLP-Mn		KLP-FeMn	
	Gözlemlenen	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin Edilen
1	2,3	1,74	55,03	56,48	15,72	15,78	25,14	23,55
2	2,5	2,69	60	59,06	20,2	21,2	34,9	34,85
3	1,95	1,13	55,2	57,7	11,5	12,59	34,65	32,12
4	12,8	12,08	66,14	67,09	23,4	23,25	40,17	43,57
5	2,04	2,59	63	61,55	22,5	22,43	35,2	36,8
6	10,68	9,41	64,1	66,5	22	21,92	60,8	62,61
7	11,65	11,2	64,4	64,29	25	23,83	38,5	42,84
8	2,1	2,69	58,38	59,06	21,4	21,02	33,21	34,85
9	3,78	4,6	63,48	60,98	22,22	21,13	43,58	46,11
10	11,6	12,05	75,34	75,45	25,24	26,41	64,2	59,86
11	10,68	10,58	52,38	53,93	22,08	23,32	34,78	28,85
12	2,9	2,69	58,9	59,06	21,6	21,02	36,6	34,85
13	9,6	10,3	81	80,05	23,8	23,95	63,25	59,85
14	3,1	2,69	58,15	59,06	21,1	21,02	36,1	34,85
15	7,86	7,96	63,37	61,82	18,6	17,36	25,94	31,87
16	2,85	2,69	59,86	59,06	20,8	21,02	33,46	34,85
17	6,43	7,7	52,66	50,26	12,6	12,68	34,14	32,33

Florür giderme verimi, KLP-Fe için % 52,38 ile 81 arasında, KLP-Na için % 1,95 ile 12,8 arasında, KLP-Mn için % 11,5 ile 25,24 arasında ve KLP-FeMn için % 25,14 ile 64,2 arasında değişmiştir. Gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) KLP-Na için 0,97, KLP-Fe için 0,95, KLP-Mn için 0,96 ve KLP-FeMn için 0,92 olarak elde edilmiştir. Tablo 4.3’de görüldüğü gibi florür giderimi deney sonuçları ile model tahmin sonuçları oldukça iyi bir uyum göstermiştir. Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sonuçlara göre; sulardan florür gideriminde en etkili adsorban maddenin KLP-Fe olduğu belirlenmiştir.

Yanıt fonksiyonunun istatistiksel önemi F testi ve varyans analizi (ANOVA) kullanılarak kontrol edilmiştir. KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn için ikinci derece yanıt yüzey modellerinin istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.4:** KLP-Na kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	268,29	9	29,81	28,66	0,0001	Anlamlı
A-pH	0,4141	1	0,4141	0,3980	0,5481	
B-m	9,33	1	9,33	8,97	0,0201	
C-C	3,43	1	3,43	3,30	0,1121	
AB	0,5112	1	0,5112	0,4915	0,5059	
AC	0,1806	1	0,1806	0,1736	0,6894	
BC	0,4830	1	0,4830	0,4644	0,5175	
A <sup>2</sup>	240,57	1	240,57	231,27	< 0,0001	
B <sup>2</sup>	7,52	1	7,52	7,23	0,0312	
C <sup>2</sup>	5,70	1	5,70	5,48	0,0517	
Kalıntı	7,28	7	1,04			
Uyum Eksikliği	6,66	3	2,22	14,28	0,0133	Anlamlı
Hata	0,6220	4	0,1555			
Toplam	275,57	16				
R <sup>2</sup> = 0,9736, Düzeltmiş R <sup>2</sup> = 0,9396, Yeterli Kesinlik= 14,001						

Tablo 4.4-4,7’de gösterildiği gibi tüm adsorban madde türleri için kuadratik yanıt yüzeyi modeline ait ANOVA sonuçlarına göre, tahmin edilen sonuçlar deneysel olarak elde edilen sonuçlara büyük oranda uymaktadır. Tablo 4.4’de gösterilen model F değeri ve oldukça düşük p değeri (0,0001) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bulunan yüksek korelasyon katsayısı değeri

(0,9736) , tahmin edilen ve gözlemlenen değerler arasında yüksek bir bağımlılık ve korelasyon olduğunu, dolayısıyla elde edilen denklemin oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Düzeltilmiş  $R^2$  değeri 0,9396 olarak bulunmuş olup, florür giderimi için yaklaşık % 94'lük bir değişim, seçtiğimiz bağımsız değişkenlerle ilgilidir ve sadece % 6'luk kısmı elde ettiğimiz model ile açıklanamamaktadır. 0,05 ten düşük p değerleri model kaynaklarının anlamlı olduğunu göstermekte olup, B,  $A^2$  ve  $B^2$  önemli model kaynaklarıdır. Sinyal/gürültü oranını gösteren yeterli kesinlik (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması beklenir. Çalışmada bulunan 14,001 değeri modelin uygun olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.5:** KLP-Fe kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	853,95	9	94,88	17,62	0,0005	Anlamlı
A-pH	290,77	1	290,77	53,99	0,0002	
B-m	34,86	1	34,86	6,47	0,0384	
C-C	1,63	1	1,63	0,3025	0,5994	
AB	0,2550	1	0,2550	0,0474	0,8339	
AC	13,69	1	13,69	2,54	0,1549	
BC	0,1056	1	0,1056	0,0196	0,8926	
$A^2$	141,94	1	141,94	26,35	0,0013	
$B^2$	191,08	1	191,08	35,48	0,0006	
$C^2$	197,91	1	197,91	36,75	0,0005	
Kalıntı	37,70	7	5,39			
Uyum Eksikliği	34,86	3	11,62	16,37	0,0104	Anlamlı
Hata	2,84	4	0,7099			
Toplam	853,95	9	94,88	17,62	0,0005	
R2= 0,9597, Düzeltilmiş R2= 0,9034, Yeterli Kesinlik= 16,7345						

Tablo 4.5'de gösterilen model F değeri ve oldukça düşük p değeri (0,0005) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bulunan yüksek korelasyon katsayısı değeri (0,9597) , tahmin edilen ve gözlemlenen değerler arasında yüksek bir bağımlılık ve korelasyon olduğunu, dolayısıyla elde edilen denklemin oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Düzeltilmiş  $R^2$  değeri 0,9034 olarak bulunmuş olup, florür giderimi için yaklaşık % 90'luk bir değişim, seçtiğimiz bağımsız değişkenlerle ilgilidir ve sadece % 10'luk kısmı elde ettiğimiz model ile açıklanamamaktadır. 0,05 ten düşük p değerleri model kaynaklarının anlamlı olduğunu göstermekte olup, A, B,  $A^2$ ,  $B^2$  ve  $C^2$  önemli model kaynaklarıdır.

Sinyal/gürültü oranını gösteren yeterli kesinlik (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması beklenir. Çalışmada bulunan 16,7345 değeri modelin uygun olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.6:** KLP-Mn kullanarak florür giderim verimi için elde edilen ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	236,60	9	26,29	19,45	0,0004	Anlamlı
A-pH	5,38	1	5,38	3,98	0,0863	
B-m	115,37	1	115,37	85,35	< 0,0001	
C-C	1,79	1	1,79	1,32	0,2881	
AB	9,24	1	9,24	6,84	0,0347	
AC	2,31	1	2,31	1,71	0,2324	
BC	5,06	1	5,06	3,75	0,0942	
A <sup>2</sup>	18,35	1	18,35	13,57	0,0078	
B <sup>2</sup>	77,40	1	77,40	57,26	0,0001	
C <sup>2</sup>	6,61	1	6,61	4,89	0,0627	
Kalıntı	9,46	7	1,35			
Uyum Eksikliği	8,25	3	2,75	9,11	0,0292	Anlamlı
Hata	1,21	4	0,3020			
Toplam	246,06	16				
R <sup>2</sup> = 0,9615, Düzeltilmiş R <sup>2</sup> = 0,9121, Yeterli Kesinlik= 15,5012						

Tablo 4.6'de gösterilen model F değeri ve oldukça düşük p değeri (0,0004) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bulunan yüksek korelasyon katsayısı değeri (0,9615), tahmin edilen ve gözlemlenen değerler arasında yüksek bir bağımlılık ve korelasyon olduğunu, dolayısıyla elde edilen denklemin oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Düzeltilmiş R<sup>2</sup> değeri 0,9121 olarak bulunmuş olup, florür giderimi için yaklaşık %91'lik bir değişim, seçtiğimiz bağımsız değişkenlerle ilgilidir ve sadece %9'luk kısmı elde ettiğimiz model ile açıklanamamaktadır. 0,05 ten düşük p değerleri model kaynaklarının anlamlı olduğunu göstermekte olup, B, A<sup>2</sup> ve B<sup>2</sup> önemli model kaynaklarıdır. Sinyal/gürültü oranını gösteren yeterli kesinlik (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması beklenir. Çalışmada bulunan 15,5012 değeri modelin uygun olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.7:** KLP-FeMn kullanarak florür giderim verimi için kullanılan ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	2080,75	9	231,19	9,81	0,0033	Anlamlı
A-pH	554,44	1	554,44	23,54	0,0019	
B-m	371,15	1	371,15	15,76	0,0054	
C-C	0,2775	1	0,2775	0,0118	0,9166	
AB	292,75	1	292,75	12,43	0,0097	
AC	0,1296	1	0,1296	0,0055	0,9429	
BC	80,01	1	80,01	3,40	0,1079	
A <sup>2</sup>	461,94	1	461,94	19,61	0,0031	
B <sup>2</sup>	173,18	1	173,18	7,35	0,0301	
C <sup>2</sup>	161,94	1	161,94	6,87	0,0343	
Kalıntı	164,89	7	23,56			
Uyum Eksikliği	155,65	3	51,88	22,44	0,0058	Anlamlı
Hata	9,25	4	2,31			
Toplam	2245,64	16				

