ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren DAVUTLUOĞLU

TERMİK SANTRAL BACAGAZI ARITMA TESİSİ KAYNAKLI KOAGÜLASYON ÇAMURUNDA FLORÜR GİDERİMİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMİK SANTRAL BACAGAZI ARITMA TESİSİ KAYNAKLI KOAGÜLASYON ÇAMURUNDA FLORÜR GİDERİMİ

Ceren DAVUTLUOĞLU

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez --/--/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

İmza …….	İmza …….	İmza ……..
Prof. Dr. Hunay EVLİYA	Prof. Dr. Şermin GÜL	Öğr. Gör. Dr. Turan YILMAZ
DANIŞMAN	Üye	Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza-Mühür

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMİK SANTRAL BACAGAZI ARITMA TESİSİ KAYNAKLI KOAGÜLASYON ÇAMURUNDA FLORÜR GİDERİMİ

Ceren DAVUTLUOĞLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Hunay EVLİYA

Yıl: 2008, **Sayfa** : 57

Jüri: Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Şermin GÜL
Öğr. Gör. Dr. Turan YILMAZ

Elektrik enerjisi üretiminde yaygın bir yöntem olan fosil yakıtlı termik santraller çeşitli çevre kirliliklerine sebep olmakta ve bu kirliliğin önlenmesi amacıyla değişik arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerden birisi de ıslak sistem bacagazı desülfürizasyon tesisleridir. Ancak ıslak sistem bacagazı desülfürizasyon tesislerinde katı atıkla beraber ortaya çıkan atıksuyun deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri sonucu elde edilen koagulasyon çamuru, yasal limitlere bağlı olarak depolanır.

Çalışmanın yapıldığı örnek santrale ait koagulasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği Ek 11A'ya göre "tehlikeli atık" sınıfındadır ve özel tehlikeli atık depo alanında depolanmaktadır. Çalışmada, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonlarının azaltılması amaçlanmış ve atıksuyun kimyasal arıtımında farklı koagulant ve pH ayarlayıcılarının kullanılmasının eluatta florür konsantrasyonlarına etkileri gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Florür, Islak sistem BGD, Koagülasyon, Eluat

ABSTRACT

MSc THESIS

REDUSING OF LEACHABLE FLUORIDE IN COAGULATION SLUDGE ARISE FROM FLUE GAS DESULFURIZATION UNIT OF A COAL FIRED POWER PLANT

Ceren DAVUTLUOĞLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor: Prof. Dr. Hunay EVLİYA

Year: 2008, **Pages** : 57

Jury: Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Şermin GÜL
Dr. Turan YILMAZ

Coal fired power plants are, currently, the most-widely used technic for electricity production, however they cause various environmental pollution. There are a number of cleaning techniques to provide pollution from coal burning and one of them is to use wet system flue gas desulfurization units. Wastewater from wet FGD units should be chemically treated before discharge. The coagulation sludge from chemical treatment is finally disposed in special landfill deponies.

In the existing power plant, concentration of leachable fluoride in coagulation sludge remains within "hazardous waste" limits according to the Hazardous Waste Regulations in Turkey and the sludge is disposed to the landfill area. This study aims to reduce the leachable fluoride concentration from coagulation sludge of the plant. For this purpose, different coagulants and pH regulators were used for chemical treatment of wastewater and consequently leachable fluoride concentrations were measured from coagulation sludges in order to observe the effect of chemical treatment applied.

Keywords: Leachable fluoride, Wet FGD, Coagulation, Eluate

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında bana yön veren, desteğini ve güleryüzünü esirgemeyen, değerli bilgileri ve tecrübelerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hunay EVLİYA'ya;

Tez çalışmam süresince bana destek veren genel müdürlerimiz sayın Dr. Sırrı UYANIK ve Norbert MELCHER'e, değişik fikir ve önerilerde bulunan, işimle ilgili istemeyerek meydana gelen gecikme ve hatalarımı mazur gören müdürüm sayın Mehmet TOPELİ'ye;

Bu çalışmanın hazırlanması esnasında işyerinde yokluğumu hissettirmeyen başta Burak Tolga AKÇA olmak üzere, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma;

Çalışmanın hazırlanması ve yazıya dökülmesi sırasında yardımcı olan arkadaşım Arş. Gör. Seçil KEKEÇ'e;

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışması süresince de moral desteği veren AİLEM'e;

İsmini sayamadığım ama yardımı geçen diğer tüm hocalarım ve arkadaşlarıma;

VE

Yüksek lisans dönemi boyunca bana cesaret veren, her konuda yardımcı olan, desteğini hep yanımda hissettiğim sevgili eşim Arş. Gör. Orkun İbrahim DAVUTLUOĞLU'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZ ..... **I**
ABSTRACT ..... **I**
TEŞEKKÜR ..... **II**
İÇİNDEKİLER ..... **III**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **V**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **VI**
KISALTMALAR ..... **VII**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Enerji Üretimi ve Termik Santraller 2
1.1.1. Kömür Yakıtlı Termik Santrallerde Enerji Üretim Prosesi 5
1.1.2. Kömürün Yapısı ve Yanma Sonucu Açığa Çıkan Atıklar 7
1.1.3. Elektrostatik çöktürücü: 9
1.1.4. Bacagazı desülfürizasyon ünitesi: 10
1.1.5. Bacagazı desülfürizasyon ünitesi atıksuları 12
1.1.6. Bacagazı Desülfürizasyon Ünitesi – Atıksu Arıtma Tesisi 12
1.1.6.1. Koagülasyon ve Flokülasyon 14
1.1.6.2. Koagülant maddeler 15
1.1.6.3. Çökelme 19
1.1.6.4. Arıtma Tesisi Çamuruna Dair Yasal Yükümlülükler 19
1.2. Florür İyonu ve Sağlığa Etkileri 22
1.3. Kömür Yapısında Flor ve Termik Santrallerde Florür Kirliliği 23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR **25**
3. MATERYAL VE METOD **31**
3.1. Materyal 31
3.1.1. Islak sistem BGD Atıksuyu 31
3.1.2. Kimyasallar 32
3.2. Metot 33
3.2.1. Kömür analizleri 33
3.2.2. Atıksu analizleri 33
3.2.3. Koagülasyon Flokülasyon Testleri (Jar Test) 34

3.2.4. Koagülasyon Çamuru Eluat Analizleri 35
3.2.5. İyon Seçimli Elektrot (ISE) Yöntemi..... 35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... 37
4.1. Koagülant Olarak Alüminyum Sülfat Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi 37
4.1.1. pH Ayarlayıcı Olarak NaOH Kullanımının Etkisi..... 37
4.1.2. pH Ayarlayıcı Olarak $Ca(OH)_2$ Kullanımının Etkisi 38
4.2. Koagülant olarak Demir-3-Klorür Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi 41
4.2.1. pH Ayarlayıcı Olarak NaOH Kullanımının Etkisi..... 41
4.2.2. pH Ayarlayıcı Olarak $Ca(OH)_2$ Kullanımının Etkisi 42
4.3. Koagülant Olarak Ferrosülfat Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi 44
4.4. Koagülant Olarak Uçucu Kül Kullanımın Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi 44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 47
KAYNAKLAR 50
ÖZGEÇMİŞ..... 57

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... SAYFA

Çizelge 1.1. Günümüzde Kullanılan Enerji Kaynakları..... 3
Çizelge 1.2. Bacagazı Desülfürizasyonu ve Alçıtaşı Oluşum Reaksiyonları..... 10
Çizelge 1.3. Suda Bulunan Partiküller ve Kolloid Maddelerin Boyutları..... 14
Çizelge 1.4. Koagülant Olarak Kullanılan Bazı Kimyasallar ve Özellikleri 15
Çizelge 1.5. Alüminyum ve Demirin Hidroliz Reaksiyonları 16
Çizelge 1.6. Flokülant Olarak Kullanılan Bazı Polimerler 17
Çizelge 1.7. Atıkların düzenli depo tesislerinde depolanabilme kriterleri..... 21
Çizelge 1.8. Kömür yapısında bulunan bazı flor mineralleri 24
Çizelge 3.1. Bacagazı Arıtma Ünitesi Giriş Atıksuyunun Özellikleri 31
Çizelge 3.2. Yakıt Olarak Kullanılan Kömürlerin Özellikleri 32
Çizelge 3.3. Yakıt Olarak Kullanılan Kömürlerin Yakma Oranları ve Her Bir Üniteye Bağlı Yıkayıcı Kule Florür Konsantrasyonu..... 32
Çizelge 3.4. Endüstriyel Nitelikli Diğer Atıksular 34
Çizelge 4.1. Çalışmanın yapıldığı termik santrale ait uçucu kül bileşimi..... 45
Çizelge 4.2. Atıksuya yardımcı koagülant olarak 1,00 g uçucu kül eklenmesi durumunda atıksu ve koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu..... 45
Çizelge 5.1. Bazı florür bileşikleri ve çözünürlük çarpımları (25°C'de)..... 48

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı 4
Şekil 1.2. Dünya elektrik üretiminde kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı 4
Şekil 1.3. Türkiye elektrik üretiminde kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı 5
Şekil 1.4. Bacagazı arıtma ünitesi bulunan bir termik santral akım şeması 6
Şekil 1.5. Kömür türleri ve dünya rezervleri yüzdeleri 8
Şekil 1.6. Elektrostatik çöktürücü çalışma prensibi 9
Şekil 1.7. Islak sistem bacagazı desülfürizasyon ünitesi şeması 11
Şekil 1.8. Bacagazı arıtma ünitesine bağlı atıksu arıtma tesisi şeması 13
Şekil 1.9. Koagülasyon mekanizması-Kararlı kolloidler 18
Şekil 1.10. Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu 18
Şekil 1.11. Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu 18
Şekil 4.1. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (350 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı) 37
Şekil 4.2. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (650 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı) 38
Şekil 4.3. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (350 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı) 39
Şekil 4.4. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (650 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı) 40
Şekil 4.5. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı) 41
Şekil 4.6. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (200 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı) 42
Şekil 4.7. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı 43
Şekil 4.8. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (200 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı) 44
Şekil 5.1. Eluat analizi sonuçlarının karşılaştırılması 47

KISALTMALAR

ASTM : American Society for Testing and Materials

BGD : Baca Gazı Desulfürizasyon

FGD : Flue Gas Desulfurization

ISE : İyon Seçimli Elektrot

TAKY : Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği

TEİAŞ : Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi

TS EN : Türk Standartları – European Norms

SKKY : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

SM : Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater

$K_{çç}$: Çözünürlük Çarpımı Sabiti

dk : Dakika

1. GİRİŞ

18. yüzyılın sonlarında başlayan endüstriyel devrim ve buna bağlı olarak insan nüfusunun hızla artması çevresel unsurlar üzerindeki baskıları arttırmış, ve sonuç olarak çevre kirliliği kavramını da ortaya çıkmıştır. Nüfusun artması ve sanayileşmenin ilerlemesi, beraberinde yaşam kalitesinde bir takım değişiklikleri getirmiştir. İnsanların konfor ve refah düzeyleri arttıkça buna paralel olarak enerji ihtiyaçları da artmıştır.

Enerji kavramı, özellikle 20. yüzyıldan itibaren ülkelerin rekabet üstünlüğü sağlamada istifade ettiği en önemli unsurlardan biri olmuştur. Aynı zamanda, ekonomik ve sosyal kalkınmanın önemli bileşenlerinden biridir ve yaşam standartlarının yükseltilmesinde hayati rol oynamaktadır. Günümüzde gelişmişlik ve medeniyet kavramlarının bir ölçütü olarak kişi başına tüketilen enerji miktarı bir gösterge olarak kullanılmaktadır.

Bilimsel ve teknolojik yenilikler, iletişim, tıp gibi alanlardaki büyük gelişmeler, sanayi ve güvenlik konularında uluslararası rekabetin giderek artması hem dünyadaki enerji kullanımının miktarını ve hızını arttırmış, hem de enerji üretimini üzerinde durulması gereken en önemli sorunlardan biri haline getirmiştir (Kavak, 2005). Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak için çeşitli kaynaklar kullanılmaya başlanmıştır.

Hali hazırda enerji üretiminde dünyada ve ülkemizde en yaygın yöntem fosil yakıtların kullanıldığı termik santrallerin kurulması ve işletilmesidir (Anonim, 2001). Ancak termik santrallerin hava ve su kirliliği gibi ikincil problemlere neden olduğu gözlenen bir gerçektir. Bu nedenle, gelişen termik santral teknolojileri ve yakma proseslerinin iyileştirilmesiyle ortaya çıkan atık miktarı ve türü azaltılmaya çalışılmakta, enerji üretiminden kaynaklı kirlilikler yasal düzenlemeler ile kontrol altına alınmakta, geliştirilen çevre odaklı standartlar da dikkate alınarak enerji politikaları üretilmektedir.

Termik santrallerin en önemli çevre boyutu, fosil yakıt içerisinde bulunan kükürdün yanması sonucu oluşan ve atmosferik bir kirletici olan kükürt dioksittir. SO_2'nin insan ve çevre sağlığı açısından olumsuz etkileri göz önüne

bulundurulduğunda, düşük kükürt içeren yakıt kaynağı kullanılması ile beraber baca gazı arıtımını da bir zorunluluk haline gelmiştir. Günümüzde birçok termik santral, baca gazından SO_2'yi uzaklaştırmak için değişik desülfürizasyon teknikleri uygulamaktadır.

Desülfürizasyon işleminin temeli baca gazında bulunan SO_2'nin baca gazı üzerine püskürtülen bir absorban maddeye bağlanarak katı halde ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem kuru veya sulu olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Sulu sistem desülfürizasyon işlemlerinde, sülfürsüzleştirme sonrası açığa çıkan atık suyun arıtılması gerekmektedir. Bu atıksuyun arıtımda yaygın olarak kullanılan kimyasal işlemler koagülasyon ve flokülasyondur. Ancak koagülasyon sonrası açığa çıkan koagülasyon çamuru içerebileceği bileşenlere bağlı olarak bir çok ülkenin çevre yönetmeliklerine göre tehlikeli atık niteliği taşımaktadır. Yine çevresel düzenlemelerin getirdiği hukuki zorunluluğa bağlı olarak bu atık çamurların özel deponi alanlarında depolanması zorunludur. Özel deponi alanlarının inşası ve işletilmesi, oldukça zahmetli olmakla beraber maliyeti de yüksektir (Taşeli, 2007).

Çalışmanın yapıldığı termik santralde, ıslak sistem bacagazı arıtma ünitesi bulunmaktadır. Baca gazı arıtma ünitesinden çıkan atıksuyun kimyasal arıtımından kaynaklı koagülasyon çamurunda bulunan florür konsantrasyonunun, ülkemizde yürürlükte olan 14.03.2005 tarih, 25755 sayılı Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilen tehlikeli atık sınır değerlerinde olduğu gözlenmiştir ve bu çamur, özel tehlikeli atık depo alanında depolanmaktadır.

Bu çalışmada amaç, atıksu arıtımında farklı koagülant maddelerin ve farklı pH ayarlayıcı kimyasalların uygulanması ile söz konusu koagülasyon çamurunda florür konsantrasyonunun tehlikeli atık limitlerinin altına çekilmesi ve böylece atığın tehlikesiz katı atık formuna dönüştürülmeye çalışılmasıdır.

1.1. Enerji Üretimi ve Termik Santraller

Enerji üretimi için günümüzde çok çeşitli kaynaklar kullanılmaktadır. Bu kaynaklar "yenilenemeyen" ve "yenilenebilir" kaynaklar olarak iki ana başlıkta sınıflandırılmaktadır. Günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının çeşitleri Çizelge.1.1.'de verilmiştir:

Çizelge 1.1. Günümüzde Kullanılan Enerji Kaynakları

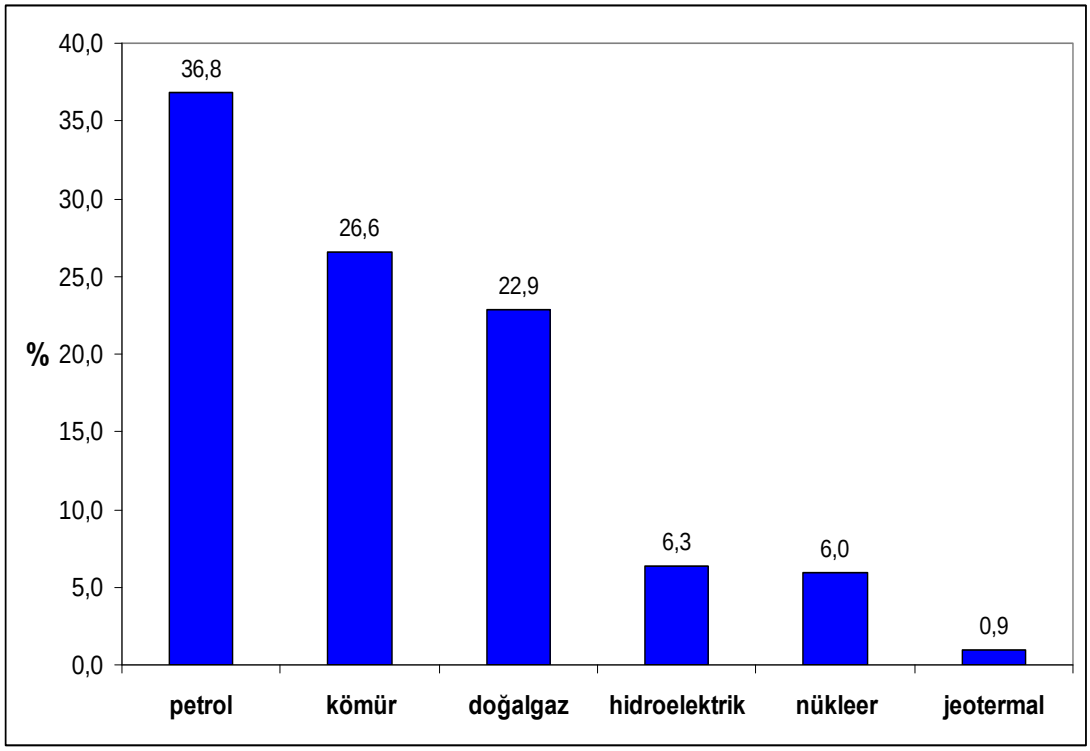
Yenilenemeyen enerji kaynakları		Yenilenebilir enerji kaynakları
Fosil yakıtlar: • Kömür • Doğalgaz • Petrol	Nükleer kaynaklar: • Uranyum	- Hidrolik kaynaklar, - Biyokütle enerjisi, - Jeotermal kaynaklar, - Güneş enerjisi, - Rüzgar enerjisi, - Hidrojen enerjisi, - Gel-git dalga enerji kaynakları - Enerji depolanabilirliği

Halihazırda enerji üretimi için kullanılan en yaygın yöntem, gerek ekonomik olması, gerekse işlenebilirliğinin ve kontrolünün diğer yöntemlere nazaran daha kolay olması nedeniyle karbon bazlı fosil yakıtların kullanıldığı termik santrallerdir.

