

TERMİK SANTRAL BACAGAZI ARITMA TESİSİ KAYNAKLI KOAGÜLASYON ÇAMURUNDA FLORÜR GİDERİMİ*

Reduction of Leachable Fluoride in Coagulation Sludge originating from Flue Gas Desulfurization Unit of A Coal Fired Power Plant

Ceren DAVUTLUOĞLU
Kimya Anabilim Dalı

Hunay EVLİYA
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

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 koagülasyon çamuru, yasal limitlere bağlı olarak depolanır.

Çalışmanın yapıldığı örnek santrale ait koagülasyon 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 koagülant ve pH ayarlayıcılarının kullanılması eluatta florür konsantrasyonlarına etkileri izlenmiştir.

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

ABSTRACT

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 control from coal burning and one of them is the wet system flue gas desulfurization unit. 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,

* Yüksek Lisans Tezi-MSc. Thesis

leachable fluoride concentrations were measured from coagulation sludges in order to observe the effect of chemical treatment applied.

Key Words: Leachable fluoride, Wet FGD, Coagulation, Eluate

Giriş

Enerji kavramı, özellikle 20. yüzyıldan itibaren ülkelerin rekabet üstünlüğü sağlamada istifa ettiği en önemli unsurlardanır. Aynı zamanda, ekonomik ve sosyal kalkınmanın önemli bileşenlerinden biridir ve yaşam standartlarının yükseltilmesinde hayati rol oynamaktadır. Günümüzde kişi başına tüketilen enerji miktarı, gelişmişlik ve medeniyet kavramlarının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak, 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 kirleticisi olan kükürt dioksittir. SO₂'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 SO₂'yi uzaklaştırmak için değişik arıtma teknikleri uygulamaktadır.

Desülfürizasyon işleminin temeli baca gazında bulunan SO₂'nin baca gazı üzerine püskürtülen bir absorban maddeye bağlanarak katı halde ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Bacagazı desülfürizasyon (BGD) olarak adlandırılan bu işlem, kuru veya sulu olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Sulu sistem BGD ünitelerinde, açığa çıkan atıksu yüksek oranda katı madde ve çözünmüş iyonlarla beraber ağır metalleri de içermektedir ve arıtılması gerekmektedir (ICON, 2000). Bu atıksuyun arıtımda yaygın olarak kullanılan kimyasal işlemler koagülasyon ve flokülasyondur. Ancak koagülasyon sonrası açığa çıkan koagülasyon çamuru "katı atık" olarak nitelendirilir ve özel deponi alanında depolanır. Özel deponi alanlarının inşası ve işletilmesi oldukça zahmetlidir, ayrıca maliyeti de yüksektir (Taşeli, 2007).

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

Kömürde ana flor kaynağının florapatit minerali olduğu kabul edilir. Florapatite ilaveten, kil mineralleri (kaolinit, montmorillonit ve illit), florit (CaF₂),

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 süstitüsyon 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 hangi yapıda bulunduğuyla bağlı olarak değişir. Florür emisyonlarını etkileyen bir başka etmen de kömürde bulunan diğer minerallerin varlığıdır. Yapıda kuartz bulunması florür emisyonunu artırırken, kireç (CaO) varlığının florür emisyonunu baskıladığı gözlenmiştir (Qi ve ark., 2003). Tüm bu etmenlerle beraber, termik santral kazan sıcaklığı da florür emisyonlarını değiştirmekte, sıcaklık 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, çöğlenme 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).

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.

Materyal ve Metot

Materyal

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. BGD ünitesi çıkışı atıksuyuna ait bazı özellikler Çizelge 1'de verilmiştir.

Yakma ünitelerinde yakıt olarak kullanılan kömürlerin kaynaklarının farklı olmasından dolayı her bir kazana bağlı bacagazı arıtma ünitesi yıkayıcı kule içerisinde bulunan suyun florür oranları da farklıdır. Yakıt olarak kullanılan kömürlerin florür konsantrasyonları ve kazanlara bağlı bacagazı arıtma ünitesi yıkayıcı kulede bulunan sulara ait florür konsantrasyonları Çizelge 2. ve Çizelge 3.'te verilmiştir.

Çalışmada kimyasal arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan

kimyasallar tercih edilmiştir. pH ayarlayıcı olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), koagülant olarak demir-3-klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 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 uygulanmıştır.

