

Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin  
İncelenmesi

Betül Kıvanç

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat, 2011

Investigation of Phosphate Removal From Aqueous Solutions by Adsorption and Ion  
Exchange Methods

Betül Kıvanç

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

February, 2011

Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin  
İncelenmesi

Betül Kıvanç

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. T. Ennil Köse

şubat, 2011

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Betül KIVANÇ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. T. Ennil KÖSE

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. T. Ennil KÖSE

**Üye** : Prof. Dr. M. Rıza ALTIOKKA

**Üye** : Prof. Dr. Sermet KABASAKAL

**Üye** : Doç. Dr. Neşe ÖZTÜRK

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yöntemi ve Lewatit Monoplus M600 reçinesi ile iyon değişimi yöntemi ile fosfat giderimi incelenmiştir.

Yumurta kabuğu ile adsorpsiyon işlemi çalışmalarında; yumurta kabuğunun kalsinasyon sıcaklığı, temas süresi, ortam sıcaklığı, adsorban miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH'ı, farklı iyonların fosfat giderimine etkisi incelenmiş ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. En iyi fosfat giderimi; 800 °C'de kalsine edilmiş 0,5 g yumurta kabuğu ile 100 mg/L fosfat çözeltisinin orijinal pH değeri 5,65'de, 25 °C'de 1 saat adsorpsiyon işlemi ile sağlanmıştır. Sülfat, nitrat ve amonyum iyonlarının fosfat giderimine hemen hemen hiç etkisi olmadığı ve 0,5 M NaOH ile fosfatın %37,8'inin desorbe olduğu görülmüştür. Fosfat adsorpsiyon verilerinin yalancı 2. mertebe modeline ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich ve Dubinin Raduskevich izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Lewatit Monoplus M600 reçinesi ile iyon değişimi çalışmalarında, temas süresi, ortam sıcaklığı, reçine miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH'ı, farklı iyonların fosfat giderimine etkisi incelenmiş ve elüsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. En iyi fosfat giderimi; 0,5 g reçine ile 100 mg/L fosfat çözeltisinin pH 10 değerinde, 25 °C'de 3 saat iyon değişimi ile sağlanmıştır. Sülfat, nitrat ve amonyum iyonların fosfat giderimini az da olsa etkilediği ve 0,5 M NaCl ile fosfatın % 86,4'ünün elüsyonu sağlandığı görülmüştür. İyon değişimi mekanizmasının Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeline göre Kül Tabakası Kontrollü ve Sonsuz Çözelti Hacmi Modeline göre Tanecik Difüzyon Kontrollü olduğu belirlenmiştir. Fosfat sorpsiyon izoterminin Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfat, yumurta kabuğu, Lewatit Monoplus M600, adsorpsiyon, iyon değişimi

## SUMMARY

In this study, removal of phosphate by the adsorption method with calcined eggshell and the ion exchange method with Lewatit Monoplus M600 resin were investigated.

In the adsorption studies with egg shell, the effects of egg shell calcination temperature, contact time, temperature, amount of adsorbent, initial concentration of solution, initial pH of the solution and presence of the different ions on removal of phosphate were investigated and desorption processes was realized. The best removal of phosphate was supplied by adsorption of 0.5 g of calcined eggshell at 800 °C and 100 mg / L phosphate solution at the original pH value of 5.65, at 25 ° C for 1 hour. No effects of sulfate, nitrate and ammonium ions on phosphate removal and desorption of 37.8 % of phosphate with 0.5 M NaOH were observed. It was determined that the phosphate adsorption data were in accordance with pseudo second order and adsorption isotherm with and Dubinin Radushkevich isotherm model. The thermodynamic parameters were calculated by using data obtained at different temperatures.

In the ion exchange studies with Lewatit Monoplus M600, the effects of contact time, ambient temperature, amount of resin, initial concentration of solution, initial pH of the solution, and presence of the different ions on removal of phosphate were investigated and the elution process was realized. The best phosphate removal was obtained by ion exchange of 0.5 g resin from 100 mg/L phosphate solution at pH value of 10 and at 25 ° C for 3 hour. Poor effect of sulfate, nitrate and ammonium ions on phosphate removal and elution of 86.4 % of phosphate with 0.5 M NaCl were observed. The ion exchange mechanism was determined as the Ash Layer Control according to Unreacted Core Model and Particular Diffusion Control according to Infinite Solution Volume Model. It was observed that phosphate sorption isotherm was in accordance with Freundlich isotherm. The thermodynamic parameters were calculated by using data obtained at different temperatures.

**Key words:** Phosphate, egg shell, Lewatit Monoplus M600, adsorption, ion exchange

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. T. Ennil KÖSE'ye,

Laboratuar cihazlarının temininde hocalarım Doç. Dr. Neşe ÖZTÜRK ve Yrd. Doç Dr. Levent HOŞGÜN'e,

SEM fotoğraflarını çeken Uzman Arslan TEKER'e,

BET analizlerinin gerçekleştirilmesinde Yrd. Doç. Dr. Fatma TÛMSEK'e ve yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarında yanımda olan ve her türlü desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Emre UĞURLUOĞLU'na yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hayatını bana adayan ve her an desteğini gördüğüm annem Sadife KIVANÇ'a sonsuz teşekkürler.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
TEŞEKKÜR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xviii
1. GİRİŞ .....	1
2. ATIKSU VE KİRLETİCİLER .....	3
3. FOSFATIN DOĞADA BULUNUŞU, KAYNAKLARI VE FOSFAT KİRLİLİĞİ ...	6
3.1. Fosfatın Doğada Bulunuşu ve Fosfat Kaynakları .....	6
3.2. Fosfat Kirliliği .....	10
4. ATIKSULARDAN FOSFAT GİDERİM YÖNTEMLERİ .....	13
4.1. Kimyasal Çöktürme ile Fosfat Giderimi .....	14
4.2. Biyolojik Fosfat Giderimi .....	18
4.3. Fiziksel Fosfat Giderimi .....	19
5. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE FOSFAT GİDERİMİ .....	21
5.1. Adsorpsiyon .....	21
5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	21
5.2.1 Fiziksel adsorpsiyon .....	22
5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	22
5.2.3. İyonik adsorpsiyon .....	23
5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	23



## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

5.3.1. pH .....	23
5.3.2. Sıcaklık.....	24
5.3.3. Adsorban miktarı ve yüzey alanı .....	24
5.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri .....	25
5.3.5. Karıştırma hızı.....	25
5.4. Adsorpsiyon Mekanizması .....	26
5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	27
5.5.1. Langmuir izotermi .....	27
5.5.2. Freundlich izotermi .....	30
5.5.3. Dubinin – Radushkevich izotermi .....	31
5.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	33
5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	35
5.8. Fosfat Adsorpsiyonunda Kullanılabilen Adsorbanlar.....	38
5.9. Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	41
6. İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE FOSFAT GİDERİMİ.....	46
6.1. İyon Değiştiricilerle Çalışma Yöntemleri .....	48
6.1.1. Kesikli yöntem .....	48
6.1.2. Kesiksiz yöntem.....	49
6.1.3. Kolonda iyon değişimi .....	49
6.2. İyon Değiştiriciler .....	50
6.2.1. Doğal iyon değiştiriciler .....	50
6.2.2. Sentetik iyon değiştiriciler .....	50
6.2.3. İyon değiştiricilerde fonksiyonel gruplar .....	51
6.2.4. İyon değiştirici tipleri .....	52
6.3. Kapasite.....	55
6.4. İyon Değişimi Mekanizmaları .....	55

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

6.4.1.Sonsuz çözeltili hacmi modeli (Infinite solution volume model) ...	56
6.4.2.Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli (Unreacted core model).....	57
7.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	60
7.1. Yumurta Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfat Giderimi..	61
7.1.1. Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	65
7.1.2.Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	66
7.1.3.Adsorpsiyon kinetiği .....	66
7.1.4.Termodinamik parametreler .....	66
7.1.5.Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	67
7.1.6. İzoterm çalışmaları .....	67
7.1.7. pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	67
7.1.8. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	67
7.1.9. Desorpsiyon çalışmaları .....	69
7.2. Reçine Kullanılarak İyon Değişimi ile Fosfat Giderimi .....	70
7.2.1.Sıcaklığın fosfat giderimi üzerine etkisi .....	71
7.2.2. İyon değişimi mekanizması.....	72
7.2.3.Termodinamik parametreler .....	72
7.2.4.pH'ın fosfat giderimi üzerine etkisi .....	72
7.2.5.Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi .....	72
7.2.6. İzoterm çalışmaları .....	72
7.2.7. Farklı iyonların fosfat giderimi üzerine etkisi .....	73
7.2.8. Elüsyon Çalışmaları .....	73

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

8.DENEYSEL VERİLER .....	75
8.1.Yumurta Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon İle Fosfat Giderimi Verileri...	75
8.1.1. Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	76
8.1.2. Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	79
8.1.3. Adsorpsiyon kinetiği .....	82
8.1.4. Termodinamik parametreler .....	84
8.1.5. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	84
8.1.6. İzoterm çalışmaları .....	87
8.1.7. pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	92
8.1.8. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	93
8.1.9. Desorpsiyon işlemi .....	94
8.2. Reçine Kullanılarak İyon Değişimi ile Fosfat Giderimi Verileri.....	96
8.2.1.Sıcaklığın fosfat giderimi üzerine etkisi.....	96
8.2.2. İyon değişimi mekanizması.....	98
8.2.3.Termodinamik parametreler .....	101
8.2.4.pH'ın fosfat giderimi üzerine etkisi .....	102
8.2.5.Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi .....	104
8.2.6. İyon değişimi izotermi .....	107
8.2.7. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	110
8.2.8. Elüsyon işlemi .....	111
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	113
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	117
EKLER	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Su içerisinde toplam fosforun olası dağılımı .....	6
3.2 Sucul sistemlerde önemli fosfor bileşikleri .....	8
5.1 Langmuir izotermi.....	28
5.2 Freundlich izotermi.....	30
5.3 Dubinin–Radushkevich izotermi.....	32
5.4 Yalancı 1.mertebe grafiği.....	34
5.5 Yalancı 2.mertebe grafiği.....	35
6.1 Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.....	58
7.1 Yumurta katmanlarının şematik gösterimi.....	62
7.2 Ham yumurta kabuğunun SEM fotoğrafı.....	63
7.3 Kalsine edilmiş yumurta kabuğunun SEM fotoğrafı.....	63
7.4 Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun gözenek boyut dağılımı.....	64
7.5 Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.....	65
8.1 Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, (T=25°C , t=1 sa, C <sub>o</sub> = 100mg PO <sub>4</sub> <sup>3-/L</sup> , adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).....	76
8.2 Sıcaklığın ve zamanın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi (C <sub>o</sub> = 100 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-/L</sup> , adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.3 25°C’de elde edilen veriler için yalancı 2.mertebe modeli.....	80
8.4 35°C’de elde edilen veriler için yalancı 2.mertebe modeli.....	80
8.5 45°C’de elde edilen veriler için yalancı yalancı 2.mertebe modeli.....	81
8.6 Farklı sıcaklıklarda $\ln K-1/T$ grafiği.....	83
8.7 Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi ( $T=25^{\circ}\text{C}$ , $t= 1$ sa).....	87
8.8 Langmuir izotermi grafiği.....	88
8.9 Freundlich izotermi gafiği.....	90
8.10 Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği.....	91
8.11 pH’ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, ( $T=25^{\circ}\text{C}$ , $t=1$ sa, $C_0 = 100\text{mg/L}$ , adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).....	93
8.12 Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, ( $T=25^{\circ}\text{C}$ , $t=1$ sa, $C_0 =$ $100\text{mg/L}$ , adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).....	94
8.13 Sıcaklığın ve zamanın fosfat giderimi üzerine etkisi.....	98
8.14 Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	99
8.15 Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	100
8.16 pH’ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi ( $T=35^{\circ}\text{C}$ , $t=3$ sa, $C_0 = 100\text{mg/L}$ , 0,5 g reçine).....	103

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
8.17 Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi (T=25°C, t=3 sa, pH=10).....	106
8.18 Langmuir izotermi grafiği.....	108
8.19 Freundlich izotermi grafiği.....	108
8.20 Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği .....	109
8.21 Farklı iyonların fosfat giderimi üzerine etkisi, (T=25°C, t= 3 sa, C <sub>o</sub> = 100mg/L, 0,5 g reçine).....	110

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Kimyasal giderim sırasında oluşan muhtemel çökeltiler .....	15
4.2. Çamur üretimini hesaplamada kullanılacak kimyasal tepkimeler.....	16
7.1. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi .....	62
7.2. Yumurta kabuğunun fiziksel özellikleri .....	64
7.3. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinenin özellikleri .....	71
8.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fosfat giderim verileri.....	75
8.2. 25 °C’de fosfat giderim verileri .....	77
8.3. 35°C’de fosfat giderim verileri .....	77
8.4. 45°C’de fosfat giderim verileri .....	78
8.5. Farklı sıcaklıklar için yalancı 1.mertebe ve 2.mertebe verileri .....	81
8.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler .....	83
8.7. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	84
8.8. 50 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	85
8.9. 75 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	85
8.10. 100 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	85
8.11. 150 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	86

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
8.12. 200 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	86
8.13. Langmuir izoterm verileri .....	88
8.14. Freundlich izoterm verileri .....	89
8.15. Dubinin-Raduskevich izoterm verileri .....	91
8.16. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için farklı izoterm modelleri ve sabitleri .....	92
8.17. Farklı pH'larda fosfat giderim verileri.....	92
8.17. Farklı derişimlerdeki iyonlarla fosfat adsorpsiyonu verileri.....	93
8.18. 0,5 M NaOH ile desorpsiyon verileri.....	94
8.19. 0,5 M NaCl ile desorpsiyon işlemi verileri .....	95
8.20. 25 °C'de fosfat giderimi verileri .....	96
8.21. 35 °C'de fosfat giderimi verileri .....	97
8.22. 45 °C'de fosfat giderimi verileri .....	97
8.23. Sonsuz çözelti hacmi modeli için kontrol basamağı verileri .....	99
8.24. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli Kontrol Basamakları verileri .....	100
8.25. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler .....	102
8.26. Reçine ile iyon değişimi için termodinamik parametreler .....	102



## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
8.27. Farklı pH'larda fosfat giderim verileri .....	103
8.28. 50 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	104
8.29. 75 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	104
8.30. 100 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	105
8.31. 150 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	105
8.32. 200 mg/L fosfat çözeltisi için veriler .....	106
8.33. Langmuir izoterm verileri .....	107
8.34. Freundlich izoterm verileri .....	108
8.35. Dubinin-Raduskevich izoterm verileri .....	109
8.36. Reçine ile fosfat giderimi için farklı izoterm modelleri ve sabitleri .....	109
8.37. Farklı derişimlerdeki iyonların varlığında fosfat giderim verileri .....	110
8.38. 0,5 M NAOH ile elüsyon verileri .....	111
8.39. 0,5 M NaCl ile elüsyon verileri .....	112

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
a	Stokiyometrik katsayı
b	Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (Langmuir İzoterm sabiti)
B	Adsorbanın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit, $\text{mol}^2/\text{j}^2$ , (Dubinin Radoskehvich İzoterm Sabiti)
Ce	Çözünen maddenin denge derişimi, mg/L
C <sub>0</sub>	Çözeltinin başlangıç derişimi, mg/L
C <sub>t</sub>	t anındaki derişim, mg/L
C	Değıştirilen taneciklerin toplam derişimi, mol/L
C <sub>SO</sub>	Tepkimeye girmeyen merkezdeki katı reaktantın derişimi, mol/L
C <sub>AO</sub>	Çözeltideki A nın derişimi, mol/L
D	Difüzyon katsayısı, $\text{m}^2/\text{s}$
D <sub>e,r</sub>	Katı fazdaki etkili difüzyon katsayısı, $\text{m}^2/\text{s}$
D <sub>r</sub>	Katı fazdaki difüzyon katsayısı, $\text{m}^2/\text{s}$
E	Her bir mol adsorplananın yüzeye transferiyle değışen serbest enerji (Dubinin Radoskehvich İzotermi)
$\varepsilon$	Polanyi potansiyeli (Dubinin Radoskehvich İzotermi)
q <sub>e</sub>	Dengede adsorplanan madde miktarı, mg/g
q <sub>0</sub>	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

### SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$q_t$	Herhangi bir anda t (dak) adsorplanan miktar, mg/g
$q_s$	Teorik doygunluk kapasitesi, mg/g
$k_{ji}$	Hız sabiti, L/s
$k_1$	Yalancı birinci merteye adsorpsiyon hız sabiti, dk <sup>-1</sup>
$k_2$	Yalancı ikinci merteye hız sabiti, g/mg.dk
$k_s$	Yüzeydeki tepkime sabiti, m/s
$K_F$	Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti, L/g
$K_{mA}$	Sıvı film boyunca A nın kütle aktarım katsayısı, m/s
$K$	Denge sabiti
$r_o$	Tanecik ortalama yarıçapı, mm
$R^2$	Regresyon katsayısı
$R$	İdeal gaz sabiti, 8,314 J/mol K
$S_{BET}$	BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g
$T$	Mutlak sıcaklık, K
$t$	zaman, saniye
$V_{\text{çöz}}$	Kullanılan çözelti hacmi, ml

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$V_{\text{mezo}}$	Mezogözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$
$V_{\text{micro}}$	Mikrogözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$
$V_T$	Toplam gözenek hacmi, $\text{cm}^3/\text{g}$
X	Dönüşüm kesri
$w_s$	Adsorban miktarı, g
$\Delta G^0$	Serbest enerji değişimi, kJ/mol
$\Delta H^0$	Entalpi değişimi, kJ/mol
$\Delta S^0$	Entropi değişimi, kJ/mol K

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
APD	Ortalama Gözenek Yarıçapı, nm
cm <sup>3</sup>	santimetreküp
dk	dakika
DVB	Divinilbenzen
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy
g	gram
j	joule
K	Kelvin
kj	kilo joule
L	litre
mg	miligram
ml	mililitre
nm	nanometre
s	saniye
sa	saat
SEM	Scanning Electron Microscope
vd /et all	ve diğerleri

## 1.GİRİŞ

Günümüzde ekolojik dengenin bozulması ile oluşan çevre kirliliğinin nedenleri ve bunların giderim yöntemleri konularının sosyal ve ekonomik açıdan giderek önemi artmaktadır.

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ya da dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ya da enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Fırat, 2007).

Çeşitli fosfat türleri şeklinde su ortamlarında bulunan fosfor, hem doğal su ortamlarında, hem de su ve atıksu arıtımında gerçekleşen birçok tepkimeye girer. Canlı protoplazmanın kuru ağırlık olarak yaklaşık % 2 sini fosfor oluşturur. Bu nedenle fosfor, özellikle fotosentezle üretim yapan ototrof canlıların büyümelerini sınırlayıcı bir etkiye sahiptir.

Fosfatın suda neden olduğu en önemli kirlenme çeşitlerinden biri aşırı üretim anlamına gelen ötrifikasyondur. Ötrifikasyon su ortamlarında aşırı oksijen harcanmasına neden olur ve belli bir süre sonra sudaki oksijen derişimi birçok canlı yaşamı için sınır değerinin altına düşer. Bu da canlı yaşamının sona ermesi anlamına gelir (Ekici, 2007).

Sularda bulunması gereken fosfat miktarı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablolarında verilmiştir (Ek.1.). Atıksularda bulunan fosfat; kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemlerle giderilebilmektedir. Kimyasal ve biyolojik yöntemlerin pahalı oluşu ve birçok işletme güçlüğü bulunması, araştırmacıları ucuz ve etkili fiziksel yöntemler geliştirmeye sevk etmiştir. Adsorpsiyon, ters osmoz ve filtrasyon kullanılan fiziksel yöntemlerdir.

Bu çalışmada kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yöntemi ile fosfat giderimi ve Lewatit Monoplus M600 reçinesi ile iyon değişimi yöntemi ile fosfat

giderimi incelenmiştir.

Yumurta kabuğu ile adsorpsiyon işlemi çalışmalarında; yumurta kabuğu kalsinasyon sıcaklığı, temas süresi, ortam sıcaklığı, adsorban miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH'ı, farklı iyon varlığının fosfatın adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerine etkisi incelenmiştir ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik modeller, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon işleminin termodinamik parametreleri belirlenmiştir.

Reçine ile iyon değişimi çalışmalarında ise, temas süresi, ortam sıcaklığı, reçine miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH'ı, farklı iyon varlığının fosfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve elüsyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İyon değişimi mekanizması ve iyon değişimi için termodinamik parametreler belirlenmiştir.

## 2.ATIKSU VE KİRLETİCİLER

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş ya da özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sular olarak tanımlanmaktadır.

Atıksu kaynakları; faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksuların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlardır.

Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını ya da tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını içerir (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2008).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde su kaynaklarının sınıfına göre kalite kriterleri ve çeşitli atıksuların deşarj standartları mevcuttur.

Endüstri tesislerinde pek çok değişik kaynaktan atıksu kaynaklanabilmektedir (Demirbaş, 2006).

- Proses ve işlemlerden kaynaklanan atıksular
- Soğutma suları
- Alet, teçhizat, bina v.b.temizlik ve yıkama suları
- Yardımcı işletmelerden kaynaklanan başlıca, buhar santralleri, kazan kondensat



suları, su yumusatma tesisleri yıkama ve rejenerasyon suları v.b.

- Duş, tuvalet, kafeterya v.b. kullanımı sonucu kaynaklanan evsel nitelikli atıksular
- Yağmur suları ve saha drenajıdır.

Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler.

Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atıksu, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar, atıksuda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara bırakılması sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atıksulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır (Fırat, 2007).

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre dört sınıfta toplanabilir.

*Bozunmadan kalanlar:* Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

*Değişebilenler:* Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

*Kalıcılar:* Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü

radyoaktif maddelerdir.

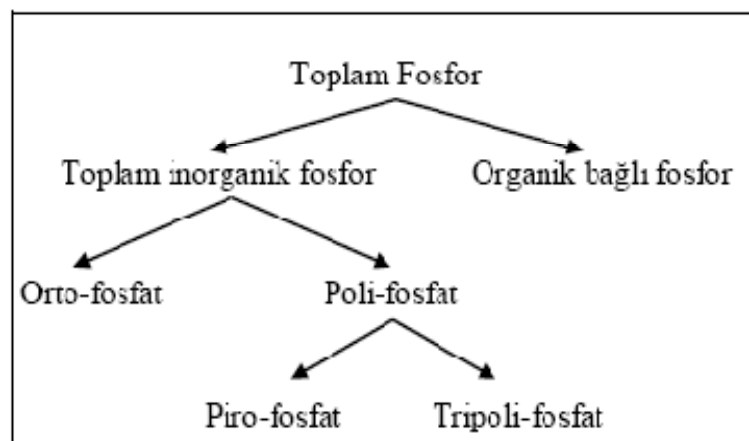
Biyolojik kirliliği; organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir (Akpınar 1998; Fırat,2007).

### 3. FOSFATIN DOĞADA BULUNUŞU, KAYNAKLARI VE FOSFAT KİRLİLİĞİ

#### 3.1. Fosfatın Doğada Bulunuşu ve Fosfat Kaynakları

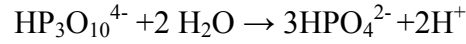
Atom numarası 15, atom ağırlığı 30,97 olan “fosfor” P, periyodik tablonun 5. grubunda bulunmaktadır. Oksijene olan ilgisinin çok yüksek olması nedeniyle litofil bir elementtir. C, H, N, O gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı elementi olması nedeniyle, biyolojik önemi vardır (Keleş, 2008).

Fosfor, doğada mineral halde ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Al ve Fe fosfatlar vb.) veya organik bağlı halde (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) bulunur. Organik bağlı fosforlar biyolojik aktivitelerle parçalanarak orto-fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) iyonu halinde serbest hale geçerler. Bu fosfatlar, ya doğada ortamlarda birikir ya da organizmalar tarafından sindirilir. Su ve atıksularda toplam fosfor miktarı orto-fosfat, poli-fosfat ve organik bağlı fosfor biçiminde gruplandırılabilir. Poli-fosfatlar da kendi içinde piro-fosfat ve tripoli-fosfat olmak üzere ikiye ayrılır. Su içerisinde fosfor elementinin dağılımı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Fosfat iyonik grubunda fosfor atomu iyonik tetrahedron yapının merkezinde; oksijen atomları ise köşelerinde yer alır. Genel olarak atıksularda toplam fosforun % 70-90’ı civarında değişen miktarlarında orto-fosfat formu baskındır (Ayar, 2009).



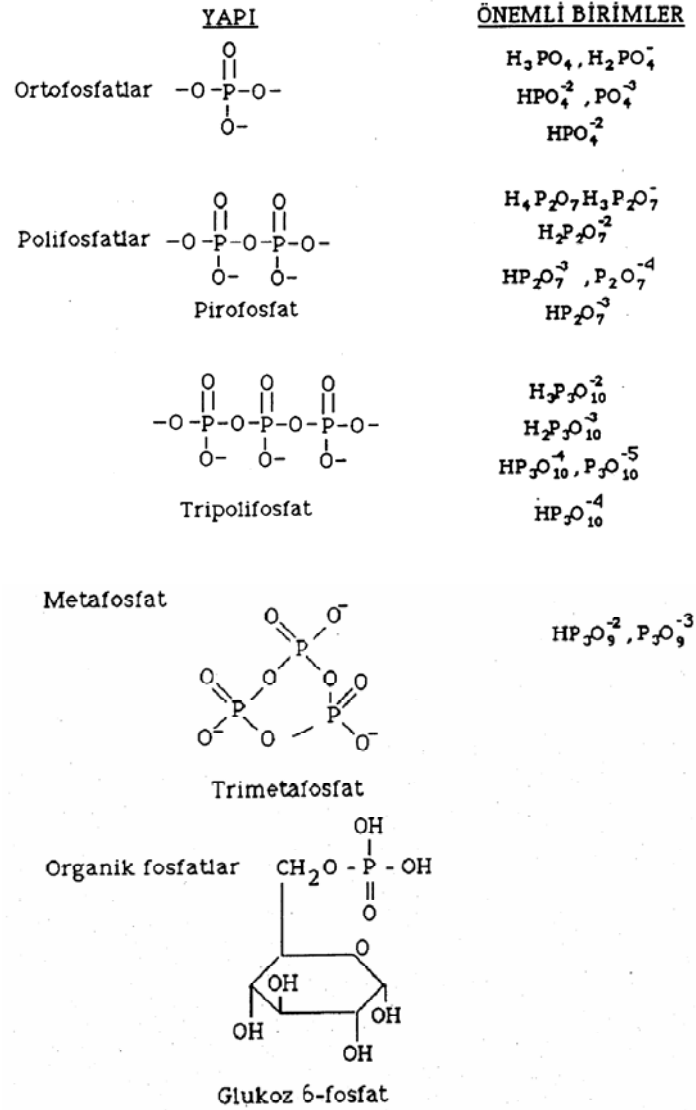
Şekil 3.1. Su içerisinde toplam fosforun olası dağılımı.