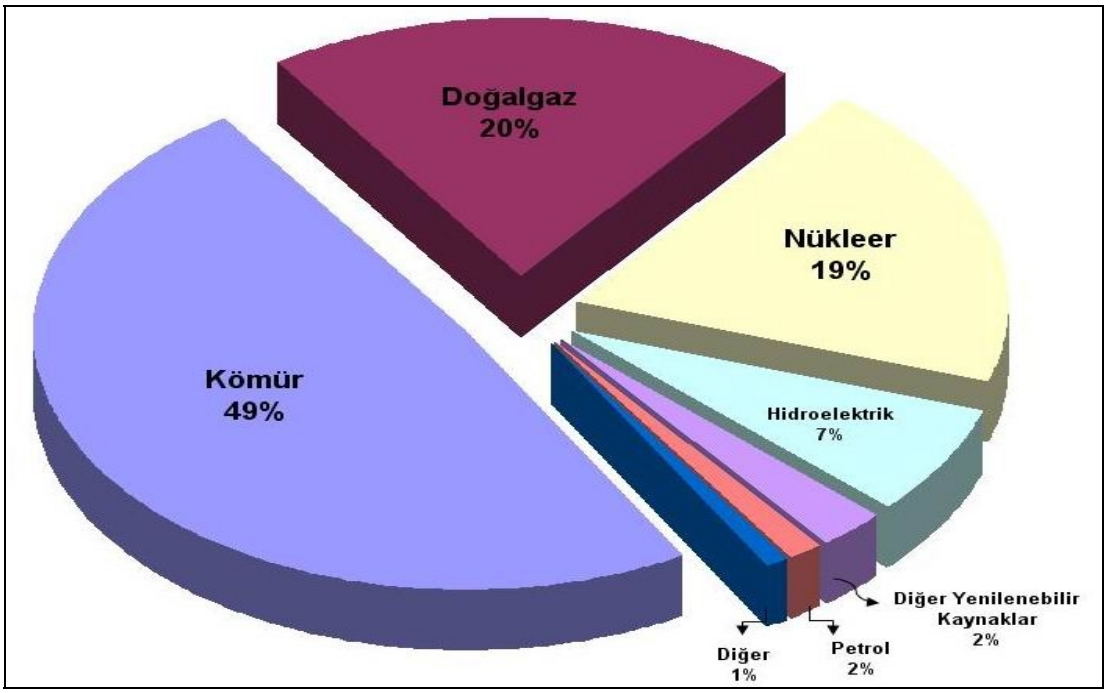
Termik santraller katı, sıvı ve gaz halindeki yakıtlarda varolan kimyasal enerjiyi yanma reaksiyonları sonucu ısı enerjisine, ısı enerjisini kinetik enerjiye ve kinetik enerjiyi de elektrik enerjisine dönüştüren tesislerdir (Woodroff ve ark. 1998) .

Ekonomik ve temiz alternatif enerji kaynaklarından yüksek ölçekli üretim sağlanamadığı müddetçe fosil yakıtlara bağımlılık kaçınılmaz bir durumdur. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki sınırsız ve temiz enerji kaynakları hemen kullanılmaya başlansa bile enerji üretimi için fosil yakıtların kullanımı önümüzdeki yıllar boyunca da devam edecektir (Davison, 2006).

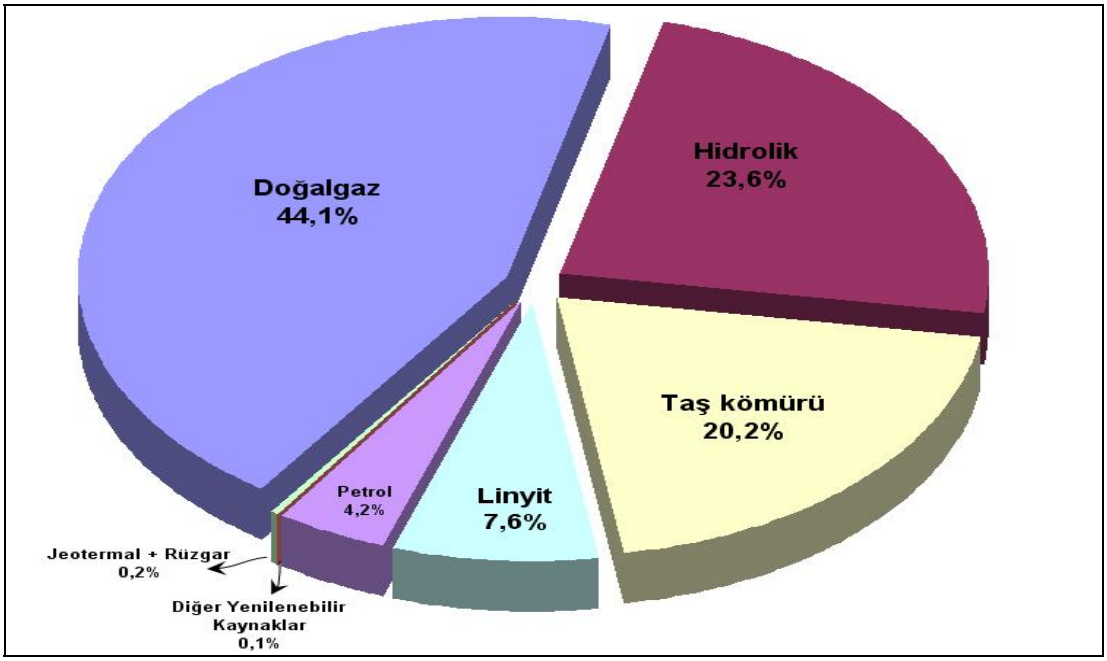
Dünyada ve Türkiye'de kullanılan enerji kaynaklarının dağılımına ve elektrik enerjisi üretimi için kullanılan kaynakların dağılımına dair bazı veriler Şekil 1.1, 1.2 ve 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı (U.S.A. Energy Information Administration, 2005)



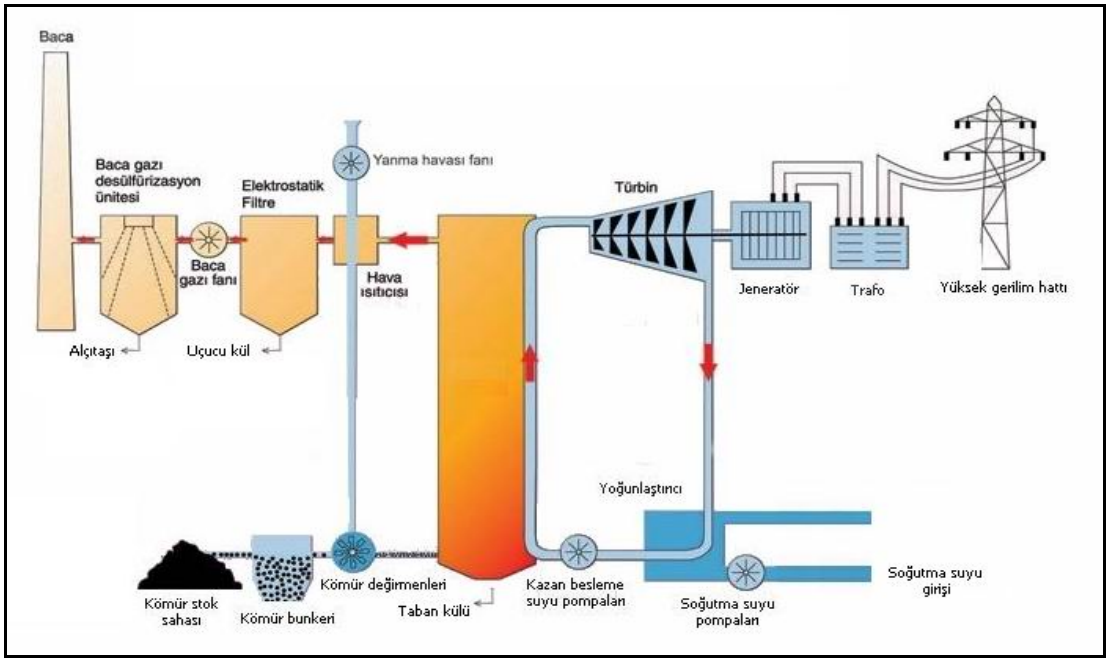
Şekil 1.2. Dünya elektrik üretiminde kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı (U.S.A. Energy Information Administration, 2006)



Şekil 1.3. Türkiye elektrik üretiminde kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı (TEİAŞ, 2007)

1.1.1. Kömür Yakıtlı Termik Santrallerde Enerji Üretim Prosesi

Kömür yakıtlı termik santraller katı yakıtta bulunan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü santrallerdir. Bu dönüşüm tek aşamada olmamaktadır. Bacagazı arıtma ünitesi bulunan bir kömür yakıtlı termik santralin akım şeması Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Bacagazı arıtma ünitesi bulunan bir termik santral akım şeması

Değirmenlerde öğütülüp pulvarize hale getirilen kömür, yakma havası ile birlikte kazana püskürtülerek, kazan içerisinde yanması sağlanır, böylece yakıtın kimyasal enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi gerçekleşir.

Yanma sonucu oluşan ısı enerjisi vasıtasıyla, kazanın etrafında bulunan borulardan geçen saf su buharlaşır. Elde edilen yüksek basınç ve sıcaklıktaki buharın (kızgın buhar) türbine gönderilmesiyle türbin rotoru harekete geçer ve dönmeye başlar. Böylece suda bulunan ısı enerjisi kinetik enerjiye dönüşür. Kinetik enerji, bir şaftla türbin rotoruna bağlı halde bulunan jeneratör rotorunu aynı hızla çevirerek jeneratörde elektrik enerjisine dönüşür. Elektrik enerjisi trafolardan yüksek gerilim hattına iletilir ve oradan da dağıtım şebekesine gönderilerek nihai kullanıcılara iletilmesi sağlanır.

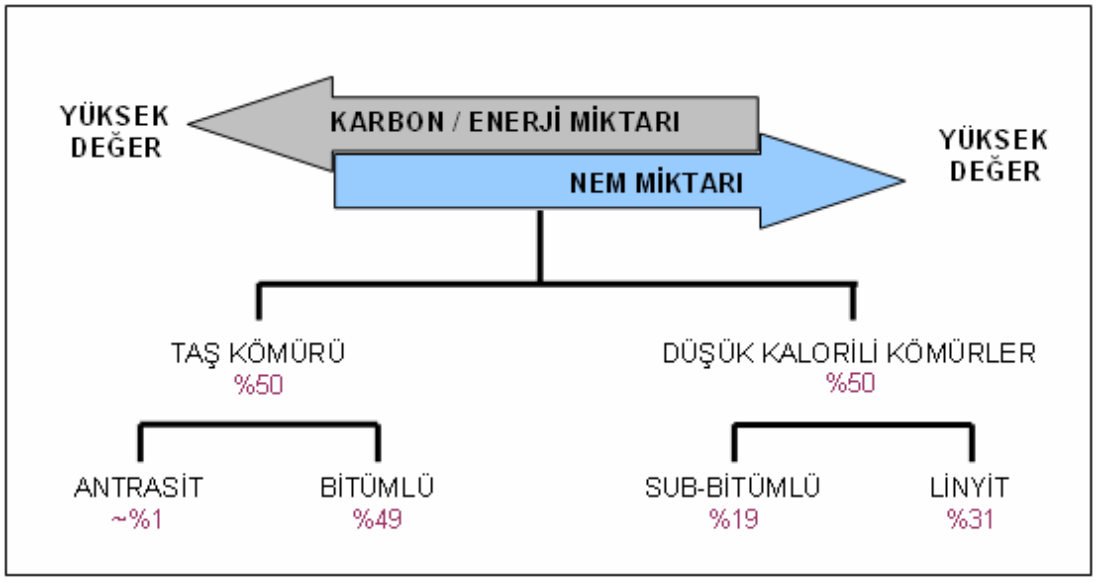
Türbinde kullanılarak basıncı ve sıcaklığı düşmüş olan buhar (çürük buhar) yoğunlaştırıcı adı verilen bölgede deniz suyu ile ısı alış-verişi sonrası su fazına geçer ve bu su tekrar kullanılmak üzere kazan besleme suyu pompaları ile kazana gönderilir. Türbin – yoğunlaştırıcı – kazan arasındaki bu döngüye "su – buhar çevrimi" adı verilir.

Kömürün yanması sonucu açığa çıkan ve 100 μm'den büyük tanecik boyutuna sahip olan küller kazanın dibine toplanır ve sistemden uzaklaştırılır. 0.5 μm ile 100 μm arasında tanecik boyutuna sahip olan ve "uçucu kül" olarak isimlendirilen küller ise bacagazı ile birlikte kazanı üstten terk eder (Cheng 2005). Uçucu kül, kazanı takiben bulunan elektrostatik çöktürücülerde tutularak bacagazından uzaklaştırılır. Minerolojik yapısı esasen kömürden gelen silis, alüminyum, demir ve kalsiyumun oksitlerinden oluşan ve küresel bir yüzeye sahip olan uçucu kül, çimento yapımında katkı maddesi olarak kullanılmak üzere kül silolarında biriktirilir. Herhangi bir santralden elde edilen uçucu külün partikül boyutu dağılımı ve kimyasal yapısı, kazanda kullanılan yakma sistemlerine ve uçucu kül toplama yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir.

Tozundan arındırılmış olan bacagazı elektrostatik çöktürücülerden sonra desülfürizasyon ünitesine geçer. Desülfürizasyon ünitesinde, bacagazı içerisinde bulunan SO_2'nin absorpsiyonu için gaz üzerine bir absorban madde gönderilerek SO_2'den arındırılır ve arıtılmış olan bacagazı bacadan atmosfere bırakılır.

1.1.2. Kömürün Yapısı ve Yanma Sonucu Açığa Çıkan Atıklar

Yaklaşık 0,6 - $1x10^9$ yıldır toprak altında biriken karbon, yüksek basınç ve ısı altında kömüre dönüşmektedir. Karbondan oluşan kömür, biyokimyasal ve fiziksel prosesler sonucu ve basınç altında bulunduğu süreye göre değişik özellikler gösterir. Buna göre, linyit $2x10^6$ yıl, bitümlü kömür 100-$300x10^6$ yıl, antrasit $380x10^6$ veya daha fazla yılda oluşmaktadır. Kömürler içerdikleri karbon miktarlarına göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmanın en başında yaklaşık %85'in üzerinde karbon içeriğiyle (kuru, külsüz bazda) antrasit gelmektedir.



Şekil 1.5. Kömür türleri ve dünya rezervleri yüzdeleri

Kömür saf bir madde değildir ve bileşimi kömürün çıkartıldığı madenin bulunduğu bölgenin jeografik konumuna bağlıdır. Nemi uzaklaştırılmış, yani kuru bitümlü kömür, %70-85 oranında karbon, %4-5 oranında hidrojen, %1-2 oranında azot, %5-15 oranında oksijen ve %0,5-5 oranında kükürt ve eser miktarda demir, alüminyum vb. metaller içermektedir (Berkowitz, N., 1979).

Kömürde bulunan bu elementlerin hepsi yüksek ısıda yanma sonucu oksitlerine dönüşmektedir. CO_2, SO_2, NO_X ve diğer uçucu oksitler yanmanın olduğu bölgeden bacagazı şeklinde uzaklaşırken, kömür yapısında eser miktarda bulunan metaller de oksitlenerek "kül"ü oluşturmaktadır.

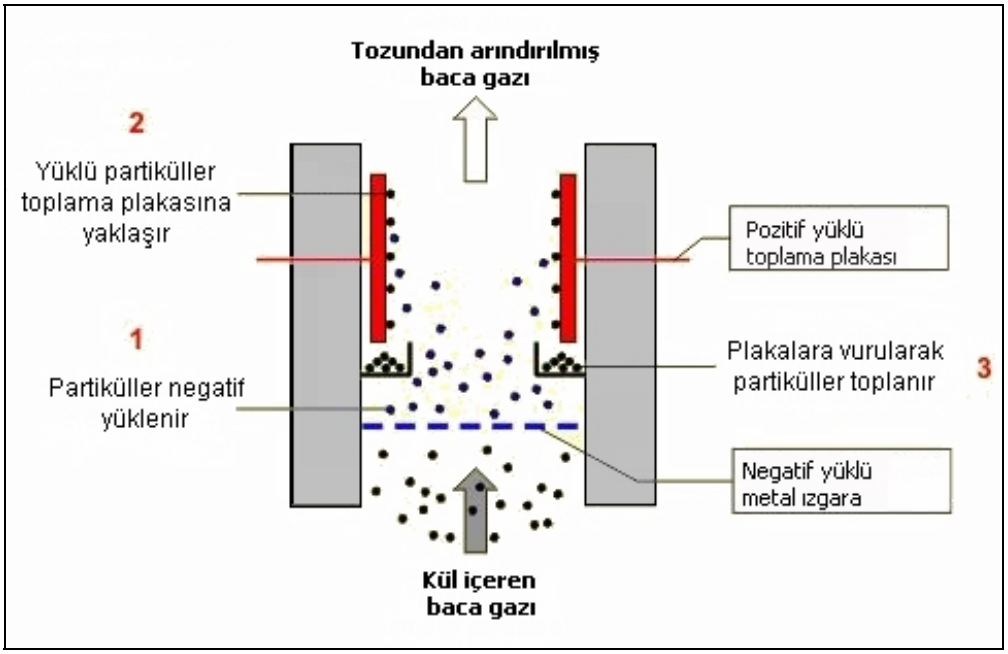
Kömür yakıtlı termik santraller için iki önemli kirletici olan kül ve bacagazının, çevreye etkilerinin azaltılması için atık olarak nitelendirilmelerinden ziyade, başka sanayi sektörlerinde hammadde olarak kullanımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Katı atık olan kül tane boyutuna göre iki ayrı başlık altında incelenmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi, tanecik boyutu ortalama 100 µm'den büyük olan küller "taban külü" olarak sınıflandırılır. Taban külü, kazanın dibine toplanarak sistemden uzaklaştırılır ve özel deponi alanlarında depolanması gerekir. 0.1 µm ile 100 µm arasında tanecik boyutuna sahip olan ve "uçucu kül" olarak

isimlendirilen küller ise bacagazı ile birlikte kazanı üstten terk eder (Tishmack ve Burns, 2004).

Termik santrallerden çıkan külün yaklaşık %80'i uçucu küldür (Cheng, 2005). Uçucu kül, kazanı takiben bulunan elektrostatik çöktürücülerde tutularak bacagazından uzaklaştırılır.

1.1.3. Elektrostatik çöktürücü:

Kömürün bileşimindeki elementler uçucu kül içeriğinin ana kaynağıdır. Bu elementler yüksek sıcaklıkta kısmen buharlaşır ve soğutma sırasında kül tanecikleri üzerinde yoğunlaşır. Elektrostatik çöktürücüler, bacagazı içerisindeki tozu elektrostatik yükle toplayarak çökeltme prensibi ile çalışan toz (uçucu kül) tutma üniteleridir ve elektrostatik bir alanda toz partiküllerinin elektrotlara yapışması prensibiyle çalışırlar. Plaka yüzeyleri dolduğu zaman, plakalar sarsılarak toplanan külün boşalması sağlanır. Şekil 1.6.'da elektrostatik çöktürücünün çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.6. Elektrostatik çöktürücü çalışma prensibi

1.1.4. Bacagazı desülfürizasyon ünitesi:

Pulvarize kömürün yakıt olarak kullanıldığı sabit yataklı termik santral sistemlerine, elektrostatik filtrelerde tozundan arındırılmış olan bacagazı içeriğindeki SO_2'nin tutulup uzaklaştırılması için bacagazı desülfürizasyon ünitelerinden geçer. Burada kireçtaşı çözeltisi ile yıkanarak başta SO_2 olmak üzere diğer kirleticilerden arındırılır ve bacaya gönderilerek atmosfere bırakılır. Çalışmanın yapıldığı termik santralde ıslak sistem desülfürizasyon ünitesi kuruludur ve SO_2'yi tutmak üzere absorbent olarak deniz suyu ile sulandırılmış kireçtaşı çözeltisi kullanılmaktadır. Böyle bir ıslak desülfürizasyon prosesi sayesinde sadece SO_2 değil, aynı zamanda bacagazı içerisinde bulunan diğer kirleticiler olan ağır metaller, F^-, Cl^- gibi iyonlar da yıkayıcı kule içerisinde bulunan suda çözünerek uzaklaştırılmaktadır.

