55724

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ ADSORBANLARLA FOSFAT GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Yeşim Başural

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Danışman : Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nuran DEVECİ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ferhat YARDIM

Sınav Tarihi: 2 Şubat 1996

Ocak 1996

ÖNSÖZ

Sulara çeşitli kaynaklardan karışan çözünmüş fosfor bileşikleri, bu sularda ötrofikasyona sebep olmaktadır. Sulardaki bu fosfor bileşikleri canlı hayatını beslemekte ve artan fosfat bileşikleri miktarı ile aşırı alg büyümesi sonucunda ötrofikasyona sebep olmaktadır.

Gerçekte algler, yerküredeki yüzey sularında yaşayan bitkilerin en önemli parçasıdır. Mineral maddelerden organik madde sentezi yaparlar ve daha yüksek organizmalar için besin maddesi görevi görürler. Bu nedenden dolayı sulardaki canlı hayatının temel taşıdırlar. Buna rağmen oksijen azalımına sebep olduğu için, bulundukları sularda balıkların yaşamını güçleştirirler. Ayrıca kötü kokarlar, filtrelerde süzmeyi zorlaştırırlar. Alglerin çoğunun zehirli olmasından dolayı, içme suyunda bulunmaları insanlar için zaralı olabilir.

Alglerin gelişmesine engel olmak için en iyi yol, canlı yapısında anahtar element olan fosforu kontrol etmektedir. Evsel atık sularda izin verilen fosfor miktarı 4-15 mg / l'dir.

Tez çalışmam sırasındaki ilgi, destek ve yardımlarından ötürü;

Sayın Prof. Dr. N. İPEKOĞLU, Araş. Gör. V. ARINCI, Araş. Gör. G. ÇİFTÇİ, Sevgili Arkadaşım Kim. Müh. E. YARIMKAYA'ya candan teşekkürlerimi sunar, Sevgili aileme, maddi ve manevi desteklerini esirgemedikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 1996 Kim. Müh. Yeşim BAŞURAL

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....v
TABLO LİSTESİ vii
ÖZET viii
SUMMARY ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
BÖLÜM 2. FOSFATIN TANIMI 2
2.1. Fosfatın Çeşitleri Ve Özellikleri 2
2.1.1. Fosforun Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Çeşitleri 2
2.1.2. Fosforik Asitler Ve Fosfatlar 3
2.1.2.1. Fosforik Asit 5
2.1.2.1.1. Alkali Metal Ve Amonyum Fosfatlar 5
2.1.2.1.2. Potasyum Fosfat 6
2.1.2.1.3. Amonyum Fosfat 6
2.1.2.1.4. Alkali Toprak Fosfatlar 7
2.1.2.1.5. Üç Değerlikli Metal İyonlu Ortofosfatlar 7
2.1.2.1.6. Ağır Metal Fosfatlar 8
2.1.2.1.7. Karışık Katyonlu Fosfatlar 8
2.1.2.2. Kondense Fosfatlar Ve Polifosforik Asit 8
2.1.2.2.1. Pirofosfatlar 9
2.1.2.2.1.1. Sodyum Pirofosfatlar 9
2.1.2.2.1.2. Potasyum Pirofosfatlar 10
2.1.2.2.1.3. Kalsiyum Pirofosfatlar 10
2.1.2.2.2. Tripolifosfatlar 10
2.1.2.2.2.1. Sodyum Tripolifosfatlar 10
2.1.2.2.2.2. Uzun Zincirli Polifosfatlar 11
2.2. Sulu Sistemler İçin Fosfat Kaynakları 11
2.3. Fosfatların Doğa Üzerindeki Etkileri Ve Ötrofikasyon..... 13
BÖLÜM 3. ATIK SULARDAN FOSFAT GİDERME YÖNTEMLERİ 18
3.1. Kimyasal Madde İlavesi 19
3.1.1. Metal Tuzu İlavesi (Alüminyum Ve Demir) 19
3.1.2. Kireç İlavesi 20
3.2. Biyolojik Fosfor Gidermi 22
BÖLÜM 4. ADSORPSİYON 25
4.1. Adsorpsiyonun Tanımı 25
4.2. Adsorpsiyon Tipleri 25
4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon 25
4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon 26
4.3. Adsorpsiyon İzotermleri 27
4.3.1. Freundlich İzotermi 27