Fosforun yaygın olarak karşılaşılan yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Tasfiye edilmemiş evsel atıksuda fosfor bileşiklerinin ortalama dağılımı; Ortofosfat 5 g P/m<sup>3</sup>, Tripolifosfat 3 g P/m<sup>3</sup>, Pirofosfat 1 g P/m<sup>3</sup>, Organik fosfatlar 1 g P/m<sup>3</sup> şeklindedir. Biyolojik arıttımdan geçmiş atıksularda bulunan fosfor hidrolize olur ve polifosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Örneğin tripolifosfatların hidrolizi;



tepkimesiyle gerçekleşir. Bu reaksiyonda açığa çıkan H<sup>+</sup>, aynı zamanda katalizör görevi yapar. Arıtılmamış atıksuların deşarj edildiği alıcı su ortamlarında bulunan fosforun % 30-60 kadarı organik fosfor şeklindedir (Ekici, 2007).

Doğal su ortamlarında ve atıksularda fosfatların en sık karşılaşılan türleri ortofosfatlar (-PO<sub>4</sub>), piro-fosfatlar (-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ve tripoli-fosfatlardır. Poli-fosfatlar da zamanla ortofosfatlara dönüştüğünden ortofosfat, sularda bulunan fosforu temsil edebilir ve alg büyümesi için kolayca elde edilebilir. Fosforik asit üç protonludur ve ard arda proton verme tepkimeleri için asitlik sabitleri 10<sup>-2,1</sup>, 10<sup>-7,2</sup>, 10<sup>-12,3</sup>’dür. Bu yüzden ortofosfatların dağılımı pH ile belirlenir. Di-hidrojen fosfat ve mono-hidrojen fosfat iyonları (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pH 5-9 aralığında su içerisinde baskın olan türlerdir. Poli-fosfatlar da aynı pH aralığında mevcut olabilirler; ancak tipik olarak ortofosfatlardan daha düşük derişimlerde bulunurlar (Ahmedi, 2003; Ayar, 2009).



Şekil 3.2. Sucul sistemlerde önemli fosfor bileşikleri (Uslu ve Türkman, 1987).

Alg ve diğer mikroorganizmaların çoğalması bakımından fosfor önemlidir. Evsel atıksular genellikle fosfor bileşiklerince zengindir. Son yıllarda deterjan yapımında, katkı maddesi olarak fosfat ve polifosfat bileşikleri, büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Sentetik deterjan tüketiminin artışı ile birlikte yüzeysel sulara fosfor deşarjı da artış göstermiştir. Genellikle evsel atıksularda 4-15 mg/l civarında fosfor bulunmaktadır (Öztürk vd, 2008).

Dünyada fosfat kayasının %85'lik kısmı gübre üretiminde, %15'lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalurjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi, savunma sanayi ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde tüketimin %15'ine yakın kısmı gübre sanayii dışında kullanılmasına karşılık, az gelişmiş ülkelerde bu oran %0-4 düzeyindedir. Ülkemizde bu oran tam bilinmemekle birlikte, çok düşüktür (Keleş, 2008).

Fosforun hücre yapısına katıldığı ve ayrıca hücreden enerji depolanması ile ilgili aktif rolü açıkça bilinmektedir. Fosfor, hücrede enerji deposu olarak kullanılan adenozin trifosfat (ATP)'in yapısında fosfat formunda ( $PO_4-P$ ) bulunur. Hücrenin enerji depolaması sırasında ortamdaki çözünmüş fosfor, yani fosfat fosforu hücre içine alınarak bir adenozin difosfat (ADP) molekülü ile birleşerek ATP'yi oluşturur.

Fosforun hücre yapısı açısından önemi de yine bir bakteri hücresinin temel kimyasal formülüne bakılarak anlaşılabilir:  $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$  (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu kimyasal formüle bakılarak bir bakteri hücresinin yaklaşık %4 kadar fosfor içerdiği görülmektedir. Fosforun evsel atıksulardaki derişimi azot ve karbona göre çok daha düşük seviyelerde olmaktadır. Mikroorganizma gelişiminde fosfor sınırlayıcı bir element olarak bilinmektedir. Bu sebeple, bir su kütleinde, sınırlayıcı element olan fosforun kontrolü, o su kütleindeki mikroorganizmaların büyümesini kontrol altına almak için bir yol olarak sunulmaktadır. Böylece alıcı su ortamlarına deşarj edilen atıksulardan fosfor gideriminin önemi ortaya çıkmaktadır (Manav, 2006).

Fosforun doğadaki temel deposu yer kabuğundaki fosfatlı kayalar, ikinci büyük rezervi sulardır. Yer kabuğundaki fosfatlı kayalardaki fosforun bir kısmı erozyon yoluyla sulara taşınır. Bu inorganik fosfat, bitkiler tarafından çoğunlukla suda çözünmüş ortofosfat ( $H_2PO_4^-$ ) şeklinde alınır. Bitki dokularının üretimi işleminde organik fosfatlara dönüştürülür. Beslenme yoluyla otçul ve etçil hayvanlara aktarılır. Bitki artıkları, hayvan kadavra ve salgılarındaki organik fosfatlar, ayrıştırıcı mikroorganizmalar tarafından inorganik şekle çevrilir. Böylece yeniden bitkiler tarafından alınacak hale gelir. Fosforun canlı rezervde bulunan kısmı kaya ve su rezervlerine kıyasla oldukça küçüktür (Ekici, 2007).

### 3.2.Fosfat Kirliliği

Evsel atıksular, endüstriyel atıksular, deterjanlar, tarım alanlarından gelen drenaj suları, çöpler önemli fosfat kaynaklarıdır.

Göllerde ve su dolaşımının kısıtlı olduğu körfezlerde besleyici tuzların çok artmasıyla ortaya çıkan ötrifikasyon “fosfor kirlenmesi” olarak tanımlanabilir. Ancak fosfat, toksik maddeler tipinde bir kirleticisi olmayıp ötrifikasyon olayında ortaya çıkan bir kirleticisi durumundadır (Ekici, 2007).

Fosforun en çok kullanıldığı endüstri alanlarından birisi de gübre endüstrisidir. Artan nüfus nedeniyle gıda ihtiyacı da artmakta ve bunun doğal sonucu olarak da fosfor içeren gübrelerin üretimi artmaktadır. Ancak aşırı gübre kullanımı sonucunda toprakların fosfor yükü artmaktadır. Fosfor toprakta tutulur ancak geçirgenliği yüksek olan topraklarda fosfatların tutulma yüzdesi düşüktür. Bu nedenle fosfor belli süreler sonunda değişik aşamalardan geçerek yüzeysel sulara, kısmen de yeraltı sularına ulaşabilmektedir. Bir diğer faktör olan toprak erozyonu da kontrol edilse bile çözülmüş fosfor sızıntıları yüzeysel su kaynaklarına yine de ulaşabilir (Ayar, 2009).

Fosforun suda neden olduğu en önemli kirlenme çeşitlerinden biri aşırı üretim anlamına gelen ötrifikasyondur. Ötrifikasyon suyun yeşil, bulanık bir renge dönüşmesine, kıyılarda alglerin çok büyük miktarlarda üremesine ve bu alglerin dibe çöküp ayrışması sonucu dip sularında oksijen tükenmesine neden olur ve hidrojen sülfür gazı ortaya çıkar. Azot ve fosforun kullanılmış sulara önemli ölçülerde artması sonucu birincil üretimi hızlandırmakta ve böylece ötrifikasyon olayı meydana gelmektedir. Ortalama atıksu bileşimleri incelendiğinde ötrifikasyon açısından yukarıda sözü geçen büyüme minimumu azottan çok fosforun etkileyebileceği ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden akarsu ve göllerdeki birincil metabolizmanın dinamiği açısından incelenmesi gerekmektedir.

Çeşitli sucul ortamlarda yapılan araştırmalar sonucunda, suda çözülmüş halde bulunan fosfat, nitrat ve karbonat arasındaki mol oranları yaklaşık olarak C/N/P = 106/16/1 olarak bulunmuştur. Aynı oranlar alg protoplazmasında da görülmektedir.

Işığın tesir edebildiği üst tabaka sularında fotosentez olayı sırasında fosfat, nitrat ve karbonat sudan elimine olurlar ve 106/16/1 oranında alg biyosentezinde kullanılırlar.

Başlıca azot ve fosfor içeren bitki besin maddelerinin azlığında ya da yokluğunda bitkilerin iyi gelişmesinden bahsetmek mümkün değildir ve evsel atıksular, tarım arazilerinden ve hayvan yetiştiriciliği yapılan çiftliklerden gelen atıksuların yüzeysel sularda meydana getirdiği durum doğal olarak ortaya çıkan bir değişim olmasına rağmen, antropojen etkiler ile ötrifikasyon olgusu artan bir ivme kazanır. Durgun su kaynaklarının çevreden gelen bitki besin maddelerince zenginleşerek ötrofik hale geçmesi genellikle yazın ortaya çıkan mavi-yeşil alg (*Cyanophyta*) gelişmeleri ile karakterize edilir. Ayrıca ötrofik sularda fitoplanktonik organizmalar kantitatif olarak oldukça iyi durumdadır (Ekici , 2007).

Deterjanların içinde bulunan ve "*deterjan aktif maddesi*" diye nitelenen fosfatlı madde içeriği % 30 dolayındadır ve çevre sorunu oluşturduğundan, bunun yerine geçebilecek ve sorun oluşturmayacak başka maddeler aranarak bu yüzdenin azaltılmasına çalışılmaktadır. Deterjan aktif maddesi deterjanın sert sularda bile köpürmesini sağlar ve temizleme gücünü artırır. Ama öte yandan deterjan aktif maddesi, göl ve denizleri çok olan ve kanalizasyonunu bu sulara boşaltan ülkelerde, sulardaki canlı dengesini bozmaktadır. Alglerin çoğalmasında fosfor, azot ve karbon, sınırlayıcı faktörler olup genellikle alg çoğalması, fosfor derişimi 0,01 mg P/L den ve azot derişimi de 0,2-0,3 mg N/ L den az olduğunda önlenmektedir (Tez ve Gümgüm, 1996).

Günümüzde tasfiye görmüş atıksuların deşarj edildiği su ortamlarında da aşırı alg üremesinin görülmesi, alg üremesine neden olan maddelerin atıksudan öncelikle uzaklaştırılması gerekliliğini ortaya çıkartmıştır. Bunun için de ikinci tasfiye kademesinden sonra atıksuda geride kalan organik ve anorganik besin maddelerinin uzaklaştırılması için ileri tasfiye işlemlerinin uygulanması gereklidir. (Ekici, 2007).

Atıksulardan fosfor gideriminde demir ya da alüminyum tuzlarıyla çöktürme de uygulanmaktadır. Ama bu yöntem, geri kazanıma yönelik değildir ve toksik maddelerin birlikte çökmesi nedeniyle, değerlendirmeye elverişli bir çamur çökeltisi (şlam)



vermez. Ayrıca atıksuların demir ya da alüminyum tuzlarıyla çöktürülmesinde yaklaşık olarak 50-100 mg/l klorür ya da sülfat tuzu tüketilmektedir (Tez ve Gümğüm, 1996).

Atıksudaki fosfor, bugüne dek sulama açısından zararlı madde olarak göz önüne alınmıştır. Onun geri kazanımı hem çevre kirlenmesine çözüm getirmesi, hem de ondan gübre eldesi yoluyla yararlar sağlamaktadır (Tez ve Gümğüm, 1996).

#### 4. ATIKSULARDAN FOSFAT GİDERİM YÖNTEMLERİ

Birçok atıksuda, çözünmemiş halde olan ve sudaki fosforun yaklaşık %10'una karşılık gelen katı formdaki fosfat ön çöktürme ile giderilir. Mikroorganizma tarafından hücre sentezinde kullanılan miktar hariç, kalan çözünmüş fosforun geleneksel biyolojik arıtım ile giderimi oldukça zordur (Ekici, 2007).

Atıksuyun fosfor içeriğini etkileyen faktörler; deterjanlardaki fosfat miktarı, atıksu kanallarındaki fermantasyon ve havalandırma, atıksu kanallarına sızan yeraltı suyu miktarı ve atıksuyun sıcaklığı olarak sayılabilir. Bu faktörler evsel atıksuyun fosfor bileşiminin çok geniş aralıkta değişmesine sebep olabilir. Fosfor giderimi; kimyasal çöktürme, biyolojik ya da kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birlikte uygulanmasıyla sağlanabilir (Öztürk, 2006).

Fosfat bileşiklerinin kimyasal olarak sudan uzaklaştırılması kireç, demir tuzları, alüminyum tuzları ve sodyum alüminat ile çökeltme esasına dayanır. Çökeltme olayı pH'ya bağlıdır. pH değerinin 8- 11 arasında olması gerekir. Kimyasal arıtım biyolojik arıtıma göre daha etkin olmasına rağmen, kimyasal madde ihtiyacı, çökeltmede oluşan fosfat çamurunun fazla olması ve kurutulup depolanması gibi çok önemli problemleri mevcuttur (Ekici, 2007).

Fosfor arıtımında biyolojik ve fiziksel-kimyasal yöntemlerin maliyetlerinin yüksek olmasının yanı sıra, güç işletme koşulları bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden endüstriyel atıksulardan yüksek fosfor derişimlerinin arıtımında güvenilir ve ekonomik teknolojilerin kullanımı gerekmektedir (Öztürk, 2006).

#### 4.1. Kimyasal Çöktürme ile Fosfat Giderimi

Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak sudan uzaklaştırılması bir çökeltme işlemine dayanır. Tepkimenin tam gerçekleşmesi için atıksudaki fosfor miktarı ile gerekli kimyasal madde arasında belli bir kimyasal nicelik ilişkisi mevcuttur (Ekici, 2007).

Aşağıda verilen tipik katyonlar fosforun atıksudan çöktürülmesi için kullanılır:

- Alüminyum
- Demir ve
- Kalsiyum

Uygun koşullarda altında bu üç katyon ortofosfat ile çözünmez formda çökelti oluşturur. Bu nedenle çözülmüş ortofosfat kimyasal arıtımla giderilen birincil fosfordur. Diğer fosfat formları ( polifosfatlar, kolloidler, ve fosfor içeren tanecikler) adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon, filtrasyon veya biyolojik yöntemler gibi ikinci kademe arıtım mekanizmaları ile ortamdan giderilirler (İzzet vd., 2008).

Çizelge 4.1'de kimyasal giderim sırasında oluşan muhtemel çökelti türleri görülmektedir.

Çizelge 4.1. Kimyasal giderim sırasında oluşan muhtemel çökeltiler (Water Environmental Federation, 1998) (Ekici, 2007)

Katyonlar	Çökeltiler
Al(III)	Alüminyum Fosfat [ $Al_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ ]
	Alüminyum Hidroksit [ $Al(OH)_3$ ]
Fe(II)	Demir(II) Fosfat [ $Fe_3(PO_4)_2$ ]
	Demir(II) Hidroksit [ $Fe(OH)_2$ ]
Fe(III)	Demir(III) Fosfat [ $Fe_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ ]
	Demir(III) Hidroksit [ $Fe(OH)_3$ ]
Ca(II)	Trikalsiyum Fosfat [ $Ca_3(PO_4)_2$ ]
	Hidroksiapatit [ $Ca_5(OH)(PO_4)_2$ ]
	Kalsiyum Karbonat [ $CaCO_3$ ]

Fosfor gideriminde en yaygın kullanılan metal tuzları olan demir klorür ve alüminyum sülfatın yanı sıra polimerler de bu metal tuzları ile birlikte çok kullanılırlar. Kireç, daha fazla miktarda çamur oluşturduğu için metal tuzları kadar yaygın kullanılmaz.

Fosfor giderimi için kimyasal seçimini etkileyen faktörler:

- Giriş suyunda fosfor seviyesi
- Atıksudaki akım
- Alkalinite
- Kimyasalların fiyatı (ulaştırma dahil)
- Kimyasalların güvenilirliği
- Çamur çöktürme işlemleri

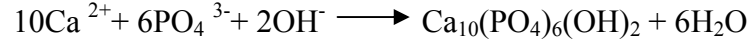
- Son uzaklaştırma metotları
- Diğer arıtım süreçlerine uygunluk

Çöktürücü olarak alüminyum, demir veya kireç kullanıldığında çamur miktarının hesabı için gereken tepkimelerin özeti Çizelge 4.2’de verilmektedir (Öztürk vd., 2008).

Çizelge 4.2.Çamur üretimini hesaplamada kullanılacak kimyasal tepkimeler

Tepkimeler	Çamurdaki Kimyasal
<p>Kireç</p> <p>1. <math>5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \text{ &lt;----&gt; } \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math></p> <p>2. <math>\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \text{ &lt;----&gt; } \text{Mg}(\text{OH})_2</math></p> <p>3. <math>\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \text{ &lt;----&gt; } \text{CaCO}_3</math></p>	<p><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math></p> <p><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></p> <p><math>\text{CaCO}_3</math></p>
<p>Alum</p> <p>1. <math>\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \text{ &lt;----&gt; } \text{AlPO}_4</math></p> <p>2. <math>\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \text{ &lt;----&gt; } \text{Al}(\text{OH})_3</math></p>	<p><math>\text{AlPO}_4</math></p> <p><math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></p>
<p>Demir Fe(III)</p> <p>1. <math>\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \text{ &lt;----&gt; } \text{FePO}_4</math></p> <p>2. <math>\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \text{ &lt;----&gt; } \text{Fe}(\text{OH})_3</math></p>	<p><math>\text{FePO}_4</math></p> <p><math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math></p>

Fosfor çökeltmek için kullanılan en yaygın yöntem kalsiyum tuzu şeklinde çöktürmedir. Suya katıldığında aşağıdaki denkleme göre hidroksi apatit oluşur (Tchobanoglous et al., 2003).



hidroksiapatit

Kimyasal çöktürme amacıyla sönmüş kireç kullanıldığında önce, atıksuda bulunan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{HCO}_3^-$  kirece karşı asidik tepkime vererek nötralize olurlar. Bu tepkimelerin gerçekleşmesi için gerekli kireç dozu 300-400mg/L CaO olarak verilmektedir.

Fosfor çökeltiminde karbondioksitin önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Çünkü, suya eklendiğinde önce karbondioksitten ileri gelen bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) alkalinitesini giderir. Daha sonra atıksudaki fosfat ile tepkimeye girerek çöker. Bu nedenle gerekli olan kireç miktarı fosfat derişiminden bağımsızdır ve atıksuyun alkalinitesi ile doğrudan ilişkilidir.

pH'nın artması çöktürme verimini etkileyeceği için fosfor giderme verimi hidroksil iyonu ( $\text{OH}^-$ )'ın artışına paralel olarak değişmektedir. Bu çökeltme işlemi 8-11 pH aralığında gerçekleşir. Bazı yüksek alkaliniteli atıksular etkin bir çökeltme için diğerlerine oranla üç kat daha fazla kirece ihtiyaç gösterirler.

Bu çerçevede, fosfor gideriminde diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek oranda amonyak azotu ve fosfat giderebilen, süreç sonucu oluşan çökeltinin yavaş serbestleşen gübre, fosfat sanayisi için bir ham madde ve yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanımının mümkün olduğu  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  (MAP) çöktürmesi bir alternatif olarak karsımıza çıkmaktadır.

MAP  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar derişiminden oluşan beyaz renkli, yavaş serbestleşen, kristal yapıda inorganik bir maddedir. MAP oluşumunu veren genel tepkime aşağıda verilmiştir.



Bu denklem MAP çökmesinin karmaşık olan kimyasının basitleştirilmesidir (Öztürk, 2006).

Tasarım, işletme ve kimyasal fosforun analizinde üç önemli parametre aşağıdaki gibidir (Öztürk vd, 2008).

- Gerekli miktar
- Ulaşılabilen en az fosfat derişimi
- pH'ın etkisi

#### **4.2. Biyolojik Fosfat Giderimi**

Fosforun biyolojik olarak giderilmesi, ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosforun mikroorganizma hücre dokusuyla bağlanması esasına dayanır. Toplam giderilen miktar ortamdaki net çamur miktarı ile bağlantılıdır. Mikroorganizma hücre yapısındaki fosfor içeriği, azot içeriğinin beşte biridir. Ancak çevre şartlarına bağlı olarak bu oran üçte bir ile yedide bir arasında değişebilmektedir. Ortalama olarak, biyolojik arıtım esnasında atılan çamur ile birlikte fosforun giderimi de %10 ile %30 arasında değişmektedir. Sistemin geliştirilmesi durumunda ise verimlilik bu değerlerinde üzerine çıkabilmektedir. Biyolojik fosfor gideriminde mikroorganizmalar sırasıyla havasız ve havalı şartlar altında kalırlar. Değişen şartlar mikroorganizma üzerinde baskı yaratır ve ortamdaki normalin üzerinde aşırı fosfor alırlar (Öztürk vd, 2008).

Fosfor yalnızca hücre bakımı, sentezi ve enerji aktarımı amacıyla kullanılmaz, depolanarak sonraki safhada mikroorganizmaların kullanımı için de saklanır.

Fosfor gideren tipik biyolojik arıtım sistemleri;

- Anaerobik-Aerobik (A/O) prosesi,

- Phostrip prosesi,
- Ardışık kesikli reaktörler (AKR)

AKR'ler düşük debili atıksular için uygun olup, aynı zamanda esnek işletme şartları da sağlarlar. Bu reaktörlerde fosfor yanında azot giderimi de olur (Ekici, 2007).

Arıtım tesisinde fosfor giderimi normalin üzerinde fosfor içeren fazla çamurun ortamdan uzaklaştırılması ile sağlanır. Havalı ve havasız şartların oluşturulması, arıtım sisteminin içinde ana hatta ya da çamur geri devir hattında sağlanabilir.

Aşırı fosfor, çamurun bertarafı ile giderilir. İşlem için gerekli faktörler şunlardır:

- Anaerobik ve aerobik bölgeler,
- Nitrat yokluğu ,
- Yeteri kadar biyolojik parçalanabilen karbon.

Nitrat derişimi biyolojik fosfor giderimini olumsuz yönde etkiler. Bunun nedeni anaerobik şartlarda giren elektron alıcısının heteretrofik organizmalar tarafından denitrifikasyonda kullanılması sonucu fosfat biriktirme yeteneği olan organizmalar tarafından fosfor salımı için kullanılacak olan substratın azalması ve anaerobik şartlarda fosfor salımının düşmesidir (Öztürk, 2006).

### 4.3. Fiziksel Fosfat Giderimi

Atıksulardan fosfatın giderilmesi amacıyla kullanılmakta olan kimyasal ve biyolojik yöntemlerin pahalı olması ve birçok işletme güçlüğü bulunması, araştırmacıları ucuz ve etkili fiziksel yöntemler geliştirmeye sevk etmiştir. Bu yöntemlerden bazıları ters ozmos, elektroliz, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak sıralanabilir (Tchonbanoglous and Burton, 1991). Özellikle toz alüminyum oksit (Huang, 1977), cüruf (Yamada vd., 1986), uçucu kül (Tsitouridou ve Georgiou, 1988), yarı yakılmış dolomit (Roques vd., 1991) ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon (Bhargava ve



Shalderkar, 1993) ile yapılan çalışmalardan atıksudan fosfat gideriminde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Öztürk, 2006).

Ters ozmos; yüksek basınç ve yarı geçirgen zar vasıtası ile kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırıldığı bir işlem olarak tanımlanabilir. Bu süreç esasen bir derişikleştirme olup, daha çok derişik ürünün yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmektedir. Ters ozmos ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok kesin bir fark bulunmaz. Bununla beraber, ultrafiltrasyon, katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters ozmos ise zar - çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir süreç olarak değerlendirilebilir (Bal vd., 1996).

## 5. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE FOSFAT GİDERİMİ

### 5.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Sarıkaya, 2005).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği,
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorban elektriksel çekilmesinden, Van der Waal's çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır (Fırat, 2007).

### 5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon; adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak gerçekleşebilmektedir.

### 5.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2005).

Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, gaz katı yüzeyindeki gözeneklerde yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içinde çözülmüş halde bulunan maddeleri de adsorbe edebilir. Genellikle adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak gözenekli bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar.

Süreç, yoğunlaşma olayı gibi egzotermik ve tersinirdir, (2-20 kJ/mol). Adsorplanan gazın ya da adsorplayan katının tekrar kazanılmasında ekonomik sistemlerde tersinirlikten yararlanılabilir. Sıcaklık artırılarak ya da basınç düşürülerek tekrar ayırma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılan adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir (Fırat, 2007).

### 5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 2005).

Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca tekrar kullanılabilirliği de oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de

yüksektir.

Adsorbsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20.000 – 100.000 kalori arasındadır. Bu değer de olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak kimyasal tepkimelerdeki tepkime ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir (Fırat, 2007).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve  $H_2(g) \rightarrow 2H(cam)$  ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olmasına yol açmaktadır (Sarıkaya, 2005).

### 5.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorplanabilen maddelerin tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda ya da ardı ardına görülebilir (Fırat, 2007).

## 5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

### 5.3.1. pH

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbannın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler (Ekici, 2007).

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ortamın pH değeri adsorplananın

oksidasyon halini belirlediği ve yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilebilir (Fırat, 2007).

Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Ekici, 2007).

### **5.3.2. Sıcaklık**

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ya da kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Fırat, 2007).

### **5.3.3. Adsorban miktarı ve yüzey alanı**

Adsorpsiyon olayında adsorban tarafından tutulan madde miktarının, adsorbanın kütlesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Kütle ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğuna göre madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır (Fırat, 2007).

Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktiveleme işlemi uygulanır (Ayar, 2009).

#### 5.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Adsorblanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorblanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorplanan-çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir (Ayar, 2009).

Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir (Keleş, 2008).

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lundelius" kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon en az, nötral olanlar için en fazladır (Fırat, 2007).

#### 5.3.5. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Ekici, 2007).

#### 5.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon işlemi genellikle üç difüzyon basamağı ile kontrol edilir.

1. Çözeltiden çözünen kısmın, adsorban etrafındaki film tabakasına taşınması
2. Film tabakasından adsorban yüzeyine taşınması
3. Yüzeyden iç kısımdaki aktif yerlere taşınması

Yavaş basamak adsorpsiyon işleminin hızını belirler ve genellikle yüzey adsorpsiyonu basamağı ve tanecik içi adsorpsiyon basamağı olduğu düşünülür (Demiral et al, 2008).

Örneğin çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,

2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu,

3. Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

*Film difüzyonu:* Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon taneciklerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar. Adsorbanın yüzeyi üzerinde oluşan bu film içinde bulunan adsorbantın adsorban yüzeyine difüzyonu,

*Gözenek difüzyonu:* Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.

*Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması(Adhezyon):* Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir. Adsorbant moleküllerinin çapına, derişimine vb. diğer şartlarına bağlı olarak adsorban yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru ilerleyen difüzyondur (Firat, 2007).

Adhezyon ve kohezyon kuvvetlerinin de adsorpsiyon sürecinde etkisi vardır. Adhezyon, maddenin molekülleri ile temas halinde olduğu diğer bir madde arasındaki çekim kuvvetidir. Kohezyon ise maddenin kendi moleküllerinin birbirini çekim kuvvetidir. Eğer bir akışkan ortamda adsorblanacak bir madde için kohezyon kuvvetleri adhezyon kuvvetlerinden yüksek ise bir adsorblayıcının yüzeyine tutunması küçük mertebede gerçekleşir (Ayar, 2009).