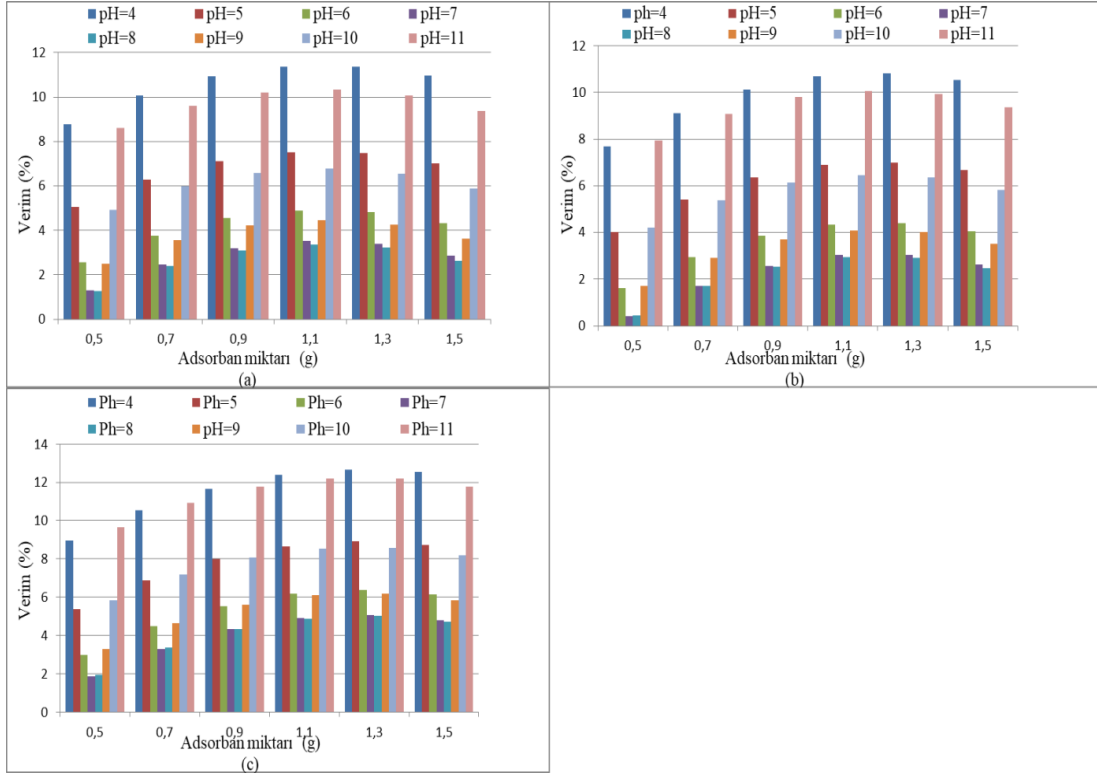
R2= 0,9266, Düzeltmiş R2= 0,8322, Yeterli Kesinlik= 10,493

Tablo 4.7’de gösterilen model F değeri ve oldukça düşük p değeri (0,0033) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bulunan yüksek korelasyon katsayısı değeri (0,9266), tahmin edilen ve gözlemlenen değerler arasında yüksek bir bağımlılık ve korelasyon olduğunu, dolayısıyla elde edilen denklemin oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Düzeltmiş R<sup>2</sup> değeri 0,8322 olarak bulunmuş olup, florür giderimi için yaklaşık %83’lük bir değişim, seçtiğimiz bağımsız değişkenlerle ilgilidir ve sadece %17’lik kısmı elde ettiğimiz model ile açıklanamamaktadır. 0,05 ten düşük p değerleri model kaynaklarının anlamlı olduğunu göstermekte olup, A, B, AB ve A<sup>2</sup> önemli model kaynaklarıdır. Sinyal/gürültü oranını gösteren yeterli kesinlik (adequate precision) değerinin 4’ten büyük olması beklenir. Çalışmada bulunan 10,493 değeri modelin uygun olduğunu göstermektedir.

### 4.3 pH Değişiminin Florür Giderim Verimine Etkisi

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen yanıt yüzey fonksiyonu sonuçları, pH değişiminin florür giderme verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları olarak 2

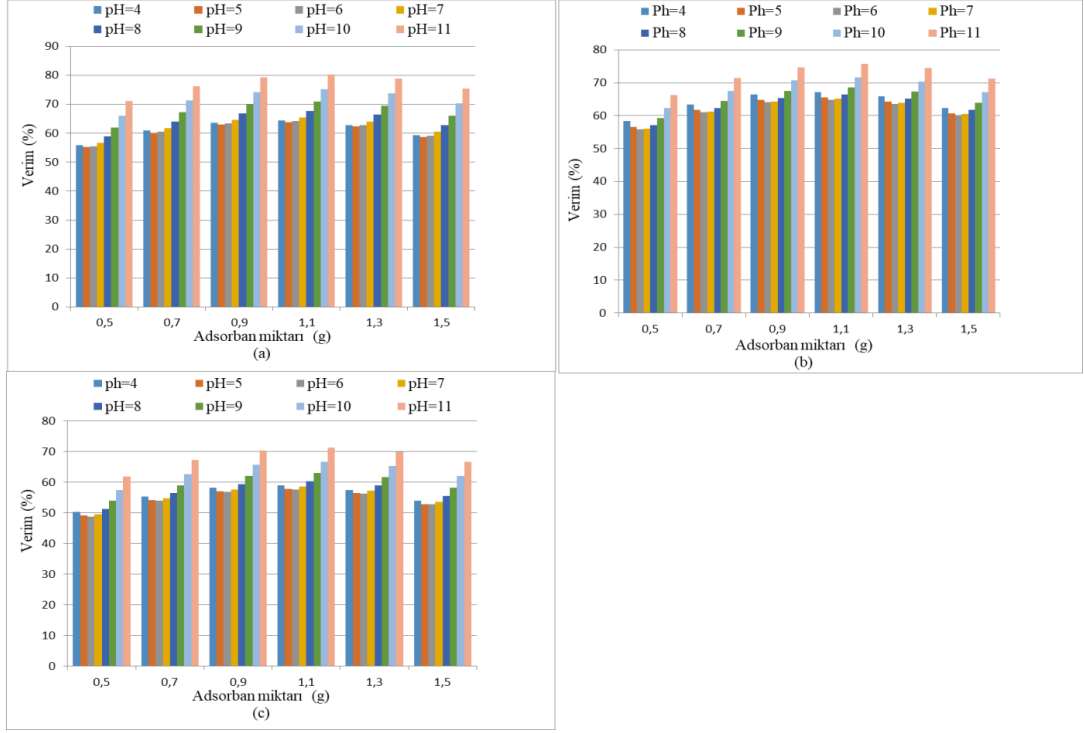
mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L seçilmiştir. Farklı florür başlangıç konsantrasyonu ve farklı pH değerlerinde ilave edilen farklı adsorban madde miktarı ile değişen % florür giderme verimleri; KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Na miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi a) 2 mg/L b) 25mg/L c) 50 mg/L.

