

Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile sulu çözeltilerden florür giderimi: İzoterm ve kinetik çalışmaları

Fluoride removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium electrodes: Isotherm and kinetic studies

Senem YAZICI GÜVENÇ^{1*}, Gamze VARANK², Ahmet DEMİR³

^{1,2,3}Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
senem.yazici87@gmail.com, gvarank@yildiz.edu.tr, ahmetd@yildiz.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.08.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 05.02.2018
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.03206
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmanın ana amacı, alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon tekniği ile sulu çözeltilerden florürün giderilmesidir. Çalışma koşullarını optimize etmek için akım yoğunluğu, zaman ve giriş florür konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar, 11 mA/cm² akım yoğunluğu, 30 dk reaksiyon süresi ve 10 mg/L giriş florür konsantrasyonu koşullarında %87,4 maksimum giderim veriminin elde edildiğini göstermiştir. Elektrokoagülasyon mekanizması ve prosesin karakteristik parametreleri izoterm (Langmuir and Freundlich) ve kinetik modeller (1. ve 2. Derece) ile analiz edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri ile uyum sağlamıştır. Kinetik çalışma sonuçları, farklı koşullar altında 2. derece kinetik modelin daha yüksek korelasyon katsayısı sağladığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, Florür giderimi, İzoterm ve kinetik modeller

Abstract

The main objective of the present study was the removal of fluoride from aqueous solution by electrocoagulation technique using aluminum electrodes. The effect of various parameters such as current density, time and initial fluoride concentration were studied to optimize the conditions. Experimental study showed that maximum removal efficiency (87.4%) was achieved at the conditions of current density 11 mA/cm², reaction time 30 min and initial fluoride concentration 10 mg/L. Isotherm models (Langmuir and Freundlich) and kinetic models (pseudo-first order and pseudo-second order) were used to analyze the electrocoagulation mechanism and characterize the process parameters. Experimental data well fitted with Langmuir and Freundlich isotherm equations and results of the kinetic study indicated that pseudo-second order kinetic model give higher correlation coefficients for different conditions.

Keywords: Electrocoagulation, Fluoride removal, Isotherm and kinetic models

1 Giriş

Florür, düşük konsantrasyonlarda diş ve kemikler üzerinde yararlı etkilere, yüksek konsantrasyonlarda ise insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere sebep olabilen önemli bir elementtir [1],[2]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularında izin verilen maksimum florür konsantrasyonu aralığını 0.5-1.5 mg/L olarak belirlemiştir. Su ve atıksulardan florür giderimi için kireç ile çöktürme, iyon değişimi [3], ters osmoz [4], adsorpsiyon [5], demir ve alüm kullanılarak çöktürme ve koagülasyon prosesleri [6],[7] elektrodializ [8], elektrokoagülasyon [9], elektroflotasyon [10] ve elektrokimyasal oksidasyon gibi pek çok yöntem uygulanmaktadır. Sağlamış olduğu avantajlar sayesinde bu yöntemler arasında elektrokoagülasyon çoğunlukla tercih edilen bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları basit ekipman gerekliliği, kolay işletilebilmesi, enerji verimliliği, kısa bekleme süreleri, düşük oranda çamur oluşumu, ilave kimyasal gereksinimi olmaması ve düşük maliyettir [11].

Elektrokoagülasyon (EK), reaktör içine yerleştirilen bir anot elektrot ile doğrudan elektrik akımının uygulandığı ve koagulant iyonlarının (Al⁺³, Fe⁺³, Fe⁺²) oluştuğu elektrokimyasal bir tekniktir [12]. Son araştırmalar, EK prosesin pek çok avantajı sebebiyle yukarıda bahsedilen konvensional yöntemlere kıyasla daha alternatif verimli bir teknoloji olduğunu göstermiştir [13],[14]. Su ve atıksulardan florür giderimi üzerine yapılmış fazla sayıda çalışma [15]-[18]

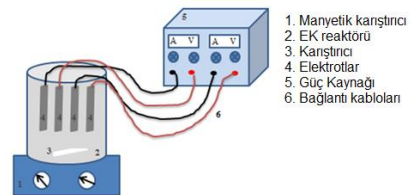
olmasına rağmen, izoterm ve kinetik modelleme üzerine yapılmış çalışma sınırlı sayıdadır.