### 5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınçla, çözüldüğüden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2005).

Matematiksel olarak denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bunların dışında BET izotermi de adsorpsiyon sürecini tanımlama da kullanılır.

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerinde uygulanabilir.  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması sürecin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir (Fırat, 2007).

#### 5.5.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel

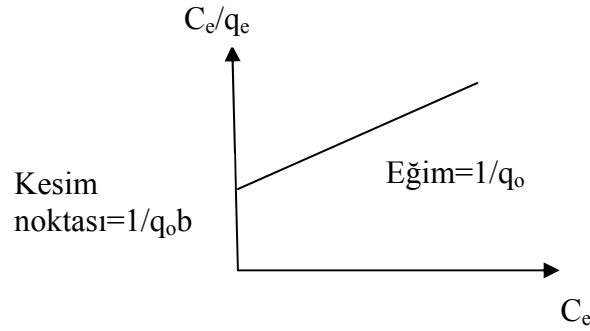


adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2005).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0}$$

Burada  $C_e$ , çözünen maddenin denge derişimi (mg/L);  $q_e$ , dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g);  $q_0$ , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve  $b$  adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir.  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  lineer grafiği Langmuir izotermini tanımlar (Şekil 5.2). Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir (Kavak, 2004).

Denkleme göre çizilen Langmuir izoterm grafiği Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Langmuir izotermi.

Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü ( $R_L$ ) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = 1/(1 + bC_0)$$

Buradaki  $C_0$ : Çözünenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L) ve  $b$ : Langmuir sabiti'dir (L/mg).  $R_L$ 'nin 0 ile 1 değeri arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir.

Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki varsayılabilir:

- Gazın yüzeyde tutulması.
- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur (Kavak, 2004).

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilir. Türetmede şu varsayımlar yapılır:

- Katı yüzeyi sabit sayıda adsorpsiyon merkezi içerir ve her merkez sadece adsorplanmış bir molekül tutar.
- Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.
- Adsorplanan gaz moleküllerinin yeri sabittir, yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir, fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir (Nollet et al, 1992; Kavak 2004).

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmakta ve adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif yüzey bulunması ile adsorpsiyon enerjisinin sabit olması varsayımlarına dayanmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değerinin bir maksimuma erişmesi beklenir (Keleş, 2008).

### 5.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm denklemleri, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünölen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından verilmiştir (Sarıkaya, 2005).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi, mg/L

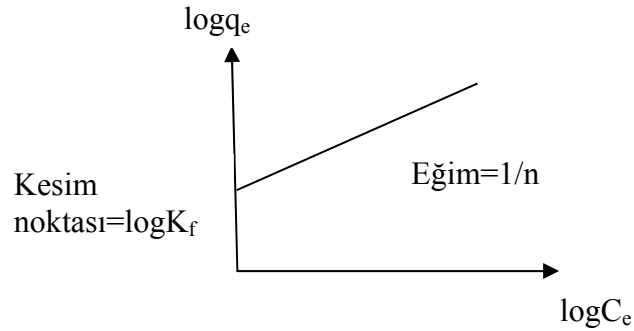
$q_e$ : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$K_F$ : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti, L/g

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabit

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilebilir.

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



Şekil 5.2. Freundlich izotermi.

Şekil 5.2’de verildiği üzere,  $\log q_e$ ’ye karşı çizilen  $\log C_e$  grafiğinden  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log$

$K_F$ 'yi ve eğimi  $1/n$ 'i vermektedir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir (Fırat, 2007).

### 5.5.3. Dubinin – Radushkevich izotermi

İzotermlerin analizinde kullanılan diğer bir denklem Dubinin – Radushkevich tarafından önerilmiştir.

$$q_e = q_s e^{-B\varepsilon^2}$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{c_e} \right]$$

$q_e$ : Denge de adsorplanan madde miktarı mg/g

$q_s$ : Teorik doygunluk kapasitesi, mg/g

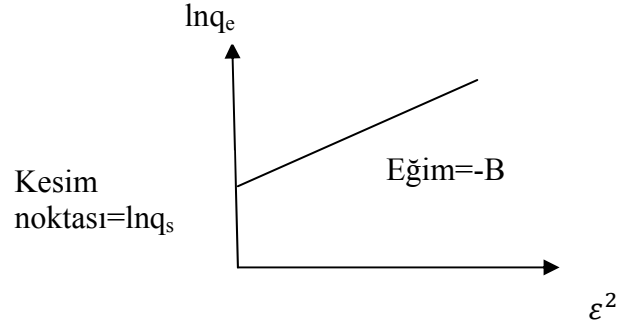
B: Adsorbanın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabiti,  $\text{mol}^2/\text{J}^2$

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyeli

R: İdeal gaz sabiti, 8,314 J/mol K

T: Sıcaklık, Kelvin

Denkleme göre çizilen Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Dubinin–Radushkevich izoterminin grafiği.

D-R (Dubinin–Radushkevich) izoterminin adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olduğunu açıklamada yarar sağlayabilir. Sabit sorpsiyon potansiyeli ya da homojen bir yüzey kabulüne dayanmadığı için bu izoterm Langmuir izoterminden daha geneldir. D-R izoterminin, oldukça geniş bir derişim aralığında deneysel verileri değerlendirmede yeterli tahminlerde bulunması, sıcaklığın etkisini kapsamaması, fiziksel parametrelere dayalı olması ve kolay uygulanabilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006; Ayar, 2009).

İzoterm sabitleri  $q_s$  ve  $B$ ,  $\ln q_e - \epsilon^2$  grafiğinin eğimi ve kesim noktasından elde edilir.  $B$  sabiti çözüldükten katı yüzeyine taşınan adsorplanan molekül başına sorpsiyon serbest enerjisi  $E$ 'yi verir.  $E$  adsorpsiyon tipinin tahmininde kullanılır (Demiral et al., 2008).

$$E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2B}} \right]$$

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi olan “ $E$ ” her bir mol adsorplananın yüzeye transferiyle değişen serbest enerjidir.

$E$  değerinin büyüklüğü adsorpsiyon mekanizmasının tipini tahmin etmede yarar sağlar.  $E$  değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında ise adsorpsiyonun kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiği (Helfferich, 1962; Günay vd., 2007),  $E < 8$  kJ/mol ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu ileri sürülmüştür. Bunun dışında çeşitli

araştırmacılar aktivasyon enerjisinin büyüklüğünü iyon değişimi sürecinin mekanizmasını irdelemek için de kullanmışlardır.

$E < 16$  kJ/mol olduğunda film difüzyonu kontrollü;  $E$  değeri 21-38 kJ/mol değerleri arasında olduğunda partikül difüzyonu kontrollü ve  $E > 50$  kJ/mol olduğunda ise kimyasal tepkime kontrollü olarak sınıflandırılmıştır (Boyd ve Saldano, 1953; Basha ve Murthy, 2007; Ayar, 2009).

### 5.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanı belirleyen teorik temeldir. Bir adsorpsiyonun kütle transferi ve kimyasal tepkime gibi mekanizmalarını tespit etmek için uygulanan pek çok kinetik model geliştirilmiştir.

Lagergreen'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli; adsorpsiyonun hızının adsorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal olarak orantılı olduğunu öne sürmektedir (Tosun, 2009).

Adsorpsiyon işlemini kontrol eden mekanizma; deneysel verilere yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanarak belirlenir.

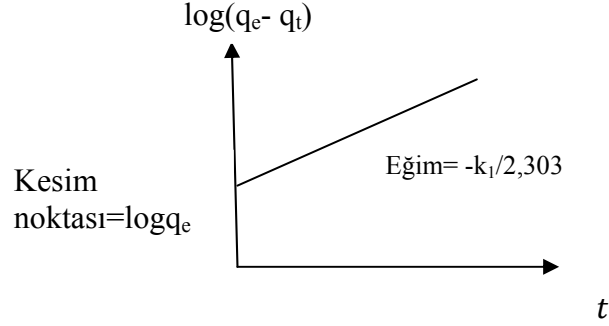
Yalancı birinci mertebe denklemi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303}$$

$q_e$  ve  $q_t$  denge anında ve herhangi bir anda  $t$  (dk) adsorplanan miktar, mg/g

$k_1$ : Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti, dk<sup>-1</sup>

Denkleme göre çizilen yalancı 1.mertebe grafiği Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Yalancı 1.mertebe grafiği

Sorpsiyon hızı ikinci mertebe ise, yalancı ikinci mertebe kimyasal sorpsiyon kinetik hız denklemi şu şekildedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

$q_t$ : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

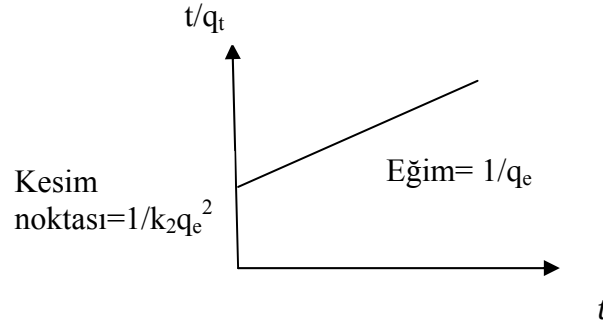
$q_e$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

$k_2$ : yalancı ikinci mertebe hız sabiti, g/mg.dk

Sınır koşulları;  $t = 0$  da  $q_t = 0$  ve  $t = t$  de  $q_t = q_t$  için Ho ve McKay yalancı ikinci mertebe kinetik modeli aşağıdaki gibidir (Öztürk, 2005).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Denkleme göre çizilen yalancı 2.mertebe grafiği Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Yalancı 2.mertebe grafiği.

### 5.7.Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak incelemek için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi ile denge sabitini belirlemek gerekir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya, 2005).

Adsorpsiyon ısısı – 20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon



şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 2005).

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorban ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbanın geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin derişimi ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorban termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir (Ruthven, 1984; Ekici 2007).

Adsorpsiyon serbest entalpisi ile adsorpsiyon entalpisi arasındaki;

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 2005).

Burada;

$\Delta G^{\circ}$ : Serbest enerji değişimi, kJ/mol

$\Delta H^{\circ}$ : Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^{\circ}$ : Entropi değişimi, kJ/mol K

T: Mutlak sıcaklık, Kelvin

Negatif  $\Delta G^{\circ}$  değeri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu gösterir. Pozitif  $\Delta S^{\circ}$  değeri adsorpsiyon işlemi süresince katı-çözelti arayüzey sisteminde düzensizlikte bir artış olduğunu gösterir. Pozitif  $\Delta H^{\circ}$  değeri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir (Demiral et al, 2008):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

R: İdeal gaz sabiti, 8,314 kJ/molK

K: Denge sabiti

$K = \frac{q_e}{c_e}$  eşitliği ile hesaplanabilir. Burada  $q_e$ :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{w_s} V_{\text{çöz}} \cdot 100$$

$q_e$ : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$c_0$ : Çözeltinin başlangıç derişimi, mg/L

$c_e$ : Adsorpsiyon işleminde denge anındaki fosfat derişimi, mg/L

$V_{\text{çöz}}$ : Kullanılan çözelti hacmi, ml

$w_s$ : Adsorban miktarı, g

$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  ve  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$  denklemleri eşitlendiğinde;

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

denklemini elde edilir.  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi  $-\Delta H^{\circ}/R$ 'yi, grafiğin kesim noktası ise  $\Delta S^{\circ}/R$ 'yi verir. Bu değerlerden tepkime entalpisi ve tepkime entropisi hesaplanır.

### 5.8.Fosfat Adsorpsiyonunda Kullanılabilen Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminin üzerinde gerçekleştiği madde adsorban olarak adlandırılır. Bir adsorbanın endüstriyel süreçlerde kullanılabilmesi için şu özellikleri taşıması istenir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı
- Rejene edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli
- Fiziksel sağlamlığı olmalı
- İstenmeyen maddelerle kimyasal tepkimelere girmemeli
- Kapasitesi yüksek olmalı
- Bir karışımdan belli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermeli

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Bu yüzden adsorbanların özgül yüzey alanlarının büyük olması istenir. Bu özgül yüzey alanları sağlayabilmek için de adsorbanların gözenekli yapıda olması gerekir. Adsorplanan maddelerin büyük bir kısmı gözeneklerin meydana getirdiği iç yüzey alanında adsorplanır ( Kavak, 2004).

#### ➤ **Aktif Karbon**

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Aktif karbonlar, içme suyu ve atıksu arıtımında özellikle ağır metal giderimi için kullanılırlar. Suyun arıtımında kullanılan aktif karbonlar suda insan sağlığına zararlı kaynaklar ortaya çıkarmaması ve suyla temas ettiğinde zehirli kaynak teşkiline neden olmaması gibi bazı koşulları sağlamalıdır.

Aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre

kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilirler. Bunlar toz halindeki aktif karbonlar, granüle aktif karbonlar, pelet halindeki aktif karbonlardır.

Aktif karbonun yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak ( $m^2/gr$ ) ifade edilir. Yüzey alanı azot ( $N_2$ ) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık  $1000 m^2/g$  olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Günümüzde ticari amaçla, aktif karbon üretilen ve çok yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli atık maddeler kömür, turba, linyit, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabukları, ceviz kabukları, zeytin çekirdeği kabukları ve kayısı çekirdeği kabuğu vb'dir. Üretim  $800 ^\circ C$ 'nin altında karbonizasyon ve onu takip eden bazen kimyasal kataliz ya da  $CO_2$  gibi bir oksitleyici ile yüksek sıcaklıkta oksijensiz ortamda aktivasyonla olmaktadır. (Ekici, 2007).

#### ➤ **Alümina ve Aktiflenmiş Alümina**

Alüminyum oksit adsorplayıcılar, boksit ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) in ısıtılarak çok gözenekli alüminyum oksit oluşturulması ile hazırlanmaktadır. Aktiflenmiş alümina ise genellikle alümina trihidratın  $600^\circ C$ 'nin altında ısıtılarak dehidrasyon ve rekristalizasyonu yoluyla, yüksek yüzey alanlı ve gözenekli bir yapının oluşturulması ile hazırlanmaktadır. Aktiflenmiş alüminanın iç yüzey alanı  $200-300 m^2/g$  dolayındadır. Aktif alüminanın fosfat giderme yeteneği, onun iç yüzeyinin anyonları adsorplaması özelliğine dayanır. Teknik aktif alüminanın adsorplama kapasitesi,  $m^2$  iç yüzey başına  $0,1 mg P$  dolayındadır. Yüzeyi kuvvetli polardır ve metalin amfoterik doğasını yansıtabilecek şekilde hem asidik, hem de bazik bir karaktere sahiptir. Bunlar su ile temasta yumuşamaz, şişmez ve parçalanmaz. Sarsıntıya ve aşınmaya karşı dirençlidirler.

Adsorplanmış maddeler, belli bir sıcaklıkta desorplanırlar ve alümina yeniden eski etkinliğini kazanır. Aktiflenmiş alümina 177-316°C arasında ısıtıldığında tümüyle rejenere olur. 1100°C daki ısıtma işlemde alüminyum oksit yüzey alanı düşer ve 50 Å den büyük yarıçaplı gözeneklerin hacmi artar. Bu son durumdaki madde, atık suyun adsorplanmalı arıtımında çok uygundur (Tez ve Gümgüm, 1996).

#### ➤ **Uçucu kül**

Alümina, silisyum oksit, demir oksit ve kalsiyum oksitten oluşan ve kömürün yanmasıyla elde edilen bir atıktır (Kavak, 2004). Termik enerji santrallerinde içerisinde öğütülmüş kömürün yanmasıyla ortaya çıkan bir üründür. Baca gazları atmosfere bırakılmadan önce bu gazlar içindeki ince tanelerin toz toplama sistemi tarafından toplanmasıyla elde edilir. Taneler genellikle küresel olup çapları 1 ile 150 µm arasında değişir. Uçucu külün kimyasal bileşimi ve özellikleri kullanılan kömürün yapısı ve bileşimine ve külün oluştuğu yakılma işlemine bağlı olarak değişir (<http://www.imoistanbul.org.tr/ist-bulten/SAYI77/yokucucu.doc>).

#### ➤ **Bentonit**

Alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül , tuf ve lavların kimyasal ayrışması ile ya da bozulmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık bir kayadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit>).

### ➤ **Sepiolit**

Tabakalı silikatler grubuna mensup magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil minerali olan sepiolit; yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük derişimlerde yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Sepiolitin sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir . Sepiolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buhar emme kapasitesine sahiptir Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel ya da aktif aluminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol" gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir ([http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/a02387b02ce7de2\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/a02387b02ce7de2_ek.pdf)).

### **5.9. Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Ayar E., 2009, bentonit kili kullanılarak sulu çözeltiden adsorpsiyon ile ortofosfat formunda fosfor giderimi araştırılmıştır. Çalışmalar kesikli ve sürekli işletim koşullarında gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç derişimlerinde yapılan deneylerde, fosfat derişimlerinin artması ile bentonit üzerinde adsorplanan fosfat miktarının arttığı gözlenmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinde yapılan deneylerde ise en iyi giderimin nötral pH değerinde olduğu gözlenmiştir. Kesikli çalışmalarda 30 °C'ye kadar sıcaklık artışı ile giderim veriminin arttığı, 40 °C'de ise verimde ani düşüş olduğu gözlenmiştir. İzoterm modelleme çalışmasında Freundlich ve Halsey iki parametrelili izoterm modelleri ile Redlich-Peterson üç parametrelili izoterm modelinin adsorpsiyon verilerine en iyi uyan modeller olduğu görülmüştür. Fosfat adsorpsiyon kinetiği verilerinin ise en iyi birinci derece ve üssel fonksiyon modellerine uyduğu görülmüştür.

Lu ve diğerleri (2009) uçucu kül ile sulu çözeltilerden fosfat giderimi üzerine

yaptıkları çalışmada hızlıca bir fosfat gideriminin olduğunu, adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğunu ve fosfat giderim veriminin uçucu külün kalsiyum içeriğine bağlı olduğunu görmüşlerdir. Uçucu kül ile fosfat gideriminin %30- 34 civarında olduğu sonucuna ulaşılmıştır .

Bingül ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise, fındık kabuklarından aktif karbon elde edilerek fosfat adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Fındık kabukları karbonizasyon işlemine tabi tutulmadan önce aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Aktifleştirici olarak  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NH_4Cl$  ve  $Al_2(SO_4)_3+NH_4Cl$  (Karışık tuz) kullanılmıştır. Öğütülmüş fındık kabukları her bir tuz için farklı emdirme oranlarında karıştırıldıktan sonra  $80^{\circ}C$  sıcaklıkta 60 dakika suyu buharlaşınca kadar işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra aktifleştirilen materyal  $103^{\circ}C$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve daha sonra  $700^{\circ}C$  sıcaklıkta karbonlaştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar fosfat adsorpsiyonunda kullanılmıştır.  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $NH_4Cl$  tuzları ile yapılan deneylerde emdirme oranı artıkça fosfat adsorplama kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.  $Al_2(SO_4)_3$  tuzu ile 0,5 emdirme oranında en yüksek 11,04 mgP/g(adsorplayıcı) fosfat adsorpladığı tespit edilmiştir. Karışık tuz çözeltisinde ise emdirme oranı artıkça adsorplama kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Emdirme oranı 2 olduğu durumda adsorplama kapasitesinin 13,49 mgP/g adsorplayıcı olarak belirlenmiştir.

Bhargova ve Sheldarkar (1992) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise tek aşamalı kimyasal aktivasyon metoduyla laboratuvar ölçekte hint hurması kabuğundan aktif karbon elde edilmiş ve atıksulardan fosfatı gidermek için kullanılmıştır. Aktifleştirme maddesi olarak  $ZnCl_2$  kullanılmıştır. Bu adsorban kullanılarak, sabit bir başlangıç fosfat derişimiyle ve değişen adsorban partikül boyutları ve dozlarıyla karıştırmalı, kesikli reaktörlerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 4 g/l adsorban dozuyla yapılan çalışmalarda en yüksek adsorplanma yüzdeleri, 106-1  $\mu m$  partikül boyutundaki adsorban için % 57, 232-4  $\mu m$  partikül boyutundaki adsorban için de % 44'dür.

Tez ve Gümgüm (1996) aktif alümina ile fosfat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada su, aktif alümina ile temasa getirilir ve aktif alümina,  $OH^-$  iyonlarının değişimi yoluyla fosfatla yüklenir. Rejenerasyon için yüklü aktif alümina

seyreltik sodyum hidroksit çözeltisiyle işlenir ve bu sırada OH<sup>-</sup> iyonlarıyla iyon değişimine giren fosfat, çözeltiliye geçer. Fosfatı değerlendirilebilir bir biçim haline getirmek için rejenerasyon çözeltisine katı kalsiyum oksit eklenir. Bu sırada kalsiyum fosfat ve kalsiyum hidroksit çökeleği oluşur. Sodyum hidroksit çözeltisi çökelekten süzöldükten sonra yeniden rejenerasyonda kullanılır. Süreçte kimyasal madde olarak yalnızca Ca(OH)<sub>2</sub> tüketilir. Suya hiçbir yabancı iyon verilmez ve hem aktif alümina hem de NaOH çevrime geri verilir. Yaklaşık 10 mg P/L lik bir giriş derişiminde adsorpsiyon fazının başlangıcındaki çıkış derişimi yaklaşık 0,3 mg P/L dir.

Karaca vd., (2006) ham ve CO<sub>2</sub> atmosferinde kalsine edilmiş dolomit ile fosfat adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada temas süresi, fosfat derişimi, sıcaklık, pH, adsorban dozu ve kalsinasyon süresinin etkilerini incelemiştir. Sıcaklığın azalması, pH'nın artması (max. giderim pH=11), adsorban dozunun artması, kalsinasyon sıcaklığının azalması ile adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Jeon ve Yeom (2009) yengeç kabukları ile fosfat adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, tanecik boyutu ve fosfat derişiminin etkisini incelemiştirlerdir. Tanecik boyutu<1000 mikrometre olduğunda %85, pH:4-10 %50-60 giderim olduğu, max. fosfat gideriminin 108 mg/g olduğu ve Langmiur izotermine uyduğu gözlemlenmiştir.

Navasivayam ve Sangeetha (2004) tarafından yapılan bir çalışmada zirai bir atık olan hindistan cevizi lifinin, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmesiyle elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden fosfat giderimi incelenmiştir. Temas süresi, adsorban dozu, fosfat derişimi, pH ve sıcaklığın etkisini göstermek için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda, adsorplanan fosfat miktarının (mg/g) fosfat derişimindeki artışla arttığı ve dengeye ulaştıktan sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde kaldığı gözlenmiştir. Denge süresi, 10 mg/l için 80 dk, 20 mg/l için 140 dk, 30 ve 40 mg/l için de 160 dk olarak bulunmuştur. Derişimin 10'dan 40 mg/l'ye artmasıyla dengede adsorplanan fosfat miktarının (qe) 1.45'den 4.15 mg/g'a arttığı görölmüştür. Ayrıca adsorban partiküllerinin toplam kullanılabilir yüzey alanındaki artıştan dolayı adsorban dozu arttıkça fosfat giderim yüzdesinin de arttığı görölmüştür. Ancak sıcaklığın artmasıyla fosfat giderim yüzdesinin çok az arttığı gözlenmiştir. pH 3-10



aralığında maksimum fosfat giderimi meydana gelirken pH 2 ve pH 11’de giderimin çok düşük olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerinde yabancı iyonların etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda ise perklorat, sülfat ve selenit gibi anyonlar kullanılmış ve fosfat gideriminde bir azalma meydana geldiği görülmüştür.

Biswas vd. (2007) sulu bir ortamdan La(III), Ce(III) ve Fe(III) yüklenmiş portakal atıkları kullanılarak fosfat giderimini araştırmışlardır. Adsorbsiyon izotermi, adsorbsiyon kinetikleri ve fosfat giderimine pH’ın etkisi çalışılmış ve La(III) ve Ce(III) yüklü portakal atığı jeli kullanılarak yapılan çalışmada pH’ın 5-7 aralığı içinde artışının fosfat giderimini arttırdığı; ancak pH bu aralığın altına düştüğünde azaldığını tespit etmişlerdir. La(III) ve Ce(III) yüklü portakal atığı jelleri için maksimum fosfat giderimi doğal pH değerlerinde; Fe(III) yüklü portakal atığı jeli için ise pH 3 değerinde gerçekleşmiştir. Deneysel veriler Langmuir modeline uygunluk göstermiş ve maksimum adsorbsiyon kapasitesi her üç tip jel için de 13,94 mg P/g olarak belirlenmiştir.

Xu vd. (2005) bentonit, fırın cürufu, uçucu kül, dört tip kum ve iki tip toprağın her birinden yaklaşık 2 g alarak hazırladıkları karışımlar ile fosfat adsorpsiyonunu farklı başlangıç fosfat derişimlerinde test etmişler ve maksimum adsorblanan fosfat miktarını Langmuir izoterm modelini kullanarak belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada en yüksek fosfat sorbsiyon kapasitesi 8,89 g P/kg olarak fırın cürufundan elde edilmiştir. Bentonit için ise maksimum fosfat sorpsiyon kapasitesini pH = 3,03’de 0,93g P/kg olarak gözlemişlerdir. Araştırmacılar bentonitin fosfat adsorplama kapasitesinde nispeten yüksek kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum içeriğinin etkisinin olduğunu ileri sürmüşlerdir (Ayar, 2009).

Yuan ve Wu (2007) Allophane nano-kil kullanarak su ve atıksudan fosfor giderimi çalışmışlar. Yüksek solüsyon/nano-kil oranlarında geniş bir konsantrasyon aralığında etkili bir şekilde fosfor giderdikleri çalışmalarında ayrıca ticari olarak kullanılan Phoslock™ olarak adlandırılan yüzey modifiyeli bir bentonitle kullandıkları malzemeyi mukayese etmişlerdir. Her iki malzemenin de 5 ppm’den küçük ya da eşit başlangıç derişimlerinde ve 600 ml/1g solüsyon-katı oranında denge fosfat derişimini ppb seviyelerine düşürebileceğini ancak allophane nano-kilin daha ucuz, kullanımının daha güvenli ve en önemlisi su ortamında granül olarak kalabildiği için geri

kazanımının mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada allophane için elde edilen gözlem verileri Freundlich modeline uymuştur ( $q = 5,620C^{0.264}$ ,  $R^2 = 0,966$ ) (Ayar, 2009).