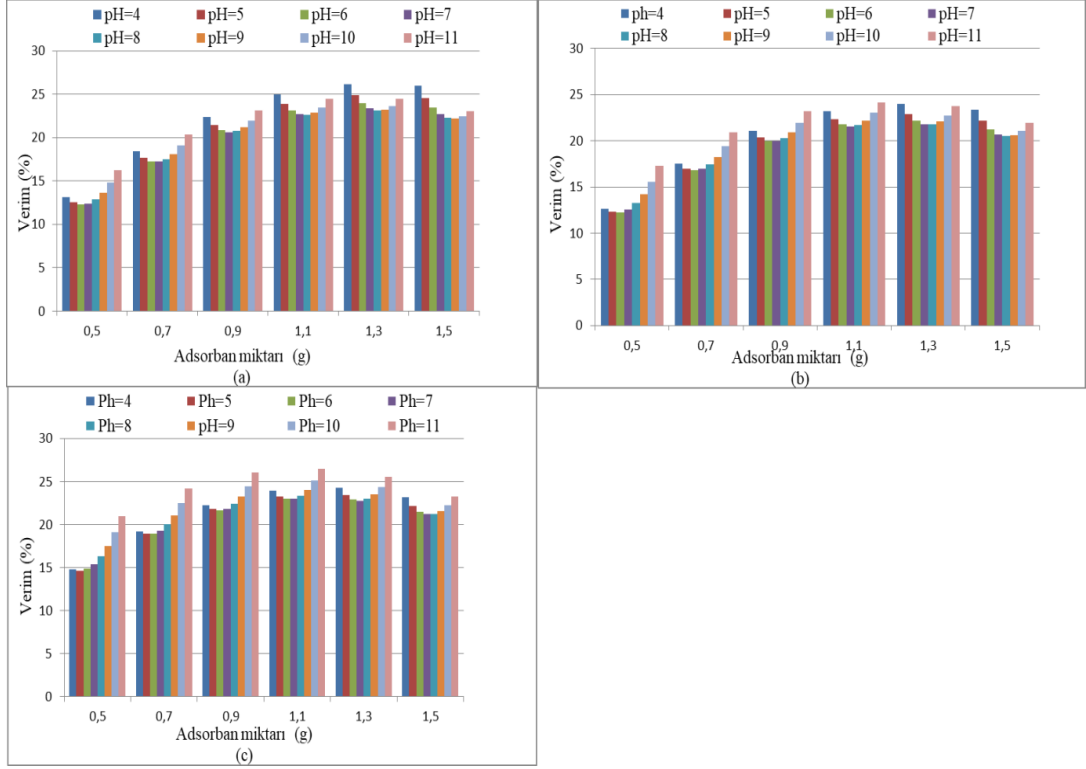
KLP-Na materyalinin sulardan florür adsorpsiyonunda önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Maksimum %11 olarak elde edilen florür giderim verimi; denenen 3 farklı başlangıç florür konsantrasyonu için de pH değerinin 4 olduğu noktada gerçekleşmiştir.





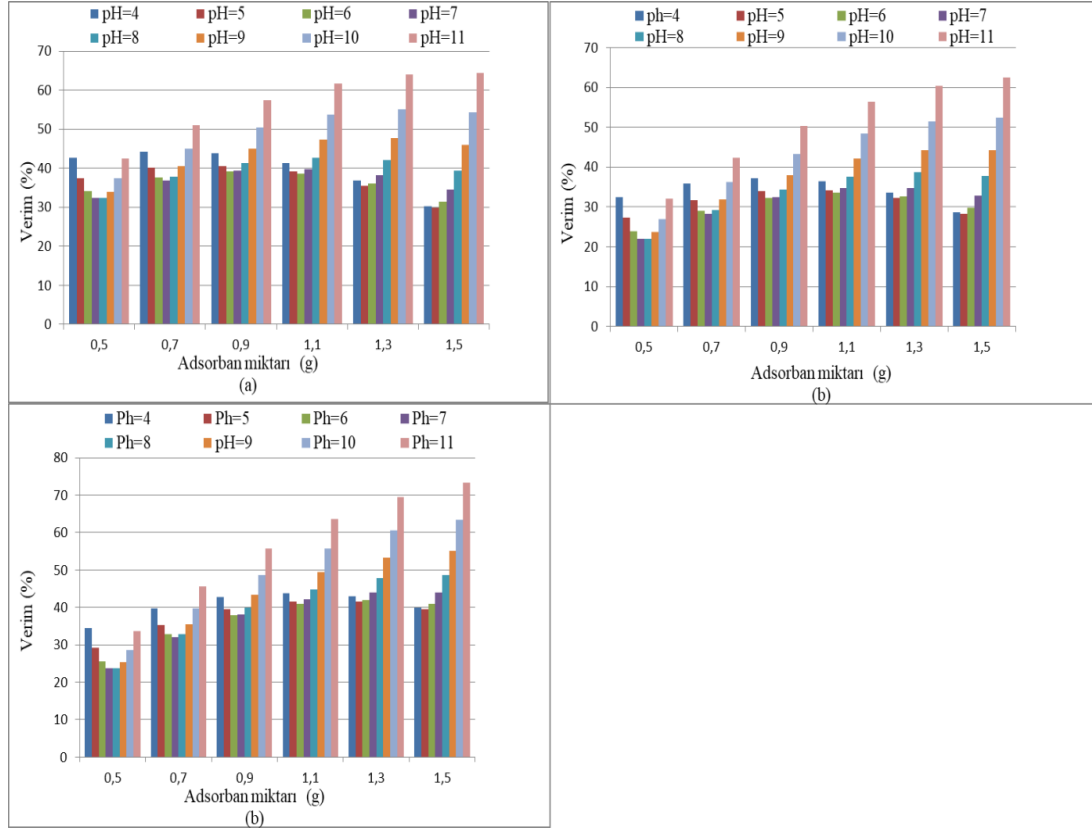
**Şekil 4.3:** Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Fe miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi a) 2 mg/L b) 25mg/L c) 50 mg/L.

KLP-Fe materyali ile gerçekleştirilen çalışmada minimum verimin % 48,82 olarak, pH değerinin 6 ve başlangıç florür konsantrasyonunun 25 mg/L olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 80,21 olarak pH değerinin 11 ve başlangıç florür konsantrasyonunun 2 mg/L olduğu noktada hesaplanmıştır. KLP-Fe için yapılan değerlendirme sonucunda; çalışılan 3 farklı başlangıç florür konsantrasyonunda da optimum pH değerinin 11 olduğu sonucuna varılmıştır. Alkali ortamda ki KLP-Fe materyalinin florür giderme veriminin asidik ortama göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.4:** Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-Mn miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi a) 2 mg/L b) 25mg/L c) 50 mg/L.

KLP-Na materyaline benzer şekilde KLP-Mn materyalinin de sulardan florür adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Maksimum florür giderme verimi % 26,47 olarak pH değerinin 11 olduğu noktada gerçekleşmiştir.



**Şekil 4.5:** Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde KLP-FeMn miktarı ile florür giderim verimlerinin değişimi a) 2 mg/L b) 25mg/L c) 50 mg/L.

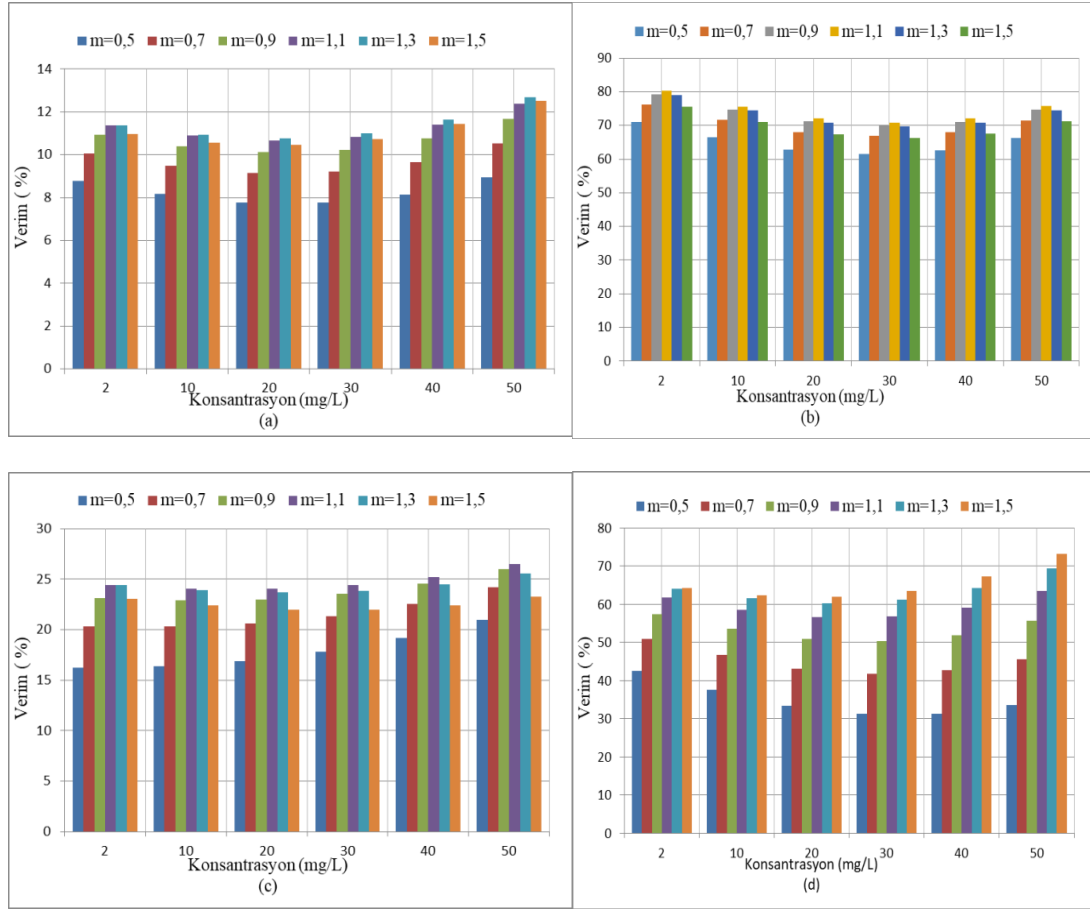
KLP-FeMn materyali ile gerçekleştirilen çalışmada minimum verimin % 22 olarak, pH değerinin 8 ve başlangıç florür konsantrasyonun 25 mg/L olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 73,28 olarak pH değerinin 11 ve başlangıç florür konsantrasyonun 50 mg/L olduğu noktada hesaplanmıştır. KLP-FeMn için yapılan değerlendirme sonucunda; çalışılan 3 farklı başlangıç florür konsantrasyonunda da optimum pH değerinin 11 olduğu sonucuna varılmıştır. Alkali ortamda ki KLP-FeMn materyalinin florür giderme veriminin asidik ortama göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile florür giderimini etkileyen en önemli faktörlerden biri pH değeridir. Maksimum florür adsorpsiyonu hem çok düşük hem çok yüksek pH değerlerinde gerçekleşebilmektedir. Maksimum florür gideriminin sağlandığı pH değeri, kullanılan adsorban madde özelliğine göre değişmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada en yüksek verimin elde edildiği KLP-Fe materyali için optimum pH değeri 11 olarak saptanmıştır.