Bu çalışma ile alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile florür giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen giderim verimini optimize etmek için, giriş florür konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi gibi proses değişkenleri üzerindeki etkiler incelenmiştir. EK mekanizması ve prosesin karakteristik parametreleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ve Lagergren's 1. derece ve Ho and McKay's 2. derece kinetik modelleri ile analiz edilmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Deneysel çalışmalar

Pleksiglas malzemeden yapılmış laboratuvar ölçekli reaktörün şematik görünümü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Elektrokoagülasyon deney düzeneğinin şematik görünümü.

EK reaktörü yüksekliği 13 cm ve çapı 9 cm'dir. EK prosesi için 4 monopolar olarak bağlı alüminyum plaka elektrot kullanılmıştır. Alüminyum plakalar 11,5 cm yüksekliğe, 6 cm genişliğe ve 0,1 cm et kalınlığına sahiptir. Ayrıca, her bir elektrotun efektif alanı 46,2 cm² olarak belirlenmiştir. Elektrotlar aralarındaki mesafe 1,5 cm olacak şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktöre doğrudan akım DC-regulated güç kaynağı ile sağlanmıştır (GoodWill GPC-3060D, 0-5 A and 0-30 V).

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere stok florür çözeltisi (1000 mg/L), sodyum florür (NaF) distile suda çözülürülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiden belli oranlarda seyreltme yapılarak 10 ile 75 mg/L konsantrasyon aralığında çözeltiler elde edilmiştir. Her bir deneysel çalışma için 600 mL çözelti ile çalışılmıştır. Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için Sridhar ve diğ. [19]'nin yaptıkları gibi her bir deneysel çalışma öncesi reaktörlere NaCl (1000 mg/L) elektrolit çözeltisi eklenmiştir. NaCl ilavesi ile elektrokoagülasyon prosesi için istenen iyon yükü sağlanmış olup böylelikle belirlenen akım yoğunluklarında deney setleri yürütülebilmektedir. Emamjomeh ve Sivakumar [20] florür gideriminin nötr pH seviyelerinde maksimum olduğunu tespit ettikleri için çözelti pH'sı nötr pH seviyesine (pH 7) ayarlanmıştır. Deneysel set sonrası birkaç saatlik çöktürme periyodu sonrası artırılmış numuneler toplanmış ve Standart Metotlara göre analiz edilmiştir. Çöktürme sonrası üst fazdan alınan numunelerde florür konsantrasyonu iyon kromatografi cihazı (ICS-3000 Dionex) kullanılarak belirlenmiştir.

3 Sonuç ve tartışma

3.1 Florür giderimi üzerine giriş konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi etkileri

EK prosenin performansını etkileyen önemli parametrelerden biri giriş pH değeridir [21]-[23]. Bu çalışmada, giriş pH değeri önceki çalışmada [24] tavsiye edildiği gibi nötr değerlere ayarlanmıştır. Deney setleri giriş konsantrasyonu (10-25-50-75 mg/L), reaksiyon süresi (5-10-15-20-25-30-45-60 dk.) ve akım yoğunluğu (11-22-33 mA/cm²) koşullarında yürütülmüştür. Reaksiyon süresinin başlangıcında hızlı bir giderim verimi elde edildiği ve daha sonra giderim verimi hızının sabit kaldığı görülmüştür. Deney setleri sonuçları incelendiğinde, her bir giriş florür konsantrasyonu için reaksiyon süresi arttıkça giderim verimlerinin de arttığı ve 30 dk.'dan sonra dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca, giriş florür konsantrasyonu arttıkça florür giderim veriminin azaldığı da belirlenmiştir. En yüksek florür giderim verimi giriş konsantrasyonu 10 mg/L ve akım yoğunluğu 33 mA/cm² olduğunda gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu arttıkça florür giderim verimi ile birlikte oluşan çamur miktarı da artmaktadır. Bu çalışma sonuçları Sekman ve diğ. [23] tarafından yapılan çalışma sonuçları ile uyum göstermektedir.