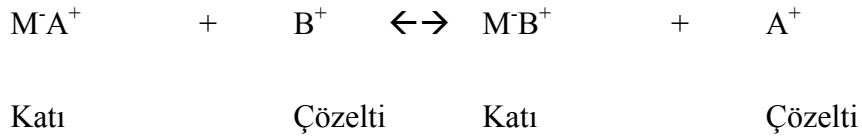
Yukarıda sunulan özet çalışmaların dışında başka adsorbanlar da çeşitli araştırmacılar tarafından fosfor giderimi amaçlı incelenmiştir. Bu adsorbanlar yakma fırını cürufu, kırmızı çamur, alunite, alüminyum ve alüminyum oksitler, demir ve demir oksitler, hydrotalcite, dolomit, mezogözenekli yapılar, boksit, silikatlar, demir ve alüminyum oksitleri kaplanmış kuvars, hindistan cevizi lifi özü ve başka bazı materyallerdir (Ayar, 2009).

## 6. İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE FOSFAT GİDERİMİ

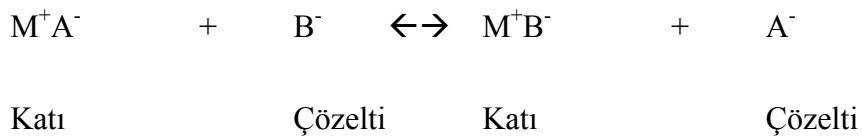
Bir adsorpsiyon süreci olan iyon değişimi, bir fazda bulunan yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değişebilir iyonların diğer fazda bulunan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. İyon değiştiriciler değişebilir katyon ve/veya anyonlar taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir (Yurtoğlu, 2007).

Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986; Koca 2005).

$M^+A^-$  yapısındaki bir iyon değiştirici ele alınırsa, buradaki  $M^-$  kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve  $A^+$  ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer  $M^+A^-$  iyon değiştirici, içerisinde  $B^+$  katyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir.



Benzer şekilde,  $M^+A^-$  yapısındaki bir iyon değiştirici, içerisinde  $B^-$  anyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime ise bir anyon değiştirme tepkimesidir (Beyhan, 2003; Koca 2005).



İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltilerdeki karşıt iyon türlerinin derişim oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların yeniden dağılımının tamamen istatistiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir:

1. Yüklü yapı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.
2. Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmeler de etkilidir.
3. Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler (Orhun, 1997; Bektaş, 2005).

İyon değiştirici reçineler, çözeltilerdeki iyonların değişimine bağlı olarak bu iyonlar için belli ölçüde seçicilik veya tercih gösterirler. Daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlığına ve daha küçük çapa sahip iyonlar tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reçineler tarafından tercih edilif sırası su şekildedir (Demir vd.,1993; Öztürk, 2006).



Reçine için iyonların tercih edilme durumu şu kurallarla genelleştirilmiştir:

1. Genellikle yüksek değerlikli iyonlar düşük değerlikli iyonlara göre daha fazla tercih edilir ( $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  ;  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$  ). Bu tercihte öncelik üstünlüğü çözeltilerdeki iyon derişimlerinin azalmasıyla artar.
2. Bazı değerlikli iyonlar için değişim tepkimesinin kapsamı suyun azalması ve atom numarasının artmasıyla artar ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ ;  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  ).
3. Yüksek iyon derişimli çözeltiler için değişim tepkimesinin kapsamı genel olmayan kuralları izler ve daima geri dönüşlüdür.
4. İyon değişiminin derecesi ve hidratasyonun boyutu arasındaki bağıntı iyon değişim tepkimesinin kapsamını etkileyebilir (Kırışoğlu, 1999; Bektaş, 2005).

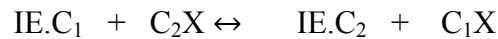
## 6.1. İyon Değiştiricilerle alışma Yöntemleri

İyon değişiminin gerçekleşmesi için esas olarak üç yöntem kullanılmaktadır;

1. İyon değiştirici ile suyun karıştırıldığı yöntem (Kesikli)
2. Kesiksiz yöntem
3. Kolon yöntemi

### 6.1.1. Kesikli yöntem

Bu, en basit iyon değişimi yöntemidir. Arıtılacak su hacminin içine bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilir. Dengenin belirgin bir şekilde değişime uğrayan iyonlardan yana olduğu iyon değişimi olaylarında uygulanır. Denge sağlandığında iyon değişimi işlemi tamamlanır. Bu yöntem giderilecek iyonların seçiciliği çok yüksekse bir avantaj sağlayabilir. Yani oldukça sınırlı bir uygulaması vardır (Üstün, 2006).



$C_1$  karşıt iyonlu formdan,  $C_2$  karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici süzme ile ayrılır. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden fazla sayıda iyon değiştirilecekse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen süzme işlemi gerçekleştirilmelidir (Beyhan, 2003; Koca, 2005).

### 6.1.2. Kesiksiz yöntem

Kesiksiz yöntemlerde iyon değiştirici ve sıvı, kolonlar içinde birbirine doğru (Çoğunlukla ters akım prensibine göre) hareket halindedirler. Ham suyun geçirilişi ve rejenerasyon aynı zamanda gerçekleştirilir. Bunun için doğgunluğa ulaşmış iyon değiştirici kısmı küçük porsiyonlar halinde kolondan (filtreden) alınır. Rejenere edilir, daha sonra yıkanır ve kolona tekrar verilir (Beyhan, 2003; Koca, 2005).

İyon değiştirici reçinenin yoğunluğu suya göre çok az bir fazlalık gösterdiği için böyle bir tesisin işletilmesi oldukça zordur. Yukarıya doğru akmakta olan su karşısında gerekli olan çökmeye son derece güç ulaşılabilmektedir. Teknik olarak çok masraflı bir yöntemdir (Üstün, 2006).

### 6.1.3. Kolonda iyon değişimi

Kolonda iyon değişimi, sık kullanılan bir tekniktir. İyon değiştirici bir kolona doldurulur ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir (Koca, 2005).

Kolon yöntemi, en önemli ve laboratuarlarda en çok kullanılan yöntemdir. İyon değiştirici, bir cam veya plastik kolon içine doldurulur. Bu şekilde elde edilen sistem ile istenilen bütün işlemler gerçekleştirilir. İyon değiştiricinin yüzmesini engellemek için akış yönü yukarıdan aşağı doğrudur (Beyhan, 2003).

Sıvı kolon içinde yol aldıķça, değişmekte olan iyonlar durmadan yeni iyon değiştirici ile temasa gelirler. Bu şekilde denge, her an daha çok istenilen yöne doğru kayma gösterir. Buradaki iyon değişimi, iyon değiştiricinin sıvıyla basitçe karıştırıldığı yöntemlere göre, tam anlamıyla gerçekleşir. Kolon yönteminin uygulanması sırasında, iyon değiştiricinin seçimliliğine bağlı olarak, kolon içinde yukarıdan aşağıya doğru belirli doğgunluk tabakaları oluşur (Üstün, 2006).

## 6.2. İyon Değiştiriciler

### 6.2.1. Doğal İyon Değiştiriciler

Bazı doğal organik maddeler İyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Hayvan, bitki dokuları ve toprak gibi maddelerin birçoğu İyon değiştirme özelliği gösterirler. Bu doğal maddelerin bazıları un, saman, odun, kağıt, patates nişastası ve topraktaki humustur. Zeolitler, kristal alüminyum silikatlardır ve katyon değiştirici özellik gösterirler (Kaya, 2002).

Birçok kömür doğal İyon değiştiricidir. Bu kömürler karboksilik asit ve diğer zayıf asit grupları içermektedirler. Bu yüzden de katyon değiştirici olarak kullanılmaktadırlar. Bu maddelerin çoğu çok fazla şişerler ve alkalilerle kolaylıkla parçalanabilirler. Bundan dolayı böyle maddeler kullanılmadan önce kararlı hale getirilmelidir.

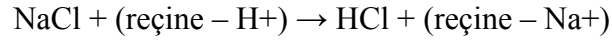
Birçok madde de kimyasal işlemlerle İyon değiştirici hale getirilebilir. İyonlaşan grup taşıyan birçok çözünebilir maddeden, formaldehit gibi bir aracı madde ile çapraz bağlama yaparak çözünmeyen İyon değiştirici jel elde edilebilir. Bunun tersi olarak da birçok çözünmez maddeden de İyon değiştirici madde üretilebilir. En yaygın prosedürü, odun, kömür, kağıt, pamuk, fındık kabuğu, lignin ve taninler gibi maddelerin sülfonasyon ve fosforilasyon süreçleridir (Antony and James 1997).

### 6.2.2. Sentetik İyon Değiştiriciler

İyon değiştirici reçinelerin divinilbenzen (DVB) ve stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Stiren molekülleri reçinenin ana maddesini oluşturur ve DVB reçinenin çözünmezliğini ve dayanıklılığını sağlamak için çapraz bağlama (cross-linking) işleminde kullanılır. Reçinenin üç boyutta cross-linking derecesi önemlidir. Çünkü bu bağlanma derecesi değişen İyonların porlar içindeki hareketini belirler. Sentetik reçineler boncuk şeklinde ve 20 mesh (0,84mm çapında)'den 325 mesh (0,044mm çapında)'e kadar bir boyut aralığında elde edilebilir.

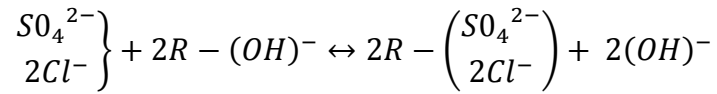
Polimer kimyası üzerine son gelişmeler, çok daha ayrık yapıya sahip makro porlu yapıdaki reçinelerin elde edilmesine imkan vermektedir. Bu reçineler daha fazla ısıl dirence sahip ve oksidasyon gibi osmotik basınca daha dayanıklıdırlar. Daha fazla porlu yapıya sahip reçineler jel tipindeki reçinelerden daha fazla organik parçalanmaya karşı dayanıklıdırlar.

Sentetik iyon değiştiriciler katyon değiştirici ve anyon değiştirici reçineler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katyon değiştirici reçineler farklı özellik ve asidik boyutlar sergileyen belli iyonik gruplardan elde edilebilir. En yaygınları, sülfonik grup taşıyan kuvvetli asidik reçine ve karboksilik asit ve fosforik asit grubu taşıyan zayıf asidik reçinelerdir. Hidrojen formundaki bir katyon değiştiricinin ortamdaki sodyum iyonları ile olan tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Anyon değiştirici reçineler değişik iyonik gruplardan elde edilebilir. En yaygın olanları, dörtlü amonyum grubu ( $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$ ) taşıyan kuvvetli bazik reçineler ve bir aromatik veya alifatik matriks üzerine üçlü amin taşıyan zayıf bazik reçinelerdir.

Sülfat ve klorit ile hidroksil formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiricinin arasındaki tepkimeler aşağıdaki gibidir (Antony and James 1997).



### 6.2.3. İyon değiştiricilerde fonksiyonel gruplar

Günümüzde kullanılmakta olan iyon değiştiricilerin çoğu divinilbenzen ile çapraz bağlı stirenin polimer kimyasına göre değişmektedir. Birçok uygulama için çeşitli şekilde elde edilen kopolimerler ve bunların fonksiyonel grup bağlanmış ürünleri bulunmaktadır. Bu polimer sistemi şimdiye kadar ticari amaçlı kullanılanlar arasında



fiziksel ve kimyasal olarak en dayanıklısıdır. İyon değiştiriciler fonksiyonel gruplara göre katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılırlar (stn, 2006).

- Katyon Değiştiriciler:SO<sub>3</sub>H veya COOH gruplarını içeren, anorganik veya organik katyonları tutarak onları hidrojen iyonları (H<sup>+</sup> iyonları) ile değiştiren iyon değiştiriciler.

- Anyon Değiştiriciler: Bazik grupları (rneğin NH<sub>2</sub> tipi amin fonksiyonları) içeren, anorganik veya organik anyonları tutarak onları hidroksil iyonları ile değiştiren iyon değiştiriciler.

#### 6.2.4. İyon değiştirici tipleri

Katyon ve anyon değiştiricideki iyon taşıyıcı grubun cinsi iyon değişimi olayında çok önemlidir. İyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık derecesine göre kuvvetli ve zayıf asidik iyon değiştiricilerden veya kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiricilerden söz edilir.

Kuvvetli Asidik İyon Değiştirici: Sülfonik Asit Grupları

Zayıf Asidik İyon Değiştirici: Karboksil Grupları

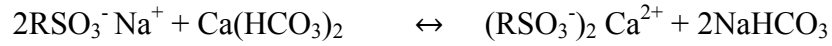
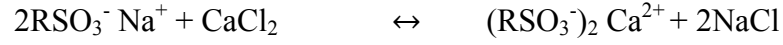
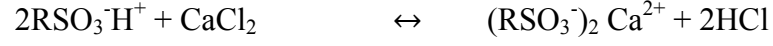
Kuvvetli Bazik İyon Değiştirici: Kuarterner Amonyum Bileşikleri

Zayıf Bazik İyon Değiştirici: Primer, Sekonder ve Tersiyer Amonyum Bileşikleri (Gönder, 2004).

#### ✓ **Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler**

Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler, sülfonik asit fonksiyonel gruplarına sahiptirler. Bu tip katyon değiştiriciler her pH'da işletilirler, bütün tuzları değiştirirler ve rejenerasyon maddesinin büyük miktarlarına ihtiyaç duyarlar. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler Na<sup>+</sup> formunda iken yumuşatma amaçlı, H<sup>+</sup> formunda yumuşatma,

dealkalizasyon ve demineralizasyon amaçlı kullanılırlar. Aşağıdaki eşitlikler de üç tipik kuvvetli kation değiştirici tepkimesi gösterilmektedir;

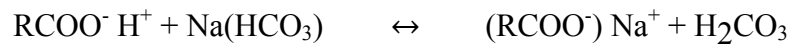
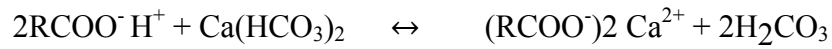


Bu tepkimeler geri dönüşlüdür. Tükenmiş reçine asit rejenerasyonu ile hidrojen ya da sodyum formuna dönüştürülebilir (Kaya, 2002).

#### ✓ **Zayıf Asidik Kation Değiştiriciler**

Zayıf asidik kation değiştiriciler değiştirme noktaları olarak karboksilik gruplara sahiptirler. Sadece bikarbonatlara bağlanmış olan kationları (  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  vb.) tutabilirler, kuvvetli anyonlarla ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) denge halindeki kationları değiştiremezler. Zayıf asidik reçineler esas olarak yumuşatma ve dealkalizasyon amaçlı kullanılırlar.

$\text{H}^+$  formundaki zayıf asidik kation değiştiriciler, suda mevcut alkaliniteye eşdeğer miktarda kationları ve daha çok alkalinite ile birlikte olan sertliği giderebilirler. Çıkış suyu zayıf asidiktir (pH = 4 civarında). Denklemleri aşağıda gösterilmektedir;



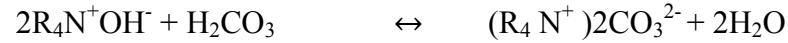
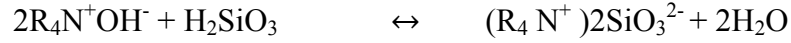
Bu tepkimeler geri dönüşlüdür. Reçine tükendiğinde asit ile rejenerasyon yapılarak hidrojen formuna dönüştürülür (Üstün, 2006).

#### ✓ **Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler**

Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin değiştirme noktalarını kuvarterner amin grupları oluşturur. Bu anyon değiştiriciler, kimyasal aktivasyon sürecinde kullanılan

amin çeşidine bağlı olarak Tip I ve Tip II olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Tip I, üç metil grubuna sahipken, Tip II' de bu metil gruplarının birinin yerine bir etanol grubu vardır. Tip I reçineler sulardan anyon giderimi için uygundur. Tip I reçineler yüksek sıcaklıklılara karşı dayanıklıdır ve yüksek alkalinite ile yüksek silika gideriminin tercih edildiği sularda kullanılabilirler. Rejenere edilmeleri Tip II'den daha zordur. Tip I reçineler ayrıca klorür formunda hidroksil formuna geçerken Tip II'den daha çok şişerler.

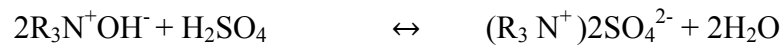
OH<sup>-</sup> formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiriciler anorganik asitleri şu şekilde giderirler;



Tepkimeler geri dönüşlü olduklarından, tükenmiş iyon değiştirici reçine NaOH (kostik soda) rejenerasyonu ile hidroksil formuna dönüştürülür (Gönder, 2004).

#### ✓ **Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler**

Zayıf bazik anyon değiştiriciler, fonksiyonel özelliklerini birincil (R – NH), ikincil (R – NHR1), üçüncül (R– N – R1R2) ve bazen de kuvarterner amonyum gruplarından alırlar. Zayıf bazik anyon değiştiriciler, düşük alkaliniteye sahip ve silika gideriminin gerek olmadığı ya da kuvvetli asitlerin anyonlarının (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bulunduğu sularda kullanılabilirler. Zayıf bazik anyon reçineler kuvvetli asitler ile şu şekilde tepkime verirler;



Zayıf bazik reçineler NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> ile rejenere edilebilirler (Üstün, 2006).

### 6.3. Kapasite

İyon değiştirici bir reğinenin kapasitesi, reğinenin birim hacmi veya birim ağırlığı başına reğinenin tuttuğu iyon miktarı olarak tanımlanabilir. Toplam kapasitesi ise reğinenin yapısında bulunan iyonik sitelerin sayısı olarak tanımlanır. Bu iyonik sitelerde iyon değişimi meydana gelir. Bu değişim alanlarının tamamı pratikte kullanılmaz. Bu yzden ęalıřılan belli reğine hacmindeki kullanılan değişirme sitelerinin sayısı ęalıřma kapasitesi olarak tanımlanır. Dizayn ağısından bakıldığında reğine kapasitesi başka bir deyişle ozeltiden gidermeyi dūřundūęumuz iyon sayısı ya da miktarı reğinenin en önemli bir özelliğidir (Anderson, 1979).

İyon değiştirici taneciğin yapısında bulunan porlar, birikmeler sonunda rejenerasyon ozeltisi ile tekrar giderilemeyecek şekilde tıkanırlarsa iyon değişimi noktalarının bloke olması nedeniyle değiştiricinin kapasitesi dūřer (Kaya, 2002).

### 6.4.İyon Değişimi Mekanizmaları

ozeltideki iyonlar ve reğinedeki iyon değiştirici arasındaki iyon değişimi heterojen bir işlemlle tanımlanır. Sreğ için modeller iyon değişimi ve difzyon basamaklarının (ozelti, gözenek, partikül yzeyindeki film tabakası) her ikisini de kapsar. Film difzyonu, tanecik difzyonu ve kimyasal tepkime dirençleri iyon değişimi hızını belirler (Badruk et all, 1999).

İyon değişimi mekanizmalarını tanımlamada “Sonsuz ozelti Hacmi Modeli (Infinite Solution Volume Model)” ve “Sabit Hacimli Henz Tpkimeye Girmemiş ekirdek Modeli (Unreacted Core Model)” olmak zere iki model vardır.

#### 6.4.1. Sonsuz çözelti hacmi modeli (Infinite solution volume model)

Çözelti fazındaki tanecikler, reçine taneciğini saran sıvı film tabakasına doğru difüzlennmeli, çözelti-tanecik ara yüzeyine taşınmalı, reçine taneciğinin içine difüzlennmelidir (Cortiona et all, 2003).

Tanecik difüzyon kontrolü ve sıvı film difüzyon kontrolü olmak üzere iki tür kontrol basamağı vardır.

✓ Tanecik Difüzyon Kontrol

Sonsuz hacimli çözülden küresel iyon değıştirici taneciğın içine iyonların reçine faz kontrollü difüzyonu ağığıdaki denklem ile tanımlanabilir (Cortiona, 2003).

$$-\ln(1 - x^2) = 2k.t$$

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_o^2}$$

x: Dönüşüm kesri

k: Hız sabiti, L/s

t: Zaman, s

$D_r$ : Katı fazdaki difüzyon katsayısı,  $m^2/s$

$r_o$ : Tanecik ortalama yarıçapı, mm (Badruk et all,1999).

✓ Sıvı Film Difüzyon Kontrol

Değişim hızı sıvı film difüzyon kontrollü ise aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cortina et all, 2003).

$$-\ln(1-x) = 2k_{li}.t$$

$$k_{li} = \frac{3DC}{r_o C_r}$$

$k_{li}$ : Hız sabiti, L/s

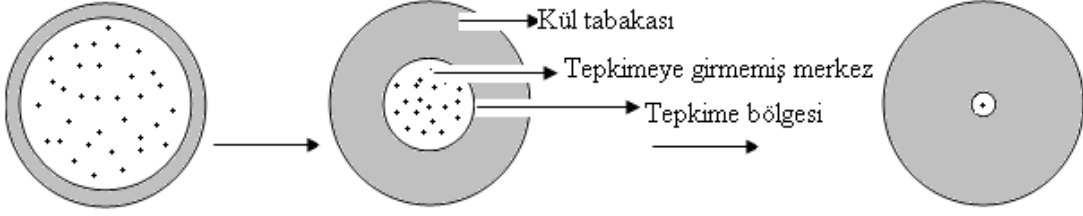
D: Difüzyon katsayısı, m<sup>2</sup>/s

C: Değiştirilen taneciklerin toplam derişimi, mol/l (Badruk vd.,1999).

#### 6.4.2. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli (Unreacted core model)

Katı-akışkan tepkimelerinde katı fazda meydana gelen değişmeler göz önünde tutularak tepkime modelleri geliştirilir. Katı madde büyük oranda safsızlık içerdiğinde tepkime ilerledikçe katı hacminde bir küçülme olmaz. Buna karşılık sağlam yapıda bir kül tabakası ya da yüzeye sıkıca bağlı bir ürün tabakası oluşur. Bu tür tepkimeleri açıklamak için “Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli” kullanılır (Hoşgün, 1996).

Şekil 6.1’de sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.

✓ Sıvı Film Kontrol

Sıvı film kontrolünde katı yüzeyinde A'nın derişimi sıfırdır. Tepkime sürecince A'nın yığın derişimi sabit kabul edildiğinden itici güç sabit kalır.

$$x = \frac{3C_{AO}K_{mA}}{a.r_o C_{so}}.t$$

$C_{AO}$ : Çözeltideki A'nın derişimi, mol/L

$C_{SO}$ : Tepkimeye girmeyen merkezdeki katı reaktantın derişimi

$K_{mA}$ : Sıvı film boyunca A'nın kütle aktarım katsayısı, m/s

a: Stokiyometrik katsayı (Badruk et al,1999).

✓ Kül Tabakası Kontrol

Akışkan ve tepkimeye girmemiş çekirdek yüzeyi tepkime ilerledikçe partikül merkezine doğru kayar. Fakat tepkimeye henüz girmemiş çekirdeğin küçülme hızı, akışkanın çekirdeğe yaklaşma hızına göre çok küçük olup ihmal edilebilir. Bu hızlar arasındaki oran yaklaşık katı yoğunluğunun akışkan yoğunluğuna oranı kadardır. Bu

varsayım göz önünde tutularak yatışkın durum için A akışkanına ait tepkime hızı yine A akışkanının çekirdek yüzeyine ulaşma hızı olarak yazılabilir (Hoşgün, 1996).

$$\left[3 - 3(1-x)^{2/3} - 2x\right] = \frac{6D_{e,r}C_{AO}}{ar_o^2C_{so}}$$

$D_{e,r}$ : Katı fazdaki etkili difüzyon katsayısı,  $m^2/s$  (Badruk et all, 1999).

#### ✓ Kimyasal Tepkime Kontrollü

Tepkimenin ilerlemesi kül tabakası ya da akışkan film tabakasına bağlı olmadığı gibi tepkime hızı doğrudan tepkimeye katılmayan çekirdek yüzeyi ile orantılıdır (Hoşgün, 1996).

İyon değişimi kimyasal tepkime kontrollü olduğunda aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cortina et all, 2003).

$$\left[1 - (1-x)^{1/3}\right] = \frac{k_s C_{AO} t}{r_o}$$

$k_s$ : yüzeydeki tepkime sabiti ( $m/s$ ) (Badruk et all, 1999).



## 7.DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yöntemi ve Lewatit MonoPlus M600 reçinesi ile iyon değişimi yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden fosfat giderimi ve farklı parametrelerin fosfat giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

### ➤ **Kullanılan Kimyasallar**

- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : %99,5 -100 (Merck)
- NaOH: %97 (Merck)
- NaCl: %99 – 100 (Merck)
- HCl: %37, d:1,19kg/l (Merck)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : %95-98, d:1,84 kg/l (Merck)
- Molybdovanadate reagent: Hach Cat. No:20760-53
- $\text{NaNO}_3$ : Merck (Art 6535)
- $\text{NH}_4\text{Cl}$ :BDH Laboratory Reagents 27149

### ➤ **Kullanılan Cihazlar**

- pH-metre – Inolab Level 1
- Santrifüj Cihazı– Elektromag M815E
- Sıcaklık Kontrollü Manyetik Karıştırıcı – Heildolph MR 3001K
- Spektrofotometre – HACH DR 2000
- Çalkalayıcı Isıtıcı Su Banyosu – Memmert
- Etüv – Binder
- Hassas terazi – Scattec SBA 41
- Elek cihazı – Retsch Vibro 62578
- Öğütücü – IKA Werke M20

### 7.1. Yumurta Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfat Giderimi

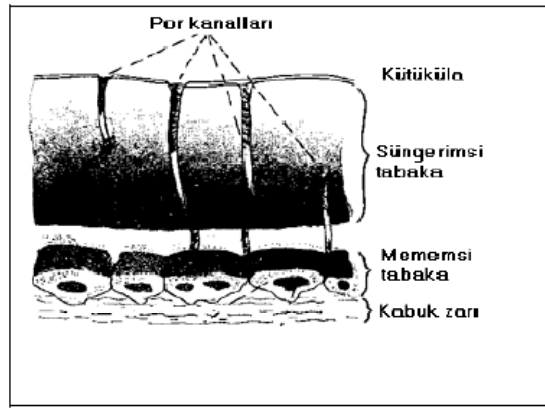
Yumurtanın büyüklüğüne göre % 7,8-13,6'sını yumurta kabuğu oluşturur. Kabuk mineral ve organik maddeler ile sudan ibaret olup % 3-4 oranında bir protein ağı ve % 95-96 oranında birikerek yerleşmiş anorganik tuzlardan oluşmuştur. Yumurta kabuğunun rengi ait olduğu hayvana göre farklılık gösterir. Yumurtanın kabuk rengi ile bileşimi arasında bir ilgi yoktur.

Yumurta kabuğunun ağırlık olarak kimyasal bileşimi %94 kalsiyum karbonat, %1 magnezyum karbonat, %1 kalsiyum fosfat ve %4 organik maddeler olarak rapor edilebilir. Bilhassa, gıda süreçlerinden ve yumurtlama tesislerinde elde edilen yan ürün yumurta kabuğu, büyük ölçüde kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. Yumurta kabuğu membran yumurta akı ile yumurta kabuğunun iç yüzeyine yerleşmiştir. Yumurtada iki kabuk membran bulunmaktadır; kalın dış membran kabuğun üst kısmına bağlı olandır ve ince zayıf membran ise iç kısımdır. Her iki membran için toplam kalınlık 100µm'dir. Her bir membran yarı geçirgen protein liflerden oluşmuştur. Bu sebepten yumurta kabuğu membranlar sabit karışık ağ ve su-çözünmez lif yapısına sahiptir. Yumurtayı dış etkenlerden koruyan yumurta kabuğu 0,2 – 0,4 mm kalınlığında ve oldukça sert, sayısı 7,000-17,000 arasında bulunan gözenekli (porlu) bir yapı gösterir. Bu gözenekler rutubet ve gazı geçirirler ve yüksek yüzey alanı bir adsorban olarak değişik bir tercih olabilir (Fırat, 2009).