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemine göre; maksimum florür giderme veriminin sağlandığı optimum pH değerleri KLP-Na için 4, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn için 11 olarak bulunmuştur.

#### 4.4 Adsorban Madde Miktarının ve Başlangıç Florür Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Belirlenen optimum pH değerlerinde, farklı başlangıç florür konsantrasyonları için, florür giderim veriminin en yüksek olduğu KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Adsorban madde miktarının florür giderme verimi üzerine etkisi a) KLP-Na b) KLP-Fe c) KLP-Mn d) KLP-FeMn.

KLP-Na materyalinin kullanıldığı deney sonucunda, minimum verim % 7,75 olarak KLP-Na madde miktarının 0,5 g olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 12,67 olarak KLP-Na madde miktarı 1,3 g kullanıldığında elde edilmiştir. Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında KLP-Na miktarının 1,3 g noktasına kadar olan değerlerinde florür giderme veriminin yükseldiği ve 1,3 noktasından sonra değer yükselmesiyle verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Optimum KLP-Na miktarı bu hesaplamalar ile 1,3 g olarak belirlenmiştir.

KLP-Fe materyalinin kullanıldığı deney sonucunda, minimum verim % 61,59 olarak KLP-Fe madde miktarının 0,5 g olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 80,21 olarak KLP-Fe madde miktarı 1,1 g kullanıldığında elde edilmiştir. Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında KLP-Fe miktarının 1,1 g noktasına kadar olan değerlerinde florür giderme veriminin yükseldiği ve 1,1 noktasından sonra değer in yükselmesiyle verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Optimum KLP-Fe miktarı bu hesaplamalar ile 1,1 g olarak belirlenmiştir.

KLP-Mn materyalinin kullanıldığı deney sonucunda, minimum verim % 16,25 olarak KLP-Mn madde miktarının 0,5 g olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 26,47 olarak KLP-Mn madde miktarı 1,1 g kullanıldığında elde edilmiştir. Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında KLP-Mn miktarının 1,1 g noktasına kadar olan değerlerinde florür giderme veriminin yükseldiği ve 1,1 noktasından sonra değer in yükselmesiyle verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Optimum KLP-Mn miktarı bu hesaplamalar ile 1,1 g olarak belirlenmiştir.

KLP-FeMn materyalinin kullanıldığı deney sonucunda, minimum verim % 31,3 olarak KLP-FeMn madde miktarının 0,5 g olduğu noktada görülmüştür. Maksimum verim ise % 73,28 olarak KLP-FeMn madde miktarı 1,5 g kullanıldığında elde edilmiştir. Farklı başlangıç florür konsantrasyonlarında KLP-FeMn miktarının 1,5 noktasına kadar olan değerlerinde florür giderme veriminin devamlı olarak yükseldiği belirlenmiştir. Optimum KLP-FeMn miktarı bu hesaplamalar ile 1,5 g olarak belirlenmiştir.

Adsorban madde dozu, florür giderimin veriminin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan çalışmada adsorban madde dozunun 1,1-1,5 g arasında kullanılması durumunda florür giderim veriminin arttığı görülmüştür. Adsorban madde miktarının artması suda bulunan florür iyonlarının adsorplanacağı yüzeyin artmasına ve buda verimin yükselmesine neden olmaktadır. KLP-Na için 1.3 g adsorban miktarı ile maksimum verim elde edilirken, KLP-Fe ve KLP-Mn için bu oran 1.1 g olarak belirlenmiştir. KLP-FeMn için maksimum adsorban miktarı ile maksimum verim elde edilmiştir.

Maksimum verimin elde edildiği KLP-Fe materyali kullanılarak optimum pH ve optimum KLP-Fe miktarında gerçekleştirilen çalışmada, başlangıç florür

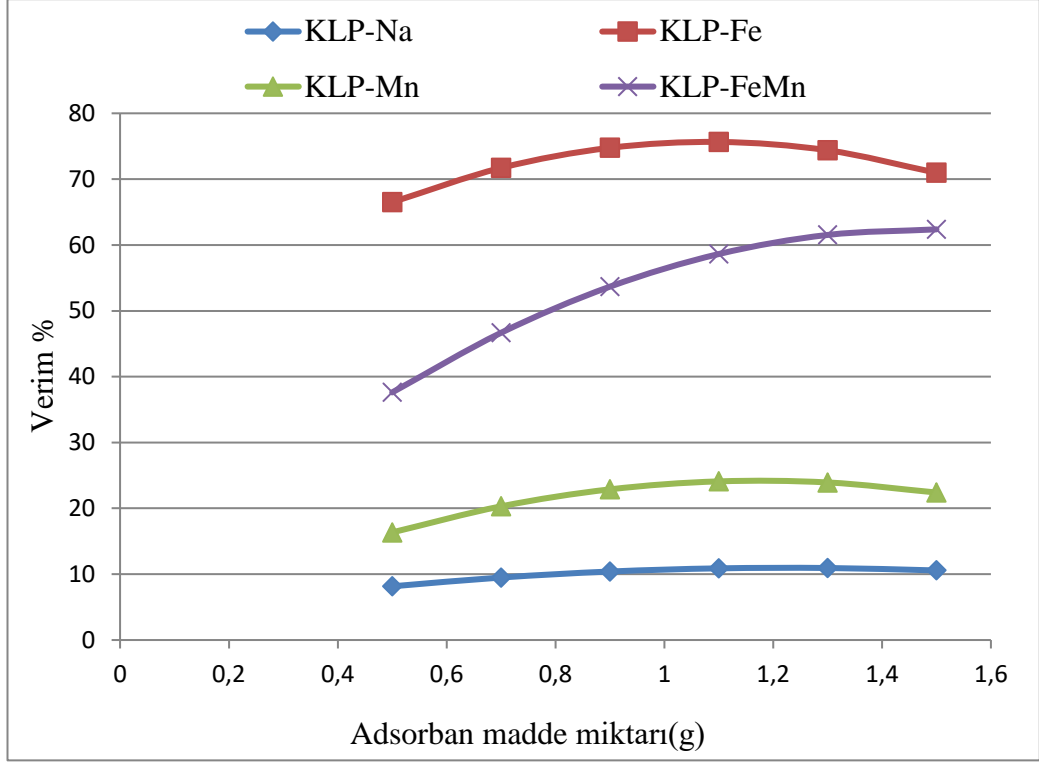
konsantrasyonunun 30 mg/L'ye kadar artması ile elde edilen florür giderim veriminin azaldığı, daha sonra ise az miktarda artış görüldüğü görülmektedir. Bu sonuç bize düşük başlangıç florür konsantrasyonunda da yüksek verimin elde edildiğini göstermektedir.

2, 25 ve 50 mg/L başlangıç florür konsantrasyonu için optimum pH ve optimum adsorban madde miktarında elde edilen maksimum verimler Tablo 4.9'da verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi başlangıç florür konsantrasyonunun değişiminin, maksimum verim için gerekli adsorban madde miktarı ihtiyacını etkilemediği görülmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyonunda en yüksek florür giderim verimi KLP-Fe materyali ile sağlanmış olup, en düşük florür giderme verimi KLP-Na materyalinin kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır. En yüksek başlangıç konsantrasyonunda maksimum florür giderim verimi yine KLP-Fe materyali ile sağlanmış olup, en düşük florür giderme verimi KLP-Na kullanımı sonucu ortaya çıkmıştır.