Tesise dışarıdan getirtilen ve %95'den fazla $CaCO_3$ içeren kireçtaşı, kireçtaşı değirmenlerinde deniz suyu ortamında öğütülerek toz hale getirilmekte ve elde edilen sulu kireçtaşı çözeltisi absorpsiyon kulesinin üst bölgesinden bacagazı üzerine farklı seviyelerden püskürtülerek reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Reaksiyona girmemiş olan $CaCO_3$'ın fazlası geri dönüşüm pompalarıyla çekilerek tekrar bacagazı üzerine gönderilir ve böylece $CaCO_3$'ın tamamı reaksiyona girer. Bacagazı desülfürizasyonu ve alçıtaşı oluşum reaksiyonları Çizelge 1.2'de, ıslak sistem bir bacagazı desülfürizasyon ünitesinin şeması Şekil 1.7.'de, verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bacagazı Desülfürizasyonu ve Alçıtaşı Oluşum Reaksiyonları

Kireç taşının ayrışması

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 \quad (1.1)$$

SO_2 ile reaksiyon

$$Ca(HCO_3)_2 + 2SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2 + 2\,CO_2 \quad (1.2)$$

Oksidasyon

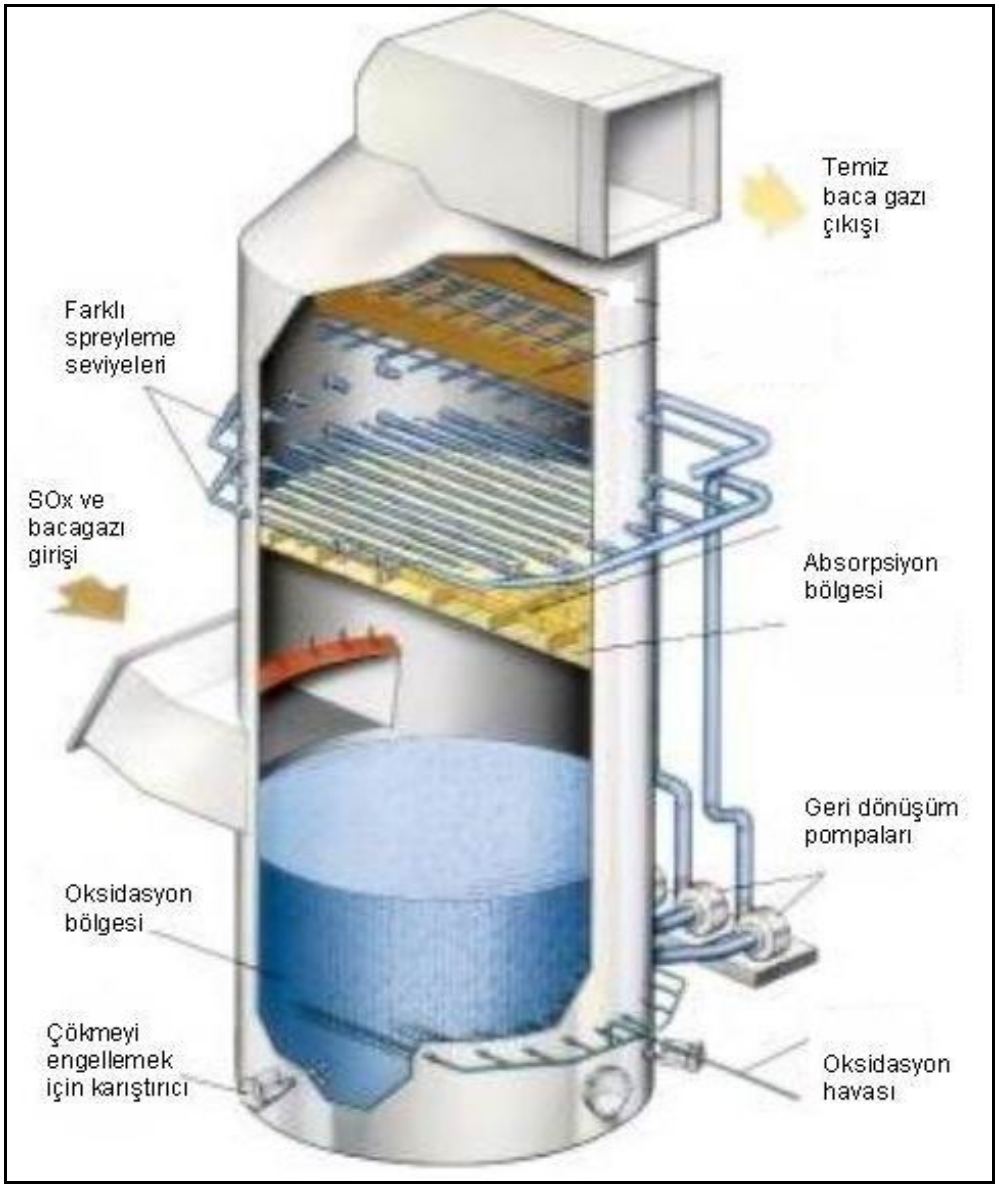
$$Ca(HSO_3)_2 + CaCO_3 + O_2 \longrightarrow 2CaSO_4 + CO_2 + H_2O \quad (1.3)$$

Alçıtaşı oluşumu

$$CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 .2H_2O \quad (1.4)$$

Net reaksiyon:

$$CaCO_3 + SO_2 + ½\ O2 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 .2H_2O + CO_2 \quad (1.5)$$



Şekil 1.7. Islak sistem bacagazı desülfürizasyon ünitesi şeması

Zincirleme reaksiyon sonrası oluşan ve dibe çöken sulu alçıtaşı ($CaSO_4.2H_2O$) çamuru, kule içerisinde ki seviye 1,5m'ye ulaşınca pompalarla kuleden uzaklaştırılır. Bu çamurun alçıpan yapımında kullanılabilmesi için suyundan ve tuzundan arındırılması gerekmektedir. Bu amaçla alçıtaşı çamuru vakumlu taşıma bantları üzerinden geçirildikten sonra saf su ile yıkanır. Böylece ortalama % 10 neme sahip saf $CaSO_4.2H_2O$ elde edilir.

1.1.5. Bacagazı desülfürizasyon ünitesi atıksuları

Absorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı bir ıslak sistem bacagazı arıtma tesislerinin en önemli avantajı, elde edilen $CaSO_4.2H_2O$'ın başka sanayilerde alçıtaşı olarak kullanılabilmesidir. Ancak, yukarıda da bahsedildiği gibi ürünün suyundan uzaklaştırılması ve yıkanması gerekmektedir.

Alçıtaşı susuzlaştırma sonrası elde edilen filtrat, yıkayıcı kule içerisindeki klorür (Cl^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) iyonları gibi çözünmüş tuzların konsantrasyonunun sabit kalması ve dengenin bozulmaması için bacagazı arıtma ünitesinde tekrar kullanılamaz ve atık su olarak sistemden uzaklaştırılır. Söz konusu bu atıksu yüksek oranda katı madde ve çözünmüş iyonlarla beraber ağır metalleri de içermektedir.

Bacagazı desülfürizasyonu sonrası açığa çıkan atıksuda bulunan katı maddeler;

- Alçıtaşı ($CaSO_4.2H_2O$)
- Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)
- Magnezyum karbonat ($MgCO_3$)
- Kalsiyum florür (CaF_2),
- Kireçtaşında bulunan safsızlıklar,
- Elektrostatik çöktürücüde tutulamamış olan uçucu küldür.

Atıksuda bulunan çözünmüş iyonlar ise ağırlıklı olarak klorür (Cl^-) iyonu, magnezyum (Mg^{2+}) iyonu ve sülfat (SO_4^{2-}) iyonudur. Kömürün yapısında eser olarak bulunan As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn ve Zn gibi ağır metaller de yine bacagazı arıtma ünitesinden çıkan atıksuya geçerler. Bu nedenle bu suyun deşarj edilmeden önce kirleticilerinden arındırılması gerekmektedir (ICON, 2000) .

1.1.6. Bacagazı Desülfürizasyon Ünitesi – Atıksu Arıtma Tesisi

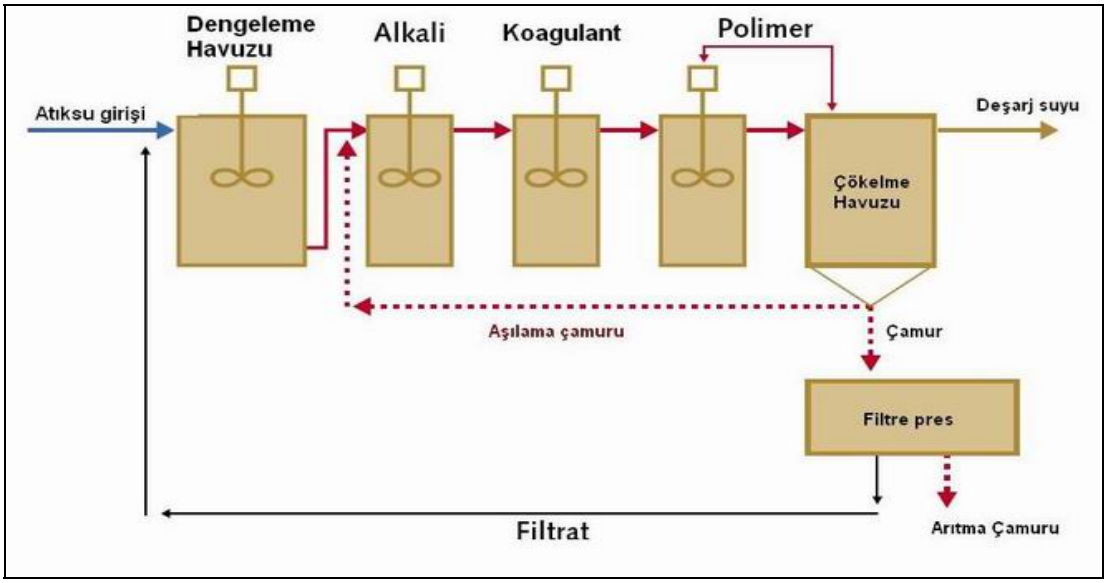
Alçıtaşı filtrasyonu sonrası ortaya çıkan atık suda ağır metal ve diğer kirleticilerin arıtılması için kimyasal arıtım sistemi uygulanmaktadır. Kimyasal arıtma sistemleri, suda çözünmüş veya askıda halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atıksuya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, uzaklaştırılmak istenen kirletici

maddeler çökeltilerek çamur halinde sudan ayrılır. Arıtım işlemi nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyon (yumaklaştırma) olmak üzere üç ana aşamadan oluşur.

Nötralizasyon; asidik ve bazik karakterdeki atıksuların uygun pH değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Koagülasyon; koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksuyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir.

Flokülasyon atıksuyun uygun hızda karıştırılmasıyla koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir. Tipik bir ıslak sistem bacagazı arıtma ünitesine bağlı atıksu arıtma tesisi Şekil 1.8.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Bacagazı arıtma ünitesine bağlı atıksu arıtma tesisi şeması

Termik santral bacagazı arıtma ünitesi atıksularında ağır metal kirliliği bilinen bir gerçektir (Enoch ve ark., 1994, Lefers ve ark., 1987). Asidik özellik gösteren bu tarz atıksulardan ağır metallerin bir miktar giderilmesi için kullanılan en basit ve etkin yöntem, atıksuya baz ekleyerek ortam pH'ının 7'nin üstüne çekilmesi ve asidik ortamda çözünebilir bazı ağır metallerin, çözünmeyen metal hidroksitleri şeklinde sudan uzaklaştırılmasıdır.

$$Me^{x+} + X\,OH \longrightarrow Me(OH)_x\,(k) \qquad (1.6)$$

Bu nedenle, termik santral bacagazı arıtma ünitesi atıksularında ilk aşamada alkali eklenmesi bir zorunluluktur. Bu amaçla kullanılan en yaygın bazlar sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) tir.

1.1.6.1. Koagülasyon ve Flokülasyon

Bacagazı arıtma ünitesinden çıkan atıksular, tüm diğer atıksular gibi kendiliğinden çökelmeyen kolloidal ve askıda katı maddeler içerir. Çeşitli organik ve/veya inorganik kimyasallar ekleyerek (koagülant) kolloid parçacıkların durağan hallerinin bozulması ve sonuçta tek başına çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen kümeler haline dönüşmesi işleminin bütünü koagülasyon ve flokülasyon olarak tanımlanır. Suda bulunan partiküller ve kolloidal maddelerin boyutları ve herhangi bir kimyasal eklemesi olmadan çökme süreleri Çizelge 1.3.'de gösterilmiştir (Faust ve Aly, 1983).

Çizelge 1.3. Suda Bulunan Partiküller ve Kolloid Maddelerin Boyutları

Partikül	Çap (mm)	Toplam Yüzey Alanı (m^2)	Çökelme Süresi (saat)
Çakıllı kum	10	$3,14x10^{-4}$	$8,3x10^{-5}$
Kaba kum	1	$3,14x10^{-3}$	$8,3x10^{-4}$
İnce kum	0,1	$3,14x10^{-2}$	$8,3x10^{-3}$
Silt	0,01	0,314	0,55
Bakteri	0,001	3,14	55
Kolloidler	0,0001	3,17	5520
Kolloidler	0,00001	2835	55188
Kolloidler	0,000001	28350	551880

Kolloidler, tanecik yapıyı oluşturan moleküllerin uç kısmında bulunan reaktif grupların ayrışması veya su ortamında bulunan iyonların tanecik yüzeyinde adsorplanması ile meydana gelen ve birincil yük olarak adlandırılan bir elektriksel yüke sahiptir. Atıksu arıtımında karşılaşılan kolloidlerin çoğunun birincil yükü negatiftir. İçinde kolloid parçacıkların bulunduğu bir su kütlesinin net bir elektrik yükü yoktur. Bu nedenle (-) yüklü kolloid parçacıklar su kütlesi içerisindeki (+)

yüklerle dengelenmektedir. Bu denge nedeniyle, kolloidler birbirlerine yaklaşamaz ve durağan halde kalırlar. Koagülasyon işlemi, parçacıkların birbirlerinden uzak durmasını sağlayan bu kuvvetlerin nötralize edilmesiyle kolloid stabilizasyonunun bozulmasıdır. Katyonik koagülantlar atıksu ortamında pozitif elektrik yükü sağlayarak kolloidler üzerindeki negatif yükü (zeta potansiyeli) azaltırlar. Sonuçta, kolloid parçacıklar flok olarak adlandırılan daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere çarpışırlar. Koagülasyon işleminin kontrolünde en önemli parametreler pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresidir. Negatif kolloidleri gidermede optimum pH aralığı suyun yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Koagülasyon işlemi, atıksu arıtma tesislerinin en önemli aşamasıdır ve sadece kolloidlerin destabilizayonunu değil, aynı zamanda baz ağır metallerin ve florürün uzaklaştırılmasını da sağlar (Ali ve Jain, 2005).

1.1.6.2. Koagülant maddeler

Koagülasyon işlemlerinde atıksuya koagülant olarak genellikle metal tuzları kullanılır. Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan koagülantlar çizelge 1.4.'de verilmiştir (Göknil ve ark., 1984).

Çizelge 1.4. Koagülant Olarak Kullanılan Bazı Kimyasallar ve Özellikleri

Bileşik adı	Formülü	Molekül Ağırlığı	Özelliği
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	666	Asidik
Demir-3-klorür	$FeCl_3.6H_2O$	270	Asidik
Ferrik sülfat	$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$	562	Asidik
Ferro sülfat	$FeSO_4.7H_2O$	278	Asidik
Sodyum alüminat	$NaAlO_2$	82	Alkali

Atıksu arıtma işlemlerinde en yaygın kullanılan koagülant alüminyum sülfat dodekahidrat [alüm, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$]'tır. Alümün suda hidrolizi sonucu oluşan alüminyum hidroksit genellikle $Al_2O_3.xH_2O$ kimyasal formundadır ve amfoterdir. Hem baz hem de asit gibi davranır. Alüm flokları yaklaşık olarak pH 7'de en az çözünür. pH 7,6'nın altında flok yükü pozitif, pH 8,2'nin üstünde negatiftir (Eckfender, 1989).

Demir tuzları da yaygın bir şekilde koagülant olarak kullanılmaktadır ancak alüme göre daha pahalı olduklarından ekonomik olmaması nedeniyle daha az tercih edilir. $FeCl_3$ etkili bir koagülant olmasının yanısıra, suda hidrolizi sonucu oldukça aktif ve geniş bir yüzey alanına sahip $Fe(OH)_3$ flokları da oluşturur. Böylece suda bulunan metaller ve bazı kirleticiler bu floklara adsorpsiyon yoluyla sistemden uzaklaşırlar.

Alüminyum tuzları ile optimum koagülasyon pH 5-7, demir tuzları ile optimum koagülasyon pH 4-10 arasında gerçekleşir. Bu tür koagülasyon işlemlerinde kolloidler hidrate polimerik yapı içerisinde tutulur.

Çizelge 1.5. Alüminyum ve Demirin Hidroliz Reaksiyonları (Kalat, 2002)

$Al^{+3} + H_2O$	$\longleftrightarrow$	$AlOH^{+2} + H^+$	(1.7)
$Al^{+3} + 2\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al(OH)_2^{+} + 2\ H^+$	(1.8)
$Al^{+3} + 3\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al(OH)_3 + 3\ H^+$	(1.9)
$Al^{+3} + 4\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al(OH)_4^{-} + 4\ H^+$	(1.10)
$2Al^{+3} + 2\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al_2(OH)_2^{4+} + 2\ H^+$	(1.11)
$3Al^{+3} + 4\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al_3(OH)_4^{5+} + 4\ H^+$	(1.12)
$13Al^{+3} + 24\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Al_{13}(OH)_{24}^{15+} + 24\ H^+$	(1.13)
$Fe^{+3} + H_2O$	$\longleftrightarrow$	$FeOH^{+2} + H^+$	(1.14)
$Fe^{+3} + 2\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Fe(OH)_2^{+} + 2\ H^+$	(1.15)
$Fe^{+3} + 3\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Fe(OH)_3 + 3\ H^+$	(1.16)
$Fe^{+3} + 4\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Fe(OH)_4^{-} + 4\ H^+$	(1.17)
$2Fe^{+3} + 2\ H_2O$	$\longleftrightarrow$	$Fe_2(OH)_2^{4+} + 2\ H^+$	(1.18)

Koagülasyon sonucu destabilize olmuş taneciklerin birbirlerine bağlanarak daha büyük ve çökebilir floklar haline gelmesi işlemi flokülasyon olarak tanımlanmaktadır. Flokülasyon işleminin kısa sürede tamamlanması için atıksuya flokülant ilave edilir. Flokülant olarak genellikle uzun zincirli ve moleküler ağırlıkları 10 milyon kg/kmol'den fazla olan organik veya sentetik makromoleküller (polimerler) kullanılır.