Gözenekler yumurtanın uç kısımlarında, özellikle hava kamarasının bulunduğu tarafta yan yüzeylere göre daha fazla sayıda bulunur. Yumurta kabuğunun genel olarak katmanları Şekil 7.1'de görülmektedir. Çizelge 7.1'de deneysel çalışmalarımızda kullandığımız kalsine edilmiş yumurta kabuğu örneğinin EDX cihazı (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, Model 550i) ile belirlenen kütlece bileşimi görülmektedir.

Çizelge 7.1. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi

Yumurta kabuğunun kütlece bileşimi	
Bileşim	Miktar (%)
CaO	95.91%
MgO	1.5%
C	2.5%

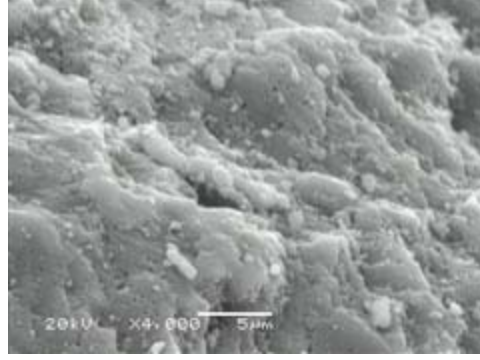


Şekil 7.1. Yumurta katmanlarının şematik gösterimi.

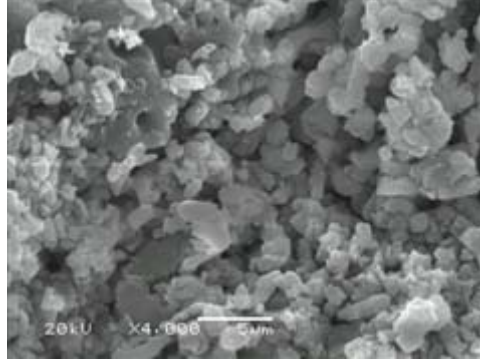
Çalışmada kullanılacak olan yumurta kabukları pastane fırınından temin edildi. Yumurta kabukları kirliliklerinden arındırıldıktan sonra iki kez saf su ile durulandı. 100 °C'de 2 saat etüvde kurutuldu. Etüvden alınan yumurta kabukları öğütüldü ve 40-100 mesh aralığında elendi. 100 mesh altı yumurta kabukları kalsinasyon işlemi yapılmak üzere alındı. Deneyler öncelikle ham ve kalsine edilmiş yumurta kabukları ile gerçekleştirildi ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun daha iyi giderim sağladığı belirlendi. Çalışmalarda kalsine edilmiş yumurta kabuğu kullanılmasına karar verildi.

Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuklarının SEM (Scanning Electron Microscope, E2V Scientific Inst. Model 870-2141A) fotoğrafları çekildi. Şekil 7.2 ve Şekil.7.3'de SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi kalsine edilmiş yumurta kabuğunun

gözenekliliği daha yüksektir.



Şekil 7.2. Ham yumurta kabuğunun SEM fotoğrafı.



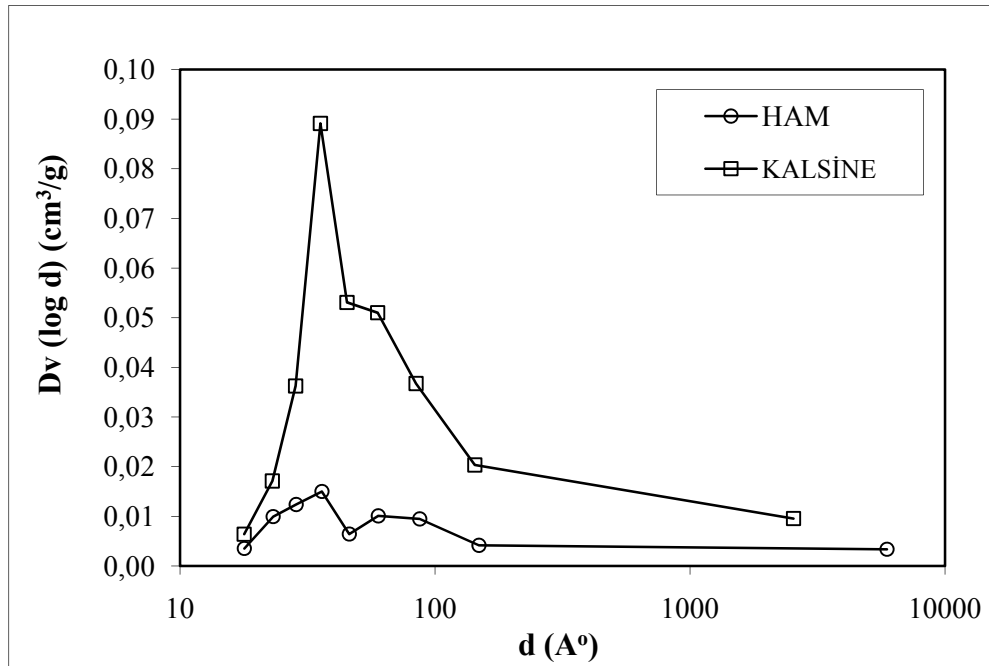
Şekil 7.3. Kalsine edilmiş yumurta kabuğunun SEM fotoğrafı.

BET analizi,  $-196^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  gazının fiziksel adsorpsiyonu yöntemini kullanarak Quantachrome, Autosorb-1C cihazında gerçekleştirilmiştir. Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü belirlendi. Çizelge 7.2'de yumurta kabuğunun fiziksel özellikleri, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'de ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği ve gözenek boyut

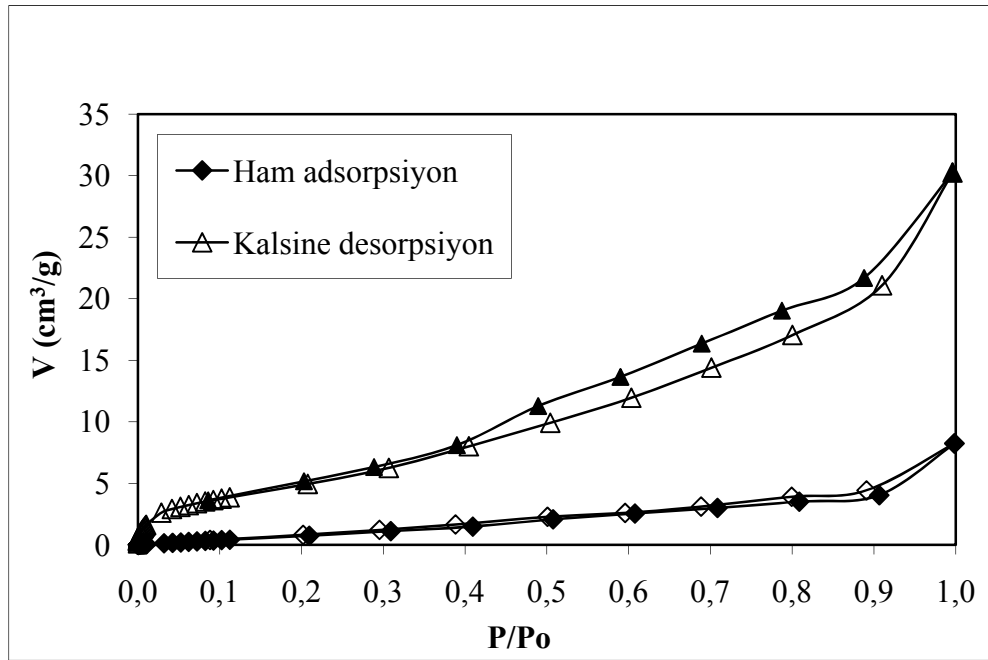
dağılımı verilmiştir. Şekil 7.4’de görüldüğü gibi yumurta kabuğunun gözenek boyut dağılımı mezo gözenek yoğunluktadır.

Çizelge 7.2. Yumurta kabuğunun fiziksel özellikleri

	Ham yumurta kabuğu	Kalsine edilmiş yumurta kabuğu
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	5,095	19,32
$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$9,45 \cdot 10^{-5}$	$2,986 \cdot 10^{-3}$
$V_{mezo}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$
$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g)	$1,485 \cdot 10^{-2}$	$5,439 \cdot 10^{-2}$
APD (nm)	3,7	0,93



Şekil 7.4. Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.5. Ham ve kalsine edilmiş yumurta kabuğunun adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.

Deneylerde kullanılacak olan farklı derişimlerdeki fosfat çözeltileri stok fosfat çözeltisi  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kullanılarak hazırlandı. 95 g  $\text{PO}_4^{3-}$ /136 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  'dir. Stok fosfat çözeltisi 5000 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  /L hazırlamak için 7,163 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  alınarak 1 litrelik balon jodede saf su ile litreye tamamlandı.

### 7.1.1. Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş yumurta kabukları ile çalışıldı. Kalsinasyon işlemi aşamalı olarak gerçekleştirildi. Örneğin; 300°C'de yarım saat, 650°C'de yarım saat ve son olarak 800°C'de 2 saat tutuldu.

50 ml 100 mg /L fosfat çözeltisi ile 0,5 g yumurta kabuğu 25°C'de karıştırıcılı su banyosunda 1 saat tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Örneklerin çözelti

kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı. Çözeltide kalan fosfat miktarı UV spektrofotometresi kullanılarak analiz edildi.

HACH DR-200 Spektrofotometresinde fosfat analizi için standart analiz yöntemi şu şekildedir: 25 ml çözeltiden alınarak 1 ml molybdovanadate eklenip 3 dk bekletildikten sonra 430 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde çözeltideki  $PO_4^{3-}$  mg/L cinsinden okunur.

### **7.1.2.Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi**

Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için üç farklı sıcaklıkta çalışıldı. İlk olarak 25 °C’de 50 ml 100 mg  $PO_4^{3-}$ /L çözeltisi ve 0,5 g yumurta kabuğu farklı sürelerde karıştırıcılı su banyosunda bırakıldı. Su banyosundan alınan numuneler filtre kağıdı ile süzüldü ve adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan fosfat miktarını tayin etmek için numuneler UV spektrofotometresinde molybdovanadate reaktifi yardımıyla analiz edildi. Aynı işlemler 35 °C ve 45 °C’de gerçekleştirildi.

### **7.1.3.Adsorpsiyon kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için 25, 35 ve 45°C’de farklı adsorpsiyon sürelerinde elde edilen verilere yalancı 1.mertebe ve yalancı 2.mertebe modelleri uygulandı.

### **7.1.4.Termodinamik parametreler**

Yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için termodinamik parametreler; tepkime entalpi değişimi;  $\Delta H$  , tepkime entropi değişimi;  $\Delta S$  ve Gibbs Serbest Enerjisi;  $\Delta G$  belirlenmesi için 25 °C’de 50 ml 100 mg  $PO_4^{3-}$ /L çözeltisi ve 0,5 g yumurta kabuğu ile 25, 35 ve 45°C’de elde edilen veriler kullanıldı.

### **7.1.5. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi**

Başlangıç derişiminin ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi belirlemek için farklı derişimlerde 50 ml fosfat çözeltileri, farklı miktarlarda yumurta kabukları ile 25°C'de karıştırıcılı su banyosunda 1 saat adsorpsiyon işlemi için tutuldu. Örneklerin çözeltileri kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

### **7.1.6. İzoterm çalışmaları**

Yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonunda uygun adsorpsiyon izotermi belirlemek için farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan fosfat çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulandı

### **7.1.7. pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi**

pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için farklı pH'larda deneyler yapıldı. 100 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L 'lik fosfat çözeltilerinin pH'ı 5,65'dir. Çözeltinin pH'ı HCl ve NaOH çözeltileri ile farklı değerlere ayarlandı. 50 ml 100 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L'lik fosfat çözeltileri ile 0,5 g yumurta kabuğu 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda 1 saat tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Örneklerin çözeltileri kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

### **7.1.8. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi**

Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için farklı derişimlerde SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> çözeltileri hazırlandı.



10 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,018 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

50 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,09 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

10 mg/L  $\text{NO}_3^-$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,0137 g  $\text{NaNO}_3$  litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

50 mg/L  $\text{NO}_3^-$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,0685 g  $\text{NaNO}_3$  litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

10 mg/L  $\text{NH}_4^+$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,0297 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

50 mg/L  $\text{NH}_4^+$  içeren 100 mg/L'lik fosfat çözeltisi için;

20 ml 5000 mg/L fosfat çözeltisi ile saf su ile çözülmüş 0,1486 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  litrelik balon jojeye konuldu ve litreye tamamlandı.

Farklı derişimlerdeki farklı iyon içeren 100 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ /L derişiminde 50 ml fosfat çözeltileri ile 0,5 g yumurta kabuğu 25 °C'de su banyosunda 1 saat tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Örneklerin çözelti kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

### 7.1.9. Desorpsiyon çalışmaları

#### *NaOH ile desorpsiyon işlemi*

Yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu sağlanan fosfatın desorpsiyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaOH çözeltisi kullanıldı. 0,5 M NaOH çözeltisi için 20 g NaOH saf su ile çözülerek 500 ml'ye tamamlandı.

İki adet 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  derişiminde 50 ml fosfat çözeltisi ile 0,5 g yumurta kabuğu 25 °C'de su banyosunda 1 saat tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin çözelti ve çökelti kısmı (adsorban kısmı) santrifüj ile ayrıldı. Çökelti 50 ml NaOH çözeltisi ile yıkanarak tüplerden alındı ve erlenlere aktarıldı. Çözeltiler 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 2 saat bırakıldı. Örneklerden birinin çözelti kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı. Diğer numunenin de çözelti ve çökelti kısmı (adsorban kısmı) ayrıldı. Çözelti kısmına 4,4 mg CaO ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 30 °C ve 500 rpm karıştırma hızında 2 saat karıştırıldı. Çözelti kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

#### *NaCl ile desorpsiyon işlemi*

Yumurta kabuğu ile adsorpsiyonu sağlanan fosfatın desorpsiyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaCl çözeltisi kullanıldı. 0,5M NaCl çözeltisi için 10 g NaCl saf su ile çözülerek 500 ml'ye tamamlandı.

İki adet 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  derişiminde 50 ml fosfat çözeltisi ile 0,5 g yumurta kabuğu 25 °C'de su banyosunda 1 saat tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin çözelti ve çökelti kısmı (adsorban kısmı) santrifüj ile ayrıldı. Çökelti 50 ml NaCl çözeltisi ile yıkanarak tüplerden alındı ve erlenlere aktarıldı. Çözeltiler 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 2 saat bırakıldı. Örneklerden birinin çözelti kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı. Diğer numunenin de çözelti ve çökelti kısmı (adsorban kısmı) ayrıldı. Çözelti kısmına 4,4 mg CaO ilave

edilerek magnetik karıştırıcıda 30 °C ve 500 rpm karıştırma hızında 2 saat karıştırıldı. Çözelti kısmı filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

## **7.2. Reçine Kullanılarak İyon Değişimi ile Fosfat Giderimi**

Sulu çözümlerden fosfatın giderilmesinde Lewatit Monoplus M600 (Lan Xess) reçinesi kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile çalışıldı. Farklı parametrelerin iyon değişimi yöntemi ile fosfat giderilmesinde etkileri belirlendi. Kullanılan reçinenin özellikleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinenin özellikleri

Satışa Sunulduğu Form	Cl <sup>-</sup>
Fonksiyonel Grubu	Dörtlü Amin Tip II
Matrisi	Çapraz bağlı polistiren
Yapısı	Jel
Fiziksel Görünümü	Açık sarı, şeffaf
Etkin Tanecik Büyüklüğü (mm)	0,60 (+/- 0,05)
Nem Oranı (%)	45-60
Toplam Kapasite (min. eq / L)	1,25
İşletme Sıcaklığı (max. °C)	30
pH Çalışma Aralığı	0-11
Yükleme (max. m/sa)	60
Rejenerasyon (yak. m/sa)	5
Yıkama (yak. m/sa)	5
Rejenerant	NaOH
Rejenerant miktarı (g/L)	100
Rejenerant yüzdesi (%)	%3-5
Yıkama suyu miktarı (yak. BV*)	10
*BV: Yatak Hacmi (Bed Volume)	

### 7.2.1.Sıcaklığın fosfat giderimi üzerine etkisi

Sıcaklığın fosfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisini belirlemek için üç farklı sıcaklıkta çalışıldı. İlk olarak 25 °C’de 50 ml 100 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L çözeltilisi ve 0,5 g reçine farklı sürelerde karıştırmalı su banyosunda tutuldu. Su banyosundan alınan numuneler süzöldü ve çözeltide kalan fosfat miktarını tayin etmek için numuneler UV spektrofotometresinde molybdovanadate reaktifi yardımıyla analiz edildi. Aynı işlemler 35 °C ve 45 °C’de gerçekleştirildi.

### **7.2.2. İyon değişimi mekanizması**

Reçine ile fosfat gideriminde iyon değişimi mekanizmasını belirlemek için farklı sıcaklık ve farklı sürelerde elde edilen veriler ‘Sonsuz Çözelti Hacmi’ ve ‘Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek’ modellerine uygulandı ve iyon değişimi mekanizması belirlendi.

### **7.2.3. Termodinamik parametreler**

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler, Lewatit MonoPlus M600 reçinesi ile iyon değişimi yöntemi ile fosfat gideriminin termodinamik parametrelerinin belirlenmesinde kullanıldı.

### **7.2.4. pH’ın fosfat giderimi üzerine etkisi**

pH’ın sulu çözeltilerden Lewatit MonoPlus M600 reçinesi kullanılarak iyon değişimi ile fosfat giderimi üzerine etkisi belirlemek için 50 ml 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  çözeltisi, 0,5 gr reçine ile 25°C de karıştırmalı ısıtıcılı su banyosunda 3 saat tutuldu.

### **7.2.5. Başlangıç derişiminin ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi**

Başlangıç derişiminin ve reçine miktarının fosfat giderimi üzerine etkisini belirlemek için farklı derişimlerde 50 ml fosfat çözeltileri pH 10’a ayarlanarak farklı miktarlardaki reçine ile 25 °C’de karıştırmalı ısıtıcılı su banyosunda 3 saat tutuldu.

### **7.2.6. İzoterm çalışmaları**

Reçine ile fosfat gideriminde uygun izoterm modelini belirlemek için farklı

başlangıç derişimlerinde hazırlanan fosfat çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere Freundlich, Langmuir ve Dubinin- Radushkevich izoterm modelleri uygulandı

### 7.2.7. Farklı iyonların fosfat giderimi üzerine etkisi

Farklı iyonların fosfat giderimi üzerine etkisini belirlemek için farklı derişimlerde  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $NH_4^+$  içeren fosfat çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltiler kalsine yumurta kabuğu ile fosfat giderimi kısmında açıklandığı şekilde hazırlanmıştır.

Farklı derişimlerdeki farklı iyonları içeren 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  derişiminde 50 ml fosfat çözeltileri (pH 10'a ayarlanarak) ile 0,5 g reçine 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda 3 saat tutuldu. Örneklerin çözelti kısmı ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı

### 7.2.8. Elüsyon Çalışmaları

#### *NaOH ile elüsyon işlemi*

Reçine ile sorpsiyonu sağlanan fosfatın elüsyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaOH çözeltisi kullanıldı. 0,5 M NaOH çözeltisi için 20 g NaOH saf su ile çözülerek 500 ml'ye tamamlandı.

İki adet 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  derişiminde 50 ml fosfat çözeltisi ile 0,5 g reçine 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda 3 saat tutuldu. Sonra numunelerin çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ile ayrıldı. Çökeltiler 50 ml NaCl çözeltisi ile yıkanarak alındı ve erlenlere aktarıldı. Çözelti 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 2 saat bırakıldı. Örneklerden bir tanesinin çözelti kısmı ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı. Diğer numunenin de çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ile ayrıldı. Çözelti kısmına 4,4mg CaO ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 30 °C ve 500 rpm hızında 2 saat karıştırıldı. Örneklerin çözelti kısmı ayrıldı

ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

### ***NaCl ile elüsyon işlemi***

Reçine ile sorpsiyonu sağlanan fosfatın desorpsiyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaCl çözeltisi kullanıldı. 0,5 M NaCl çözeltisi için 10 g NaCl saf su ile çözülerek 500 ml'ye tamamlandı.

İki adet 100 mg  $PO_4^{3-}/L$  derişiminde 50 ml fosfat çözeltisi ile 0,5 g reçine 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda 3 saat tutuldu. Sonra numunelerin çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ile ayrıldı. Çökelti 50 ml NaCl çözeltisi ile yıkanarak alındı ve erlenlere aktarıldı. Çözelti 25 °C'de karıştırmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 2 saat bırakıldı. Örneklerden bir tanesinin çözelti kısmı ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı. Diğer numunenin de çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ile ayrıldı. Çözelti kısmına 4,4mg CaO ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 30 °C ve 500 rpm hızında 2 saat karıştırıldı. Örneklerin çözelti kısmı ayrıldı ve UV spektrofotometresinde analiz yapıldı.

## 8.DENEYSEL VERİLER

### 8.1.Yumurta Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon İle Fosfat Giderimi Verileri

Fosfat gideriminde yumurta kabuğu ile adsorpsiyon işleminde yumurta kabuğunun kalsinasyon sıcaklığı, sıcaklık, temas süresi, adsorban miktarı, çözelti derişimi ve farklı iyonların etkilerini incelemek üzere yapılan deneysel çalışma verileri aşağıda verilmiştir.

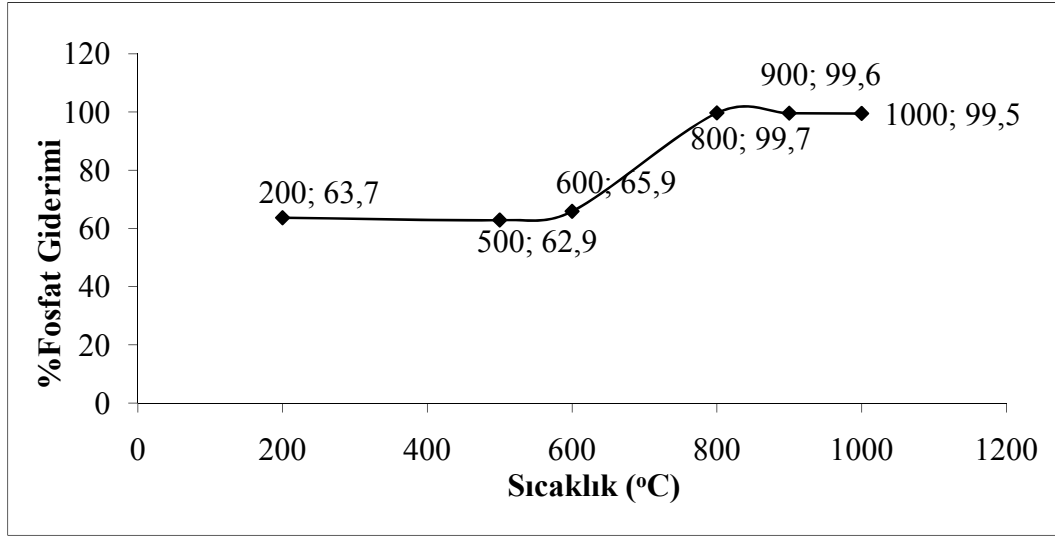
#### 8.1.1. Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş yumurta kabukları ile fosfat giderimi için elde edilen veriler Çizelge 8.1’de verildi ve çizilen grafik Şekil 8.1’de gösterildi.

Çizelge 8.1.Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fosfat giderim verileri

T (°C)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
200	100	36,3	63,7
500	100	37,1	62,9
600	100	34,1	65,9
800	100	0,3	99,7
900	100	0,4	99,6
1000	100	0,5	99,5





Şekil 8.1. Kalsinasyon sıcaklığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, (T=25°C , t=1 sa, C<sub>0</sub> = 100mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).

### 8.1.2. Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonunda elde edilen veriler Çizelge 8.2, 8.3 ve 8.4'te verildi. Farklı sıcaklıklarda çizilen fosfat giderim grafikleri Şekil 8.2'de gösterildi.

Çizelge 8.2. 25 °C'de fosfat giderim verileri

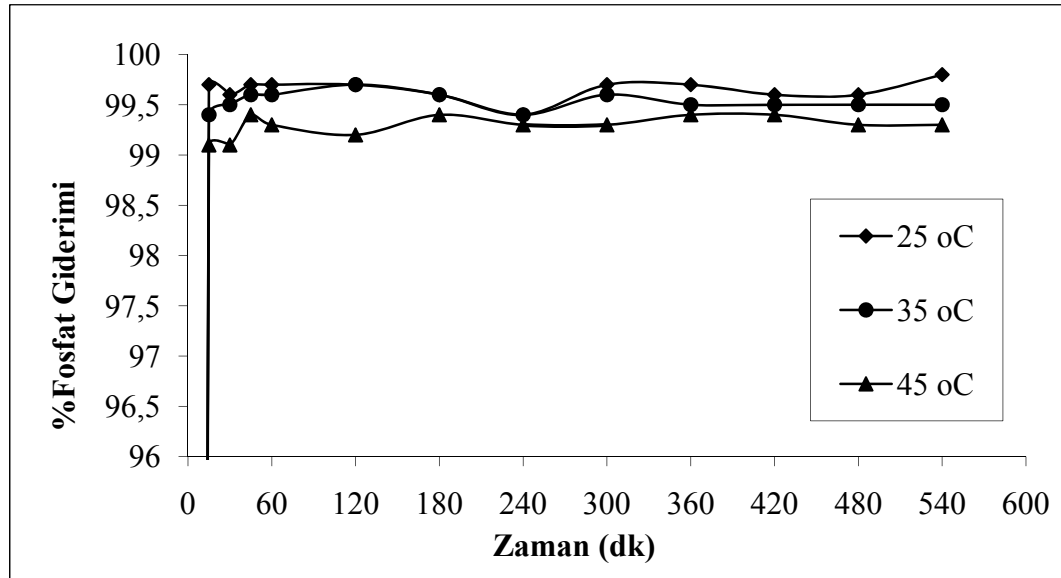
<b>t (dk)</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>t</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
15	100	0,3	99,7
30	100	0,4	99,6
45	100	0,3	99,7
60	100	0,3	99,7
120	100	0,3	99,7
180	100	0,4	99,6
240	100	0,6	99,4
300	100	0,3	99,7
360	100	0,3	99,7
420	100	0,4	99,6
480	100	0,4	99,6
540	100	0,2	99,8

Çizelge 8.3. 35°C'de fosfat giderim verileri

<b>t (dk)</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>t</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
15	100	0,6	99,4
30	100	0,5	99,5
45	100	0,4	99,6
60	100	0,4	99,6
120	100	0,3	99,7
180	100	0,4	99,6
240	100	0,6	99,4
300	100	0,4	99,6
360	100	0,5	99,5
420	100	0,5	99,5
480	100	0,5	99,5
540	100	0,5	99,5

Çizelge 8.4. 45°C’de fosfat giderim verileri

t (dk)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>t</sub> (mg/L)	% Giderim
15	100	0,9	99,1
30	100	1	99
45	100	0,6	99,4
60	100	0,7	99,3
120	100	0,8	99,2
180	100	0,6	99,4
240	100	0,7	99,3
300	100	0,7	99,3
360	100	0,6	99,4
420	100	0,6	99,4
480	100	0,7	99,3
540	100	0,7	99,3



Şekil 8.2. Sıcaklığın ve zamanın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi (C<sub>o</sub> = 100 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).