Çizelge 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

Çizelge 2. Yakıt olarak kullanılan kömürlerin özellikleri

	Kaynak	
	Güney Afrika	Kolombiya
Florür (mg/kg)	245	77

Çizelge 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 %75 Kolombiya
Yıkayıcı kule florür konsantrasyonu (mg/L)	19,2	36,7

Metot

Kömürde florür analizi için bomba kalorimetre içerisine 5 mL NaOH konulmuş ve kalorimetre içerisinde belirli miktarda kömür yakılmıştır. Yanma sonra elde edilen çözelti su ile seyreltilmiş ve iyon seçimli elektrot (ISE) ile analiz edilmiştir.

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 çalışmaları ASTM D 2035-80 no'lu standarda uygun olarak yapılmıştır.

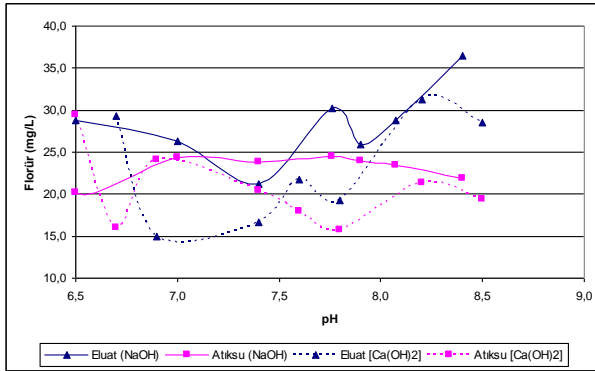
Arıtma sonrası elde edilen atıksu içerisinde florür konsantrasyonu tayini için atıksuda sülfat miktarının yüksek olması nedeniyle iyon seçimli elektrot (WTW

pH/ion 340i iyonmetre ve WTW F800 kombine elektrot) kullanılmış ve Standart Metodlar, SM 4500-F.C'ye göre analiz edilmiştir (Eaton ve ark., 2005).

Koagülasyon çamurunda florür konsantrasyonu analizi için eluat hazırlanmış (TS EN 12457-4) ve eluatta florür analizi ISE ile yapılmıştır.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

a. Koagülant olarak alüminyum sülfat kullanımının, koagülasyon çamuru eluatta florür konsantrasyonuna etkisi:

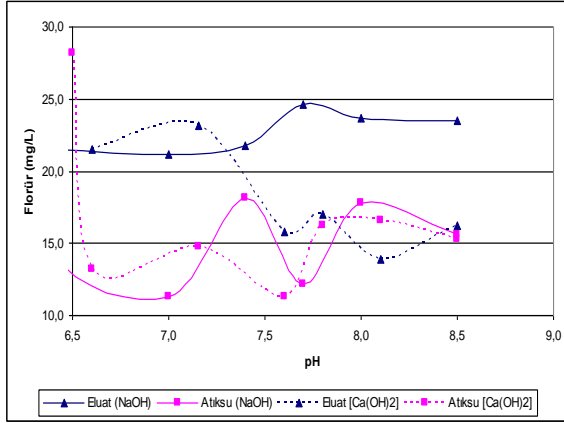


Şekil 1. 350 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajında NaOH ve $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının florür konsantrasyonuna etkisi.

kullanılması durumunda, giriş 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. pH ayarlamasının $Ca(OH)_2$ ile yapıldığı çalışmalarda ise 30 mg/L olan florür konsantrasyonu, koagülasyon sonrası 15-25 mg/L arasına düşmüş ancak pH'a bağlı bir değişim net olarak gözlenmemiştir. 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.

Alüminyum sülfat koagülant miktarının artırılarak 650 mg/L'ye çıkartıldığı çalışmalarda ise pH ayarlayıcı olarak NaOH kullanılması durumunda atıksu florür konsantrasyonu 28 mg/L'den 12 mg/L'ye kadar düşmüştür. Ancak, koagülasyon çamur eluatta yapılan florür analizlerinde limit değer olan 15 mg/L'den daha düşük bir değere ulaşamamıştır. pH 6,5 - 7,5