4.3.2. Langmuir İzotermi....28
4.3.3. BET İzotermi....29
4.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu....30
4.4.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon .30
4.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon....30
4.5. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri....31
BÖLÜM 5. ADSORBAN OLARAK KULLANILAN MADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİ....33
5.1. Mısır Koçanı....33
5.2. Pirinç Kabuğu....35
5.3. Yer Fıstığı....36
5.4. Bentonit....37
BÖLÜM 6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI....39
BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR....42
7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar....43
7.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar....43
7.3. Analiz Yöntemi....43
7.3.1. Vanadomolibdofosforik Asit Yöntemi....46
7.3.1.1. Reaktiflerin Hazırlanması....46
7.3.1.2. Deneyin Yapılışı....46
7.3.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi....47
7.4. Deneyler....47
7.4.1. Pirinç Kabuğu İle Yapılan Deneyler....47
7.4.2. Mısır Koçanı İle Yapılan Deneyler....50
7.4.3. Yer Fıstığı İle Yapılan Deneyler....52
7.4.4. Bentonitle Yapılan Deneyler....53
7.4.4.1. Fosfat Adsorpsiyonuna Tanecik Boyutunun (D_p) Etkisi ..55
7.4.4.2. Fosfat Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun (C_o) Etkisi....59
7.4.4.3. Fosfat Adsorpsiyonuna Adsoban Miktarının (W_s) Etkisi....63
7.4.4.4. Fosfat Adsorpsiyonuna Temas Süresinin (t) Etkisi....66
7.4.5. Adsorpsiyon İzotermleri....67
BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....72
8.1. Sonuçlar....72
8.2. Öneriler....73
KAYNAKLAR....74
EKLER....78
ÖZGEÇMİŞ....80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1 Doğal Sularda Fosfor Çevrimi

Şekil 2-2 Bir Gölün Oligotrofik Faz İle Başlayan Ve Dolma İle Sonuçlanan Hayat Çevrimi

Şekil 2-3 Muhtelif Fazlarda Besi Maddesi Dengesi İle Biodinamik Çevrim Arasındaki İlgi

Şekil 3-1 Metal Tuzu İlavesi Yönteminin Şematik Görünümü

Şekil 3-2 Biyolojik Fosfor Giderme İşlem Adımları

Şekil 3-3 Biyolojik Fosfor Giderme İşleminin Akış Diyagramı

Şekil 5-1 Pirinç Tanesinin Yapısı

Şekil 7-1 Numunenin İşlenişi

Şekil 7-2 UV_{420} Kalibrasyon Eğrisi

Şekil 7-3 Pirinç Kabuğunun FTIRSpektrumu

Şekil 7-4 Mısır Koçanının FTIR Spektrumu

Şekil 7-5 Yer Fıstığı Kabuğunun FTIR Spektrumu

Şekil 7-6 C_o = 8 µg P /ml İçin D_p'nin Etkisi

Şekil 7-7 C_o = 4 µg P /ml İçin D_p'nin Etkisi

Şekil 7-8 C_o = 1 µg P /ml İçin D_p'nin Etkisi

Şekil 7-9 (6.4) Bağıntısının Sağlaması

Şekil 7-10 (6.5) Bağıntısının Sağlaması

Şekil 7-11 D_p = 53 µm İçin C_o'ın Etkisi

Şekil 7-12 D_p = 106 µm İçin C_o'ın Etkisi

Şekil 7-13 D_p = Kar. İçin C_o'ın Etkisi

Şekil 7-14 C_o = 8 µg P /ml İçin Sağlama

Şekil 7-15 C_o = 4 µg P /ml İçin Sağlama

Şekil 7-16 C_o = 8 µg P /ml İçin W_s'in Etkisi

Şekil 7-17 C_o = 4 µg P /ml İçin W_s'in Etkisi

Şekil 7-18 C_o = 1 μg P /ml için W_s'in Etkisi
Şekil 7-19 C_o = 8 μg P /ml için Sağlama
Şekil 7-20 C_o = 4 μg P /ml için Sağlama
Şekil 7-21 C_o = 8 μg P /ml İçin Freundlich İzotermi
Şekil 7-22 C_o = 4 μg P/ ml İçin Freundlich İzotermi
Şekil 7-23 C_o = 8 μg P /ml İçin BET İzotermi
Şekil 7-24 C_o = 4 μg P/ml İçin BET İzotermi
Şekil 7-25 C_o = 1 μg P/ml İçin BET İzotermi