### 8.1.3. Adsorpsiyon kinetiği

Fosfat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve farklı sürelerde elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işleminin mertebesi belirlendi.

#### *Yalancı 1.mertebe hız denklemi (Lagergreen Denklemi)*

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_i \cdot t}{2,303}$$

$q_e$ : Denge anındaki adsorplanan miktar, mg/g

$q$ : Herhangi bir andaki adsorplanan miktar, mg/g

$k_i$ : Hız sabiti

#### *Yalancı 2.mertebe hız denklemi*

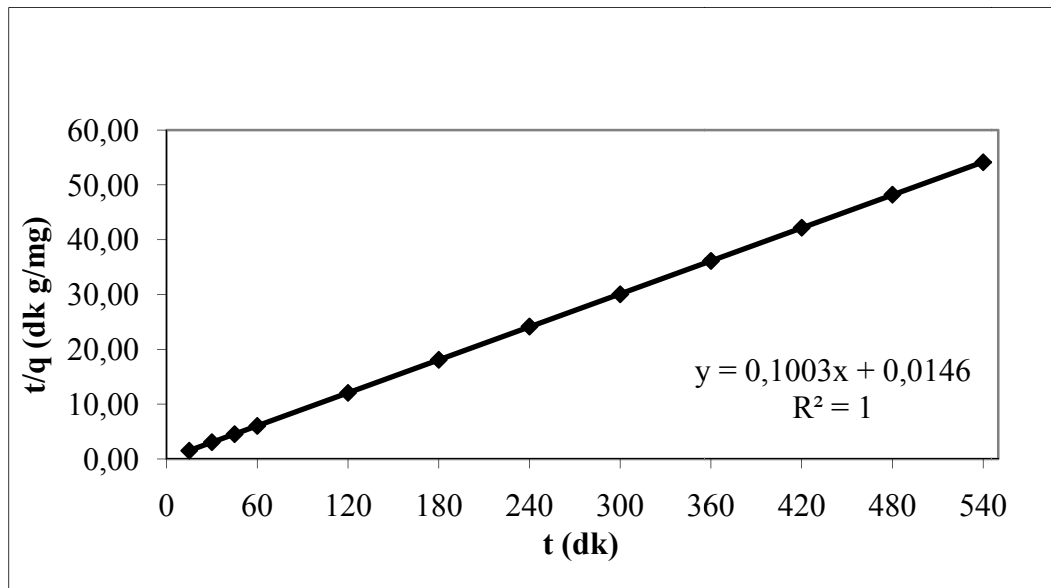
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$q_e$ : Denge anındaki adsorplanan miktar, mg/g

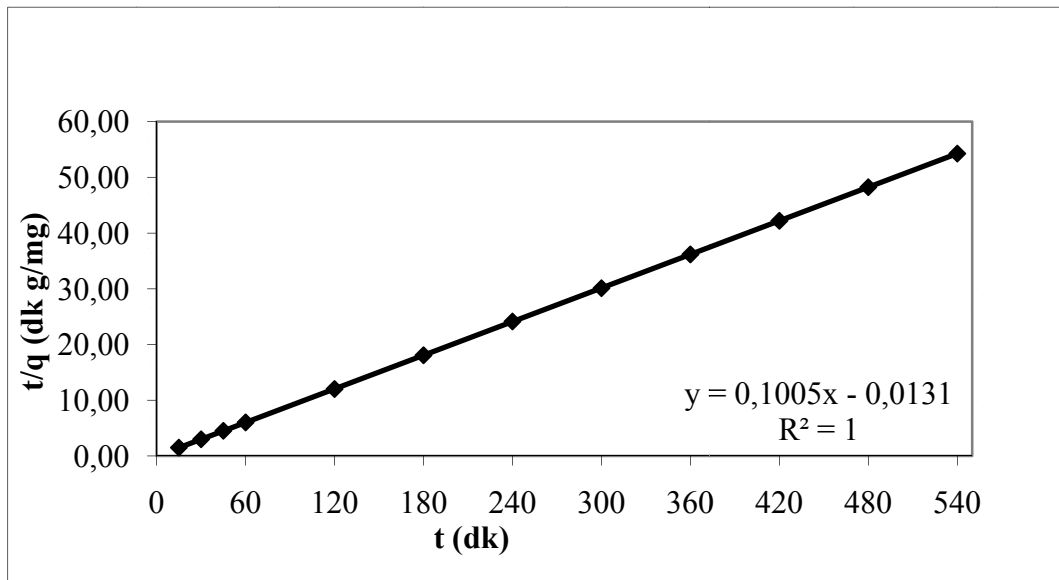
$q$ : Herhangi bir andaki adsorplanan miktar, mg/g

$k_2$ : Hız sabiti

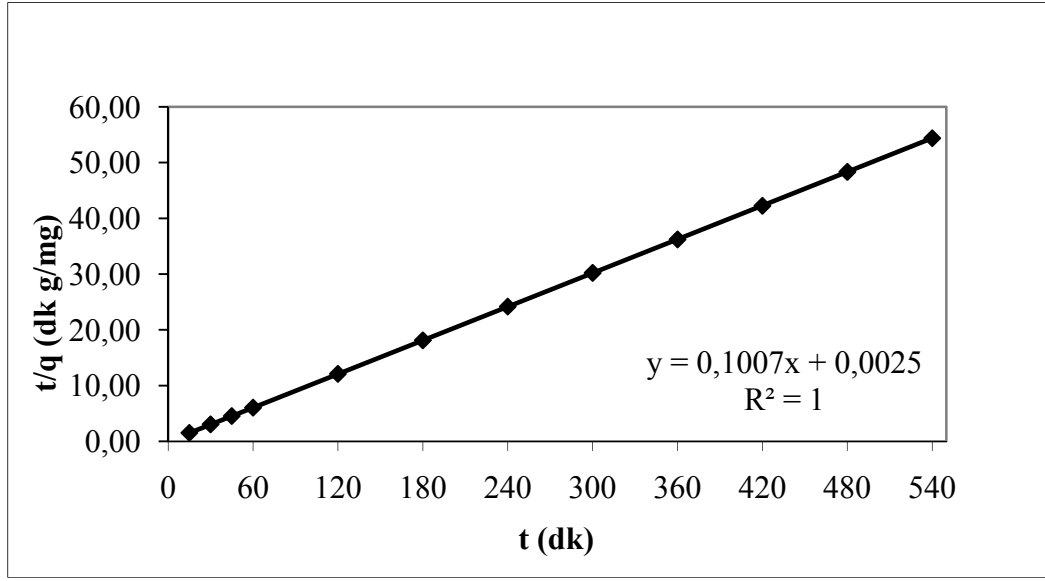
Denklemlere göre farklı sıcaklıklar için  $t/\log (q_e-q)$  ve  $t/(q/t)$  grafiği çizildi. Farklı sıcaklıklar için çizilen 2.mertebe grafikleri Şekil 8.3, 8.4 ve 8.5’de verildi.



Şekil 8.3. 25°C’de elde edilen veriler için yalancı 2.mertebe modeli.



Şekil 8.4. 35°C’de elde edilen veriler için yalancı 2.mertebe modeli.



Şekil 8.5. 45°C’de elde edilen veriler için yalancı yalancı 2.mertebe modeli.

Farklı sıcaklıklar için  $t/\log(q_e - q)$  grafiği çizildi. Ancak grafiklerin  $R^2$  değerleri Çizelge 8.5’de görüleceği üzere yalancı 1.mertebeye göre oldukça düşük olduğundan 1.mertebe grafikleri verilmemiştir.

Çizelge 8.5. Farklı sıcaklıklar için yalancı 1.mertebe ve 2.mertebe verileri

	<b>1.mertebe</b>	<b>2.mertebe</b>
<b>Sıcaklık</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>25 °C</b>	0,29	1
<b>35 °C</b>	0,73	1
<b>45 °C</b>	0,004	1

#### 8.1.4. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler adsorpsiyon işleminin serbest Gibbs enerjisi, entalpi değişimi ve entropi değişiminin hesaplanmasında kullanıldı. Deney verileri Çizelge 8.6'da verildi.

$$K = \frac{q_e}{c_e}$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{w_s} V_{\text{çöz}}$$

$q_e$ : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı , mg/g

$c_0$ : Başlangıç derişimi, mg/L

$c_e$ : Adsorpsiyon işleminde denge anındaki fosfat derişimi, mg/L

K: Denge sabiti

$V_{\text{çöz}}$ : Çözelti Hacmi, ml

$w_s$ : Adsorban miktarı, g

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$\Delta H$ : Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S$ : Entropi değişimi, kJ/molK

$\Delta G$ : Serbest Gibbs enerjisi, kJ/mol

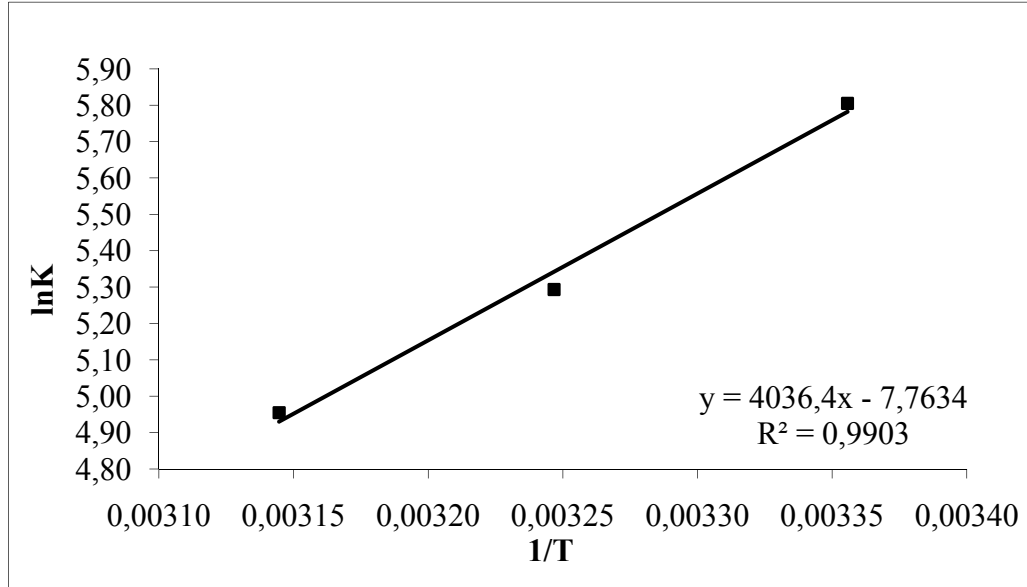
R: İdeal gaz sabiti, 8,314 j/molK

T: Sıcaklık, Kelvin

Şekil 8.6'da  $\ln K - 1/T$  grafiği çizilerek grafiğin eğiminden  $\Delta H$  adsorpsiyon entalpisi ve grafiğin kesim noktasından  $\Delta S$  adsorpsiyon entropisi hesaplandı.

Çizelge 8.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler

T (K)	1/T	$c_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	K ( $q_e/c_e$ )	$\ln K$
298	0,00336	0,3	9,96	332	5,805
308	0,00325	0,5	9,95	199	5,293
318	0,00314	0,7	9,93	142	4,955



Şekil 8.6. Farklı sıcaklıklarda  $\ln K - 1/T$  grafiği.

$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$  denkleminde göre doğrunun eğimi  $-\frac{\Delta H}{R}$ 'yi verir. Buradan  $\Delta H$  hesaplandı.



$$\Delta H = -4036,4 \times 8,314 = -33.558,68 \text{ j/mol} = -33,56 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = -7,7634 \times 8,314 = -83,69 \text{ j/molK} \text{ olarak hesaplandı.}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Denklemleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda fosfat adsorpsiyonu için serbest Gibbs enerjisi değerleri hesaplandı. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için termodinamik parametreler Çizelge 8.7’de verildi.

Çizelge 8.7. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (°C)	K	lnK	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (j/molK)
25	332	5,805	-14,38	-33.56	-64,55
35	199	5,293	-13,55		
45	142	4,955	-13,10		

#### 8.1.5. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Farklı başlangıç derişimi ve farklı adsorban miktarlarında fosfat giderimi verileri Çizelge 8.8, 8.9, 8.10, 8.11 ve 8.12’de verildi ve çizilen grafik Şekil 8.7’de gösterildi.

Çizelge 8.8. 50 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

Adsorban Miktarı, g	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	50	0,2	99,60
0,2	50	0,3	99,40
0,3	50	0,9	98,20
0,4	50	0,3	99,40
0,5	50	0,3	99,40

Çizelge 8.9.75 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

Adsorban Miktarı, g	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	75	0,8	98,93
0,2	75	0,6	99,20
0,3	75	0,4	99,47
0,4	75	0,5	99,33
0,5	75	1,2	98,40

Çizelge 8.10. 100 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

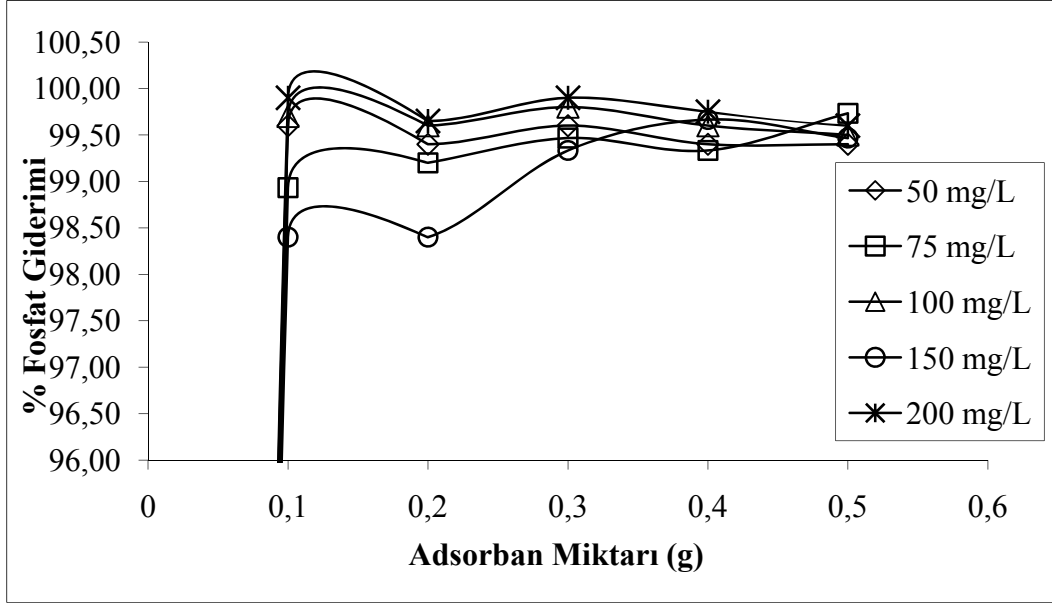
Adsorban Miktarı, g	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	100	0,3	99,70
0,2	100	0,4	99,60
0,3	100	0,2	99,80
0,4	100	0,4	99,60
0,5	100	0,5	99,50

Çizelge 8.11. 150 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

<b>Adsorban Miktarı, g</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
0,1	150	2,4	98,40
0,2	150	2,4	98,40
0,3	150	1	99,33
0,4	150	0,1	99,93
0,5	150	0,8	99,47

Çizelge 8.12.200 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

<b>Adsorban Miktarı, g</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
0,1	200	0,1	99,95
0,2	200	0,7	99,65
0,3	200	1,6	99,20
0,4	200	0,5	99,75
0,5	200	0,8	99,60



Şekil 8.7. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi (T=25°C, t= 1 sa).

### 8.1.6. İzoterm çalışmaları

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanarak kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için uygun izoterm belirlendi.

#### *Langmuir izoterm denklemi*

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o}$$

$C_e$ : Denge derişimi, mg/L

$q_e$ : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, mg/g

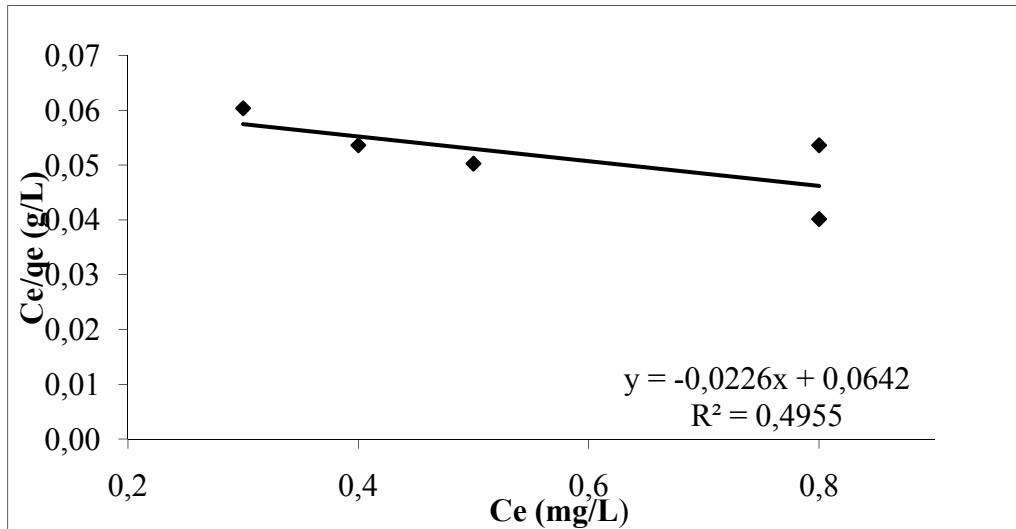
$q_o$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

b: Adsorpsiyon denge sabiti; L/mg

Sulu çözülden kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat giderimine ait veriler ve hesaplanan değerler Çizelge 8.13'te verildi. Fosfat adsorpsiyonunun izoterminin Langmuir izoterminine uygunluğunu belirlemek için Şekil 8.8'da verilen  $C_e/q_e - C_e$  grafiği çizildi.

Çizelge 8.13. Langmuir izoterm verileri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)
50	0,3	4,97	0,06
75	0,4	7,46	0,05
100	0,5	9,95	0,05
150	0,8	14,92	0,05
200	0,8	19,92	0,04



Şekil 8.8. Langmuir izotermi grafiği.

***Freundlich izoterm denklemi***

$$\log q_e = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log c_e$$

$C_e$ : Denge derişimi, mg/L

$q_e$ : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, mg/g

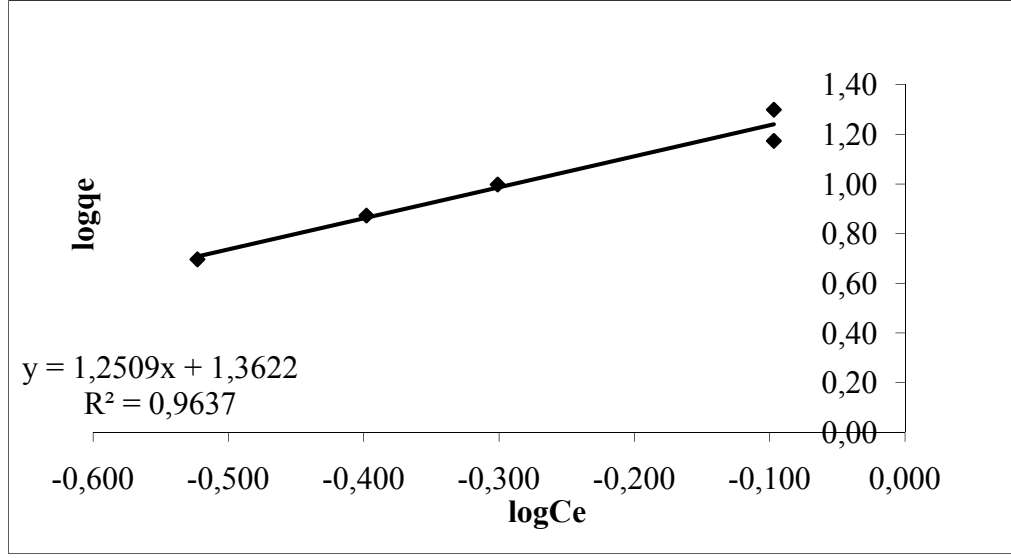
$k$ : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit, mg/g

$n$ : Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit, L/g

Sulu çözülden kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat giderimine ait veriler ve hesaplanan değerler Çizelge 8.14'te verildi. Fosfat adsorpsiyonunun izoterminin Freundlich izotermine uygunluğunu belirlemek için Şekil 8.9'da verilen  $\log q_e - \log C_e$  grafiğı çizildi.

Çizelge 8.14. Freundlich izoterm verileri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
50	0,3	4,97	-0,523	0,696
75	0,4	7,46	-0,398	0,873
100	0,5	9,95	-0,301	0,998
150	0,8	14,92	-0,097	1,174
200	0,8	19,92	-0,097	1,299



Şekil 8.9. Freundlich izotermi grafiği.

#### ***Dubin–Radushkevich izotermi denklemleri***

$$q_e = q_s e^{-B\varepsilon^2}$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{c_e} \right]$$

$C_e$ : Denge derişimi, mg/L

$q_e$ : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, mg/g

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

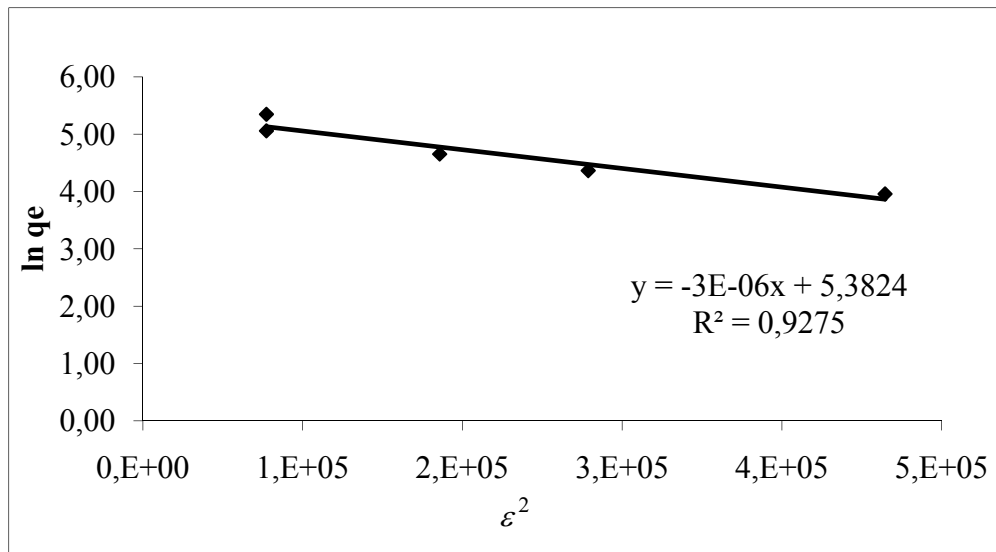
T: Sıcaklık, Kelvin

Sulu çözülden kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat giderimine ait veriler

ve hesaplanan değerler izelge 8.15’de verildi. Fosfat adsorpsiyonunun izoterminin Dubinin Radushkevich izotermine uygunluğunu belirlemek için Şekil 8.10’da verilen  $\ln q_e - \epsilon^2$  grafiği çizildi.

Çizelge 8.15. Dubinin-Radushkevich izoterm verileri

$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mol/L)	$\ln C_e$	$\epsilon^2$	$q_e$ (mol/g)	$\ln q_e$
50	3,16	1,15	464.562,49	52,32	3,96
75	4,21	1,44	278.735,20	78,53	4,36
100	5,26	1,66	185.745,35	104,74	4,65
150	8,42	2,13	77.291,39	157,05	5,06
200	8,42	2,13	77.291,39	209,68	5,35



Şekil 8.10. Dubinin-Radushkevich izotermi grafiği.

Sulu özeltiden kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için uygulanan farklı izoterm modelleri için hesaplanan sabitler izelge 8.16’da verildi.