3.2 İzoterm modeller

Elektrot tüketim miktarı Faraday Kanunu ile hesaplanmıştır. Üretilen flok miktarı ise stokiyometrik olarak belirlenmiştir. Bir zaman periyodu için kullanılan koagülant miktarı tahmini ile florür giderimi adsorpsiyon prosesi kullanılarak modellenebilir. En yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm denge modelleri Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleridir. Langmuir izoterm denklemi (1) ve Freundlich izoterm denklemi (2)'de verilmiştir;

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (1)$$

C_e = Denge durumunda çözeltinin
kirlenici konsantrasyonu, $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$

q_e = Denge durumunda, birim adsorbant üzerine
adsorplanan kirlenici miktarı, $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$

Q_0 = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit, $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$

k_L = Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit, $\left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)$

Burada Q_0 ve k_L parametreleri sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini veren Langmuir parametreleridir.

Q_e/q_e' ye karşılık C_e değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle eğimi $1/Q_0$ ve sabiti $1/k_L Q_0$ olan bir doğru elde edilir. Teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m (mg/g) $k_L Q_0$ oranı ile hesaplanır.

Langmuir izotermde, adsorpsiyon verimi adsorbant başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbant miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbant konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (2)$$

C_e = Denge durumunda

çözeltinin kirlenici konsantrasyonu $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$

q_e = Birim adsorbant üzerinde

adsorplanan kirlenici miktarı $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$

K_f = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit $\left(\frac{\text{L}}{\text{g}}\right)$

n = Adsorpsiyon şiddetini ifade eden sabit (birimsiz)

Freundlich izotermde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir.

Freundlich izotermi, heterojen yüzey adsorpsiyonunu ve yüzeydeki farklı çekim gücüne sahip alanları ifade eder. Bu izotermde göre daha yüksek bağlanma gücüne sahip alanlar öncelikle adsorbant ile kaplanır, bağlanma gücü yüzey doldukça düşer [25]. Freundlich izotermi üstel bir eşitlik olduğu için, adsorbant konsantrasyonunun arttıkça adsorbant yüzeyindeki adsorbant konsantrasyonunun da arttığı varsayımı üzerine kuruludur [26]. Freundlich izotermi ampirik sabitleri k_f

adsorpsiyon kapasitesini, n ise çözelti ve konsantrasyon arasındaki çekim derecesini ifade eder. Yüksek K_f değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade eder [27]. Adsorbant ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri korelasyon katsayıları ve denge sabitleri Tablo 1’de verilmiştir. Yüksek R^2 değerlerine bağlı olarak, florür giderimi için deneysel verilerin etkili bir biçimde Langmuir ve Freundlich modelleri ile tanımlandığı sonucuna varılabilmektedir. R^2 değerlerinin Langmuir izoterm modeli için 0.99’dan, Freundlich izoterm modeli için 0.98’den yüksek olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1: Langmuir ve Freundlich İzoterm model parametreleri.

İzoterm Model	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	İzoterm Parametreler			
		K_L	a_L	R^2	
Langmuir	11	0.0943	1000	0.9904	
	22	0.151	476.19	0.9908	
	33	0.118	400	0.9999	
Freundlich	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)		K_F	n	R^2
	11	99.09	1.525	0.9900	
	22	68.40	1.688	0.9856	
	33	47.63	1.5858	0.9927	

3.3 Kinetik modeller

EK prosesi ile sulu çözeltiden florür giderim verimi hızını belirlemek için 1. ve 2. derece kinetik modelleri kullanılarak deneysel veriler analiz edilmiştir. Kinetik modelleme çalışmalarda optimum koşulları belirlemek için ön deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

1. dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4)$$

$dq/dt = t$ dakikada floklara adsorbe edilen florürün miktarıdır.