**Tablo 4.8:** Optimum pH ve adsorban madde miktarında elde edilen en yüksek florür giderim verimleri.

Adsorban Madde Tipi	Optimum pH	Başlangıç Konsantrasyonları mg/L					
		2		25		50	
		Miktar g	Verim %	Miktar g	Verim %	Miktar g	Verim %
KLP-Na	4	1,3	11,37	1,3	10,83	1,3	12,67
KLP-Fe	11	1,1	80,21	1,1	71,2	1,1	75,68
KLP-Mn	11	1,1	24,45	1,1	24,17	1,1	26,47
KLP-FeMn	11	1,5	64,32	1,5	62,43	1,5	73,28

Florürün içme sularından uzaklaştırılmasında en etkili ve ekonomik adsorban madde tipinin belirlenmesi için, farklı adsorban maddeler için elde edilen verim sonuçları karşılaştırılmıştır. 10 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda ve her bir adsorban madde için belirlenen optimum pH değerinde; adsorban madde miktarı ile florür giderme veriminin değişimi Şekil 4,7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'de de görüldüğü üzere KLP-Fe materyalinin florür giderme verimi diğer materyallere göre oldukça yüksektir. Bu nedenle adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları sadece KLP-Fe materyali için gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.7:** Farklı adsorban madde miktarı, optimum pH ve 10 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda adsorban maddelerin giderim verimlerinin karşılaştırılması.

#### 4.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbe edilen kimyasal madde miktarı ile kullanılan adsorban madde miktarı arasında sabit bir sıcaklıkta belirlenen ilişkiyi tarif etmektedir. KLP-Fe materyalinin adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemleri kullanılmıştır. Freundlich denklemi, birçok adsorpsiyon verisini doğru şekilde tanımlayan ampirik bir denklemdir. Denklemün üssel ve doğrusal formu aşağıda verilmiştir.

Üssel formu

$$\frac{X}{M} = K_f C_e^{1/n}$$

Doğrusal formu

$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + 1/n \times \log C_e$$

Burada  $X/M$ , g adsorban madde miktarı başına adsorbe edilen mg florür konsantrasyonunu,  $K_f$  Freundlich sabitini,  $1/n$  adsorpsiyon gücünü gösteren sabiti ve  $C_e$  ise giderim sonrası ölçülen florür konsantrasyonunu göstermektedir.  $K_f$  sabiti, esas olarak adsorban maddenin adsorbe edilen florür kapasitesi ile ilgilidir. Daha büyük  $K$  değerleri, daha büyük adsorpsiyon kapasiteleri anlamına gelir.  $1/n$  sabiti, adsorpsiyon kuvvetinin bir fonksiyonudur.  $1/n$ 'nin daha büyük değerleri, adsorpsiyon bağının zayıf olduğu anlamına gelir. Çünkü  $X/M$ 'nin değeri  $C_e$ 'deki küçük değişiklikler için büyük değişiklikler gösterir. Daha küçük  $1/n$  değerleri adsorpsiyon bağının güçlü olduğu anlamına gelir.

Langmuir izotermi: florür adsorpsiyonu için sınırlı bir alan olduğu, monomoleküler bir tabakada adsorpsiyonun gerçekleştiği, adsorpsiyon geri dönüşümlü olduğu ve dengenin sağlandığı durumu gösterir. Langmuir izoterm denkleminin üssel ve doğrusal formu aşağıda verilmiştir:

Üssel formu

$$\frac{X}{M} = \frac{Q_{\max} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e}$$

Doğrusal formu

$$\frac{M}{X} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \times k} \times \frac{1}{C_e}$$

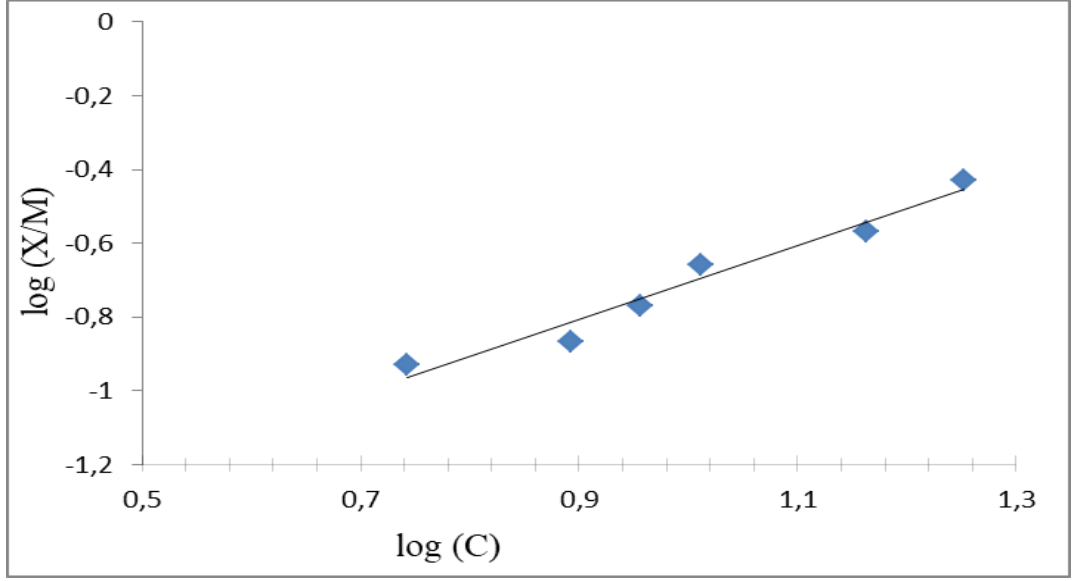
Burada  $Q_{\max}$  Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi,  $k$  ise Langmuir katsayısıdır.

Tablo 4.10'da özetlenen sonuçlar, KLP-Fe için  $K_f$  sabiti, Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) Freundlich için 0,9678, Langmuir için ise 0,9531 olarak bulunmuştur. Şekil 4.8 ve 4.9 sırasıyla KLP-Fe için Freundlich ve Langmuir izoterm grafiklerini göstermektedir.

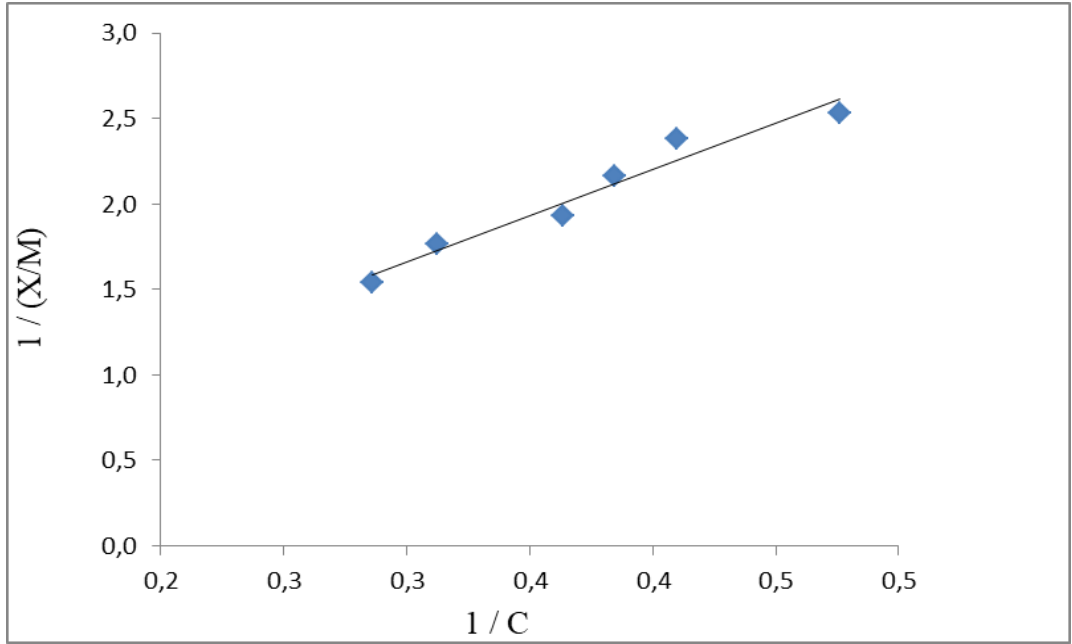
**Tablo 4.9:** KLP-Fe materyalin üzerine florür adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir sabitleri.

Adsorban Madde	Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$Q_{\max}$	$k$	$R^2$
KLP-Fe	0.182	0,9978	0,9606	18,86	0,010	0,9531





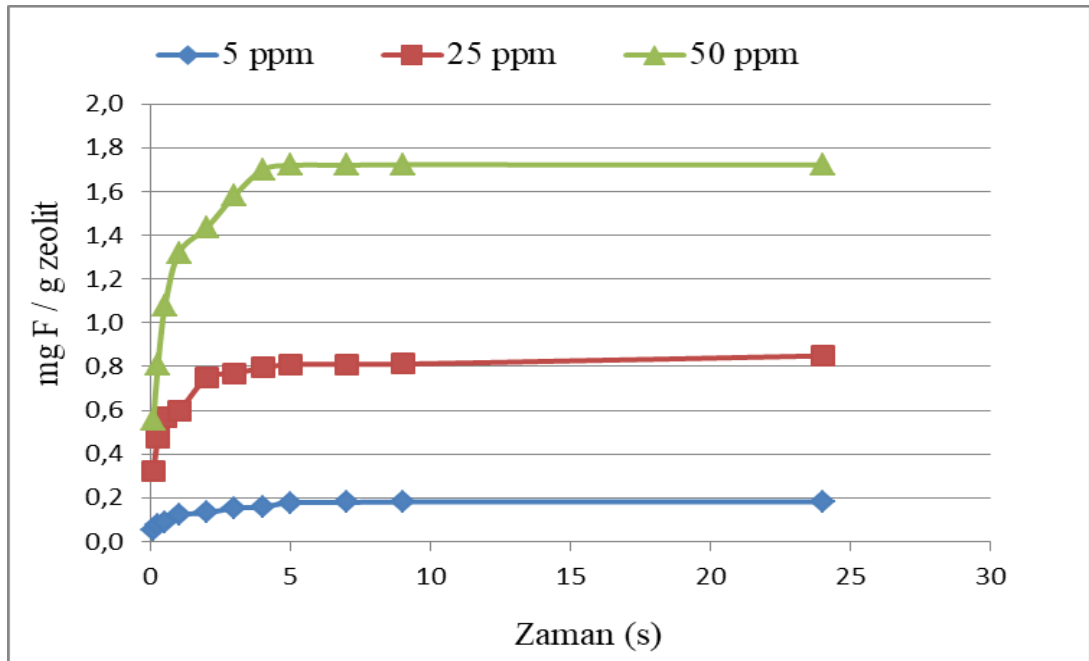
Şekil 4.8: KLP-Fe için doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi.