Sentetik polimerler iyonize olabilenler ve iyonize olamayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yapısında iyonize olabilen grup taşıyan polimerler polielektrolit olarak adlandırılır. Polielektrolitler iyonlaşabilen gruplarına bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak iki gruba ayrılır. Yapısında iyonize olabilen grup içermeyen polimerler noniyonik olarak sınıflandırılır. Çizelge 1.6.'da flokülant olarak kullanılan bazı polimerler ve özellikleri verilmiştir.

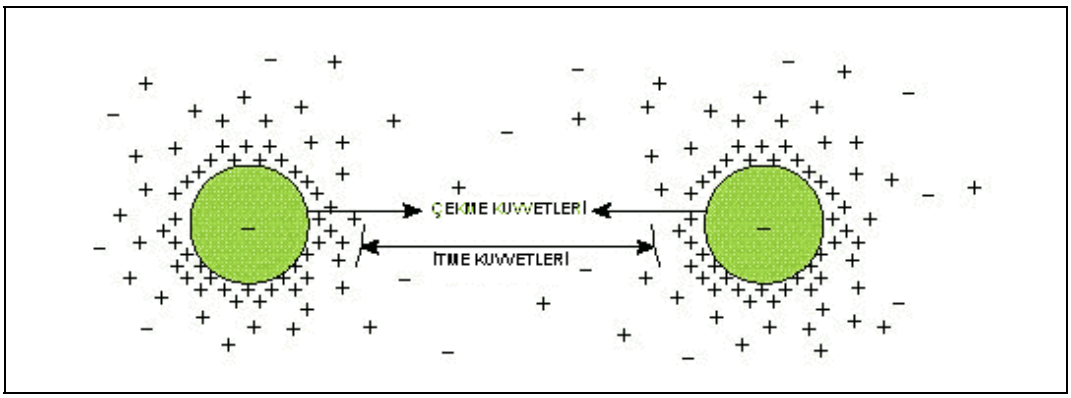
Çizelge 1.6. Flokülant Olarak Kullanılan Bazı Polimerler

Polimer Adı	Özelliği	Formülü
Polietilen oksit	Noniyonik	$[-CH_2-CH_2-O-]$
Poliakrilamid (PAM)	Noniyonik	$[-CH_2-CH]_n$ | $O=C-NH_2$
Poliakrilik asit (PAA)	Anyonik	$[-CH_2-CH-]_n^{n-}$ | $O-C=O$
Hidrolize poliakrilamid (HPAM)	Anyonik	$[CH_2-CH-][-CH_2-CH-]_n^{n-}$ | | $NH_2-C=O$ $O-C=O$
Polietilenimin	Katyonik	$(-NHCH_2CH_2)_x$ $(N-CH_2CH_2-)_y$ | $CH_2CH_2NH_2$

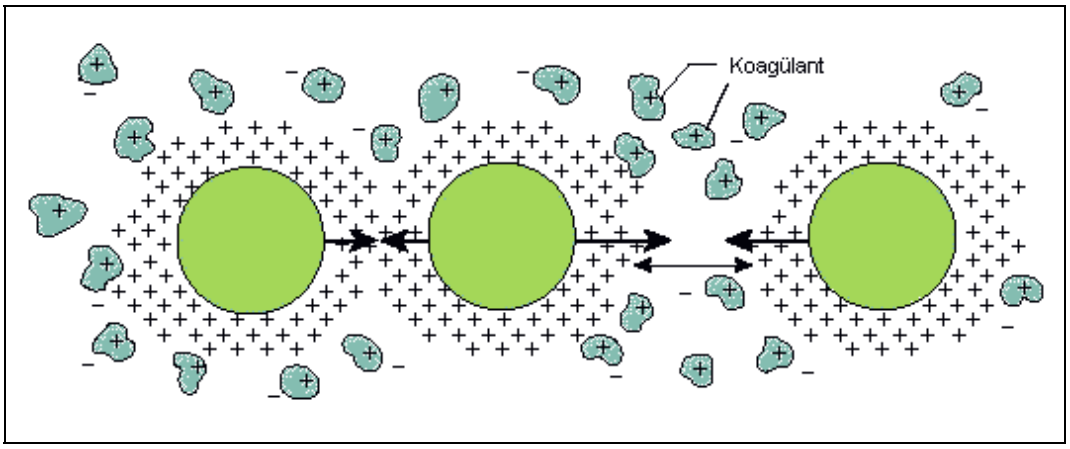
Polielektrolit ilavesiyle flokülasyon işleminde kullanılan polimerler, floklar arasında köprü görevi görür ve partikülleri birbirlerine bağlayarak topaklanma ve yığın oluşumunu meydana getirir.

Polimer molekülünde bulunan uyumlu uçlar süspanse tanecikle temas ettiğinde tanecik yüzeyine adsorblanır. Polimerin bir başka serbest ucu diğer bir uyumlu tanecik ile temas ederse bu uç da yüzeyde tutulur ve köprü oluşur. Anyonik bir polielektrolit pozitif yüklü süspanse maddelerle reaksiyona girerek adsorbe olur ve köprü oluşumu veya yük nötrallenmesi vasıtasıyla partikülün destabilizasyonu sağlanır. Süspanse taneciklerin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan flokların yoğunluğu ile suyun yoğunluğu arasındaki fark yüksek olduğu için, floklar kolaylıkla sedimentasyon yoluyla sudan uzaklaşırlar. Flokülasyon için polielektrolit kullanımı, taneciklerin boyutunun büyümesiyle daha hızlı çökmesini sağlamakla beraber,

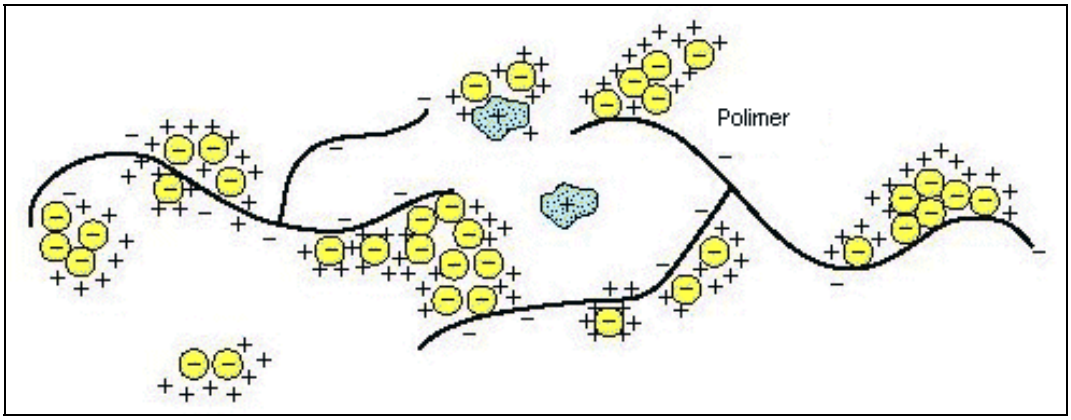
flokların fiziksel yapısını değiştirerek jelatinimsi olmasını ve su molekülleriyle etkileşimlerini azaltarak sudan daha kolay ayrılmasını da sağlar. Şekil 1.9'da koagülasyon ve flokülasyon mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir..



Şekil 1.9. Koagülasyon mekanizması - Kararlı kolloidler



Şekil 1.10. Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu



Şekil 1.11. Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu

1.1.6.3. Çökelme

Sudan daha fazla yoğunluğa sahip askıda katı madde içeren atıksu, durağan koşullara sahip olduğu zaman bünyesindeki tanecikler yerçekimi etkisi ile çökelir. Askıda katı maddelerin atıksudan uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın işlem yerçekimi ile çökelmedir.

Koagülant ve flokülant ilavesi yapılmış olan atıksu, oluşan flokların çökerek sudan uzaklaşabilmeleri için çökelme tanklarına gönderilirler. Bu tanklarda, floklar kütleler halinde çökelirler. Çökelme gerçekleştikçe kütlenin üzerinde nispeten temizlenmiş bir sıvı hacmi meydana gelir ve sıvı-katı ara yüzeyi belirgin şekilde ortaya çıkar. Üstte kalan berrak su deşarj edilerek ortamdan uzaklaştırılır. Dibe çöken çamur belirli aralıklarda sistemden çekilerek tankta bulunan çamur seviyesinin yükselmesi engellenir.

Atıksu arıtma tesisi sonrasında atıksudan çöktürülerek giderilen maddeler koagülasyon çamuru olarak adlandırılır. Arıtma ünitesinden çıkan çamurlar çok miktarda su içermektedir ve atık depo alanında depolanabilmesi için öncelikle susuzlaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla arıtma çamurları, filtre kumaşları arasında preslenerek filtrasyon işlemine tabi tutulur. Filtrasyon sonrası yaklaşık %40 oranında su içeren katı çamur elde edilirken, filtrelenen su tekrar atıksu arıtma tesisi girişine gönderilir. Tipik bir ıslak sistem BGD ünitesi atıksu arıtma tesisinden çıkan filtrasyon çamurunun kuru bazda yaklaşık % 60'ı alçıtaşıdır.

1.1.6.4. Arıtma Tesisi Çamuruna Dair Yasal Yükümlülükler

Susuzlaştırma sonrası elde edilen çamur "katı atık" olarak nitelendirilir ve özel deponi alanında depolanır. Katı atıkların sınıflandırılmasına yönelik limitler T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanmış ve 14.03.2005, 20755 no'lu Resmi Gazete'de yayınlanmış olan "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" ne bağlı Ek.11A – "Atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri"nde belirlenmiş olup, bu sınıflandırmaya bağlı olarak katı atıkların nasıl depolanması gerektiği de yönetmelikte açıklanmaktadır. Bir sanayi kuruluşundan çıkan katı atığın tehlikeli atık olarak nitelendirilebilmesi için söz konusu yönetmeliğe bağlı

Ek.11A'da verilen limitlerin herhangi birini aşması yeterlidir. Atıkların düzenli depo tesislerinde depolanabilme kriterleri Çizelge 1.7.'de verilmiştir.

Yönetmelikte belirtilen parametreler "TS EN 12457-4 Atıkların nitelendirilmesi - Katıdan özütleme analizi- granül katı atıkların ve çamurların katı özütlemesi için uygunluk deneyi - Bölüm 3 : Sıvı katı oranı 10 L/kg olan ve parçacık boyutu 4 mm'den küçük, yüksek katı madde muhtevalı malzemeler için tek aşamalı parti deneyi, 2004" sonrası elde edilen eluattan analiz edilir. Standarda göre katı atık kurutulur ve ağırlığının 10 katı saf su ile 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda karışım süzülür ve analiz edilecek olan eluat elde edilir.

Yönetmeliğe göre, eluat analizi sonuçları tehlikeli atık limitleri arasında olan atıklar, tehlikeli atık için özel inşaa edilmiş ve sızdırmaz tabanlı tehlikeli atık depo alanlarında depolanırlar. Ancak, eluat analizi sonuçları tehlikeli atık limitinin üstünde çıkan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce işleme tabii tutulmalı ve limit değerler arasına çekilmelidir. Bu mümkün değilse, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak depolanmalıdır. Eluat konsantrasyonuna göre "tehlikesiz atık" olarak nitelendirilen atıklar, evsel atık düzenli depo tesislerinde ayrı olarak depolanır.

Çizelge 1.7. Atıkların düzenli depo tesislerinde depolanabilme kriterleri (TAKY, 14.03.2005, 200755 no'lu Resmi Gazete)

	İnert atık olarak muamele görecek atıklar (mg/lt)	Tehlikesiz atık olarak muamele görecek atıklar (mg/lt)	Tehlikeli atık olarak muamele görecek atıklar (mg/lt)
As (Arsenik)	≤ 0.05	0,05–0,2	0,2–2,5
Ba (Baryum)	≤ 2	2–10	10–30
Cd (Kadmiyum)	≤ 0,004	0,004 – 0,1	0,1–0,5
Cr toplam (Krom Toplam)	≤ 0,05	0,05–1	1 – 7
Cu (Bakır)	≤ 0,2	0,2 – 5	5 – 10
Hg (Civa)	≤ 0,001	0,001– 0,02	0,02– 0,2
Mo (molibden)	≤ 0,05	0,05 - 1	1 – 3
Ni (Nikel)	≤ 0,04	0,04 – 1	1 – 4
Pb (Kurşun)	≤ 0,05	0,05 – 1	1 – 5
Sb (Antimon)	≤ 0,006	0,006 -0,07	0,07 -0,5
Se (Selenyum)	≤ 0,01	0,01 – 0,05	0,05 – 0,7
Zn (Çinko)	≤ 0,4	0,4 -5	5 -20
Klorür	≤ 80	80 - 1500	1500 – 2500
Florür	≤ 1	1 -15	15 - 50
Sülfat	≤ 100	100 – 2000	2000- 5000
DOC	≤ 50	50-80	80-100
TDS	≤400	400-6000	6000-10000
Fenol İndeksi	≤ 0,1		
Orjinal atıkta bakılacak kriterler	**(mg/kg)**	**(mg/kg)**	**(mg/kg)**
TOC	≤30000 (%3)	50000 (% 5)- pH ≥ 6	60000 (%6)
BTEX(benzen, toluen,etilbenzen ve xylene)	6		
PCBs	**1**		
Mineral yağ	**500**		
LOI (Kızdırma Kaybı)			10000 (%10)

1.2. Florür İyonu ve Sağlığa Etkileri:

Atom numarası 9 olan flor, dünyada 13. sıklıkta bulunan elementtir. Periyodik tabloda halojenler grubuna girer ve en küçük atom boyutuna sahip halojendir. Flor, 4,10 eV ile en yüksek elektronegativiteye sahip element olarak, bilinen en aktif ametaldir. Yüksek elektronegativitesi nedeniyle asal gazlar hariç bilinen tüm elementlerle bileşik oluşturur, tüm organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girer (Beyhan, 2003).

Flor, endüstriyel kullanımın yanında biyolojik önemi de olan bir elementtir. İnsan kanında 0,5 mg/L, kemikte 2000-12000 mg/kg arasında, akciğerlerde 0,22-7 mg/kg ve kas dokusunda 0,005 mg/kg florür vardır (Emsley, 1998). Canlı organizmalar için gerekli bir element olan flor; özellikle kemik ve dis gelişimi, diş yüzeylerinde mineral kaybının önlenmesi, hücresel aktivasyon ve bakteriyel enzim aktivitesinin azaltılmasında önemli etkinliğe sahiptir (Ağaoğlu ve ark., 2007).

Canlılar için ana flor kaynağı içme suyudur. Ancak içme sularında bulunan florür konsantrasyonunun belirli limitleri aşmaması gerekmektedir. Hem Dünya Sağlık Örgütü'ne hem de ülkemiz Sağlık Bakanlığı tarafından yayınlanmış olan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğe" (17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı) göre içme suyunda bulunması gereken maksimum flor konsantrasyonu 1,5 mg/L'dir. İçme suyu ile vücuda alınan yüksek miktarda flor diş ve kemiklerde birikmekte ve florozis olarak bilinen hastalığa sebep olmaktadır. Florlu suyun uzun vadede kullanımı kemikleri olumsuz etkilemekte ve ağır iskelet problemlerine yol açmaktadır (Browne ve ark., 2004). Yapılan bir çalışma, içme suyu florür konsantrasyonunun sağlığa etkilerini aşağıdaki gibi özetlemektedir (Dissanayake, 1991):

<0,5 mg/L	Diş problemleri
0,5 – 1,5 mg/L	Vücut için gerekli
1,5 – 4 mg/L	Diş florozisi
>4 mg/L	Diş ve iskelet florozisi
>10 mg/L	Felce uğratan florozis

Yeraltı suyu kaynaklarında doğal florür konsantrasyonu eser miktarlardan başlayıp 25 mg/L'ye kadar çıkmaktadır (Harrison, 2005) Su ortamında florür iyonu varlığı doğal olarak olabildiği gibi, evsel atık ve endüstriyel atıklardan sızıntı şeklinde de toprağa ve yer altı sularına karışarak içme suyu kaynaklarına ulaşabilmekte, böylece insan ve hayvan sağlığını tehdit etmektedir. Meydana gelebilecek bir sızıntı dere, göl, deniz gibi su ortamlarına karışarak florür konsantrasyonunun aşırı yükselmesi nedeniyle akuatik hayatı da olumsuz etkilemektedir (Boyle ve Chagnon, 1995, Giguere ve Campbell, 2004).

1.3. Kömür Yapısında Flor ve Termik Santrallerde Florür Kirliliği:

Kömürde ana flor kaynağının florapatit minerali olduğu kabul edilir. Florapatite ilaveten, çaplarının birbirlerine yakın olması nedeniyle hidroksil gruplarıyla yer değiştirdiği kil mineralleri (kaolinit, montmorillonit ve illit), florit (CaF_2), biotit, amfiboller, turmalin ve topaz mineralleri de kömürde flor varlığına katkı sağlamaktadır. Kömür yapısında florun esas olarak mineral maddelerden geldiği bilinmekle beraber, eser miktarda organik bağlı florür şeklinde de bulunduğu düşünülmektedir. Kömür yapısının karmaşıklığı ve florun yüksek reaksiyon kapasitesi nedeniyle flor bileşikleri ile kömürde bulunan organik fonksiyonel gruplar arasında sübstitüsyon reaksiyonları olması kaçınılmazdır (Ayuso ve Querol, 2007a)

Florapatit minerali 200°C'de dekompoze olur ve 800°C'de %50'si uçucu olan florür açığa çıkartır. Florit ise 1000°C'den yüksek sıcaklıklarda dekompoze olur. $CaF_2 \cdot CaO$, $CaF_2 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$, $CaF_2 \cdot CaO \cdot SiO_2$ gibi kompleks yapılarda bulunan kalsiyum florür ise 1300°C'nin de üstünde sıcaklıklarda bozunur. Dolayısıyla, yanma sonucu açığa çıkan florür miktarı hem kömürün içerdiği florür konsantrasyonuna hem de bu florürün hangi yapıda bulunduğuna bağlı olarak değişir.

Çizelge 1.8. Kömür yapısında bulunan bazı flor mineralleri

Mineral	Yapısı
Florapatit	$Ca_5(PO_4)_3F$
Florit	CaF_2
Biotit	$K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$
Turmalinler	$(Ca,K,Na)(Al,Fe,Li,Mg,Mn)_3$ $(Al,Cr, Fe,V)_6$ $(BO_3)_3(Si,Al,B)_6O_{18}(OH,F)_4$
Topaz	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$

Yanma sonrası açığa çıkan florür emisyonlarını etkileyen bir başka etmen de kömürde bulunan diğer minerallerin varlığıdır. Yapıda kuartz bulunması florür emisyonunu arttırırken, kireç (CaO) varlığının florür emisyonunu baskıladığı gözlenmiştir (Qi ve ark., 2003).

Tüm bu etmenlerle beraber, termik santral kazan sıcaklığı da florür emisyonlarını değiştirmekte, kazan sıcaklığı arttıkça florür emisyonları da artmaktadır. Araştırmalar, bacagazında florür emisyonlarının 300-400°C'de başladığını ve 1200°C'de %96'ya ulaştığını göstermiştir (Qi ve ark., 2002).