$q_e =$ Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

$k_1 =$ birinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (min^{-1})

Denklem (4)’ün entegre edilmiş hali:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

q_e ve k_1 , $\log(q_e - q)$ ile zaman (t) arasındaki çizilen eğrinin eğiminden yararlanılarak hesaplanır. Bu eğimi oluşturan noktalar arasından düz bir çizgi çizildiğinde, bu kinetik modelin uygulanabilirliği belirlenebilir.

2. dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{dp}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (6)$$

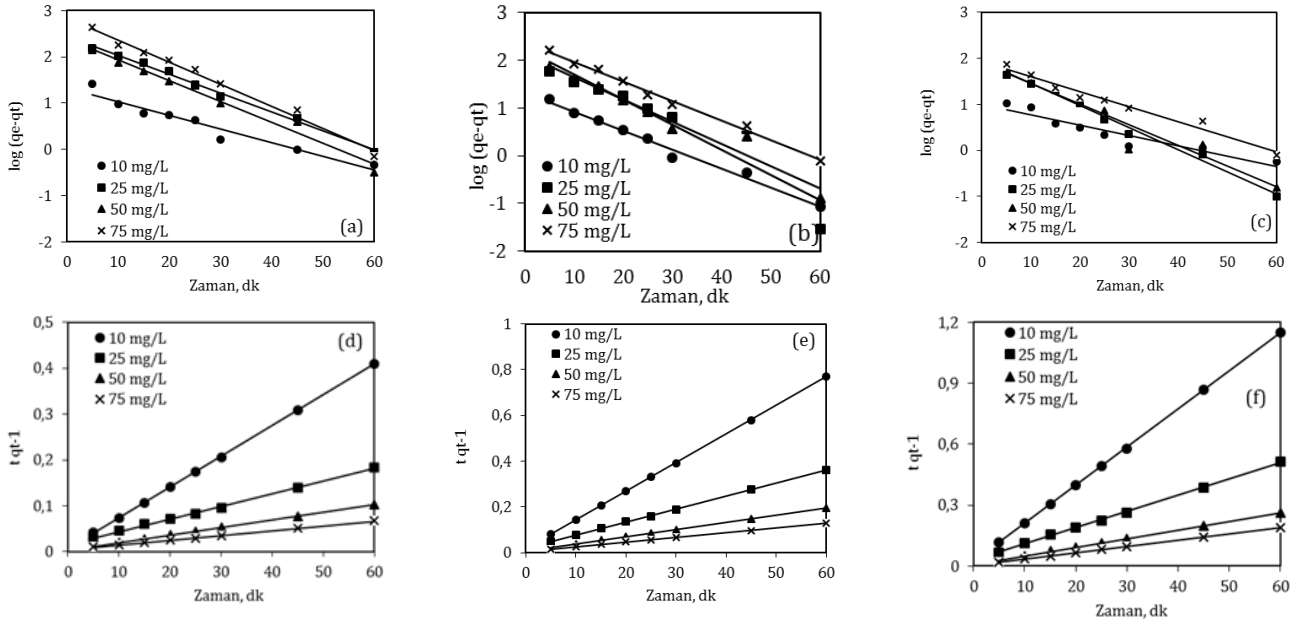
k_2 , ikinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (min^{-1})

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

2. derece kinetik model sabitleri, q_e ve k_2 , eğrilerin kesişim noktasından yararlanılarak hesaplanmıştır. Kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları Tablo 2’de görüldüğü gibidir ve doğrularlaştırılmış 1. ve 2. derece kinetik modelleri Şekil 2’de gösterilmiştir. 2. derece kinetik modele göre hesaplanan q_e değerleri deneysel verilere daha yakın olduğundan, florür giderimi için 2. derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu sonucu çıkarılmıştır (Tablo 2). Ayrıca, 2. derece kinetik model için korelasyon katsayıları da daha yüksek tespit edilmiştir.