Şekil 4.9: KLP-Fe için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.

#### 4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Yapılan çalışmada, florürün KLP-Fe materyali üzerine adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için iki önemli kinetik model uygulanmıştır. Florürün maksimum adsorpsiyonu için denge süresinin belirlenmesi ve kinetiğin bilinmesi için, KLP-Fe üzerine florür adsorpsiyonu temas süresinin ve başlangıç florür konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi başlangıçta adsorplanma oranı hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. KLP-Fe için 300 dakika sonra sabit hale geldiği yani dengeye ulaştığı görülmektedir. Böylece dengeleme süresinin 5 saat olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.10: KLP-Fe için çeşitli başlangıç florür konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.

Konsantrasyonun denge süresi üzerindeki etkisi de üç farklı başlangıç florür konsantrasyonunda araştırılmış ve sonuçlar yine Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Başlangıç florür konsantrasyonunun artışıyla birlikte denge anında adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermektedir. Bu şekil başlangıç konsantrasyonunun, kullanılan adsorban üzerinde florür adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon veriminin tanımlanmasında önemli bir özelliktir. Kesikli sistemlerdeki kirletici adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için çeşitli derecelerde karmaşıklığa sahip modeller geliştirilmiştir (Bhatti, Khalid ve Hanif, 2009). Adsorpsiyon hızının tahmini, kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemli bilgiler verir. Tam ölçekli proseslerin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için kirletici maddenin sudan ayrılmasının kinetiği hakkında bilgi gerekmektedir (Tuzen etal., 2009). Florünün KLP-Fe üzerindeki adsorpsiyon oranını ve kinetiğini tanımlamak için iki basitleştirilmiş kinetik model, yani yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik ifadesi genel olarak aşağıdaki denklem ile açıklanmaktadır (Ho, 2004):

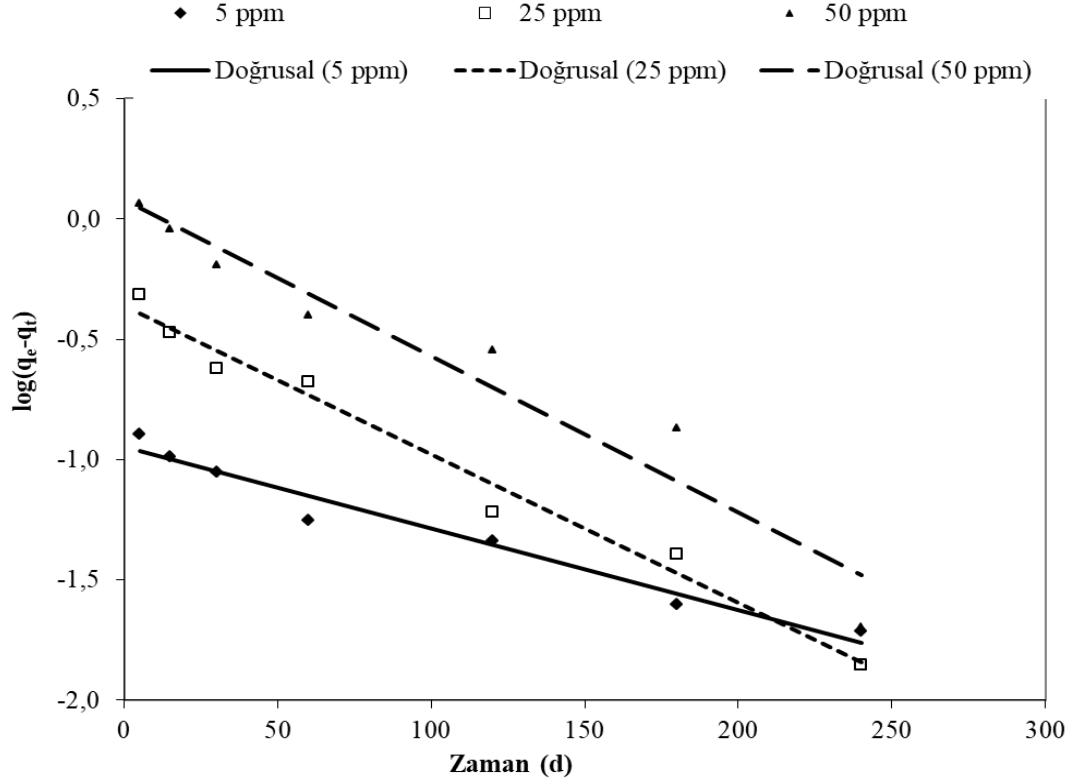
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2$$

Burada;  $q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla, dengede ve  $t$  zamanda adsorplanan florür miktarlarını ve  $K_1$  ise hız sabitini (dak-1) göstermektedir.

Eşitliğin her iki tarafının da integrali alındığında, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

Çalışılan başlangıç konsantrasyonları için, hız sabiti ( $K_1$ ) ve teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ (hesaplanan)),  $t$ 'ye karşı çizilen  $\log(q_e - q_t)$  doğrusunun sırasıyla eğimi ve  $y$  eksenini kestiği nokta kullanılarak hesaplanmıştır ve bahsedilen grafik Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Farklı başlangıç florür konsantrasyonları için, yalancı birinci dereceden hız sabiti ( $K_1$ ) ve dengede adsorbe edilen hesaplanmış florür miktarı ( $q_e$ (hesaplanan)) korelasyon katsayıları ile Tablo 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: KLP-Fe materyali üzerine florür adsorpsiyonu için yalancı birinciden model.

Çalışılan tüm konsantrasyonlarda elde edilen birinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) düşük bulunmuştur. Yalancı birinciden model için hesaplanan teorik  $q_e$ (hes) değerleri, deneysel değerler  $q_e$ (deneysel) ile Tablo 4.11’de görüldüğü gibi iyi bir uyum göstermemektedir. Bu durum, yalancı birinci dereceden kinetik modelin florür adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada yeterli olmadığını göstermektedir. Tablo 4.11’de görüldüğü gibi başlangıç florür konsantrasyonunun değişimi hız sabitinde önemli bir farklılık yaratmamıştır. Her ne kadar korelasyon katsayıları bu modelin deneysel verilerle iyi bir uyum sağlamadığını gösterse de, dengede adsorbe edilen florür miktarı, 50 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda maksimum olmuştur.

Tablo 4.10: KLP-Fe üzerine florürün adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik parametreleri.

C (m L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (den) (m g <sup>-1</sup> )	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli		
		$K_1$ (dak <sup>-1</sup> )	$q_e$ (hes) (m g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>KLP-Fe</b>				
5	0,178	0,009	0,112	0.9656
25	0,809	0,016	0,434	0.9816
50	1,72	0,016	1,198	0.9392