Kömürün yapısında bulunan florun % 90'dan fazlası yanma sonucu buharlaşır ve bacagazında esasen HF formunda kazanı terk eder. HF, çiğlenme noktasının düşük olması nedeniyle çoğunlukla buhar fazında bulunur. Islak sistem BGD bulunan bir kömür yakıtlı termik santralde, SO_2 ile beraber HF de yıkayıcı kule içerisinde adsorbe olarak iyonlaşır (Ukawa ve ark., 1992, Ayuso ve Querol, 2007b).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar içme suyundan ve atıksulardan florun uzaklaştırılması ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve yayınlanmıştır (Azbar ve Turkman 2000, Agarwal ve ark., 2002, Mjengera ve Mkongo, 2003, Aldaco ve ark., 2005, Gupta ve ark., 2007). Bu çalışmalar özellikle kimyasal çöktürme ve adsoprsiyon yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla beraber elektrokimyasal ve elektrokoagülasyon yöntemleri de literatürde bulunmaktadır (Mameri ve ark., 1998, Hu ve ark., 2003, Shen ve ark., 2003). Ancak tüm bu arıtma sistemleri sonucu elde edilen çamurun veya katı atığın tehlikeli atık niteliği taşıyıp taşımadığı konusunda bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır ve genel olarak çamurun bertarafı konusunda yasal sınırlamalara uyulması gerektiği belirtilmiştir.

Rabosky ve ark. (1974) yaptığı bir araştırmada, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 100 mg/L olan bir suda, kireç ile çöktürme işleminden sonra florür iyonu konsantrasyonu pH 12,9'da 5 - 5,2 mg/L seviyesine düşmüştür. Ortama alüminyum sülfat ve polielektrolit eklenmesi ile yapılan koagülasyon neticesinde ise pH 6-7 arasına gelmiş, florür iyonu konsantrasyonu 1,7 mg/L'ye düşmüştür. Ancak metodun en önemli dezavantajının fazla miktarda çamur oluşumu ve bunun bertarafı sorunu olduğunu belirtmişlerdir.

McDonough ve O'Shaughnessy (1984) atıksudan sertlik giderimi sonucu elde edilen çamurun yarıiletken üretim tesisi atıksularında florür uzaklaştırılması amacıyla kullanımını incelemişlerdir. Sertlik giderimi tesisi çamurları $CaCO_3$ içermektedir ve yaptıkları çalışmada bu çamuru kullanarak atıksudan florürün CaF_2 şeklinde çöktürerek uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Florür konsantrasyonu 340 mg/L olan atıksudan, pH 5 – pH 8 arasında %97 oranında florür iyonunu uzaklaştırmayı başarmışlardır. Aynı çalışmada denedikleri $Ca(OH)_2$ ile çöktürmede ise etkin bir deflorizasyon için ortam pH'ının 9,5'in üzerinde olması gerektiğini belirtmişlerdir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi, McDonough ve O'Shaughnessy'in çalışmasında da deflorizasyon sonucu elde edilen çamurun karakterizasyonu konusunda bilgi verilmemiştir.

Sujana ve ark. (1998) sulu ortamdan alüm çamuruna adsorpsiyon ile florür uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında etkileşim süresinin, adsorban miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonunun, sıcaklığın, pH'ın ve ortamdaki diğer anyonların varlığının florür giderimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Alüm çamuru ile adsorpsiyon için optimum pH'ın 6 olduğunu belirtmiş, pH 6'dan sonra adsorpsiyonda şiddetli bir düşüş gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini ortamdaki hidroksil (OH^-) iyonları ile florür iyonları arasındaki rekabet olarak açıklamışlardır. Çalışmada ayrıca ortamda bulunan farklı anyonların florür adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya göre florür adsorpsiyonunu en fazla etkileyen anyon fosfat olarak bulunmuş, onu takip eden anyonlar ise silikat > sülfat > nitrat olarak sıralanmıştır. Bununla beraber, ortamdaki anyon konsantrasyonu arttıkça florür adsorpsiyonu da azalmıştır. Sujana ve ark. adsorpsiyon sonrası çamurun desorpsiyonunu da incelemişler ve pH 8'den itibaren, adsorbe olan florürün tekrar su ortamına geçtiğini belirtmişlerdir.

Huang ve Liu (1999) yarıiletken üretim tesisine ait atıksularda bulunan aşırı florürün giderilmesi üzerine çalışmış ve suya farklı kalsiyum tuzları ($CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ ve $Ca(NO_3)_2$) ekleyerek kalsiyum florür halinde çökmeyi incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada en iyi sonucu %88 florür giderimi ile $CaCl_2$ kullanımıyla elde etmişlerdir. $Ca(NO_3)_2$ ile giderim oranı %84, $Ca(OH)_2$ kullanımında ise %64 olarak bulunmuştur. Huang ve Liu arıtma sonrası elde edilen CaF_2'ün flotasyon yöntemi ile geri kazanımını ve cam veya demir-çelik gibi başka sanayilerde hammadde olarak kullanılmasını da önermişlerdir ancak çalışmalarında arıtma çamuru ile ilgili herhangi bir analiz sonucu bulunmamaktadır. Aynı çalışmada ortamın iyonik kuvvetinin artmasının CaF_2 oluşumuna etkileri ve ortamda sülfat iyonu varlığının florür giderimine etkilerini de incelemişler ve hem iyonik kuvvetin artmasının hem de sülfat iyonu konsantrasyonunun artmasının CaF_2 oluşumunu olumsuz yönde etkilediğini tespit etmişlerdir.

Piekos ve Paslawska (1999) fosfat gübresi üretim tesisi atıksularında bulunan yüksek miktarda florürün adsorbent olarak uçucu kül kullanımı ile giderimi üzerine çalışmışlardır. Bir kolon içerisine yerleştirilen uçucu külden, farklı konsantrasyonlarda florür içeren su örnekleri 2 mL/saat akış hızıyla geçirilmiş ve

çıkış suyundan florür ölçümleri yapılmıştır. Giriş suyu florür miktarı arttıkça giderimin %100'e kadar yükseldiğini ve maksimum verimin düşük florür içeren sularda (1,5mg/L'den 10 mg/L'ye) 144 saat sonra, yüksek florür içeren sularda (20 mg/L'den 100 mg/L'ye kadar) 168 saat sonra elde edildiğini göstermişlerdir. Piekow ve Paslawska'nın kullandığı uçucu kül örneği %7,2 oranında CaO içermektedir. Çıkış suyu pH'ının 10'un üzerinde olduğu ve bunun nedenin de külde bulunan CaO'in hidrolize olması sonucu oluşan $Ca(OH)_2$ olduğu belirtilmiştir. Çalışmada florür giderim mekanizması $Ca(OH)_2$'e kimyasal bağlanma ve külde bulunan karbon partiküllerine adsorpsiyon olarak açıklanmıştır. Ancak işlem sırasında giriş suyu debisinin çok düşük olması gerektiği özellikle belirtilmiştir. Çalışmada kontamine olmuş külün bertarafı veya desorpsiyonu ile ilgili veri bulunmamaktadır.

Reardon ve Wang (2000) kireçtaşı ($CaCO_3$) doldurdukları bir kolondan florür içeren atıksu örneklerini geçirerek florür giderimini incelemiş ve giriş suyunda 109mg/L olan florür konsantrasyonunun 35 dakika içinde 8 mg/L'ye kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada seri bağlı iki kolon kullanmışlardır. Birinci kolonda bulunan $CaCO_3$ çözünerek CaF_2 çöktürülmüş, ikinci kolonda ise çözünen karbonat tekrar $CaCO_3$ formuna döndürülmüştür. Ancak kontamine olmuş ilk kolon malzemesinin ne şekilde bertaraf edildiği veya elaut analizleri ile ilgili bilgi verilmemiştir.

Mahramanlıoğlu ve ark. (2002), asit ile muamele edilmiş sıvıyağ ağartma toprağı ile florür iyonu giderilmesi hakkında yaptıkları çalışmada; giderme veriminin, temas zamanı, pH, ve adsorbent dozuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Sıvıyağ üretim prosesi sonucu elde edilen bu toprak filtre presle uzaklaştırılamayan kalıntı yağı ve montmorillonit ($Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]\cdot nH_2O$, bir tür kil minerali) içermektedir. Çalışmada florür iyonu tutulma mekanizmasını materyal yüzeyine adsorpsiyon ve partiküller arası difüzyonla açıklamışlardır. Ortamda bulunan anyonlardan florür iyonu giderimi üzerinde ters etki gösteren iyonlar sırasıyla fosfat > sülfat > nitrat olarak tespit edilmiştir. Maksimum florür iyonu giderme verimi de pH 3,5'te elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, arıtma sonrası materyalin desorpsiyonu ile ilgili bilgi verilmemiştir.

Beyhan (2003) atık çamurlar ve doğal malzemelerle sulardan florür giderimi üzerine yaptığı araştırmasında alüminyum ve bileşiklerinin florür iyonu bağlama kabiliyetlerinden yola çıkarak, hem içme sularında hem de endüstriyel atıksularda pek çok doğal malzemeyi kullanmıştır. Ancak bünyelerinde alüminyum oksit barındıran pomza, bentonik gibi doğal malzemelerin doğal şekilleri ile verimli olmadıklarını belirlemiştir. Çalışmalarında ayrıca etkileşim süresi, pH ve farklı iyon varlığının giderim prosesi üzerine etkilerini de incelemiştir. Florür giderimi için ortam pH değerinin en önemli etken olduğunu belirtmiş ve alüminyum içeren malzemelerle florür giderimi için optimum pH'ı 5 olarak bulmuştur. Bununla beraber pH 7 civarında da yüksek miktarda (yaklaşık %88) giderim sağlandığı belirtilmiştir. İçme suyu arıtma tesislerinden çıkan alüm çamuru ile yaptığı çalışmalarda ise ortamda bulunan fosfat ve nitrat iyonlarının pozitif etkisi, sülfat ve silikat iyonlarının ise negatif etkisi olduğunu tespit etmiştir. Beyhan, çalışmasında elde edilen artıma çamurunun eluat analizleri konusunda bilgi vermemiş ancak çamurun rejenerasyonu yoluyla tekrar kullanımı önermiştir.

Islam ve Patel (2006) yaptıkları bir çalışmada aktif sönmemiş kireç (CaO) kullanarak sulu ortamdan adsorpsiyon ile florür giderimi etkinliğini araştırmıştır. Çalışmada kullanılan CaO, dolamitin [$CaMg(CO_3)_2$] parça boyutu 150 μm'den küçük olacak şekilde öğütülmesi ve 450°C'de 4 saat bekletilerek aktifleştirilmesi yöntemiyle elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, 50 mg/L florür içeren sulu ortama 5,0 g/L termal olarak aktifleştirilmiş CaO eklenmiş ve % 80,5 oranında florür adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ancak, düşük florür içeren sularda (10 mg/L) giderim %27,5'te kalmıştır. Çalışmaya göre florür giderimi için optimum pH 12,7, optimum etkileşim süresi ise 75 dakikadır. Desorpsiyon çalışmalarında ise desorpsiyon oranı %6 olarak belirlenmiş ve bu nedenle adsorpsiyonun, çökelme ile beraber kemisorpsiyon olduğu belirtilmiştir. Ortamda farklı iyonların bulunması durumunda florür gideriminin azaldığı tespit edilmiş ve en fazla etkileyen anyonlar sırasıyla fosfat, sülfat ve nitrat olarak verilmiştir.

Kalsiyum bileşiklerinin kullanımı özellikle yüksek konsantrasyonlu florür içeren atıksu arıtımında kullanılan standart bir yöntemdir (Azbar ve Turkman, 2000). Florür iyonu içeren atıksuya $Ca(OH)_2$ ve $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ekleyerek, çöktürme

yöntemiyle florür giderimi Nalgonda tekniği olarak bilinir ve içme sularının deflorinasyonu amacıyla pek çok ülkede kullanılmaktadır. Genel olarak basit bir metot olmakla beraber, proses sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar komplekstir ve hala tam olarak anlaşılamamıştır (Beyhan, 2003). Alüminyum sülfatla beraber suya $Ca(OH)_2$ eklenmesiyle nihai reaksiyon aşağıdaki gibi olur:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 3\,Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3(s) + 3Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 18H_2O \quad (3.1)$$

Florür iyonu da katı fazın yüzeyine tutunarak ortamdan uzaklaşır. Florür iyonu giderim mekanizması, yüzeyde kompleksleşme veya katı fazdaki alüminyum atomlarının üzerinde bulunan, yüklü ve yüksüz hidroksil grupları ile iyon değişimi olduğu düşünülmektedir.

$$AlOH(s) + F^- \longrightarrow AlF(s) + OH^- \quad (3.2)$$

$$AlOH_2(s) + F^- \longrightarrow AlOH_2F(s) \quad (3.3)$$

Florür iyonu sorpsiyonu, çoğunlukla koagülasyon sırasında ilk birkaç saniyede görülür. (Møller ve ark., 1994). Burada sorpsiyon, kemisorpsiyon olarak da ifade edilebilir çünkü florür iyonu ve adsorbat arasındaki bağ çok kuvvetlidir (Wedler, 1976). Fakat metodun en önemli dezavantajı elde edilen çamurun bertarafıdır (De Zuane, 1999).

Alvarez-Ayuso ve Querol ise (2006, 2007a, 2007b) yaptıkları çalışmalarda ıslak sistem bacagazı arıtma tesisi çamurlarında eluat analizlerinde florürün tehlikeli atık sınırında çıktığını tespit etmiş ve bu çamurun bertaraf edilmeden önce stabilizasyonu üzerine çalışmışlardır. Florürün alıkonarak eluata geçmesinin engellenmesinin amaçlandığı çalışmalarında, çamurun amorf alüminyum oksit veya uçucu kül ile stabilizasyonunu önermişlerdir. Amorf alüminyum oksidin kullanılması üzerine yaptıkları araştırmada çamura %0,1–2 oranlarında alüminyum oksit ekleyerek eluat florür konsantrasyonunda % 5 - 75 arasında azalma gözlemlemişlerdir. Sistemin dengeye gelme süresi ise başlangıç florür konsantrasyonundan bağımsız olarak çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca bu çalışmada, çamurda bulunan klorür konsantrasyonun sonuçları etkilemediği,

sülfat iyonu varlığının ise stabilizasyon sonrası çamur eluatında florür konsantrasyonunu yaklaşık %20'ye varan oranlarda arttırdığını tespit etmişleridir.

Alvarez-Ayuso ve Querol (2007b) tarafından yapılan bir başka çalışmada ıslak sistem BGD sonucu elde edilen alçıtaşına florür tutucu olarak uçucu kül eklenmesinin stabilizasyona etkisi incelenmiştir. Çalışmada %0,1-100 arasında değişen uçucu kül ilavesi ile eluat florür konsantrasyonunda %1-55 arasında düşme gözlenmiştir. %5 oranında uçucu kül eklendiği durumda bile, eluatta florür konsantrasyonu azalması %40 olarak bulunmuştur. Uçucu kül ilavesi sonucu eluatta florürle beraber selenyum konsantrasyonunun da azaldığı ancak molibden konsantrasyonunun yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi uçucu kül içerisinde yüksek olan molibden miktarı olarak açıklanabilir. Ayrıca, eklenen kül miktarı arttıkça eluat pH değerlerinin de yükseldiği raporlanmıştır (%0,1 kül ilavesi ile pH 7,6, %100 kül ilavesi ile pH 10,3 bulunmuştur.).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Islak sistem BGD Atıksuyu

Çalışmanın yapıldığı örnek kömür yakıtlı termik santralin iki özdeş ünitesine ait ıslak sistem bacagazı arıtma ünitelerinden kaynaklanan ve dengeleme havuzunda karıştıktan sonra atıksu arıtma tesisine gönderilen atıksu örnekleri, atıksu arıtma tesisin ilk aşaması olan nötralizasyon tankı girişinden 2006 Kasım ayından başlayarak değişik zaman aralıklarında anlık numuneler şeklinde alınmıştır.

Bu çalışmada kullanılan bacagazı arıtma tesisi çıkışı atıksuyuna ait bazı özellikler çizelge 3.1.'de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Bacagazı Arıtma Ünitesi Giriş Atıksuyunun Özellikleri

Parametre	Değer
Giriş suyu debisi (m^3/h)	160
pH	6,5
Askıda Katı Madde (mg/L)	2300
Toplam Çözünmüş Katı Madde (g/L)	90
Sülfat (SO_4^{2-})(mg/L)	3500
Florür (F^-)(mg/L)	30

Yakma ünitelerinde yakıt olarak kullanılan kömürlerin orijinlerinin farklı olmasından dolayı her bir kazana bağlı bacagazı arıtma ünitesi yıkayıcı kule içerisinde bulunan suyun florür oranları da farklıdır.

Yakıt olarak kullanılan kömürlerin özellikleri, florür konsantrasyonları ve kazanlara bağlı bacagazı arıtma ünitesi yıkayıcı kulede bulunan sulara ait florür konsantrasyonları sırasıyla, Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yakıt Olarak Kullanılan Kömürlerin Özellikleri

	Kaynak	
	Güney Afrika Kömürü	Kolombiya kömürü
Üst Isıl Değer (J/g, susuz)	27914	29147
Karbon (%, susuz)	70,16	71,08
Kükürt (%, susuz)	0,62	0,76
Azot (%, susuz)	1,50	1,20
Florür (mg/kg)	245	77

Çizelge 3.3. Yakıt Olarak Kullanılan Kömürlerin Yakma Oranları ve Her Bir Üniteye Bağlı Yıkayıcı Kule Florür Konsantrasyonu

	Ünite 10	Ünite 20
Yakıt kaynağı	% 100 Kolombiya kömürü	%25 Güney Afrika kömürü %75 Kolombiya kömürü
Yıkayıcı kule florür konsantrasyonu (mg/L)	19,2	36,7

3.1.2. Kimyasallar

Çalışmada kimyasal arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan kimyasallar tercih edilmiştir. pH ayarlayıcı olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$), koagülant olarak demir-3-klorür ($FeCl_3.6H_2O$), alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) ve demir sülfat ($FeSO_4.7H_2O$), yardımcı koagülant olarak da anyonik polielektrolit (Nalco 9601 PULV) farklı pH değerlerinde ve farklı kombinasyonlarda kullanılmıştır. Bunun yanı sıra termik santrallerden çıkan uçucu külün adsorban olarak kullandığı birçok makaleden esinlenilerek mevcut tesisten çıkan uçucu kül de koagülant olarak tatbik edilmiştir.

Florür iyonu analizleri için standart kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Merck kalitesinde katı NaF kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kömür analizleri

Yakıt olarak kullanılan kömürlerde Kalorifik Değer, Karbon, Kükürt, Azot ve Florür parametrelerine bakılmıştır. Kalorifik değer analizinde bomba kalorimetre cihazı (İka Werka C2000) kullanılmıştır. Karbon ve kükürt analizleri için elemental analiz cihazı (Eltra CS 500) kullanılmıştır. Azot analizleri Kjeldahl yöntemi ile yapılmıştır. Kömürde florür analizi için bomba kalorimetre içerisine 5 mL NaOH konulmuş ve kalorimetre içerisinde kömür yakılmıştır. Yanma sonra elde edilen çözelti su ile seyreltilmiş ve florür seçimli elektrot ile analiz edilmiştir.