Tablo 2: 1. ve 2. Derece kinetik modeller için kinetik parametreler

Kinetik Model	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Kinetik Parametreler				
			k_1	q_e	R^2		
1. Derece kinetik model	11	10	0.0684	21.69	0.9376		
		25	0.0939	275.80	0.9936		
		50	0.1041	247.97	0.9790		
		75	0.1098	705.83	0.9884		
		10	0.0916	21.41	0.9884		
	22	25	0.1211	169.82	0.8704		
		50	0.1068	128.41	0.9577		
		75	0.0946	239.27	0.9939		
		10	0.0518	10	0.8993		
		25	0.1103	83.868	0.9890		
	33	50	0.1036	80.038	0.9275		
		75	0.0751	84.22	0.9715		
		2. Dereceden kinetik model	11	10	0.0067	149.25	0.9999
				25	0.000502	357.14	0.9985
				50	0.000963	588.23	0.9999
75	0.000238			1000	0.9985		
10	0.00897			80	0.9999		
22	25		0.00172	175.43	0.9998		
	50		0.00186	312.5	0.9998		
	75		0.000689	500	0.9997		
	10		0.0157	53,2	0.9999		
	25		0.00226	125	0.9999		
33	50		0.00256	232.56	0.9997		
	75		0.00204	322.58	1		



Şekil 2: Elektrokoagülasyon prosesi ile florür giderimi için kinetik modellerin karşılaştırılması 1.derece (a): 11, (b): 22, (c): 33 mA/cm², 2.derece (d): 11, (e): 22, (f): 33 mA/cm².

4 Sonuç

Bu çalışma, alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile sulu çözeltilerden florür gidermek için giriş florür konsantrasyonu (10-25-50-75 mg/L), reaksiyon süresi (5-10-15-20-25-30-45-60 dk.) ve akım yoğunluğu (11-22-33 mA/cm²) olan çeşitli koşullar altında yürütülmüştür. Çözeltiye verilen elektrik akımı arttıkça florür giderim verimi artmaktadır. Yüksek akım koşulları altında hem Langmuir hem de Freundlich modellere uyum R² değeri ile daha yüksek olmuştur. Elektrokoagülasyon prosesi artan süreler ile florür giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Fakat 30 dk.'lık işletme süresinden sonra florür giderim veriminde önemli bir artış görülmemiştir. Ayrıca, proses süresinin artışı elektrik tüketim maliyetini arttıracığından optimum proses süresi 30 dk. olarak seçilmiştir. Giriş konsantrasyonun florür giderim verimi üzerine etkisine bakıldığında ise akım ve süre parametrelerinin aksine giriş konsantrasyonu arttıkça florür giderim veriminin düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu sebeple en yüksek giderim verimi sağlayan optimum giriş florür konsantrasyonu 10 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Deneysel çalışma için optimum koşullar; pH 7, reaksiyon süresi 30 dk. akım yoğunluğu 33 mA/cm² ve giriş konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında florür giderimi %87,4 oranında olmuştur. Proses parametrelerini karakterize etmek ve elektrokoagülasyon mekanizmasını analiz etmek için izoterm (Langmuir and Freundlich) ve kinetik (Lagergren's 1.derece, Ho and McKay's 2.derece) modeller kullanılmıştır. Çalışmanın sonucu, florür gideriminin kompleks bir proses olduğunu, tek tabakalı ve heterojen yüzey koşulları gibi iki farklı mekanizma içerdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, deneysel sonuçların hem 1. derece hem de 2. derece kinetik modellerle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, söz konusu kinetik modeller arasında, önemli ölçüde yüksek korelasyon katsayısı nedeniyle Ho and McKay's 2. derece kinetik modele daha yüksek oranda uyumluluk sağlamaktadır.