Çizelge 8.16. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu için farklı izoterm modelleri ve sabitleri

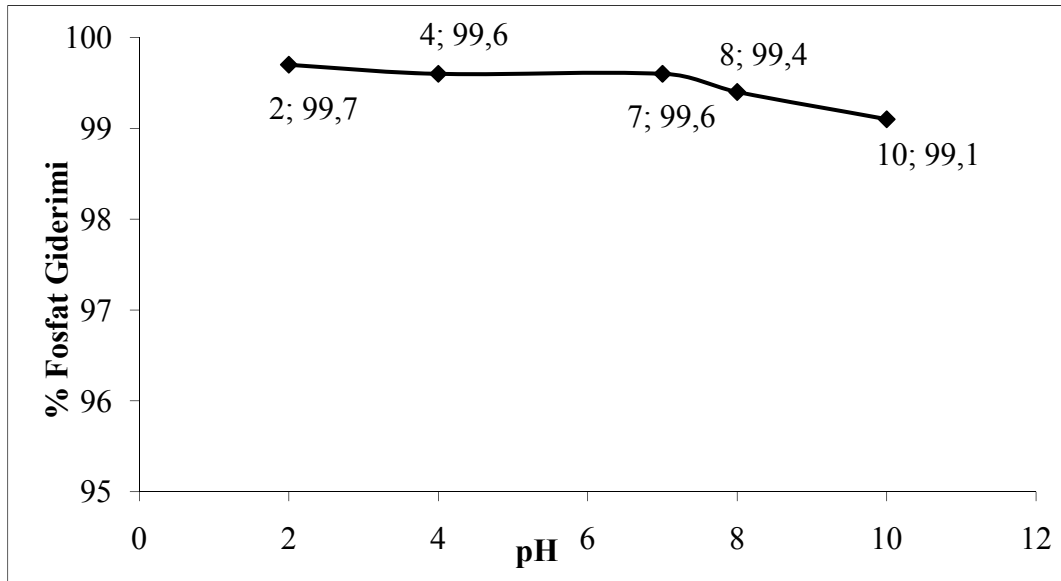
İzotermiler	Sabitler		
	Langmuir	$q_0$ (mg/g) = -44,25	$b$ (L/mg)=-0,35
Freundluich	$k$ (mg/g)=23,02	$n$ (L/g)=0,79	$R^2=0,9637$
Dubinin-R	$q_s$ (mol/g)=217,54	$B$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> )=3.10 <sup>-6</sup>	$R^2=0,9275$

### 8.1.7. pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Fosfat adsorpsiyonunda pH'ın etkisini belirlemek için farklı pH'larda gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu verileri Çizelge 8.17'de ve fosfat giderim grafiği şekil 8.11'de verildi

Çizelge 8.17. Farklı pH'larda fosfat giderim verileri

pH	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	% Giderim
2	100	0,3	99,7
4	100	0,4	99,6
7	100	0,4	99,6
8	100	0,6	99,1
10	100	0,4	99,6



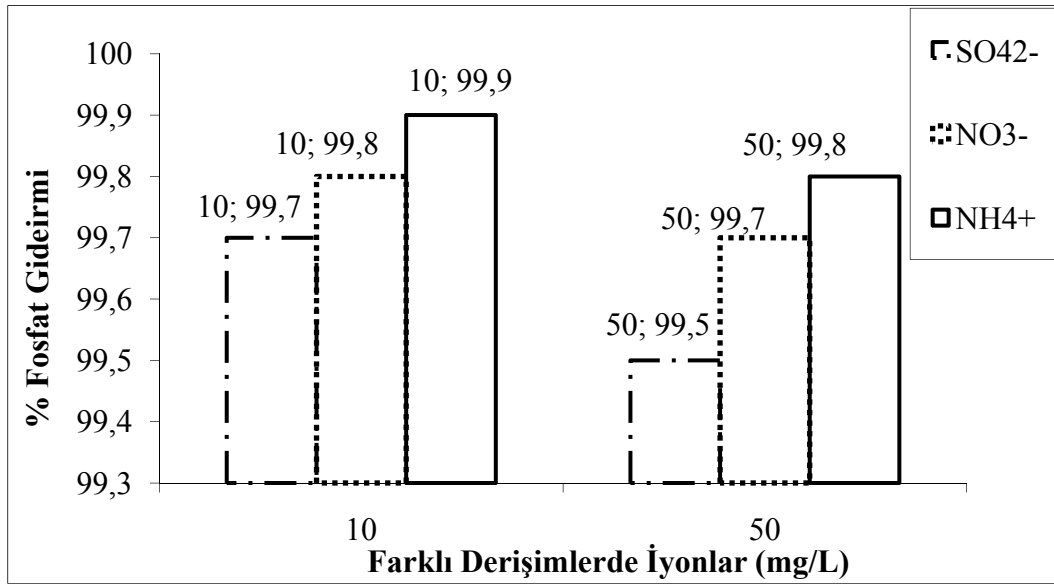
Şekil 8.11. pH'nın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, (T=25°C, t=1 sa, C<sub>0</sub> = 100mg/L, adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).

### 8.1.8. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltide bulunan farklı iyonların, kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için bu iyonların farklı derişimleri ile çalışma verileri Çizelge 8.17'de verildi ve çizilen grafik Şekil 8.12'de gösterildi.

Çizelge 8.17. Farklı derişimlerdeki iyonlarla fosfat adsorpsiyonu verileri

İyonlar	C <sub>iyon</sub> mg/L	C <sub>fosfat</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	% Giderim
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	100	0,3	99,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	100	0,5	99,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	100	0,2	99,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	100	0,3	99,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	100	0,1	99,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50	100	0,2	99,8



Şekil 8.12. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi, (T=25°C, t=1 sa, C<sub>0</sub> = 100mg/L, adsorban miktarı: 0,5 g yumurta kabuğu).

### 8.1.9. Desorpsiyon işlemi

Çizelge 8.18’de görüldüğü gibi kalsine edilmiş yumurta kabuğunun 0,5 M NaOH ile desorpsiyonunda çözeltiliye geçen fosfat derişimi 37,6 mg/L’dir. Çözeltiliye alınan fosfatın CaO ile çöktürülmesi sonrasında çözeltide kalan fosfat derişimi 25,3 mg/L’dir.

Çizelge 8.18. 0,5 M NaOH ile desorpsiyon verileri

İşlem	Fosfat miktarı
0,5 M NaOH ile desorpsiyon sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	37,6 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
Desorpsiyon sonrası CaO ile çöktürme sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	25,3 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
50 ml’lik çözeltiden çöktürülen fosfat anyonu miktarı	0,615 mg

$$\text{Çöken fosfat} = 37,6 - 25,3 = 12,3 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$$

$$\frac{12,3 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 0,615 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

$$\frac{37,6 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 1,88 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

$$\frac{100 \cdot 0,615 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1,88 \text{ mg PO}_4^{3-}} = \%32,72 \text{ geri kazanım}$$

Çizelge 8.19’da görüldüğü gibi kalsine edilmiş yumurta kabuğunun 0,5 M NaCl ile desorpsiyonunda çözeltiye geçen fosfat derişimi 0,7 mg/L’dir. Çözeltiye alınan fosfatın CaO ile çöktürülmesi sonrasında çözeltide kalan fosfat derişimi 0,6 mg/L’dir.

Çizelge 8.19. 0,5 M NaCl ile desorpsiyon işlemleri verileri

İşlem	Fosfat miktarı
0,5 M NaCl ile desorpsiyon sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	0,7 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
Desorpsiyon sonrası CaO ile çöktürme sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	0,6 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
50 ml’lik çözeltiden çöktürülen fosfat bileşigi	0,005 mg

$$\text{Çöken fosfat} = 0,7 - 0,6 = 0,1 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$$

$$\frac{0,1 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 0,005 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

## 8.2. Reçine Kullanılarak İyon Değişimi ile Fosfat Giderimi Verileri

Fosfat gideriminde reçine ile iyon değişimi çalışmalarında sıcaklık, temas süresi, çözelti başlangıç pH'ı, reçine miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi ve farklı iyonların etkilerini belirlemek üzere yapılan deneysel çalışma verileri aşağıda verilmiştir.

### 8.2.1.Sıcaklığın fosfat giderimi üzerine etkisi

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen iyon değişimi ile fosfat giderimi deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 8.20, 8.21 ve 8.22 'de verildi ve çizilen grafikler Şekil 8.13'te gösterildi.

Çizelge 8.20.25 °C'de fosfat giderimi verileri

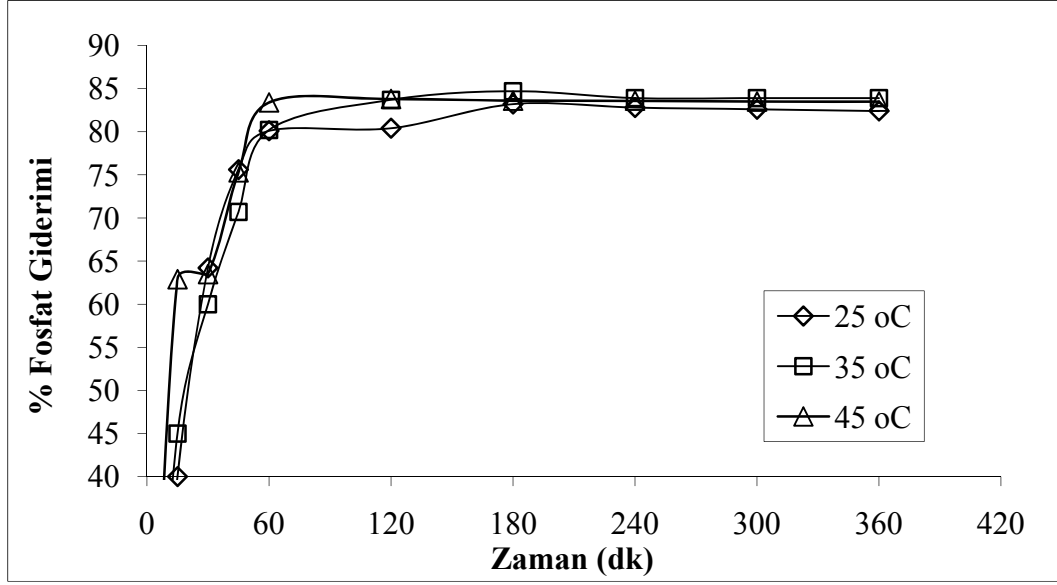
t dk	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>t</sub> (mg/L)	% Giderim
15	100	60	40
30	100	35,8	64,2
45	100	24,4	75,6
60	100	19,9	80,1
120	100	19,6	80,4
180	100	16,8	83,2
240	100	17,2	82,8
300	100	17,4	82,6
360	100	17,6	82,4

Çizelge 8.21. 35 °C'de fosfat giderimi verileri

<b>t dk</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>t</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
15	100	55	45
30	100	40	60
45	100	29,3	70,7
60	100	19,8	80,2
120	100	16,3	83,7
180	100	15,3	84,7
240	100	16,1	83,9
300	100	16,1	83,9
360	100	16,1	83,9

Çizelge 8.22.45 °C'de fosfat giderimi verileri

<b>t dk</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>t</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
15	100	37,1	62,9
30	100	36,5	63,5
45	100	24,7	75,3
60	100	16,6	83,4
120	100	16,2	83,8
180	100	16,4	83,6
240	100	16,4	83,6
300	100	16,5	83,5
360	100	16,5	83,5



Şekil 8.13. Sıcaklığın ve zamanın fosfat giderimi üzerine etkisi.

### 8.2.2. İyon değişimi mekanizması

Reçine ile fosfat gideriminde iyon değişimi mekanizmasını belirlemek için 25 °C'de 3 saate kadar dengeye gelme verilerine iyon değişimi mekanizma modellerinin kontrol basamakları denklemleri uygulandı. Çizelge 8.23 ve 8.24'de elde edilen veriler ve çizilen model grafikleri Şekil 8.14 ve 8.15'de verildi.

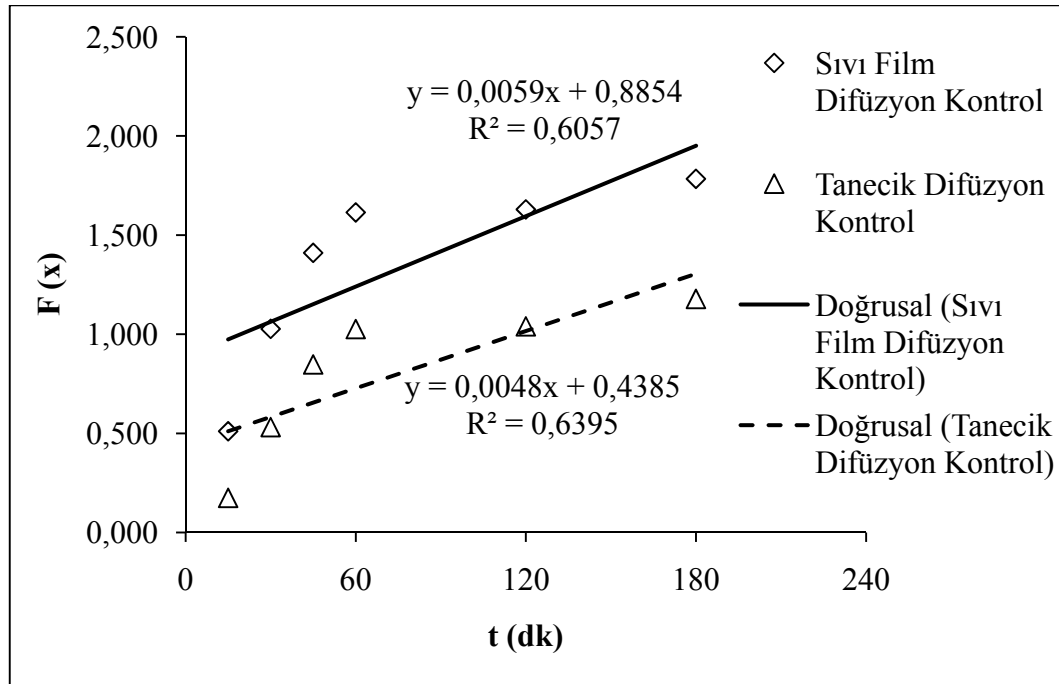
Sonsuz Çözelti Hacmi Modelinin iki kontrol basamağına göre veriler uygulandı.

$$1. \text{Tanecik difüzyon kontrolü: } -\ln(1-x^2) = 2k.t$$

$$2. \text{Sıvı Film Difüzyon Kontrolü: } -\ln(1-x) = 2k_i.t$$

Çizelge 8.23. Sonsuz çözelti hacmi modeli için kontrol basamağı verileri

t (dk)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>t</sub> (mg/L)	$x = \frac{C_o - C_t}{C_o}$	-ln(1-x)	-ln(1-x <sup>2</sup> )
15	100	60	0,40	0,511	0,174
30	100	35,8	0,642	1,027	0,531
45	100	24,4	0,756	1,411	0,848
60	100	19,9	0,801	1,614	1,026
120	100	19,6	0,804	1,630	1,040
180	100	16,8	0,832	1,784	1,178



Şekil 8.14. Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması

Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modelinin üç kontrol basamağına veriler uygulandı.

$$1. \text{Sıvı Film Kontrol} : x = \frac{3C_{AO}K_{mA}}{a.r_oC_{so}} t$$

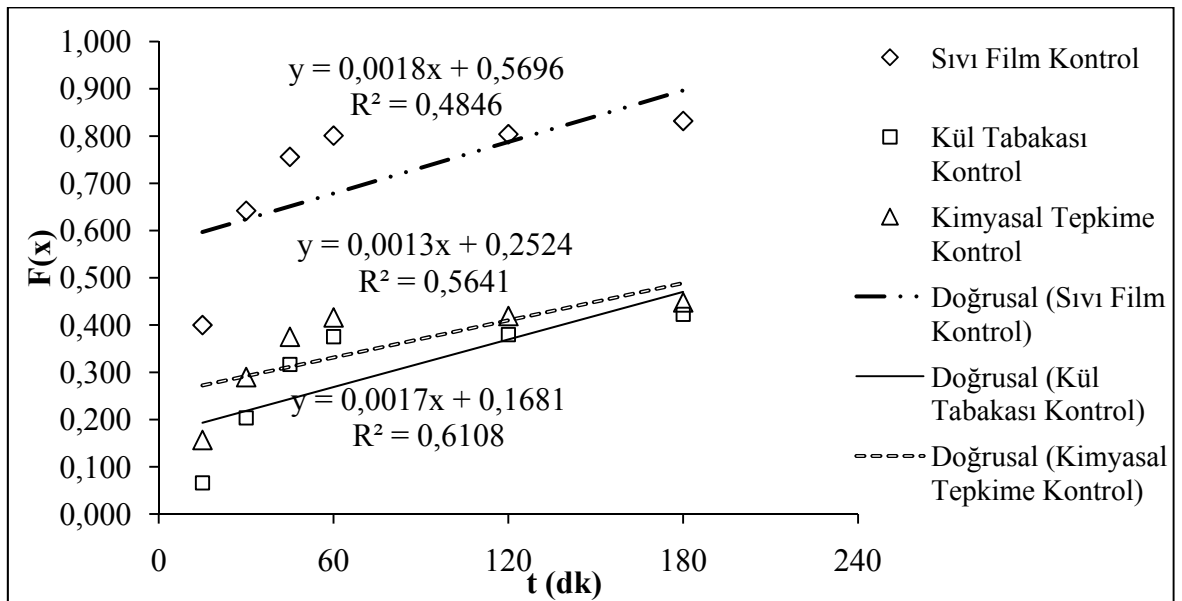


$$2. \text{Kül Tabakası Kontrol: } [3 - 3(1-x)^{2/3} - 2x] = \frac{6D_{e,r} C_{AO} t}{ar_o^2 C_{so}}$$

$$3. \text{Kimyasal Tepkime Kontrollü: } [1 - (1-x)^{1/3}] = \frac{k_s C_{AO} t}{r_o}$$

Çizelge 8.24. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli Kontrol Basamakları verileri

t (dk)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>t</sub> (mg/L)	$x = \frac{C_o - C_t}{C_o}$	$3-3(1-x)^{2/3}-2x$	$1-(1-x)^{1/3}$
15	100	60	0,4	0,066	0,157
30	100	35,8	0,642	0,203	0,290
45	100	24,4	0,756	0,317	0,375
60	100	19,9	0,801	0,375	0,416
120	100	19,6	0,804	0,380	0,419
180	100	16,8	0,832	0,423	0,448



Şekil 8.15. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.

### 8.2.3. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler aşağıdaki denklemlere uygulanarak termodinamik parametreler belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 8. 25’de verildi.

$$K = \frac{q_e}{c_e}$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{w_s} V_{\text{çöz}}$$

$q_e$ : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$c_0$ : Başlangıç derişimi, mg/L

$c_e$ : Adsorpsiyon işleminde denge anındaki fosfat derişimi, mg/L

$V_{\text{çöz}}$ : Çözelti Hacmi, ml

$w_s$ : Adsorban miktarı, g

$K_1, K_2$ :  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklığındaki denge sabiti

$$\Delta H = R \left[ \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right] \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$\Delta S$  : Entropi değişimi, kj/mol K

$\Delta H$  : Entalpi değişimi, kj/mol

$\Delta G$  : Serbest Gibbs enerjisi, kj/mol

Çizelge 8.25. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler

T (K)	1/T	c <sub>e</sub> (mg/l)	q <sub>e</sub> (mg/g)	K (q <sub>e</sub> /c <sub>e</sub> )	ln K
298	0,00336	17,25	8,28	4,80	1,57
308	0,00325	15,9	8,41	5,29	1,67
318	0,00314	16,45	8,36	5,08	1,63

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Denklemleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda fosfat adsorpsiyonu için serbest Gibbs enerjisi değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.26 da verildi.

Çizelge 8.26.Reçine ile iyon değişimi için termodinamik parametreler

T (°C)	K	lnK	T <sub>1</sub> T <sub>2</sub>	ln(K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> )	T <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/molK)
25	4,80	1,57	91.784,00	0,03	10,00	-3,88	2,56*	21,90*
35	5,29	1,67	97.944,00	0,03	10,00	-4,26		
45	5,08	1,63	-	-	-	-4,29		

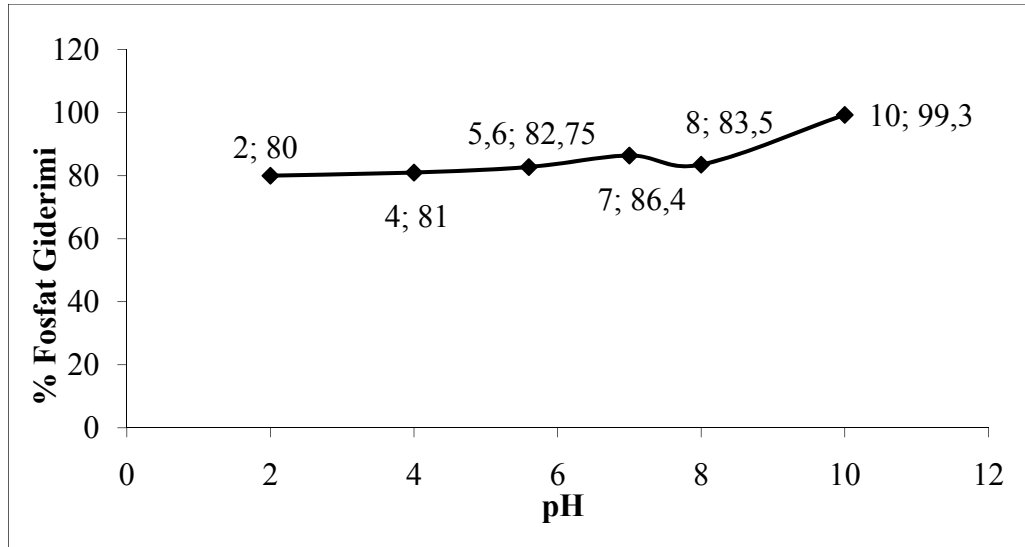
\*Ortalama değerlerdir.

#### 8.2.4.pH'in fosfat giderimi üzerine etkisi

Reçine ile fosfat gideriminde pH'in etkisi belirlemek için farklı pH'larda gerçekleştirilen iyon değişimi verileri Çizelge 8.27'de verildi. Şekil 8.16'da farklı pH'larda fosfat giderim verimleri gösterildi.

Çizelge 8.27. Farklı pH'larda fosfat giderim verileri

pH	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
2	100	20	80
4	100	19	81
5,6	100	17,25	82,75
7	100	13,6	86,4
8	100	16,5	83,5
10	100	0,7	99,3



Şekil 8.16. pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi (T=35°C, t=3 sa, C<sub>0</sub> = 100mg/L, 0,5 g reçine).

### 8.2.5. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi

Farklı başlangıç derişimleri ve farklı adsorban miktarlarında gerçekleştirilen reçine ile iyon değişimi verileri Çizelge 8.28, 8.29, 8.30, 8.31 ve 8.32’de ve çizilen fosfat giderim grafiği Şekil 8.17’de verildi.

Çizelge 8.28. 50 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

Adsorban Miktarı, g	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	50	12,4	75,20
0,2	50	4,9	90,20
0,3	50	3,0	94,00
0,4	50	0,1	99,80
0,5	50	0,1	99,80
0,75	50	0,1	99,80
1	50	0,7	98,60

Çizelge 8.29. 75 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

Adsorban Miktarı, g	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	75	11,5	84,67
0,2	75	12,2	83,73
0,3	75	5,6	92,53
0,4	75	4,0	94,67
0,5	75	1,6	97,87
0,75	75	0,4	99,47
1	75	0,6	99,20

Çizelge 8.30. 100 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

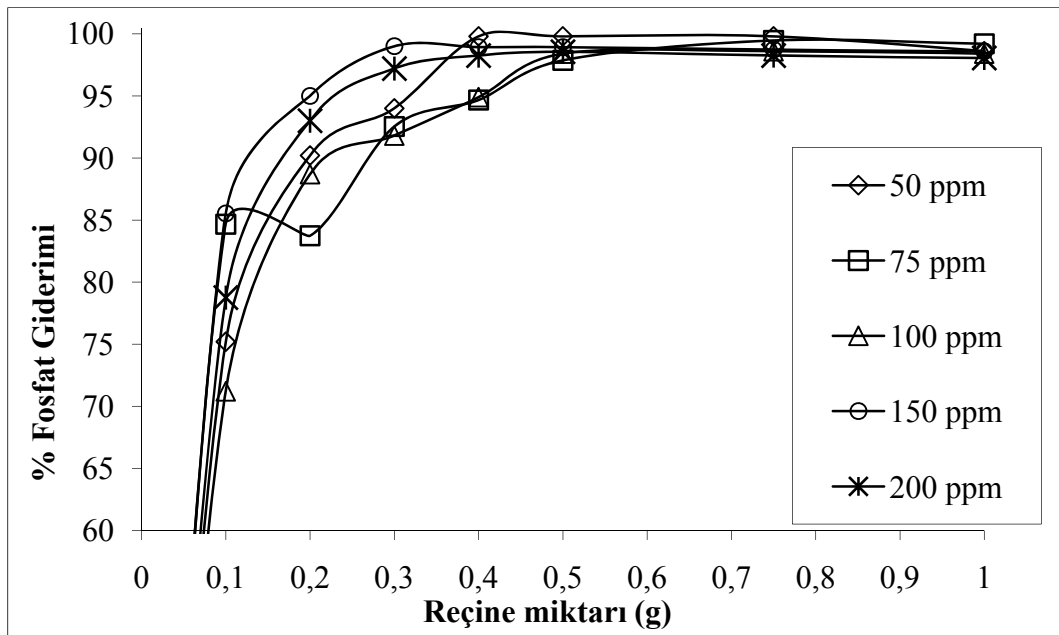
<b>Adsorban Miktarı, g</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
0,1	100	28,8	71,20
0,2	100	11,3	88,70
0,3	100	8,2	91,80
0,4	100	5,1	94,90
0,5	100	1,6	98,40
0,75	100	1,4	98,60
1	100	1,6	98,40

Çizelge 8.31. 150 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

<b>Adsorban Miktarı, g</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>% Giderim</b>
0,1	150	21,7	85,53
0,2	150	7,5	95,00
0,3	150	1,5	99,00
0,4	150	1,6	98,93
0,5	150	1,6	98,93
0,75	150	1,9	98,73
1	150	2,1	98,60

Çizelge 8.32. 200 mg/L fosfat çözeltisi için veriler

Adsorban Miktarı, g	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
0,1	200	42,5	78,75
0,2	200	14,0	93,00
0,3	200	5,6	97,20
0,4	200	3,5	98,25
0,5	200	2,9	98,55
0,75	200	3,5	98,25
1	200	3,9	98,05



Şekil 8.17. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının fosfat giderimi üzerine etkisi (T=25°C, t=3 sa, pH=10).

### 8.2.6. İyon değişimi izotermi

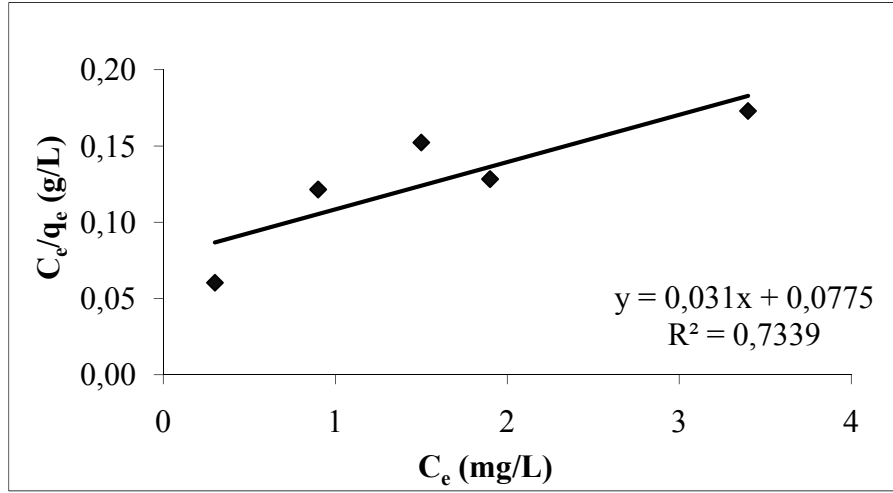
Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanarak reçine ile fosfat giderimi için uygun izoterm modeli belirlendi.

Sulu çözeltiden reçine ile fosfat giderimine ait veriler ve hesaplanan değerler Çizelge 8.33, 8.34 ve 8.35’de verilmiştir. Ayrıca reçine ile fosfat giderimi verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygunluğunu belirlemek için sırasıyla Şekil 8.18, 8.19 ve 8.20 grafikleri çizilerek her üç izoterm için sabitler bulundu. Bu sabitler Çizelge 8.36’da verildi.