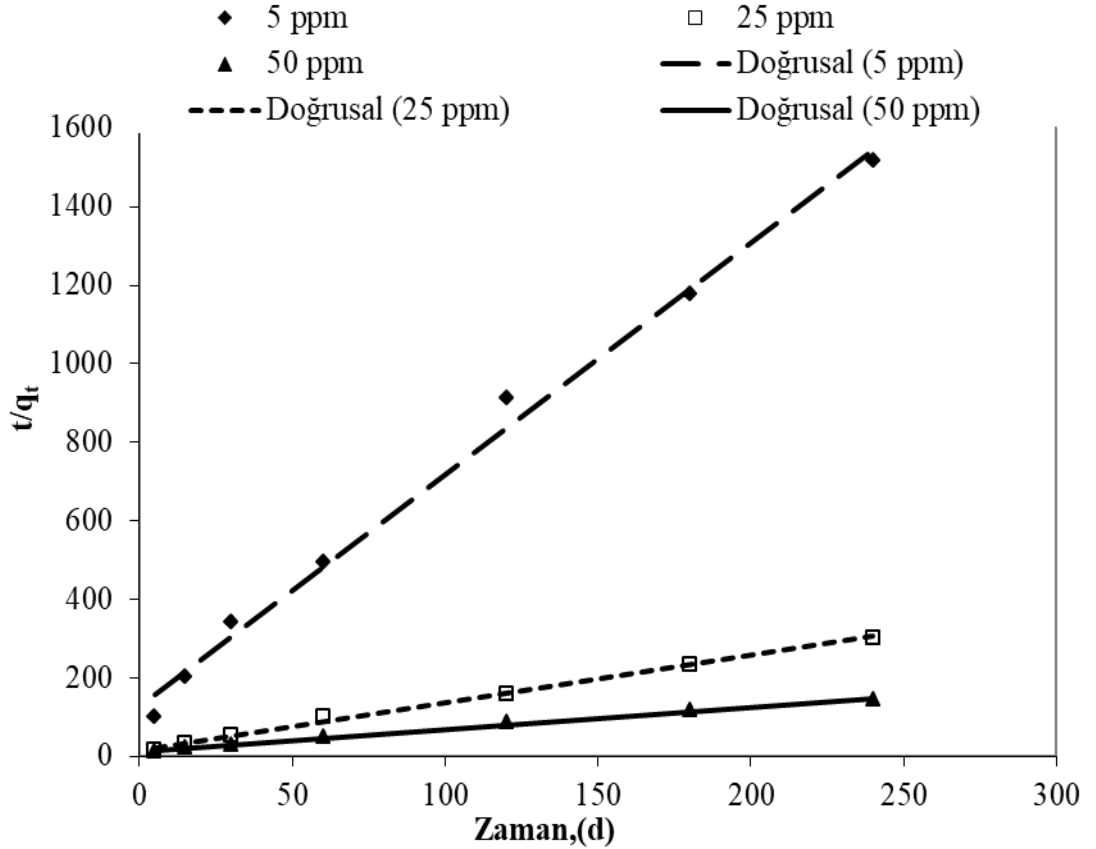
Kinetik ayrıca aşağıdaki denklemlerle yalancı ikinci dereceden model olarak da tanımlanmaktadır (Ho ve McKay, 1999):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

Denklemin doğrusal formu aşağıdaki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Burada,  $K_2$  yalancı ikinci dereceden kinetik için hız sabitidir. KLP-Fe için  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği Şekil 4.12'de gösterilmektedir.  $q_e$ (hes) ve  $K_2$  değerleri sırasıyla doğrunun eğim ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak belirlenmiş ve Tablo 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: KLP-Fe materyali üzerine florür adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model.

Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) (0.9934-0.9971) aralığında belirlenmiştir ve teorik  $q_e$ (hes) değerleri deneysel  $q_e$ (deneysel) değerlerine oldukça yakın bulunmuştur. Tablo 4.11 ve 4.12'deki sonuçlardan, yalancı ikinci derece kinetik modelin  $R^2$  değerlerinin, yalancı birinci derece kinetikten elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, yalancı ikinci dereceden kinetik

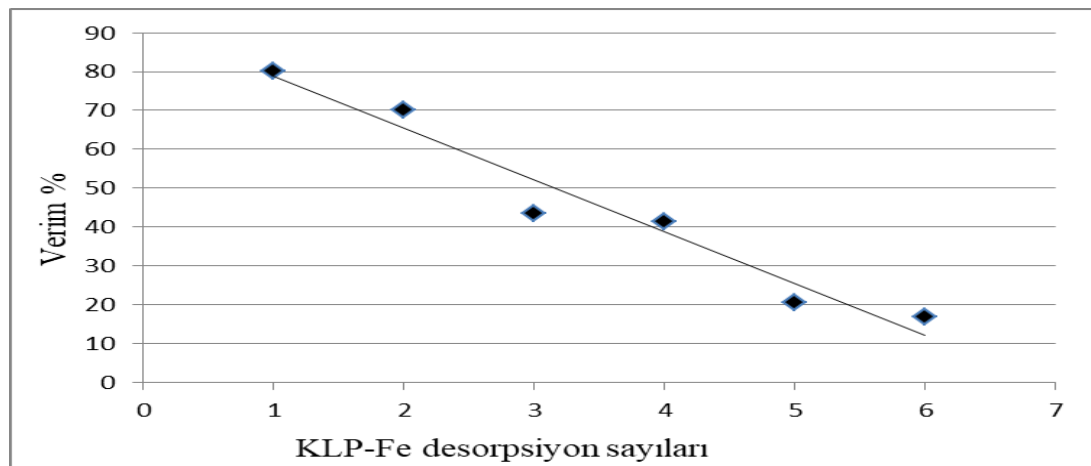
modelin, yalancı birinci dereceden modelin aksine, KLP-Fe ile florür adsorpsiyonu için iyi bir korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca  $q_e$ (hes) değerleri,  $q_e$ (deneysel) veriler ise oldukça iyi uyum göstermiştir. Yalancı ikinci derecen model için hız sabitini gösteren  $K_2$  değeri, 5 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda en yüksek değere ulaşmıştır.

**Tablo 4.11:** KLP-Fe üzerine florürün adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri.

C (m L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (den) (µg g <sup>-1</sup> )	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		
		$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	$q_e$ (hes) (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>KLP-Fe</b>				
5	0,178	0,276	0,169	0.9934
25	0,809	0,089	0,830	0.9971
50	1,72	0,030	1,776	0.9953

#### 4.7 KLP-Fe Materyalinin Rejenerasyonu

Adsorban maddelerin desorpsiyon sonrası kullanılması su arıtımında önemli bir işlemdir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi KLP-Fe materyali alkali pH değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada, her bir florür giderim deneyi sonrasında, KLP-Fe materyali 0,1 M HCl kullanılarak rejenere edilmiş ve tekrar aynı florür konsantrasyonuna sahip sudan florür adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyleri 0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Şekil.4.13’te rejenere edilen KLP-Fe materyalinin tekrar kullanım sayısı ile florür giderme veriminin değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.13’te görüldüğü gibi maksimum florür giderim verimi % 80,2 ile ilk desorpsiyon sonrası elde edilmiştir. Minimum florür giderim verimi ise % 16,9 ile 6 kez kullanım sonucu son desorpsiyon sonrası elde edilmiştir.



**Şekil 4.13:** KLP-Fe materyalinin desorpsiyon sonrası kullanım sayısı ile florür giderim verimliliğinin değişimi.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Florürün içme suyundan uzaklaştırılması, klinoptilolit kullanılarak kesikli adsorpsiyon işlemi ile araştırılmıştır. Farklı yüzey özelliklerine sahip klinoptilolitler, 0,1 M NaCl, 0,1 M FeCl<sub>3</sub> ve 0,1 M MnCl<sub>3</sub> ile, iyon değiştirme özelliklerinin geliştirilmesi açısından modifiye edilmiştir.

Yapılan deneylerde denge zamanı, pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonlarının florür giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile gerçekleştirilen, adsorban madde olarak KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinin kullanıldığı sulu çözeltiden florür adsorpsiyonunda; adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi araştırılmıştır. KLP-Fe materyalinin ilk 5 dakikada gerçekleşen adsorpsiyon kapasitesi 0,232 mg florür/g olarak hesaplanmış olup, 5 saat temas süresinden sonra maksimum 1,098 mg florür/g adsorpsiyon kapasitesi ile dengeye ulaştığı görülmüştür. Denge noktasında KLP-FeMn için bu değer 0,55 mg florür/g olarak görülmüştür. Bu değerde KLP-Fe değerine göre % 48 daha düşüktür. Florür adsorpsiyonunun KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn materyallerinde zamanla arttığı ve 5 saat sonucunda doygunluğa ulaştığı sonucu ortaya çıkmıştır. KLP-Na ve KLP-Mn materyalleri denge noktasında sırasıyla sadece 0,148 mg florür/g ve 0,244 mg florür/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmişlerdir.

Önemli işletme değişkenlerinin florür giderim verimi üzerindeki etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları ve bu noktalarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar dört farklı adsorban madde türü için hesaplanmıştır. Deneysel veriler, her bir bağımsız değişken için yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Gözlemlenen ve tahmin edilen florür giderme verimleri arasındaki farkın kareler toplamı minimum olacak şekilde katsayılar belirlenmiştir. Tahmin edilen yüzde florür giderim değerleri, elde edilen katsayılarla oluşturulan yanıt fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar yapılarak ulaşılan florür giderim verimleri ile, elde edilen model fonksiyonu sonucu tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Florür

giderme verimi, KLP-Fe için % 52,38 ile 81 arasında, KLP-Na için % 1,95 ile 12,8 arasında, KLP-Mn için % 11,5 ile 25,24 arasında ve KLP-FeMn için % 25,14 ile 64,2 arasında değişmiştir. Gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) KLP-Na için 0,97, KLP-Fe için 0,95, KLP-Mn için 0,96 ve KLP-FeMn için 0,92 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, florür giderimi deney sonuçları ile model tahmin sonuçları oldukça iyi bir uyum göstermiştir. Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sonuçlara göre; sulardan florür gideriminde etkili adsorban maddenin KLP-Fe olduğu belirlenmiştir.