3.2.2. Atıksu analizleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan atık suyun karakterizasyonu için pH, Askıda Katı Madde (AKM), Sülfat (SO_4^{2-}), Toplam Çözünmüş Katı Madde (TÇKM) ve Florür parametrelerine bakılmıştır. Atıksuyun pH'ını belirlemek amacıyla pHmetre (WTW pH/ion 330i pHmetre ve WTW SenTix41 elektrot) kullanılmıştır. Askıda Katı Madde miktarı Whatman GF/C filtre kağıdı kullanılarak Standart Metotlara (Eaton ve ark., 2005) göre tayin edilmiştir. Toplam çözünmüş katı madde analizi, AKM analizi sonrası elde edilen süzüntünün 180°C fırında 2 saat kurutulması yöntemiyle gravimetrik olarak yapılmıştır.

Sülfat ve florür analizleri için atıksu numuneleri AKM miktarı çok yüksek olduğu için öncelikle 0,45 μm gözenek çaplı membran filtre ile süzülmüş ve süzüntüden çalışılmıştır.

Sülfat analizi, baryum klorür ($BaCl_2$) kullanılarak çöktürme yöntemi ile Standart Metotlarda belirtilen şekilde gravimetrik olarak yapılmıştır. Florür konsantrasyonu tayini için atıksuda sülfat miktarının yüksek olması nedeniyle iyon seçimli elektrot (WTW pH/ion 340i iyonmetre ve WTW F800 kombine elektrot) kullanılması tercih edilmiş ve Standart Metodlar, SM 4500-F^-.C'ye göre analiz edilmiştir.

Analizler hata payını en aza indirmek için en az iki defa tekrarlanmış ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır.

3.2.3. Koagülasyon Flokülasyon Testleri (Jar Test)

Farklı pH ayarlayıcı ve koagülantların kullanımının, elde edilen koagülasyon çamur eluatında florür konsantrasyonuna etkisini tespit etmek için laboratuvar ortamında hızı 10 – 200 devir/dk arasında ayarlanabilen 6 karıştırıcılı jar test düzeneği (Velp Scientifica FC6S) kullanılmıştır. Jar test deneyleri için, 10 L numune nötralizasyon tankı girişinden alınmış ve laboratuvara getirilmiştir. Jart Test çalışmaları ASTM D 2035-80 no'lu standarda uygun olarak yapılmıştır. 800 mL atıksu numunelerinin 1000 mL'lik altı adet behere konulması ve jar test düzeneğine yerleştirilmesini takiben 5 dk süreyle 120 devir/dk hızda hızlı karıştırma esnasında pH ayarlaması yapılmıştır. Koagülant ilavesi için hız 90 devir/dk'ya düşürülmüştür. Aynı devir hızında, koagülant ilavesinden dolayı düşen pH'ı yükseltmek için tekrar baz eklenmiştir. Floklaştırıcı olarak kullanılan polielektrolitin eklenmesini takiben flokların oluşması için 15 devir/dk'da 30 dakika karıştırılmış ve oluşan floklar 30 dk. çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme sonunda 100mL arıtılmış su numunesi sifonlama ile alınmış ve suda pH, bulanıklık ve florür analizleri yapılmıştır.

pH ayarlamasında kullanılan NaOH için %40 (w/v)'lık NaOH çözeltisi, $Ca(OH)_2$ için önceden hazırlanan 50 g/L'lik stok çözelti kullanılmıştır. Koagülant olarak kullanılan demir-3-klorür, alüminyum sülfat ve demir sülfat için 50 g/L'lik stok çözeltiler kullanılmıştır. Uçucu kül çalışmalarında kuru kül, katı olarak eklenmiştir. Optimum şartların belirlenmesinde T.C. Çevre Bakanlığı tarafından yayınlanmış olan SKKY'nde (31.12.2004 tarih ve 25687 Sayı) belirtilen deşarj standartları göz önüne alınmıştır.

Çizelge 3.4. Endüstriyel Nitelikli Diğer Atıksular (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	200
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	150	100
Sülfat (SO_4^{2-})	(mg/L)	2500	1500
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	10	
Sıcaklık	(˚C)	35	30
pH	-	6-9	6-9

3.2.4. Koagülasyon Çamuru Eluat Analizleri

Jar test analizleri sonucu elde edilen çamurda eluat analizlerinin yapılabilmesi için, çökelme sonucu oluşan çamur 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kuru çamurun tartımı alındıktan sonra "TS EN 12457-4 Atıkların nitelendirilmesi - Katıdan özütleme analizi- granül katı atıkların ve çamurların katı özütlemesi için uygunluk deneyi - Bölüm 3 : Sıvı katı oranı 10 L/kg olan ve parçacık boyutu 4 mm'den küçük, yüksek katı madde muhtevalı malzemeler için tek aşamalı parti deneyi, 2004" standardında belirtildiği gibi, ağırlığının 10 katı hacimde saf su ile 24 saat ağzı kapalı olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 24 saat sonunda karışım 0,45 μm gözenek çaplı membran filtreden süzülmüş ve süzüntüden florür analizi atık suda olduğu gibi iyon seçimli elektrot yöntemi ile yapılmıştır. İyon seçimli elektrot her analiz grubu öncesinde 5mg/L, 10 mg/L ve 50 mg/L'lik standart florür çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

3.2.5. İyon Seçimli Elektrot (ISE) Yöntemi

İyon seçimli bir elektrot vasıtasıyla direk potansiyometrik ölçümlerin alındığı elektroanalitik yöntemler, özellikle sulu çözelti içerisinde anyonların ve katyonların analizinde tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan analiz yöntemleridir. İyon seçimli elektrotlar, ortamda başka iyonların da olması durumunda sadece hedeflenen iyondan kaynaklı potansiyel farkını ölçen membran elektrotlardır. En yaygın kullanılan ISE, çözelti içerisinde hidrojen iyonu aktivitesinin ölçüldüğü pH problarıdır.

ISE ile ölçüm yönteminde temel prensip analit içerisine yerleştirilen bir indikatör elektrot ile referans elektrot arasında oluşan potansiyel (voltaj) farkının ölçülmesidir. Referans elektrot potansiyeli, içinde bulunduğu analit çözeltisinden bağımsız ve sabittir. Elektrot potansiyeline (V) karşı konsantrasyon logaritması doğru orantılı olarak artar. Elektrot potansiyeli ile konsantrasyon arasındaki ilişki Nernst denklemi (3.1) ile ifade edilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{-nF} \ln Q \qquad (3.1)$$

Denklemde;

E: Ölçülen elektrot potansiyeli (V),

E^0: Standart elektrot potansiyeli (V),

R: Gaz sabiti (8,314 $K^{-1}mol^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)

n: İndirgenme / yükseltgenme tepkimesine katılan elektron sayısı

F: Faraday sabiti (96.485 C/mol)

Q: Reaksiyon katsayısı ([ürünler] / [girenler])

Çalışmada analizi yapılmış olan florür iyonu için standart elektrot potansiyeli (E^0, 25°C) 2,866 V'tur ve indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$F_2\,(g) + 2e^- \longrightarrow 2\,F^-\,(aq) \qquad (3.2)$$

Ölçümlerin yapıldığı sıcaklık 25°C olarak alındığında, florür iyonu için Nernst denklemi ifadesi:

$$E = 2{,}866\ V - (0{,}0257 / 2)\ \ln [F^-]^2 \qquad (3.3)$$

olarak yazılabilir.

İyon seçici elektrot ile florür iyonu tayini prensip olarak, hücre içindeki lantanyum florür (LaF_3) kristalinin çözeltide bulunan florür iyonuyla potansiyel oluşturmasıdır. Florür seçimli elektrotlar için elektrot potansiyeline karşı florür konsantrasyonu logaritması ile çizilen grafiğin eğimi -59,2 mV'tur (Umezawa ve ark., 1995; Bralić ve ark., 2001)

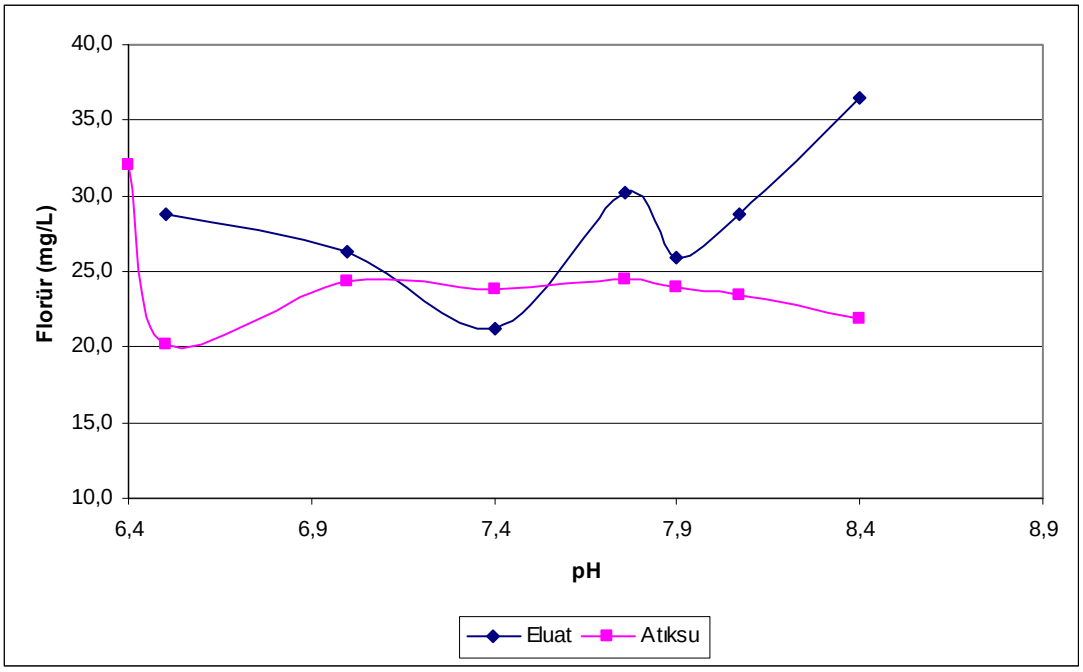
İyon seçimli elektrotla yapılan ölçümlerde önemli bir nokta da, analitin iyonik kuvveti ve pH değeridir. ISE ile florür ölçümü için çözelti pH'ının 5-7 arasında olması gerekir. Uygun bir tamponun ortama verilmesi, florürle kompleks yapıcı maddeler üzerinde üniform bir iyonik kuvvet sağlar, pH' yi ayarlar, daha önce oluşmuş kompleksleri kırar (Beyhan, 2003). Daha sonra elektrotla konsantrasyon ölçülür. Bu nedenle kısaca "TISAB" olarak adlandırılan "toplam iyonik kuvvet ayarlayıcı tampon" çözeltisi hem kalibrasyon çözeltilerine hem de analit çözeltilerine 1:1 oranında eklenmiştir. TISAB çözeltisi, Standart Metotlar'da belirtildiği şekilde hazırlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Koagülant Olarak Alüminyum Sülfat Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi

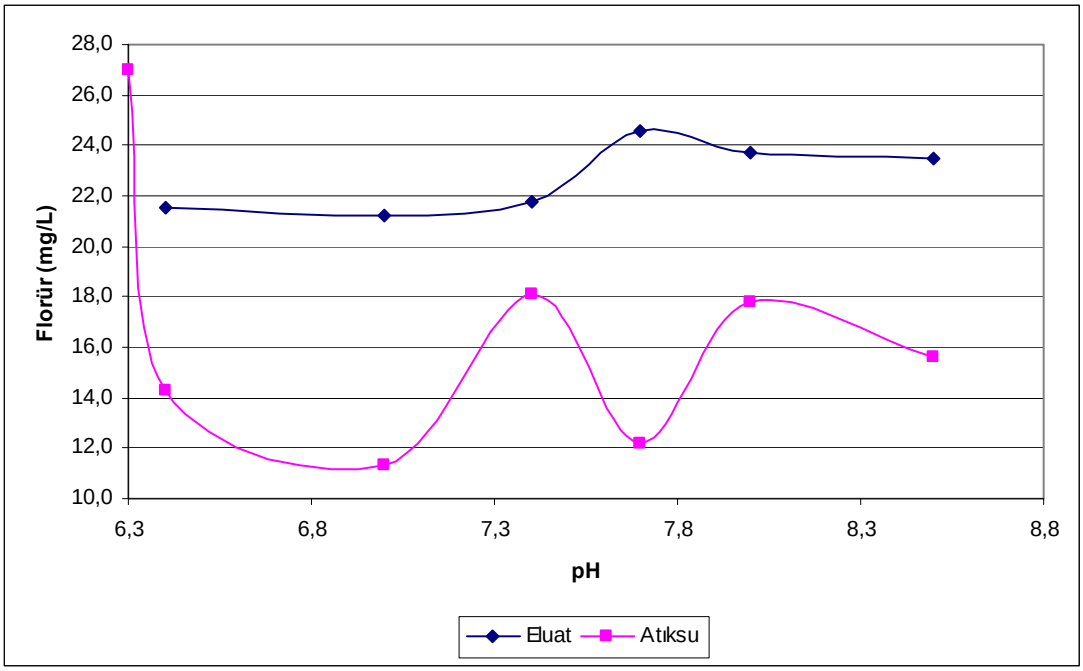
4.1.1. pH Ayarlayıcı Olarak NaOH Kullanımının Etkisi

350 mg/L ve 650 mg/L sabit dozda alüminyum sülfat ile beraber NaOH kullanımının farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatında florür iyonu konsantrasyonuna etkileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Çalışma esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir.



Şekil 4.1. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (350 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı)

Alüminyum sülfat miktarının 350 mg/L olduğu koagülasyon çalışmalarında ilk değeri 32 mg/L olan florür konsantrasyonu, koagülasyon sonrası 20-25 mg/L'ye arasına düşmüş ancak koagülasyon çamurunda yapılan analizlerde sapmalar gözlenmiştir. Özellikle pH'ın 7,5'in üzerinde olduğu çalışmalarda eluatta florür miktarı atıksu ile ters orantılı olarak yükselmektedir.

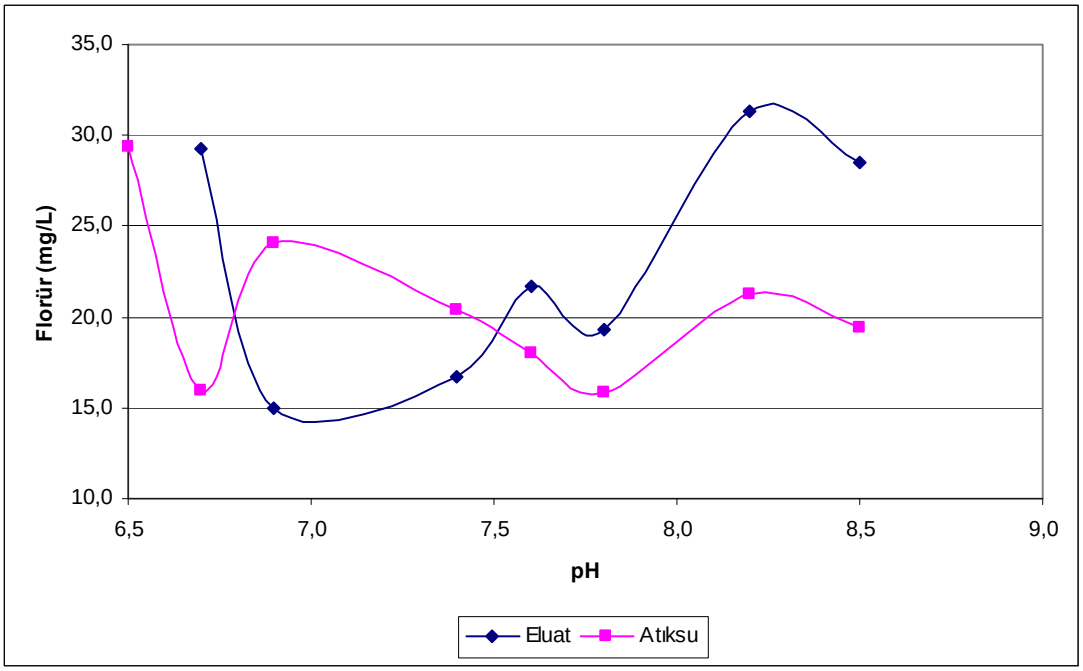


Şekil 4.2. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (650 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı)

Alüminyum sülfat koagülant miktarının arttırılarak 650 mg/L'ye çıkartıldığı çalışmalarda ise atıksu florür konsantrasyonu 28 mg/L'den 12 mg/L'ye kadar düşmüştür. Ancak, koagülasyon çamuru eluatında yapılan florür analizlerinde limit değer olan 15 mg/L'nin altında bir değere ulaşılamamıştır. pH 6,5 - 7,5 arasında 21 mg/L civarında olan eluat florür miktarı 7,5'ın üstünde 24 mg/L'ye yükselmiştir.

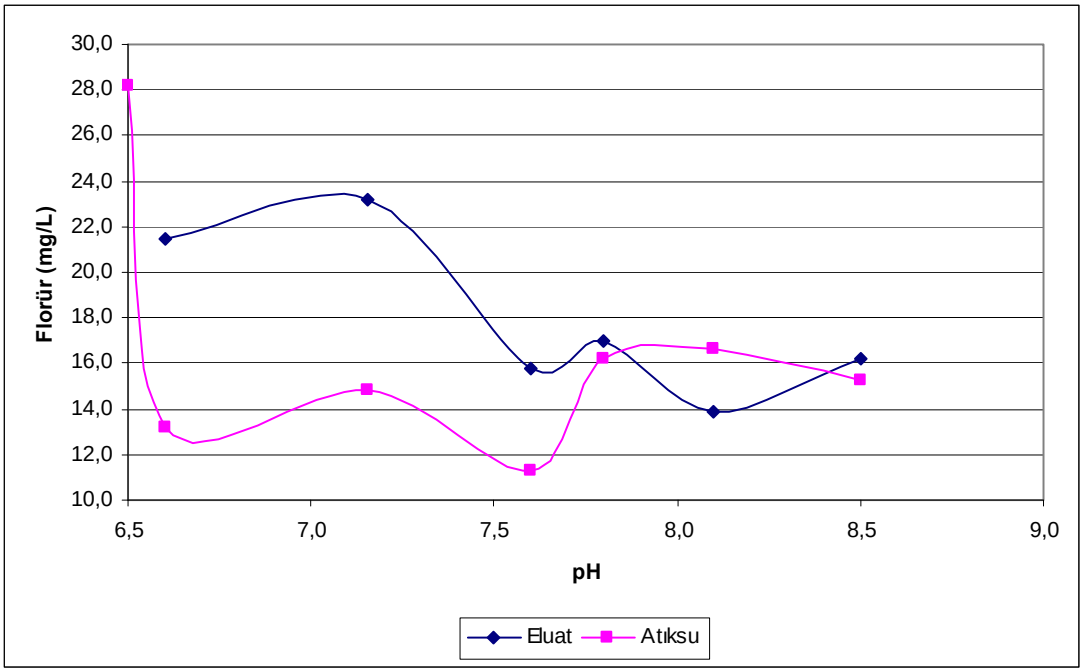
4.1.2. pH Ayarlayıcı Olarak $Ca(OH)_2$ Kullanımının Etkisi:

Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de 350 mg/L ve 650 mg/L sabit dozda alüminyum sülfat ile beraber $Ca(OH)_2$ kullanımın farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatında florür iyonu konsantrasyonuna etkisi gösterilmiştir. Çalışma esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir.