Çizelge 8.33. Langmuir izoterm verileri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)
50	0,3	4,97	0,06
75	0,9	7,41	0,12
100	1,5	9,85	0,15
150	1,9	14,81	0,13
200	3,4	19,66	0,17

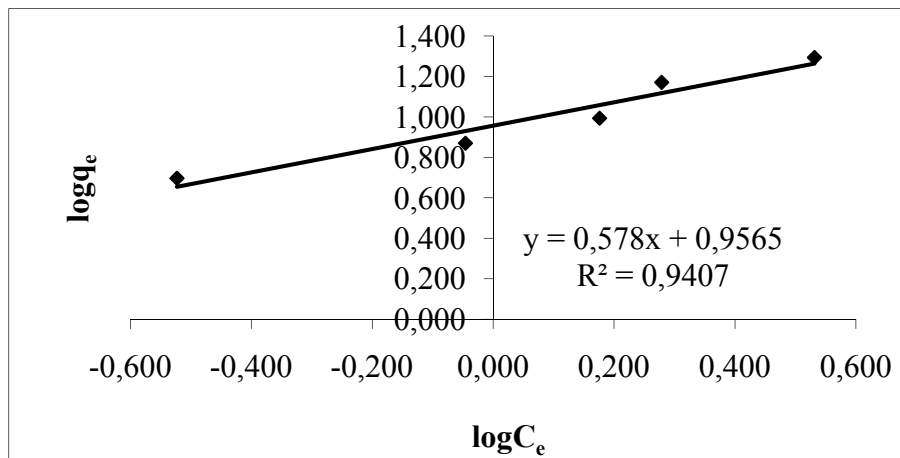




Şekil 8.18. Langmuir izotermi grafiği.

Çizelge 8.34. Freundlich izoterm verileri

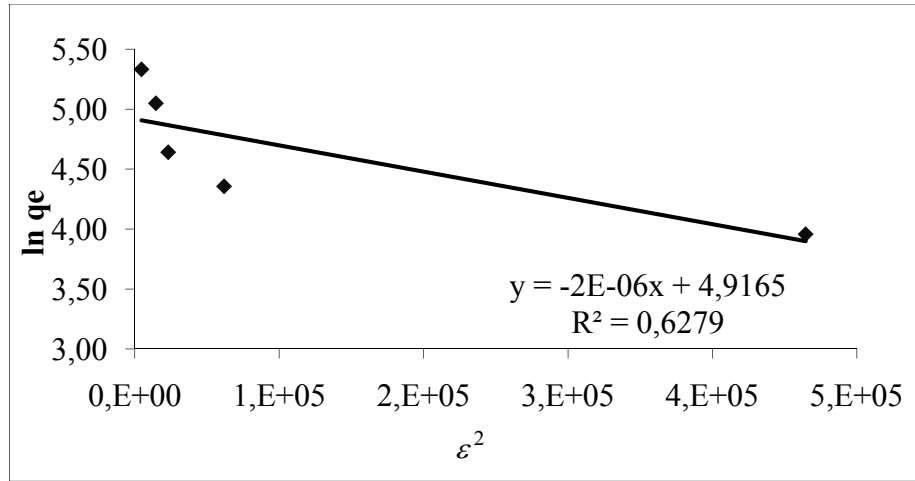
$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
50	0,3	4,97	-0,523	0,696
75	0,9	7,41	-0,046	0,870
100	1,5	9,85	0,176	0,993
150	1,9	14,81	0,279	1,171
200	3,4	19,66	0,531	1,294



Şekil 8.19. Freundlich izotermi grafiği.

Çizelge 8.35. Dubinin-Raduskevich izoterm verileri

$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mol/L)	$\ln C_e$	$\varepsilon^2$	$q_e$ (mol/g)	$\ln q_e$
50	3,16	1,15	464.562,49	52,32	3,96
75	9,47	2,25	61.811,57	78,00	4,36
100	15,79	2,76	23.147,89	103,68	4,64
150	20,00	3,00	14.612,25	155,89	5,05
200	35,79	3,58	4.661,72	206,95	5,33



Şekil 8.20. Dubinin-Radushkevich izotermi grafiği.

Çizelge 8.36. Reçine ile fosfat giderimi için farklı izoterm modelleri ve sabitleri

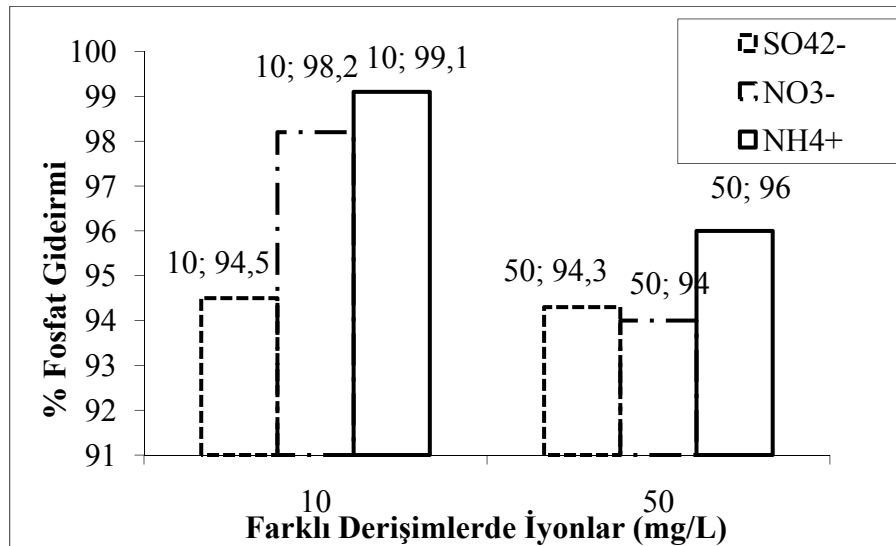
İzoterm	Sabitler		
Langmuir	$q_o$ (mg/g) = 12,90	$b$ (L/mg)=2,5	$R^2=0,7339$
Freundlich	$k$ (mg/g)=9,047	$n$ (L/g)=1,73	$R^2=0,9407$
Dubinin-R	$q_s$ (mol/g)=136,52	$B$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> )=2.10 <sup>-6</sup>	$R^2=0,6279$

### 8.2.7. Farklı iyonların fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltide bulunan farklı iyonların, reçine ile fosfat giderimi üzerine etkisini belirlemek için bu iyonların farklı derişimleri ile çalışma verileri Çizelge 8.37’de verildi ve Şekil 8.21’de gösterildi.

Çizelge 8.37. Farklı derişimlerdeki iyonların varlığında fosfat giderim verileri

İyonlar	C <sub>iyon</sub> mg/L	C <sub>o</sub> mg/L	C <sub>t</sub> mg/L	% Giderim
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	100	5,5	94,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	100	5,7	94,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	100	1,8	98,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	100	6	94
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	100	0,9	99,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50	100	4	96



Şekil 8.21. Farklı iyonların fosfat giderimi üzerine etkisi, (T=25°C, t= 3 sa, C<sub>o</sub> = 100mg/L, 0,5 g reçine).

### 8.2.8. Elüsyon işlemi

Çizelge 8.38’de görüldüğü gibi reçinenin 0,5 M NaOH ile elüsyon işleminde çözeltiye geçen fosfat derişimi 70 mg/L’dir. Çözeltiye alınan fosfatın CaO ile çöktürülmesi sonrasında çözeltide kalan fosfat derişimi 25 mg/L’dir.

Çizelge 8.38. 0,5 M NAOH ile elüsyon verileri

İşlem	Fosfat miktarı
0,5 M NaOH ile elüsyon sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	70 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
Elüsyon sonrası CaO ile çöktürme sonrası çözeltide kalan fosfat derişimi	25 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
50 ml’lik çözeltiden çöktürülen fosfat bileşigi	2,25 mg

$$\text{Çöken fosfat} = 70 - 25 = 45 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$$

$$\frac{45 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 2,25 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

Çizelge 8.39’da görüldüğü gibi reçinenin 0,5 M NaCl ile elüsyon işleminde çözeltiye geçen fosfat derişimi 85 mg/L’dir. Çözeltiye alınan fosfatın CaO ile çöktürülmesi sonrasında çözeltide kalan fosfat derişimi 17,5 mg/L’dir.

Çizelge 8.39. 0,5 M NaCl ile elüsyon verileri

İşlem	C <sub>fosfat</sub> mg/L
0,5 M NaCl ile elüsyon sonrası çözeltilde kalan fosfat derişimi	85 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
Elüsyon sonrası CaO ile çöktürme sonrası çözeltilde kalan fosfat derişimi	17,5 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L
50 ml'lik çözeltilden çöktürülen fosfat bileşigi	3,375 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

$$\text{Çöken fosfat} = 70 - 25 = 67,5 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$$

$$\frac{67,5 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 3,375 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

$$\frac{85 \text{ mg PO}_4^{3-}}{1000 \text{ ml}} \cdot 50 \text{ ml} = 4,25 \text{ mg PO}_4^{3-}$$

$$\frac{100 \cdot 3,375 \text{ mg PO}_4^{3-}}{4,25 \text{ mg PO}_4^{3-}} = \%79,41 \text{ geri kazanım}$$

## 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

BET analiz sonuçları ve SEM fotoğraflarına göre kalsine edilmiş yumurta kabuklarının yüzey alanı ve gözenekliliğinin ham haline göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat giderim verimi (%99,7) oldukça yüksektir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda bu adsorbanın kullanılmasına karar verilmiştir. Sulu çözeltilerden fosfat gideriminin yüksek olması adsorpsiyon ile birlikte yumurta kabuğunun kalsinasyon işlemi sonucunda oluşan CaO içeriğinden dolayı çöktürme sürecinin de etkili olduğu düşünülebilir.

Yumurta kabuklarının 200, 500, 600, 800, 900 ve 1000 °C’de yapılan kalsinasyon işlemlerinde fosfat adsorpsiyonu için en iyi giderimin 800 °C’de kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile olduğu belirlenmiştir.

Yumurta kabuğunun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde artan sıcaklıkla fosfat gideriminin az da olsa azaldığı ve en yüksek giderimin 25 °C’de olduğu belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu doğrulamaktadır. Giderimin başlangıçta hızlı daha sonra yavaş bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta yumurta kabuğu ile temas eden fosfat, boş merkezlere hızla adsorplanmıştır. Zamanla bu merkezler dolmuş ve giderim hızı fazla değişmemiştir. Bu durumda yumurta kabuğunun adsorplama kapasitesinin doygunluğa ulaştığı ve adsorpsiyon sürecinin 1 saatten sonra dengeye geldiği görülmüştür. Adsorpsiyon işlemlerinde çalışma koşulları 25 °C ve 1 saat olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak çizilen grafiklere göre yumurta kabuğu ile fosfat gideriminde adsorpsiyon işleminin yalancı 2.mertebeğe uygun olduğu görülmüştür.

25, 35 ve 45 °C’de elde edilen veriler ile hesaplanan “Serbest Gibbs Enerjisi”;  $\Delta G$ ’ler negatif değer bulunmuştur.  $\Delta G < 0$  olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon entalpi değişimi;  $\Delta H$  -33,56 kJ/mol olarak

hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya, 2005). Adsorpsiyon ısısı  $-20$  kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalar fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Buna göre kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile fosfat adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Adsorpsiyon işleminde entropi değişimi;  $\Delta S$   $-64,55$  j/molK olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminde çözelti içinde düzensiz halde bulunan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$ 'de negatif değer bulunmuştur.

Farklı başlangıç derişimi ve farklı adsorban miktarlarında elde edilen verilere göre başlangıç derişimi arttıkça birim adsorban başına adsorplanacak madde miktarı artmaktadır. Adsorban miktarının artması ile adsorplanacak daha fazla yüzey olmasından dolayı fosfat giderimi artmaktadır.  $0,1$  g yumurta kabuğu ile %98'e varan fosfat giderimi sağlanmıştır. Bu adsorban miktarından sonra giderimde çok az artış gözlenmiştir ve  $0,5$  g kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile dengeye ulaşılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinin regrasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon izotermine Freundlich izotermine ve Dubinin Radushkevich izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Freundlich izotermine uygunluğu kalsine edilmiş yumurta kabuğu yüzeyinin heterojen olduğunu gösterir. Ayrıca Freundlich sabiti olan  $K_F$ 'nin büyük bir değer çıkması adsorplama olayının kolay ve adsorbanın adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

$100$  mg/L fosfat çözeltisinin pH'ı  $5,65$ 'dir. Farklı pH değerlerinde elde edilen verilere göre pH'ın fosfat giderimine büyük bir etkisi olmadığı ve orijinal pH'da çalışmanın uygun olduğu belirlenmiştir.

Yumurta kabuğu ile fosfat gideriminde farklı iyonların farklı derişimlerde etkisi incelenmiş ve sülfat, nitrat ve amonyum iyonlarının fosfat giderimine hemen hemen hiç etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Adsorplanan fosfatın NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaCl ile desorpsiyon çalışmalarında NaCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün fosfatın desorplanması için uygun olmadığı görülmüştür. 0,5 M NaOH ile 100 mg/L fosfattan 37,6 mg/L desorplanmıştır. NaOH ile desorplanan fosfatın CaO ile %32,72'si fosfat bileşiği şeklinde çöktürülmüştür. Daha yüksek bir desorplama verimi; daha yüksek derişimli NaOH ve daha fazla temas süresiyle, geri kazanım yüzdesi ise CaO miktarı, sıcaklık ve temas süresinin arttırılması ile elde edilebilir.

Reçine çalışmalarında farklı sıcaklık ve farklı sürelerde gerçekleştirilen iyon değişimi çalışmalarında artan sıcaklıkla fosfat gideriminde büyük değişimler olmadığı gözlenmiş ve iyon değişiminin dengeye geldiği süre belirlenmiştir. Deneylede çalışma koşulları olarak 25 °C ve 3 saat esas alınmıştır.

Reçine ile fosfat gideriminde uygulanan iyon değişimi mekanizmalarına göre iyon değişimi kontrol basamaklarından en çok "Tanecik Difüzyon Kontrol" ve "Kül Tabakası Kontrol" basamaklarına uygun olduğu belirlenmiştir.

25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler ile hesaplanan "Serbest Gibbs Enerjisi";  $\Delta G$ 'ler negatif değer bulunmuştur.  $\Delta G < 0$  olması iyon değişimi işleminin kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. İyon değişimi işleminde entalpi değişimi;  $\Delta H$  2,56 kJ/mol ve entropi değişimi;  $\Delta S$  21,84 J/molK olarak hesaplanmıştır. İyon değişimi işlemi süresince katı-çözelti arayüzeyinde düzensizlikte bir artış olduğundan  $\Delta S$  pozitif değer bulunmuştur.

Farklı pH'larda gerçekleştirilen iyon değişimi verilerine göre maksimum fosfat giderimi pH 10 değerinde (%99,3) sağlanmıştır. Ortafosfat iyonlarının çözelti kimyasında pH 2 ve 12 aralığında H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları kararlı türlerdir. Çok asidik koşullarda H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, bazik koşullarda ise PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonu baskındır. (Delaney, 2011). Bazik ortamda yaygın olarak bulunan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> reçine tarafından daha iyi tutunmuştur. Daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlığına ve daha küçük çapa sahip iyonların tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilmesi söz konusudur. Ayrıca bazı anyonların reçineler tarafından tercih edilmiş sırası **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > **HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> şeklindedir (Demir vd.,1993; Öztürk, 2006).



Farklı başlangıç derişimi ve farklı reçine miktarlarında elde edilen verilere göre reçine miktarı arttıkça iyon değişimi yapılacak daha fazla yüzey olmasından dolayı fosfat gideriminin arttığı ve 0,5 g'dan fazla reçine miktarında büyük bir değişim olmadığı ile görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinin regrasyon katsayılarına bakıldığında iyon değişimi izoterminin Freundlich izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Reçine ile fosfat gideriminde sülfat, nitrat ve amonyum iyonlarının farklı derişimlerinde etkisi incelenmiştir. Çok büyük etkisi olmamakla birlikte sülfata göre nitrat ve amonyum iyonlarının fosfat giderimini azalttığı belirlenmiştir.

İyon değişimi sonrası fosfatın elüsyon çalışmaları NaOH ve NaCl ile yürütülmüş ve NaCl ile daha iyi verim sağlanmıştır. 0,5 M NaCl ile 100 mg/L fosfatın 85 mg/L'si alınmıştır. Bu durum reçinenin Cl<sup>-</sup> iyonlarını ile OH<sup>-</sup> iyonlarına göre daha fazla tercih etmesinden kaynaklanmıştır. NaCl ile alınan fosfatın CaO ile %79,41'i fosfat bileşiği şeklinde çöktürülmüştür.

Sulu çözeltilerden fosfat giderimi için yüksek giderim sağlaması açısından kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon süreci kullanılabilir. Bunun dışında yüksek giderim sağlaması ile iyon değişimi yöntemi de sulu çözeltilerden fosfat gideriminde kullanılabilir. Her iki yöntem maliyet açısından kıyaslandığında adsorpsiyon sürecinde atık olan yumurta kabuğu değerlendirilmekte, iyon değişiminde ise reçine ayrı bir maliyet getirmektedir.

Geri kazanılan fosfat, fosfat sanayisi için hammadde olarak kullanılabilir. Sitrik asit ve suda çözünürlükleri ve bitkiler tarafından yararlanabilirlikleri incelenerek geri kazanım çalışmalarından elde edilen fosfat içeren çökelekten suni gübre alanında yararlanılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmedi, H.S., 2003. Phosphate adsorption on novel solid sorbents, Doctorate thesis, University of Delaware, UMI, USA, 251 p.
- Akpınar, D., 1998, Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon / biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi”, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-23.
- Anderson, R.E., 1979. Ion Exchange Separations in Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. McGraw-Hill, New York.
- Antony, M. and James, E., 1997. Environmental Ion Exchange Principles and Design. Lewis Publishers, New York, USA, 27-38.
- Ayar, E., 2009, Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorpsiyon ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 107 s.
- Badruk, M., Kabay, N., Demiroğlu, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, U., 1999, Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. 1. batch sorption-elution studies, Separation Science and Technology, 34(13), 2553–2569.
- Bal, Y., Can, M., Çelikkol, E., Erdemir, F., Etik, S. ve Gezgin, F., 1996, Biyolojik olarak ağır metal kirliliğinin giderilmesi, Mühendislik Çözümleri Projesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
- Basha, S., Murthy, Z.V.P., 2007. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. Process Biochemistry, 42, 1521-1529.
- Beker, Ü., 1986, Kızıldere jeotermal atık sularında iyon degistiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-11.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Bektaş, T. E., 2005, İyon deşisimi yöntemi ile sulu çözeltiden bor giderimi üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir, 121 s.
- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, 26-29.
- Bhargova, D. S. and Sheldarkar, S. B., 1992, Effects of adsorbent dose and size on phosphateremoval from wastewaters, Environmental Pollution, 76, No:1, 51-60.
- Bhargova, D. S. and Sheldarkar, S. B., 1993, Use of TSNAC in phosphate adsorption studies and effect of process variables, Wat. Res., Vol. 27, No:2, 303-312.
- Bingül, Z., Demircioğlu, N., İrdemez, Ş., Yıldız, Y. Ş., 2004, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü I. Ulusal Çevre Kongresi (13-15 Ekim 2004) Bildiriler Kitabı, Sivas, 467-473.
- Biswas, B.K., Inoue, K., Ghimire, K.N., Ohta, S., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H., 2007, The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste, Journal of Colloid Interface Science, 312, 214-223.
- Boyd, G.E., Soldano, B.A., 1953, Self-diffusion of cations in and through sulfonated polystyrene cation-exchange polymers, Journal of American Chemical Society, 75, 60-91.
- Cortina, J.L., Warshawsky, A., Kahana, N., Kampel, V., Sampaio, C.H., Kautzmann, R.M., 2003, Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality, Reactive and Functional Polymers, 54, 25-35.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Delenay, P., McManamon, C., Hanrahan J.P., Copley M.P., Holmes J.D., Morris, M.A., 2011, Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal, *Journal of Hazardous Materials* 185, 382–391.
- Demir, A., Debik, E., Günay, A., 1993, Evsel atıksulardan amonyak giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.
- Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, D., Karabacakoğlu, B., 2008, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal* 144, 188–196p.
- Demirbaş, Ö., 2006, Mobilya üretimi yapan bir fabrikanın atıksu arıtım tesisinin arıtım veriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, 66 s.
- Ekici H., 2007, Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 74 s.
- Fırat B., 2007, Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 134 s.
- Gönder, Z.B., 2004, Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 87 s.
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, Ğ., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362-371.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Helfferrich, F., 1962. Ion-Exchange, McGraw-Hill, New York, 260-262.
- Hoşgün, L., 1996, Kaolendeki alüminyumun hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı, 104 s.
- Huang C. P., (1977). Removal of Phosphate by Powdered Aluminium Oxide Adsorption, Journal, WPCF, No: 8, 1881-1887.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis; Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science, 614 p.
- Jeon D. ve Yeom S., 2009, Recycling wasted biomaterial, crab shells, as an adsorbent for the removal of high concentration of phosphate, Bioresource Technology 100 , 2646–2649.
- Karaca S., Gurses A. , Ejder M., Açıkyıldız M., 2006, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite, Journal of Hazardous Materials B128, 273–279.
- Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 116 s.
- Kaya, Y., 2002, Su arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin bazı metal iyonlarıyla kirlenmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 94 s.
- Keleş, E., 2008, Kimyasal bileşimi farklı üç fosfat kayası ile kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu, Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 74 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Kırıçoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 54 s.
- Koca Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 97 s.
- Lu S.G, Bai S.Q., Zhu L., Shan H.D., 2009, Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 95-101.
- Manav, N., 2006, Ardışık kesikli reaktörler ile evsel atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 75 s.
- Metcalf and Eddy, 1991, *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill International Editions.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2004, Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 359-365.
- Nollet, K.E., Gournais, V., and Hou, W., 1992, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewia Publishers, 347 p.
- Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:989, Eskişehir, 53 s.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2008, *Atıksu Arıtımının Esasları, Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü (pdf kitap)*, 459 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Öztürk, N., Kavak, D., 2005, Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 81-88p.
- Öztürk M., 2006, Magnezyum Amonyum Fosfat (Map) çöktürmesi ile atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 73 s.
- Roques, H., Nugroho-Jeudy, L., Lebugle, A., 1991, Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite, *Wat. Res.*, Vol. 25, No:8, 959-965 p.
- Sarıkaya, Y., 2005, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 6.baskı, 1151s.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı:25687, (Değişik tablo 1:RG-13/2/2008-26786).
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003, *Wastewater Engineering 'Treatment and Reuse'* Fourth Edition, McGraw Hill Book Company, 1819 p.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991, *Wastewater Engineering 'Treatment and Reuse'* Third Edition, McGraw Hill Book Company, 1334 p.
- Tez Z. ve Gümgüm B., 1996, Teknik alüminyumoksit yardımıyla atık sulardan fosfat giderilmesi ve geri kazanılması, Diyarbakır Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, *Ekoloji Dergisi*, Sayı:19, 15-18.
- Tsitouridou, R. and Georgiou, J., 1988, A contribution to the study of phosphate sorption by three grek fly ashes, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 17, 129-138.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

Tosun, İ., 2009, Alünit-potasyum klorür karışımı termal bozunma ürününün sulu çözeltilerinden boya ve fosfat gideriminde kullanılabilirliği, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı, 104s.

Üstün. G.E., 2006, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (Bosb) Atıksu Arıtma Tesisi çıkış sularının geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 232s.

Yamada, H., Kayama, M., Saido, K., Hara, M., 1986, A fundamental research on phosphate removal by using slag, Wat. Res., Vol. 20, No:5, 547-557.

Yuan, G., Wu, L., 2007. Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and wastewater, Science and Technology of Advanced Materials, 8, 60-62.

Yurtoğlu, A., 2007, Türk klinoptilolitlerinin mineralojik özelliklerinin iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderim kapasitesi üzerindeki etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği, 150s.

Xu, D., Xu, J., Wu, J., Muhammad, A., 2006. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. Chemosphere, 63, 344-352.

<http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/a02387b02ce7de2iek.pdf>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit>

<http://www.imoistanbul.org.tr/ist-bulten/SAYI77/yokucucu.doc>



## EKLER

Ek.1. Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları (Değişik Tablo 1:RG-13/2/2008-26786))

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal parametreler				
1) Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2) pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3) Çözünmüş oksijen (mg O <sub>2</sub> /L) <sup>a</sup>	8	6	3	< 3
4) Oksijen doygunluğu (%) <sup>a</sup>	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu (mg Cl <sup>-</sup> /L)	25	200	400 <sup>b</sup>	> 400
6) Sülfat iyonu (mg SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> /L)	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/L)	0.2 <sup>c</sup>	1 <sup>c</sup>	2 <sup>c</sup>	> 2
8) Nitrit azotu (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9) Nitrat azotu (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/L)	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11) Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12) Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13) Sodyum (mg Na <sup>+</sup> /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
3) Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
5) Yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6) Metilen mavisi ile tepkime veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5
7) Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9) Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri <sup>d</sup>				
1) Civa (µg Hg/L)	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	> 10
3) Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	> 50
4) Arsenik (µg As/L)	20	50	100	> 100
5) Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	> 200

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
7) Krom ( $\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$ )	Ölçülme yecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt ( $\mu\text{g Co}/\text{L}$ )	10	20	200	> 200
9) Nikel ( $\mu\text{g Ni}/\text{L}$ )	20	50	200	> 200
10) Çinko ( $\mu\text{g Zn}/\text{L}$ )	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür (toplam) ( $\mu\text{g CN}/\text{L}$ )	10	50	100	> 100
12) Florür ( $\mu\text{g F}^{-}/\text{L}$ )	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ( $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ )	10	10	50	> 50
14) Sülfür ( $\mu\text{g S}^{-}/\text{L}$ )	2	2	10	> 10
15) Demir ( $\mu\text{g Fe}/\text{L}$ )	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ( $\mu\text{g Mn}/\text{L}$ )	100	500	3000	> 3000
17) Bor ( $\mu\text{g B}/\text{L}$ )	1000 <sup>e</sup>	1000 <sup>e</sup>	1000 <sup>e</sup>	> 1000
18) Selenyum ( $\mu\text{g Se}/\text{L}$ )	10	10	20	> 20
19) Baryum ( $\mu\text{g Ba}/\text{L}$ )	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum ( $\text{mg Al}/\text{L}$ )	0.3	0.3	1	> 1
21) Radyoaktivite ( $\text{Bq}/\text{L}$ )				
Alfa-aktivitesi	0,5	5	5	> 5
beta-aktivitesi	1	10	10	> 10
D) Bakteriolojik parametreler				
1) Fekal koliform(EMS/100 mL)	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform (EMS/100 mL)	100	20000	100000	> 100000

(a) Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

(b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.

(c) PH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu  $0.02 \text{ mg NH}_3\text{-N}/\text{L}$  değerini geçmemelidir.

(d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

(e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri  $300 \mu\text{g}/\text{L}$ 'ye kadar düşürmek gerekebilir.

### EKLER DİZİNİ (Devam)

Ek. 2. Göller, Göletler, Bataklıklar ve Baraj Haznelerinin Ötrofikasyon Kontrolü Sınır Değerleri

İstenen özellikler	Kullanım alanı	
	Doğal koruma alanı ve rekreasyon	Çeşitli kullanımlar için (doğal olarak tuzlu, acı ve sodalı göller dahil)
pH	6.5-8.5	6-10.5
KOI (mg/L)	3	8
ÇO (mg/L)	7.5	5
AKM (mg/L)	5	15
Toplam koliform sayısı (EMS)/100 mL	1000	1000
Toplam azot (mg/L)	0.1	1
Toplam fosfor (mg/L)	0.005	0.1
Klorofil-a (mg/L)	0.008	0.025