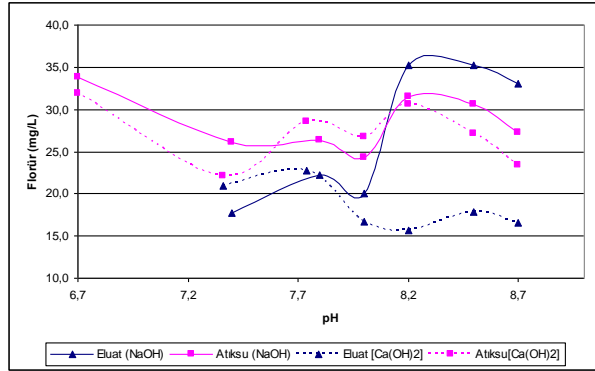
350 mg/L ve 650 mg/L sabit dozda alüminyum sülfat ile beraber NaOH ve $Ca(OH)_2$ kullanımının farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatta florür iyonu konsantrasyonuna etkileri Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Çalışmalar esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir. Alüminyum sülfat miktarının 350 mg/L olduğu koagülasyon çalışmalarında pH ayarlayıcı olarak NaOH



Şekil 2. 650 mg/L sabit $Al_2(SO_4)_3$ dozajında NaOH ve $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının florür konsantrasyonuna etkisi.

arasında 21 mg/L civarında olan eluat florür miktarı pH 7,5'in üstünde 24 mg/L'ye yükselmiştir. $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının yapıldığı çalışmalarda ise atıksuda florür miktarı etkin bir şekilde azalmış, 28,2 mg/L olan florür konsantrasyonu pH 6,5 ile pH 7,6 arasında 14 mg/L'nin altına düşmüştür. Eluat analizlerinde ise, düşük doz alüminyum sülfat kullanımının aksine pH 7,5'in üstüne çıktığında eluatta florür konsantrasyonu azalmış hatta pH 8,1 değerinde tehlikeli atık limit değeri olan 15 mg/L'den düşük çıkmıştır.

b. *Koagülant olarak demir-3-klorür kullanımının, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonuna etkisi:*



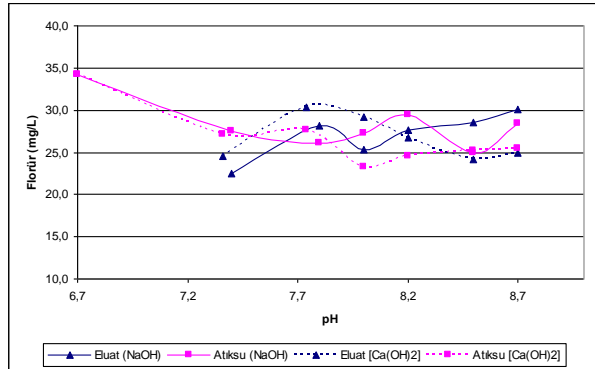
Şekil 3. 100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajında NaOH ve $Ca(OH)_2$ ile pH ayarlamasının florür konsantrasyonuna etkisi.

100 mg/L ve 200 mg/L sabit dozda demir-3-klorür ile beraber NaOH ve $Ca(OH)_2$ kullanımının farklı pH'larda atıksuda florür iyonu giderimi ve koagülasyon çamuru eluatında florür iyonu konsantrasyonuna etkileri Şekil 3 ve Şekil 4'ta gösterilmiştir. Çalışmalar esnasında flokülant olarak 5 mg/L anyonik polielektrolit eklenmiştir. 100 mg/L sabit $FeCl_3$ dozajının olduğu çalışmalarda pH ayarlaması

için NaOH kullanılması durumunda pH 7,5 – 8,0 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. pH ayarlamasının $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapıldığı çalışmalarda ise 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.

Demir-3-klorür miktarının 200 mg/L'ye yükseltildiği çalışmalarda pH ayarlayıcı olarak NaOH kullanılması durumunda 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, 24,2 mg/L olarak pH 8,5'te bulunmuştur. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile pH ayarlamasının yapıldığı çalışmalarda ise 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 FeCl_3 dozajında elde edilen değerlerden daha düşük değildir.



Şekil 4. 200 mg/L sabit FeCl_3 dozajında NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile pH ayarlamasının florür konsantrasyonuna etkisi.

c. *Koagülant olarak uçucu kül kullanımının, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonuna etkisi:*

Santralden çıkan uçucu külün atıksu arıtımında tek başına kullanılması 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'te verilmiştir.