Şekil 4.3. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (350 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı)

Alüminyum sülfat miktarının 350 mg/L olduğu koagülasyon çalışmalarında ilk değeri 30 mg/L olan florür konsantrasyonu, koagülasyon sonrası 15-25 mg/L arasına düşmüş ancak pH'a bağlı bir değişim net olarak gözlenememiştir. Koagülasyon çamuru eluat analizlerinde ise en düşük sonuç pH'ın 7 olduğu noktada, 15 mg/L olarak bulunmuştur. NaOH'ta olduğu gibi, $Ca(OH)_2$ kullanımında da eluatta florür miktarı pH 7,5'ten itibaren yükselmiştir.



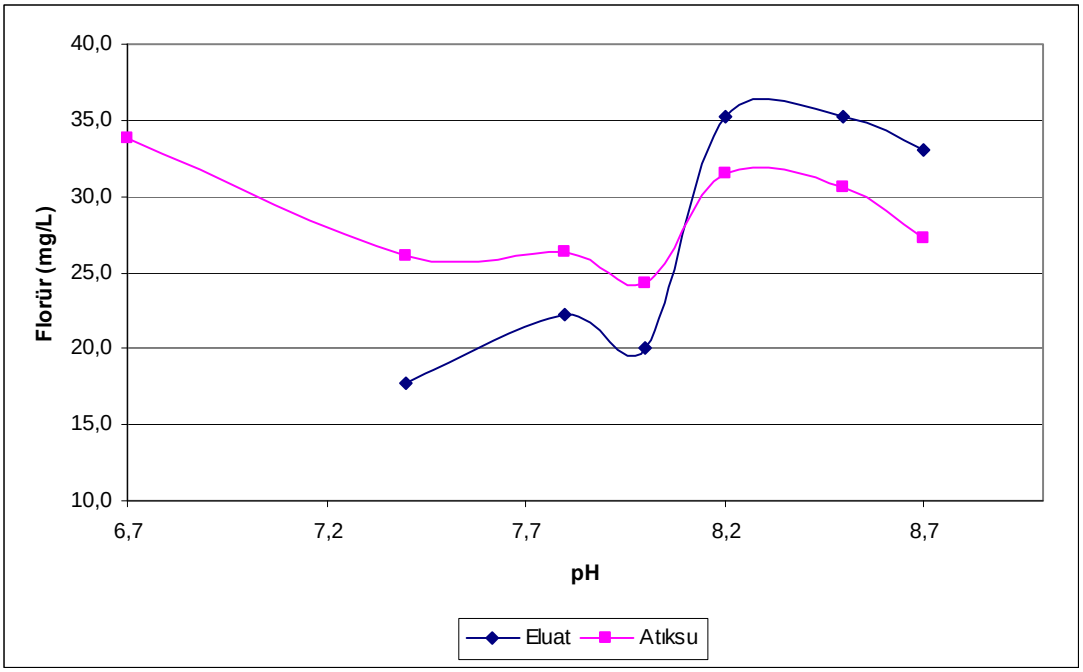
Şekil 4.4. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (650 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajı)

Alüminyum sülfat miktarının 650 mg/L'ye yükseltildiği çalışmalarda atıksuda florür miktarı etkin bir şekilde azalmış, 28,2 mg/L olan florür konsantrasyonu pH 6,5 – 7,6 arasında 14 mg/L'nin altına düşmüştür. Eluat analizlerinde ise, düşük doz alüminyum sülfat kullanımının aksine pH 7,5'in üstüne çıkıldığında eluatta florür konsantrasyonu azalmış hatta pH 8,1 değerinde tehlikeli atık limit değeri olan 15 mg/L'den düşük çıkmıştır.

4.2. Koagülant olarak Demir-3-Klorür Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi:

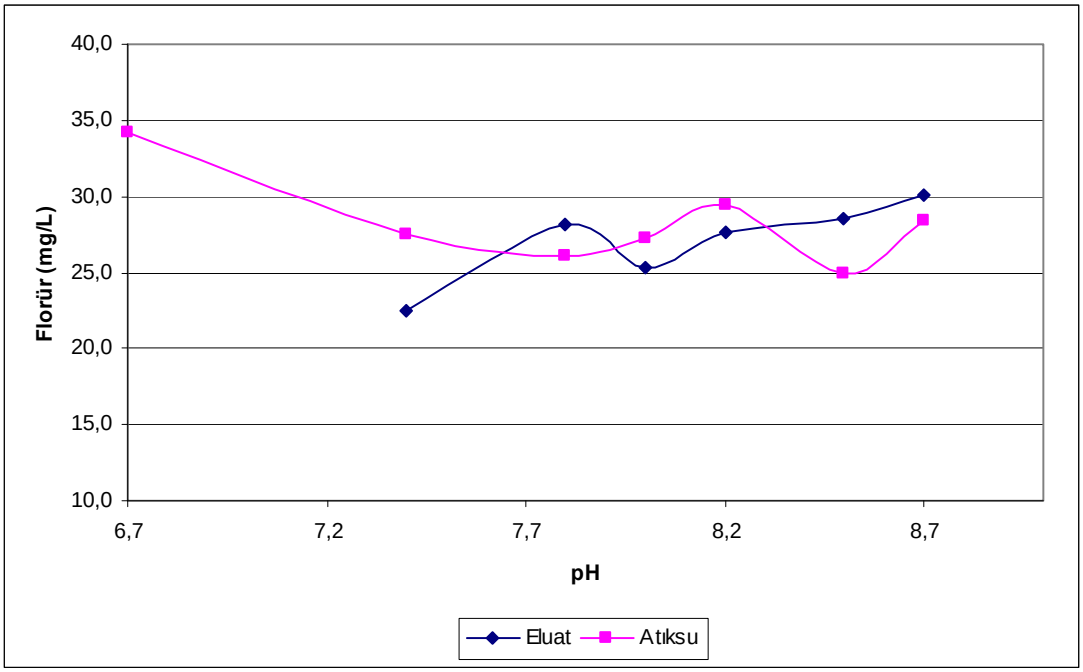
4.2.1. pH Ayarlayıcı Olarak NaOH Kullanımının Etkisi:

100 mg/L ve 200 mg/L sabit dozda demir-3-klorür ile beraber NaOH kullanımın farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatında florür iyonu konsantrasyonuna etkileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Çalışma esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir.



Şekil 4.5. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı)

pH ayarlaması için NaOH'ın kullanıldığı çalışmalarda pH 7,5 – 8 arasında atıksuda florür konsantrasyonu 33,8 mg/L'den 24 mg/L'ye kadar düşmüştür. Koagülasyon çamuru eluatında da en düşük değerler pH'ın 8,0'in altında olduğu çalışmalarda elde edilmiş, pH 7,4'te yapılan eluat analizinde 18 mg/L florür ölçülmüştür.

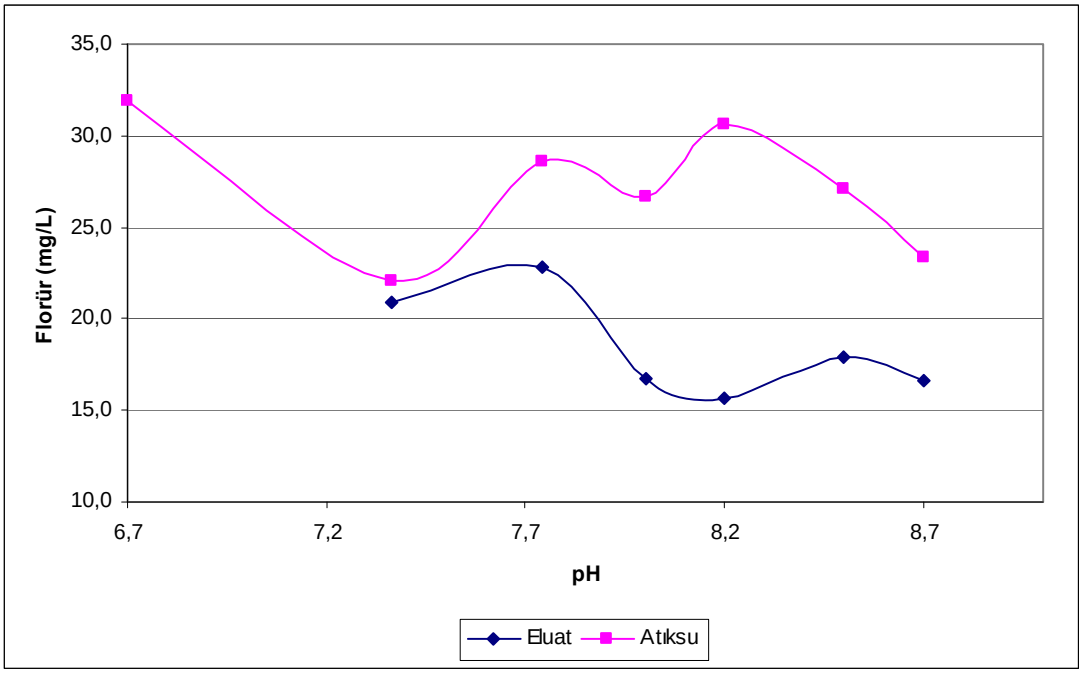


Şekil 4.6. NaOH ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (200 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı)

Demir-3-klorür miktarının arttırılıp 200 mg/L'ye çıkartılması durumunda, atıksuda florür konsantrasyonu pH 8,5'te, 34,2 mg/L'den 25 mg/L'ye düşmüştür. Eluatta en düşük florür konsantrasyonunun en düşük çıktığı değer, pH 7,5'te elde edilmiş ve 22,5 mg/L olarak ölçülmüştür. Ancak bu değerler, 100 mg/L FeCl3 dozajında elde edilen değerlerden daha düşük değildir.

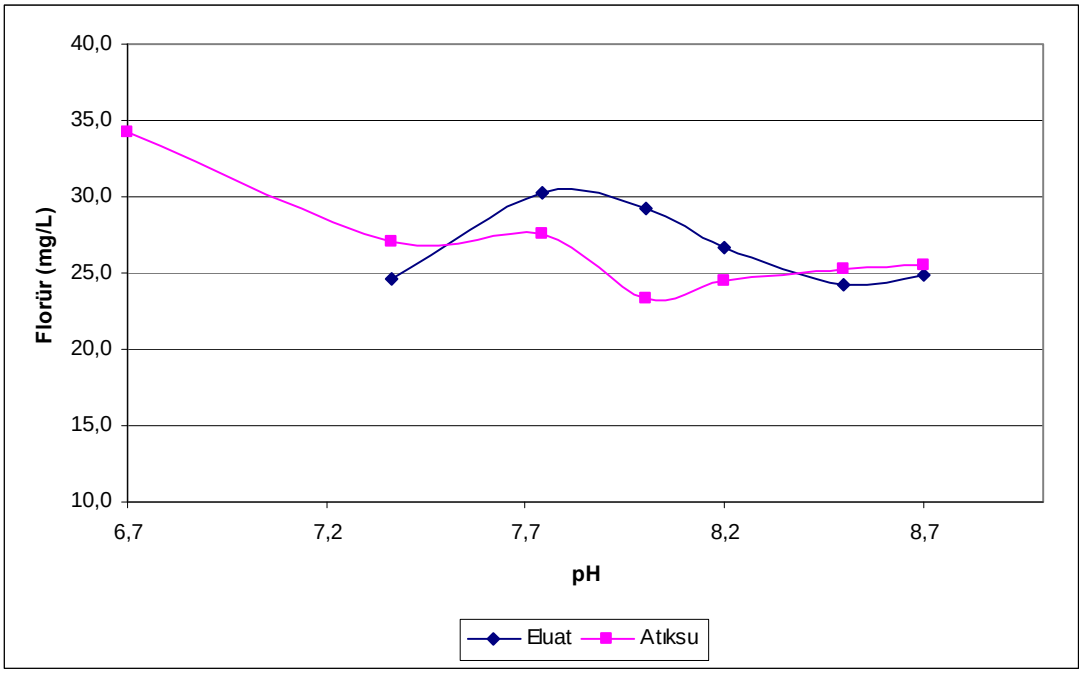
4.2.2. pH Ayarlayıcı Olarak $Ca(OH)_2$ Kullanımının Etkisi:

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de 100 mg/L ve 200 mg/L sabit dozda demir-3-klorür ile beraber $Ca(OH)_2$ kullanımın farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatında florür iyonu konsantrasyonuna etkileri gösterilmiştir. Çalışma esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir.



Şekil 4.7. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı

100 mg/L demir-3-klorür eklenen çalışmada atıksuda en yüksek florür giderimi pH 7,4'de elde edilmiş, girişte 31,9 mg/L olan florür konsantrasyonu 16,0 mg/L'ye düşmüştür. Koagülasyon çamuru analizlerinde ise NaOH'ın aksine pH 8,0'in üstünde en düşük değerlere ulaşılmıştır.



Şekil 4.8. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının F^- konsantrasyonuna etkisi (200 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajı)

Demir-3-klorür miktarının 200 mg/L'ye yükseltildiği çalışmalarda atıksuda florür miktarı 31,9 mg/L'den 25 mg/L civarına düşmüş, en düşük değer 23,3 mg/L olarak pH 8,0'da elde edilmiştir. Eluat analizlerinde ise, 100 mg/L koagülant kullanımında olduğu gibi pH 7,7'den sonra azalmaya başlamıştır. Koagülasyon çamuru eluatında en düşük florür konsantrasyonu, pH 8,5'te 24,2 mg/L bulunmuştur.

4.3. Koagülant Olarak Ferrosülfat Kullanımının Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi:

Koagülant olarak ferrosülfatın ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) kullanıldığı çalışmalarda etkin bir koagülasyon gözlenmemesi nedeniyle, bu koagülantın kullanıldığı çalışmalardan elde edilen atıksu ve koagülasyon çamuru eluatından florür analizi yapılmamıştır.

4.4. Koagülant Olarak Uçucu Kül Kullanımın Koagülasyon Çamuru Eluatında Florür Konsantrasyonuna Etkisi:

Yüksek karbon içeren uçucu kül birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik kirleticiyi

uzaklaştırma kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle uçucu küllerin etkili bir koagülant ve adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Cheremisinoff, 1988). Yapılan çalışmalar, Ca ve Al_2O_3 içeriği yüksek olan uçucu küllerin evsel nitelikli atıksulardan AKM, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkin olduğunu göstermiştir (Sarı ve Bayat, 2002; Xirokostas ve ark., 2003).

Çalışmanın yapıldığı termik santralden çıkan uçucu külün kimyasal bileşimi Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmanın yapıldığı termik santrale ait uçucu kül bileşimi

Parametre	**Değer**
İncelik (%)	13,09
Kızdırma Kaybı (%)	1,87
SiO_2 (%)	57,26
Al_2O_3 (%)	23,98
Fe_2O_3 (%)	6,39
CaO (%) (serbest)	0,25

Santralden çıkan uçucu külün atıksu arıtımında tek başına kullanması durumunda etkili bir koagülasyon gözlenmemiştir. Bunun nedeni uçucu külde serbest CaO oranının yüksek olmaması olabilir. Bu nedenle, alüminyum sülfat ve demir-3-klorüre yardımcı koagülant olarak atıksuya eklenmiş ve atıksuda ve koagülasyon çamurunda florür konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

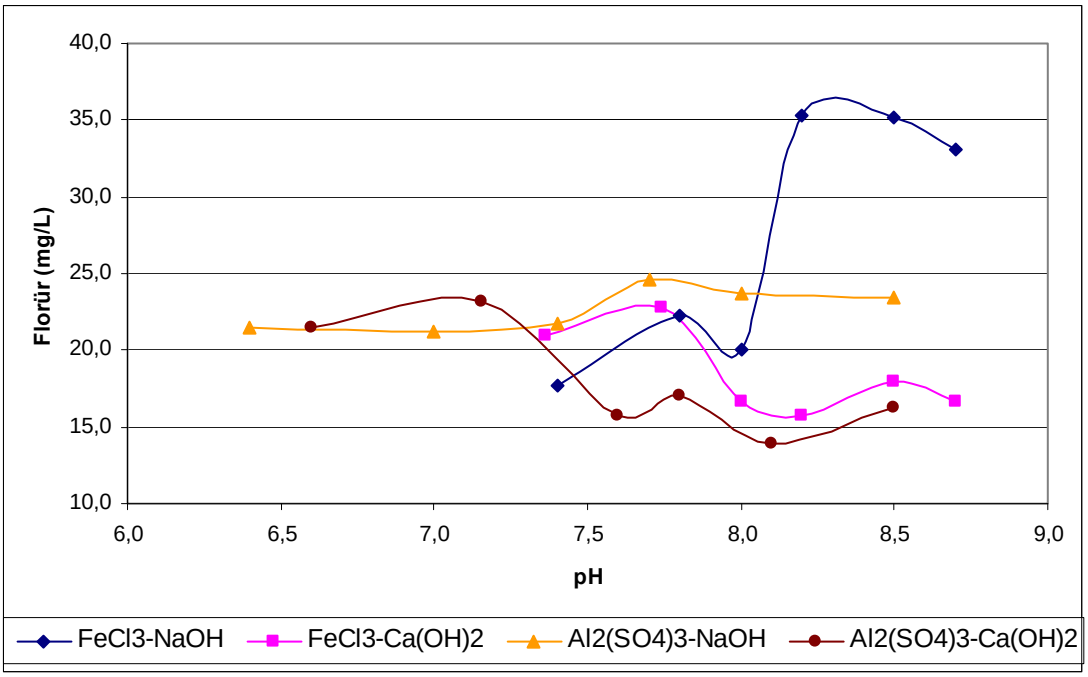
Çizelge 4.2. Atıksuya yardımcı koagülant olarak 1,00 g uçucu kül eklenmesi durumunda atıksu ve koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu

Koagülant	Baz	pH	Florür (mg/L)		
			Giriş suyu	Çıkış suyu	Eluat
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	NaOH	7,8	30,2	28,1	30,7
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$Ca(OH)_2$	7,8	30,2	26,8	33,7
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	NaOH	7,8	30,2	23,5	27,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Ca(OH)_2$	7,8	30,2	21,4	21,9

Çizelgede görüldüğü üzere, uçucu külün kullanıldığı çalışmalarda etkin bir florür giderimi gözlenmiştir. Eluatta en düşük florür konsantrasyonu, alüminyum sülfat – kalsiyum hidroksit – uçucu kül kombinasyonunun kullanıldığı çalışmada, 21,9 mg/L olarak bulunmuştur ancak bu değer uçucu kül olmadan yapılan çalışmalardan farklı değildir. Bu nedenle, sonuçların karşılaştırılmasında uçucu kül çalışma sonuçları değerlendirilmeye katılmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şekil 5.1.'de kullanılan baz ve koagülantlara bağlı olarak koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu toplu olarak gösterilmiştir. Alüminyum sülfat karşılaştırmaları için, nispeten daha iyi sonuçların alındığı 650 mg/L koagülant dozajına ait değerler, demir-3-klorür için 100 mg/L koagülant dozajına ait değerler kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Eluat analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 5.1'de görüldüğü üzere, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonunun en düşük çıktığı çalışmalar, koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ile beraber pH ayarlayıcı olarak $Ca(OH)_2$'in kullanıldığı çalışmalardır. Bunu takiben $FeCl_3$ – $Ca(OH)_2$ kombinasyonunda da nispeten düşük değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi, atıksu ortamında bulunan florür iyonun, $Ca(OH)_2$'den gelen kalsiyum iyonu ile birleşerek düşük çözünürlüklü CaF_2'ye dönüşerek çökmesi olabilir.