Yanıt fonksiyonunun istatistiksel önemi F testi ve varyans analizi (ANOVA) kullanılarak kontrol edilmiştir. KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn için ikinci derece yanıt yüzey modellerinin istatistiksel analiz sonuçları incelenmiştir. Tüm adsorban madde türleri için kuadratik yanıt yüzeyi modeline ait ANOVA sonuçlarında bulunan, yüksek korelasyon katsayısı ve oldukça düşük p değerlerine göre elde edilen denklemlerin oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçla, tahmin edilen sonuçlar deneysel olarak elde edilen sonuçlara büyük oranda uymaktadır.

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen yanıt yüzey fonksiyonu sonuçları, pH değişiminin florür giderme verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları olarak 2 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L seçilmiştir. Farklı florür başlangıç konsantrasyonu ve farklı pH değerlerinde ilave edilen farklı adsorban madde miktarı ile değişen % florür giderme verimleri incelenmiştir. KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn için optimum pH değerleri, 4, 11, 11 ve 11 olarak belirlenmiştir.

Belirlenen optimum pH değerlerinde, farklı başlangıç florür konsantrasyonları için, florür giderim veriminin en yüksek olduğu KLP-Na, KLP-Fe, KLP-Mn ve KLP-FeMn miktarı belirlenmiştir. adsorban madde dozunun 1,1-1,5 g arasında kullanılması durumunda florür giderim veriminin arttığı görülmüştür. Adsorban madde miktarının artması suda bulunan florür iyonlarının adsorplanacağı yüzeyin artmasına ve buda verimin yükselmesine neden olmaktadır. KLP-Na için 1.3 g adsorban miktarı ile maksimum verim elde edilirken, KLP-Fe ve KLP-Mn için bu oran 1.1 g olarak belirlenmiştir. KLP-FeMn için 1,5 g adsorban madde miktarı ile maksimum verim elde edilmiştir. Maksimum verimin elde edildiği KLP-Fe materyali



kullanılarak optimum pH ve optimum KLP-Fe miktarında gerçekleştirilen çalışmada, başlangıç florür konsantrasyonunun 30 mg/L'ye kadar artması ile elde edilen florür giderim veriminin azaldığı, daha sonra ise az miktarda artış olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize düşük başlangıç florür konsantrasyonunda da yüksek verimin elde edildiğini göstermiştir.

Florürün içme sularından uzaklaştırılmasında en etkili ve ekonomik adsorban madde tipinin belirlenmesi için, farklı adsorban maddeler için elde edilen verim sonuçları karşılaştırılmıştır. 10 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda ve her bir adsorban madde için belirlenen optimum pH değerinde; adsorban madde miktarı ile florür giderme veriminin değişimi hesaplanmıştır. KLP-Fe materyalinin florür giderme veriminin diğer materyallere göre oldukça yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları sadece KLP-Fe materyali için gerçekleştirilmiştir. Yapılan izoterm çalışmalarında, Freundlich ve Langmuir olmak üzere iki farklı model uygulanmıştır. KLP-Fe için, korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) Freundlich için 0,9678, Langmuir için ise 0,9531 olarak bulunmuştur. Florürün KLP-Fe materyali üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Florürün KLP-Fe üzerindeki adsorpsiyon oranını ve kinetiğini tanımlamak için iki basitleştirilmiş kinetik model, yani yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Çalışılan tüm konsantrasyonlarda elde edilen birinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) (0,9816-0,9392) aralığında olup, düşük bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden model için hesaplanan teorik  $q_e$ (hes) değerleri, deneysel değerler  $q_e$ (deneysel) ile iyi bir uyum göstermemiştir. Bu durum, yalancı birinci dereceden kinetik modelin florür adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada yeterli olmadığını göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden modelin korelasyon katsayısı (0,9934-0,9971) aralığında belirlenmiştir ve teorik  $q_e$ (hes) değerleri deneysel  $q_e$ (deneysel) değerlerine oldukça yakın bulunmuştur. Bulunan sonuçlarla yalancı ikinci derece kinetik modelin  $R^2$  değerlerinin, yalancı birinci derece kinetikten elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, yalancı birinci dereceden modelin aksine, KLP-Fe ile florür adsorpsiyonu için iyi bir korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır. Yalancı ikinci derecen model için hız sabitini gösteren  $K_2$  değeri, 5 mg/L başlangıç florür konsantrasyonunda en yüksek değere ulaşmıştır.

KLP-Fe materyali alkali pH değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada, her bir florür giderim deneyi sonrasında, KLP-Fe materyali 0,1 M HCl kullanılarak rejenere edilmiş ve tekrar aynı florür konsantrasyonuna sahip sudan florür adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyleri 0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Maksimum florür giderim verimi %80,2 ile ilk desorpsiyon sonrası elde edilmiştir. Minimum florür giderim verimi ise %16,9 ile 6 kez kullanım sonucu son desorpsiyon sonrası elde edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

Alkan E., 2006, “İyon değiştirici membranlar kullanılarak sudaki florür iyonunun uzaklaştırılması”, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

Ayoob, S., Gupta, A.K. Bhat, V.T., “A conceptual overview on sustainable Technologies for defluoridation of drinking water and removal mechanisms”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38, 401–470, (2008).

Barbier, O., Arreola-Mendoza, L., Del Razo, L.M., “Molecular mechanisms of fluoride toxicity”, *Chem. Biol. Interact.* 188, 319–333, (2010).

Brunt, R., Vasak, L., Griffioen, J., IGRAC: *International Groundwater Resources Assessment Centre*, 2004.

Çakar, S., 1997. “Adana yöresi içme sularının florür düzeylerinin saptanması”. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 83 s, Adana.

Gao, S., Sun, R., Wei, Z., Zhao, H., Li, H., ve Hu, F., 2009. “Size-Dependent Defluoridation Properties of Synthetic Hydroxyapatite”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 550-556.

Kır,E., 1997. “Isparta ili içme suyu kaynaklarında nitrat, fosfat ve florür dağılımının araştırılması”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi ,49s, Isparta.

Ku, Y., Chiou, H.-M., “The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alümina”, *Water Air Soil Pollut.* 133, 349–361, (2002).

İslam, M., ve Patel, R., 2007. “Evaluation of Removal Efficiency of Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Quick Lime”, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 303-310.

Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, I.O., “Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth”, *J. Fluorine Chem.* 115, 41–47, (2002).

Mackenzie, L. Davis, “Su ve Atıksu Mühendisliği”, Çev.: İsmail Toröz, *Nobel Yayınları*, Ankara 2015, 12-2.

Oruc N., 2008, “Occurance and problems of high flouride waters in Turkey”: an overview, *Environmental Geochemical Health* 30:315-323.

Paulson, E.G., “Reducing fluoride in industrial wastewater”, *Chem. Eng.* 84 (1977) 89–94.

Raichur, A.M., Jyoti Basu, M., 2001, "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides", *Separation and Purification Technology*, 121-127.

Sağlık Bakanlığı, "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik", 2005.

Shen, F., Chen, X., Gao, P., Chen, G., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater", *Chem. Eng. Sci.* 58, 987-993, (2003).

Sollo Jr, F.W., Larson, T.E., Mueller, H.F., 1978. "Fluoride removal from potable water supplies". *University Of Illinois At Urbana-Champaign Water Resources Center*, Urbana.

Srimurali, M., Pragathi, A., ve Karthikeyan, J., 1998. "A Study on Removal of Fluorides From Drinking Water by Adsorption onto Low-Cost Materials", *Environmental Pollution*, 99, 285-289.

Şengül, F., Küçükgül, Y. Enver, "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları*, İzmir 2002, 9-2.

Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., ve Chusuei, C. C., 2009. "Fluoride Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide: Effects of Ionic Strength, pH, Surface Loading, and Major Co-Existing Anions", *Journal of Hazardous Materials*, 171, 774-779.

Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., Wang, J., *Colloids Surf., A Phys. Chem. Eng. Asp.* 337, 33-38, (2009).

Tetik, A., 2011, "İçme sularında elektrokoagülasyon yöntemi ile florür giderimi", *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.

Teutli-Sequeira, A., Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V., Linares-Hernández, I., "Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions" (2013) Mexico.

Tressaud, A., 2006. "Fluorine and the Environment: Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry and Water". Elsevier.

World Health Organization, 2004. "Guidelines for drinking-water quality". *World Health Organization*.

Zuo, Q., Chen, X., Li, W., ve Chen, G., 2008. "Combined Electrocoagulation and Electroflotation for Removal of Fluoride From Drinking Water", *Journal of Hazardous Materials*, 159, Issue 2-3, 452-457.

<http://www.kimyakulubu.com/flor-f/>

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali Rıza BIYIKLI

Doğum Yeri ve Tarihi : Kırşehir 30.11.1987

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : arbiyikli@yahoo.com.tr

İletişim Adresi : Zeytinköy Mah. Vatan Bulvarı No:14/C  
Daire:8 Pamukkale/ Denizli