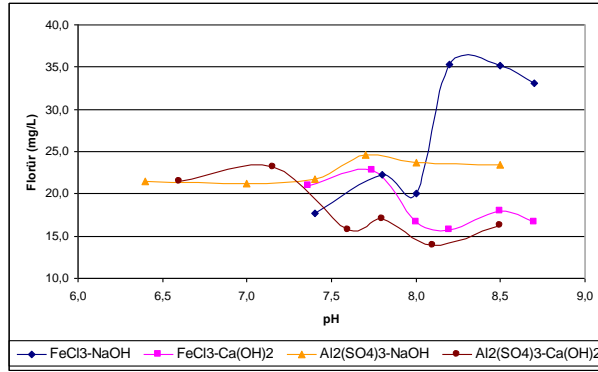
Çizelge 4. Atıksuya yardımcı koagülant olarak 1,00 g uçucu kül eklenmesi durumunda atıksu ve koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu

Koagülant	Baz	pH	Florür (mg/L)		
			Giriş suyu	Çıkış suyu	Eluat
FeCl ₃ ·6H ₂ O	NaOH	7,8	30,2	28,1	30,7
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Ca(OH) ₂	7,8	30,2	26,8	33,7
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	NaOH	7,8	30,2	23,5	27,5
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Ca(OH) ₂	7,8	30,2	21,4	21,9

Çizelgeden görüldüğü üzere, uçucu külün kullanıldığı çalışmalarda etkin bir florür giderimi gözlenmemiştir. 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.

Tartışma ve Sonuçlar

Kullanılan baz ve koagülantlara bağlı olarak koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonu Şekil 5'de 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. Eluat analizi sonuçlarının karşılaştırılması

birleşerek düşük çözünürlüklü CaF₂'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

Şekil 5'te görüldüğü üzere, koagülasyon çamuru eluatında florür konsantrasyonunun en düşük çıktığı çalışmalar, koagülant olarak Al₂(SO₄)₃·18H₂O ile beraber Ca(OH)₂'in kullanıldığı çalışmalardır. Bunu takiben FeCl₃ ile Ca(OH)₂'nin birlikte kullanıldığı çalışmalarda da nispeten düşük değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi, atıksu ortamında bulunan florür iyonunun, Ca(OH)₂'den gelen kalsiyum iyonu ile

mg/L değerinin altında olan çalışmalar, aynı değerleri kullanarak tekrar çalışılmış, fakat bu çalışmaların bir kısmında F^- konsantrasyonu, sınır değer üzerinde çıkmıştır. İşlemin tekrarlanabilirliğinin istenilen düzeyde olmaması, atıksu ortamındaki florür iyonunun 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.

Atıksulardan florür giderimi ile ilgili yapılan çalışmaların tamamı, ortamda silikat, fosfat, sülfat ve nitrat iyonları varlığının gerek kimyasal çöktürme gerekse adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmada negatif etki yaptığını ortaya koymaktadır (Sujana ve ark., 1998; Huang ve Liu, 1999; Mahramanlioğlu ve ark., 2002; Beyhan, 2003; İslam ve Patel, 2006). 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'te bazı florür bileşikleri ve çözünürlük çarpımları verilmiştir. 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).

Çizelge 5. Bazı florür bileşikleri ve çözünürlük çarpımları (25°C'de)

Bileşik adı	Formülü	K_{cc}
Skandiyum florür	ScF_3	$4,2 \times 10^{-18}$
Kalsiyum florür	CaF_2	$5,3 \times 10^{-9}$
Magnezyum florür	MgF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Baryum florür	BaF_2	$1,0 \times 10^{-6}$
Lityum florür	LiF	$3,8 \times 10^{-3}$

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

- 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.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E., QUEROL, X.; 2007a. Stabilization Of FGD Gypsum for its Disposal in Landfills Using Amorphous Aluminium Oxide as a Fluoride Retention Additive. *Chemosphere*, 69: 295-302.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E., QUEROL, X.; 2007b. Study Of The Use Of Coal Fly Ash as an Additive to Minimise Fluoride Leaching From FGD Gypsum for its Disposal. *Chemosphere*, 71: 140-146.
- ANONİM, 2001. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu" (DPT 2569 ÖİK 585)
- ASTM D 2035-80 Standard Practice for Coagulation Flocculation Jar Test of Water, 2003.
- BEYHAN, M.; 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul, 127s.
- 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,
- 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.
- 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 Desulphurisation Process*. Avusturya, 151s.
- 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.
- 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.
- QI, Q., LİU, J., CAO, X., ZHOU, J., CEN, K.; 2002. Fluorine Distribution Characteristics in Coal and Behavior of Fluorine During Coal Combustion. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 53(6): 572-577.

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