Bu çalışmada yapılan deneylerin pek azında eluatta florür konsantrasyonu, tehlikeli atık sınır değeri olan 15 mg/L'nin altına düşmüştür. F^- konsantrasyonu 15 mg/L değerinin altında olan çalışmalar, aynı değerleri kullanarak tekrar çalışılmış, fakat bu çalışmaların bir kısmında F^- konsantrasyonu, sınır değerin üzerinde

çıkmıştır. İşlemin tekrarlanabilirliğinin istenilen düzeyde olmaması, atıksu ortamındaki florür iyonun tamamının Ca^{+2} ile kalsiyum florür oluşturmayıp, aynı zamanda alüminyum ve demir hidroksitlerine adsorpsiyon yoluyla koagülasyon çamuruna geçtiğini düşündürmektedir. Sonuçlar, adsorbe olmuş florür iyonlarının eluat hazırlanması esnasında desorbe olarak eluata geçtiğini göstermektedir.

Önceki çalışmalar bölümünde açıklandığı üzere atıksulardan florür giderimi için kullanılan en yaygın yöntemler (a) atıksuya kimyasal eklenmesiyle florürün çözünmeyen bileşiklerini oluşturarak çöktürmek veya (b) uygun bir absorbant veya iyon değiştirici ile adsorpsiyon yoluyla florürün uzaklaştırılmasıdır. Endüstriyel atıksular için en çok tercih edilen yöntem ise ekonomik oluşu nedeniyle Ca bileşiklerinin kullanılması ve florürün CaF_2 olarak çöktürülerek atıksu ortamından uzaklaştırılmasıdır (Aldaco ve ark., 2005).

Ancak yapılan çalışmaların tamamı, ortamda silikat, fosfat, sülfat ve nitrat iyonları varlığının gerek kimyasal çöktürme gerekse adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmada negatif etki yaptığını ortaya koymaktadır. Çalışmanın yapıldığı termik santralde bulunan ıslak sistem bacagazı arıtma tesisinde proses suyu olarak deniz suyu kullanılmaktadır. Dolayısıyla, negatif etki yaptığı ispatlanmış olan bu iyonların tümü deniz suyu ile beraber atıksu ortamına geçmektedir. Ayrıca bacagazında bulunan SO_2 gazının bir kısmı, yıkama kulesinde sülfat iyonu şeklinde deniz suyunda çözünmekte ve ortamdaki sülfat konsantrasyonunu daha da arttırmaktadır (Al-Enezi ve ark., 2001).

Çizelge 5.1.'de bazı florür bileşikleri ve çözünürlük çarpımları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bazı florür bileşikleri ve çözünürlük çarpımları (25°C'de)

Bileşik adı	Formülü	$K_{çç}$
Skandiyum florür	ScF_3	$4,2x10^{-18}$
Kalsiyum florür	CaF_2	$5,3x10^{-9}$
Stronsiyum florür	SrF_3	$2,5x10^{-9}$
Magnezyum florür	MgF_2	$3,7x10^{-8}$
Baryum florür	BaF_2	$1,0x10^{-6}$
Lityum florür	LiF	$3,8x10^{-3}$

Çizelgeden de görüldüğü üzere CaF_2, çözünürlüğü en düşük olan florür bileşiklerinden birisidir ancak bu değerler ortamın iyonik kuvvetinin (μ) sıfır olduğu durumda hesaplanmış olan değerlerdir (Skoog,1996). Bacagazı arıtma tesislerinin karmaşık yapısı ve ortamda bulunan iyon miktarının fazlalığı nedeniyle iyonik kuvvet oldukça artmaktadır. Buna bağlı olarak da kalsiyum florür çözünürlüğü yükselmekte ve aynı zamanda birçok çözünür florür kompleksleri de oluşmaktadır (Alvarez-Ayuso ve Querol, 2007a).

Çalışmanın yapıldığı tesiste bulunan ıslak sistem bacagazı arıtma tesisinde, SO_2 adsorpsiyonu için kireçtaşı kullanılmaktadır ve tesise dışarıdan getirilen kireçtaşı ortalama %1,3 oranında $MgCO_3$ içermektedir. Yapılan bir çalışma, deniz suyu ortamında yüksek miktarda magnezyum iyonlarının varlığının da kalsiyum florür çözünürlüğünü arttırdığını göstermiştir (Garand ve Mucci, 2004).

Sonuçlar göstermektedir ki, çalışmanın yapıldığı tesiste mevcut olan atıksu arıtma sistemi dizaynını değiştirmeden farklı koagülant ve pH ayarlayıcılarının kullanılması, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu değerini azaltsa bile, yasal tehlikeli atık konsantrasyonu olan 15 mg/L'nin altına düşürememektedir. Koagülasyon çamuru eluatında florür esasen santralde yakıt olarak kullanılan kömürden gelmektedir. Bu nedenle atıksudan uygun yöntemlerle florür giderimi ile eluatta florür konsantrasyonunu azaltmak yerine, yakıt olarak düşük flor içerikli kömürün tercih edilmesi çok daha etkin bir yöntem olacaktır. Bununla beraber, koagülasyon çamurunda bulunan florürün eluata geçmesini engelleyebilecek katkı maddelerinin araştırılıp, çamuru uygun katkı maddeleri ile karıştırarak depolamak da çözüm olabilir.

KAYNAKLAR

AGARWAL, M., RAI, K., SHRİVASTAV, R., DASS, S.; 2003. Defluoridation of Water Using Amended Clay. Journal Of Cleaner Production, 11: 439-444.

AĞAOĞLU, S., ALİŞARLI, M., ALEMDAR, S.; 2007. Van Bölgesi Su Kaynaklarında Flor Düzeylerinin Belirlenmesi. YYÜ. Vet. Fak. Derg. 18(1):59-65.

ALDACO, R., IRABIEN, A., LUIS, P., 2005. Fluidizied Bed Reactor for Fluoride Removal. Chemical Engineering Journal, 107: 113-117.

AL-ENEZI, G., ETTOUNEY, H., EL-DESSOUKY, H., FAWZİ, N.; 2001. Solubility of Sulfur Dioxide in Seawater. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40: 1434-1441.

ALI, I., JAIN, C.K.; Wastewater Treatment and Recycling Technologies. (J. LEHR ve J. KEELEY editör). Water Encyclopeia, Wiley-Interscience, U.S.A, s.808-814.

ANONİM, 2001. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu" (DPT 2569 ÖİK 585)

ÁLVAREZ-AYUSO, E., QUEROL, X., TOMAS, A.; 2006. Environmental Impact of a Coal Combustion-Desulphurization Plant: Abatement Capacity of Desulphurisation Process And Environmental Characterisation of Combustion By-Products. Chemosphere, 2006: 2009-2017.

ÁLVAREZ-AYUSO, E., QUEROL, X.; 2007a. Stabilization Of FGD Gypsum for its Disposal in Landfills Using Amorphpus Aluminium Oxide as a Fluoride Retention Additive. Chemosphere, 69: 295-302.

_____, 2007b. Study Of The Use Of Coal Fly Ash as an Additive to Minimise Fluoride Leaching From FGD Gypsum for its Disposal. Chemosphere, (baskıda).

ASTM D 2035-80 Standard Practice for Coagulation Flocculation Jar Test of Water, 2003.

AZBAR, N., TURKMAN, A.; 2000. Defluorination in Drinking Waters. Water Science and Technology, 42(1–2): 403–407.

BERKOWITZ, N.; 1979. An Introduction to Coal Technology. Academic Pres Inc., Londra, 337s.

BEYHAN, M.; 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul, 127s.

BOYLE, D. R., CHAGNON, M.; 1995. An Incidence of Skeletal Fluorosis Associated with Groundwaters of the Maritime Carboniferous Basin. Environmental Geochemistry and Health, 17 (1): 5-12.

BRALIĆ, M., RADIĆ, N., BRINIĆ, S., GENERALIĆ, E.; 2001. Fluoride Electrode with LaF3 Membrane and Simple Disjointing Solid-State Internal Contact. Talanta, 55: 581-586.

BROWNE, D., WHELTON, H., O'MULLANE, D.; 2005. Fluoride Metabolism and Fluorosis. Journal of Dentistry, 33 (3): 177-186.

CHENG, C.M.; 2005. Leaching of Coal Combustıon Products: Field and Laboratory Studies. Doktora Tezi, Ohio State, 266 s.

CHEREMISINOFF, P.;1988 Coal Fly Ash: Power Plant Waste or By-Product. Power Engineering, 92(7): 40-41.

DAVISON, J,; 2007. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO2. Energy, 32(7): 1163-1176.

DEMİR, I., HUGHES, R.E., DEMARİS, P.J.; 2001. Formation and Use of Coal Combustion Residues From Three Types of Power Plants Burning Illinois Coals. Fuel, 80:1659–1673.

DE ZUANE, J.; 1996. Handbook of Drinking Water Quality. Van Nostrand Reinhold, New York, 592 s.

DISSANAYAKE, C.B., 1991. The Fluoride Problem in the Groundwater of Sri Lanka: Environmental Managenement And Health. Intl. Journal of Environmental Studies, 19: 195-203.

ECKENFELDER, W.W.; 1989. Industrial Water Pollution Control. McGraw-Hill Inc. 400s.

EATON , A.D., CLESCERI, L.S., RICE, E.W., GREENBERG, A.E.; 2005. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Published by APPA, AWWA & WEF, USA,

EMSLEY, J.; 1998. The Elements. Oxford University Press Inc., Newyork.

ENOCH, G.D., VAN DEN BROEKE, W.F., SPIERING, W.; 1994. Removal of Heavy Metals and Suspended Solids From Wet Lime (Stone) – Gypsum Flue Gas Desulphurisation Plants by Means of Hyrophobic and Hyrophilic Crossflow Microfiltration Membrane. Journal of Membrane Science, 87: 191-198.

FAUST, S., ALY, O. M.; 1980. Chemistry of Water Treatment. Butterworth Publishers, USA, 717s.

GARAND, A., MUCCI, A.; 2004. The solubility of Fluorite as a Function of Ionic Strength and Solution Composition at 25°C and 1 atm total pressure. Marine Chemistry, 91:27-35.

GIGUÈRE, A., CAMPBELL, P.G.C.; 2004. Fluoride Toxicity Towards Freshwater Organisms and Hardness Effects –Review and Reanalysis of Existing Data. Journal of Water Science, 17(3): 373-393.

GÖKNİL, H., TORÖZ, İ., ÇİMŞİT, Y.; 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi. İTÜ Çevre ve Şehircilik Araştırma Merkezi, 282.

GUPTA, V.K, ALİ, I., SAINI, V.K.; 2007. Defluoridation of Wastewaters Using Waste Carbon Slurry. Water Research, 41: 3307-3316.

HARRISON, P. T. C.; 2005. Fluoride in water: A UK perspective. Journal of Fluorine Chemistry, 126: 1448–1456.

http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/1998/clean.htm

http://www.waterspecialists.biz/html/about_coagulation___flocculati.html

HU, C.Y., LO, S.L., KUAN, W.H.; 2003. Effects of Co-existing Anions on Fluoride Removal in Electrocoagulation (EC) Process Using Aluminum Electrodes. Water Research, 37(18): 513-4523.

HUANG, C.J, LIU, J.C; 1999. Precipitate Flotation of Fluoride Containing Wastewater From A Semiconductor Manufacturer. Water Research, 33(16): 3403 – 3412.

ICON Arıtma Tesisleri Ltd, 2000. Wastewater Treatment In Thermal Power Plants In Thermal Power Plants, Treatment of Washing Water Out of a Flue Gas Desulphurısatıon Process. Avusturya, 151s.

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, T.C. Başbakalık Resmi Gazete 17.02.2005 Sayı: 25730

ISLAM, M, PATEL, R.K.; 2006. Evaluation of Removal Efficiency of Fluoride From Aqueous Solution Using Quick Lime. Journal of Hazardous Materials, 143: 303-310.

KALAT, D.; 2002. Yağ Sanayii Atıksularının Arıtılmasında İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurlarının Koagülant Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 80 s.

KAVAK, K., 2005; Dünyada ve Türkiye'de Enerji Verimliliği ve Türk Sanayiinde Enerji Verimliliğinin İncelenmesi. Devlet Planlama Teşkilatı Uzmanlık Tezi, Yayın No: DPT. 2689

LEFERS, J.B., VAN DEN BROEKE, W.F., VENDERBOSCH J., KETTELARIJ, A.; 1987. Heavy Metal Removal from Wastewater from Wet Lime (stone)-Gypsum Flue Gas Desulfurization Plants. Water Research, 21: 1345-1354.

LEHR, J. ve KEELEY, J.; 2005. Water Encyclopeia: Domestic, Munipical and Industrial Water Supply and Waste Disposal. Wiley-Interscience, U.S.A, 923s.

MAHRAMANLIOĞLU, M., KIZILCIKLI, I, BİÇER, I.O.; 2002. Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution by Treated Spent Bleaching Earth. Journal of Fluorine Chemistry, 115: 41-47.

MAMERI, N., YEDDOU, A.R., LOUNICI, H., BELHOCINE, D., GRIB, H., BARIOU, B.; 1998. Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electrocoagulation Process Using Bipolar Aluminium Electrodes Water Research, 32(5): 1604-1612.

McDONOUGH, J.L., O'SHAUGHNESSY, J.C.; 1984. An Investigation of Fluoride Removal From Semiconductor Wastewater Using Water Softening Sludge. The 39th Annual Industrial Wastewater Conference, 843-852.

MEIJ, R., 1994. Trace Element Behaviour in Coal-Fired Power Plants. Fuel Process Technol. 39: 199–217.

MJENGERA, H., MKONGO, G.; 2003. Appropriate Deflouridation Technology For Use in Flourotic Areas in Tanzania. Physics and Chemistry of the Earth, 28: 1097-1104.

MONTGOMERY, J.M.; 1985. Water Treatment Principles and Design. Wiley-Interscience Publication, U.S.A.

MØLLER, M.G., ROSCHMANN, J.; 1994. Significance of Mixing in the Nalgonda Process for Defluoridation, Center for Developing Countries, Technical University of Denmark.

PATTERSEON, J.W.; 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterword Publishers, U.S.A.

PAULSON, E. G.; 1980. Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering, Chemical Engineering McGraw-Hill Publications Co., New York.

PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S.; 1993. General Chemistry: Principles and Modern Applications. Macmillian Publishing Company, U.S.A.

PIEKOS, R., PASLAWSKA, S.; 1999. Fluoride Uptake Characteristics of Fly Ash. Fluoride Journal, 32(1): 14-19.

QI, Q., LİU, J., CAO, X., ZHOU, J., CEN, K.; 2002. Fluorine Distribution Characteristics in Coal and Behavior af Fluorine During Coal Combustion. Journal of Chemical Industry and Engineering, 53(6): 572-577.

QI, Q., LİU, J., ZHOU, J., CAO, X., CHENG, J., ZHANG, S., CEN, K.; 2003. Fluoride Emmision Control by Blending and Injecting CaO and calcium-based sorbents during coal combustion. Journal of Chemical Industry and Engineering, 54: 226-231.

QURESHI, N., MALMBERG, R. H.;1985. Reducing Aluminum Residuals in Finished Water. Journal of American Water Works Association, 77(10): 101-108.

RABOSKY J.G., MILLER, J.P., 1974. Fluoride Removal By Lime Precipitation and Alum and Polyelectrolyte Coagulation. Proceedings Twenty ninth Purdue Industrial Waste Conference, 669-676.

REARDON, E.J., WANG, Y.; 2000. A Limestone Reactor For Fluoride Removal From Wastewaters. Environmental. Science. and Technology, 34(15): 3247-3253.

SARI, B., BAYAT, B.; 2002 Evsel Atıksuların Fizikokimyasal Arıtımında Uçucu Külün Koagulant Olarak Kullanım Olanakları. Turkish Journal of Eng. Env. Sci, (26), 65 – 74.

SHEN, F., CHEN, X., GAO, P., CHEN, G.; 2003. Electrochemical Removal of Fluoride Ions From Industrial Wastewater. Chemical Engineering Science, 58: 987-993.

SKOOG, D.A., WEST, M.W., HOLLER, F.J.; 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, U.S.A., 870s.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Başbakalık Resmi Gazete, 31.12.2004, sayı 25687

SUJANA, M.G., THAKUR, R.S., RAO, S.B.; 1998. Removal of Fluoride From Aqueous Solution By Using Alum Sludge. Journal of Colloid and Interface Science, 206: 94-101.

TAŞELİ, B. K., 2007. The Impact of The European Landfill Directive On Waste Management Strategy and Current Legislation In Turkey's Specially Protected Areas. Resources, Conservation and Recycling 52 (2007) 119–135.

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Başbakanlık Resmi Gazete, 14.03.2005, sayı 25755

TISHMACK, J.K., BURNS, P.E.; 2004. The Chemistry And Mineralogy of Coal And Coal Combustion Products . Geological Society, London, Special Publications, 236: 223-246.

TS EN 12457-4 Atıkların nitelendirilmesi - Katıdan özütleme analizi- granül katı atıkların ve çamurların katı özütlemesi için uygunluk deneyi - Bölüm 3 : Sıvı katı oranı 10 L/kg olan ve parçacık boyutu 4 mm'den küçük, yüksek katı madde muhtevalı malzemeler için tek aşamalı parti deneyi, 2004

UKAWA, N., ASHIMA, M., WATANABE, N., 1992. The Effects of Fluoride Complexes in Wet Limestone Flue Gas Desulfurization. Journal of Chemical Engineering of Japan, 25(2): 146-152.

UMEZAWA, Y., UMEZAWA, K., SATO, H.; 1995. Selectivity Coefficients For Ion Selective Electrodes: Recomended Methods For Reporting Kpot Values. Pure and Applied Chemistry, 67(3): 507-518.

WEDLER, G.; 1976. Chemisorption, An Experimental Approach., Butterworths, Londra, 216s.

WOODRUFF E.B., LAMMERS, H.B., LAMMERS, T.F.; 1998. Steam Plant Operation. Mc Graw Hill, New York, 774 s.

XIROKOSTAS, N., KORKOLIS A., DIAMANTOPOULOU, L., ZARKATHOULA, T., MOUTSATSOU, A.; 2003. Characterisation of Metal Retention Agents and Study of Their Applications in Liquid Wastes. Journal of Global Nest, 5: 29-37.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara'da doğdum. İl, orta ve lise eğitimimi Ankara'da tamamladıktan sonra 1995 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne başladım. 2000 yılında lisans eğitimimi tamamladım. Özel sektörde çeşitli kuruluşlarda kimyager olarak görev aldıktan sonra 2002 yılında İskenderun Enerji Üretim ve Tic. A.Ş.'de kimyager olarak göreve başladım. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda lisans üstü eğitimime başladım. Halen İskenderun Enerji Üretim ve Tic. A.Ş.'de kimyager olarak görevime devam etmekte ve Çukurova üniversitesi'nde lisans üstü çalışmalarımı sürdürmekteyim.