5 Kaynaklar

- [1] Miretzky P, Cirelli AF. "Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review". *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(4), 231-240, 2011.
- [2] Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J. "Removal of fluoride from drinking water by cellulose @ hydroxyapatite nanocomposites". *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 269-275, 2013.
- [3] Meenakshi S, Viswanathan N. "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption". *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2), 438-450, 2007.
- [4] Liu JX, Hu Z, Zhu C, Wen G, Meng X. "Removal of fluoride and total dissolved solids from coalbed methane produced water with a movable ultra-low pressure reverse osmosis system" *Desalination and Water Treatment*, 51(22-24), 4359-4367, 2013.
- [5] Sujana MG, Mishra A, Acharya BC. "Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies". *Applied Surface Science*, 270, 767-776, 2013.
- [6] Gong WX, Qu JH, Liu RP, Lan HC. "Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 88-93, 2012.
- [7] Bazrafshan E, Ownagh KA, Mahvi AH. "Application of electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes for fluoride removal from aqueous environment" *E-Journal of Chemistry*, 9(4), 2297-2308, 2012.
- [8] Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S, Elmidaoui A. "Fluoride removal from brackish water by electrodialysis". *Desalination*, 133(3), 215-223, 2001.

- [9] Sandoval MA, Fuentes R, Nava JL, Rodríguez I. "Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator and clarifier". *Separation and Purification Technology*, 134, 163-170, 2014.
- [10] Maleki A, Mahvi AH, Daraei H, Rezaei R, Meihami N, Mohammadi K, Zandia SS. "Influence of selected anions on fluoride removal in electrocoagulation/electroflotation". *Research Report Fluoride*, 48(1), 23-47, 2015.
- [11] Rajeshwar K, Ibanez J, Swain GW. "Electrochemistry and the environment". *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (11), 1077-1091, 1994.
- [12] Valero D, Ortiz JM, Garcia V, Exposito E, Montiel V, Aldaz A. "Electrocoagulation of wastewater from almond industry". *Chemosphere*, 84(9), 1290-1295, 2011.
- [13] Kitagaki T, Hoshino T, Sambommatsu Y, Yano K, Takeuchi M, Igarashi T, Suzuki T. "Fission product separation from seawater by electrocoagulation method". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296, 975-979, 2013.
- [14] Kamaraj R, Vasudevan SS. "Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution". *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 522-530, 2015.
- [15] Hu CY, Lo SL, Kuan WH. "Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes". *Water Research*, 37(18), 4513-4523, 2003.
- [16] Zuo Q, Chen X, Li W, Chen G. "Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water". *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 452-457, 2008.
- [17] Ghanizadeh G, Shariati neghab G, Salem M, Khalagi K. "Taguchi experimental design for electrocoagulation process using alternating and direct current on fluoride removal from water". *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12675-12683, 2015.
- [18] Zhang C, Tan S, Niu X, Su P. "Treatment of geothermal water with high fluoride content by electrocoagulation". *Desalination and Water Treatment*, 54(8), 2223-2227, 2015.
- [19] Sridhar R, Sivakumar V, Immanuel VP, Maran JP. "Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process". *Journal of Hazardous Material*, 186(2-3), 1495-1502, 2011.
- [20] Emamjomeh MM ve Sivakumar M "Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor". *Journal of Environmental Management*, 90(2), 102-1212.
- [21] Chen X, Chen G, Yue PL. "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation". *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 65-76, 2000.
- [22] Chen G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41, 2004.
- [23] Sekman E, Top S, Uslu E, Varank G, Bilgili MS. "Treatment of oily wastewater from port waste reception facilities by electrocoagulation". *International Journal Environmental Research*, 5(4), 1079-1086, 2011.
- [24] Bensadok K, Benammara S, Lapique F, Nezzal G. "Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes". *Journal of Hazardous Material*, 152(1), 423-430, 2008.
- [25] Sathishkumar M, Binupriya AR, Vijaraghavan K, Yun S. "Two and three parameter isothermal modeling for liquid-phase sorption of procion blue h-b by inactive mycelial biomass of *panus fulvus*". *Journal of Chemistry Technology and Botechnology*, 82, 389-398, 2007.
- [26] Hamdaoui Q, Naffrechoux E. "Modelling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon; Part I. Two-parameter models and equations allowing determinations of thermodynamic parameters". *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 381-394, 2007.
- [27] Donat R, Akdogan A, Erdem E, Çetişli H. "Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 43-52, 2005.