TABLO LİSTESİ

Tablo 2-1 Katı Haldeki Fosforun Fiziksel Özellikleri

Tablo 2-2 Fosforun Oksidasyon Kademeleri

Tablo 2-3 Sodyum Fosfatların Genel Sınıflandırılması

Tablo 2-4 Doğal Sularda Bulunması Olası Çözünmüş Fosfor Bileşikleri

Tablo 2-5 Sular İçin Fosfor Kaynakları

Tablo 3-1 Metal Tuzu İlavesi Yönteminin Avantajları Ve Dezavantajları

Tablo 3-2 Kireç İlavesi Yönteminin Avantajları Ve Dezavantajları

Tablo 3-3 Biyolojik Giderme Yönteminin Avantajları Ve Dezavantajları

Tablo 5-1 Mısır Koçanının Bileşimi Ve Özellikleri

Tablo 7-1 Mısır Koçanının % Ağırlık Kayıpları

Tablo 7-2 710 μm'lik Mısır Koçanı Ve 4 μg P /ml İçin 1. Aktivasyon Yöntemi Sonuçları

Tablo 7-3 710 μm'lik Mısır Koçanı Ve 4 μg P /ml İçin 2. Aktivasyon Yöntemi Sonuçları

Tablo 7-4 Yer Fıstığı Kabuğunun % Ağırlık Kayıpları

Tablo 7-5 300 μm'lik Yer Fıstığı Kabuğu Ve 4 μg P /ml İçin Yapılan Deney Sonuçları (1. Aktivasyon'a Göre)

Tablo 7-6 300 μm'lik Yer Fıstığı Kabuğu 4 μg P /ml İçin Yapılan Deney Sonuçları (2. Aktivasyon'a Göre)

Tablo 7-7 Bentonitin Teknik Ve Kimyasal Özellikleri

Tablo 7-8 Başlangıç Konsantrasyonuna W_s'in Etkisi

Tablo 7-9 Freundlich İzotermi Sabitleri

Tablo 7-10 BET İzotermi Sabitleri

Tablo 8-1 Çıkarılan Formüllere Ait Sonuçlar

ÖZET

Günümüzde, yeryüzü sularının çoğu, evsel ve endüstriyel faaliyetler ile doğal olaylardan dolayı kirlenmekte ve sularda bulunan organik ve inorganik kirleticiler doğal hayatı tehdit etmektedir.

Doğal hayatı tehdit eden maddeler arasında bulunan ve sulardaki biyolojik hayat için anahtar element olan fosfor, ötrofikasyona sebep olmaktadır. Çeşitli kaynaklardan yeryüzü sularına karışan fosfor çeşitli yöntemlerle giderilebilir.

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış fosfat çözeltileriyle pirinç kabuğu, mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu gibi tarım atıkları ve yurdumuzda önemli miktarda bulunan bentonit ile çalışılmıştır. Tarım atıklarından iyi sonuç alınamamış, bentonit ile yapılan çalışmalarda fosfat adsorpsiyonu üzerine adsorbanın partikül çapının (D_p), adsorbanın miktarının (W_s), başlangıç fosfat konsantrasyonunun (C_o) ve temas süresinin (t) etkisi incelenmiştir.

SUMMARY

PHOSPHATE REMOVAL WITH VARIOUS ADSORBENTS

Phosphorus, P, atomic weight 30.98, is in Group VA of the periodic table just below nitrogen. Solid elemental phosphorus exists in several allotropic forms.

The best-known and most important commercially is α-White phosphorus or yellow phosphorus. Depending on the crystallite size, the pure material is a colorless or white waxy solid with a density of 1.82 g / cm^3 . It melts at 44,1 C° to a clear, colorless liquid. Commercial white phosphorus, which is 99.9 % pure, has a slight yellowish color and melts to a straw-colored liquid. It soluble in carbon disülfide, ether, benzene, and other organic solvents and it boils at 280,5 C°.

Phosphorus occurs in natural waters and in wastewaters almost solely as phosphates.

Phosphates may be defined very broadly as compounds containing four phosphorus-oxygen (P-O) linkages. The term phosphate is used in the traditional sense, referring to compounds in which phosphorus atoms are surrounded by a tetrehedron of four oxygen atoms. By sharing oxygen atoms between tetrahedra, chains, rings, and branched polymers of interconnected PO_4, tetrahedra can be formed. Compounds containing discrete, ie, monomeric PO_4^{-3} ions are known as orthophosphates or simply phosphates, linear P-O-P chains as polyphosphates, cyclic rings as metaphosphates, and branched polymeric materials and cage anions as ultraphosphates.

These compounds of phosphate arise from a variety of sources. Small amounts of certain condensed phosphates are added to some water supplies during treatment. Larger quantities of the same compounds may be added when the water is used for laundering or other cleaning, because these materials are major constituents of many commercial cleaning preparations. Phosphates are used extensively in the treatment of boiler waters. Ortophosphates applied to agricultural or residential cultivated land as fertilizers are carried into surface waters with storm runoff and to a lesser extent with melting snow. Organic phosphates are formed primarily by biological processes. They are contributed to sewage by body wastes and food residues, and also may be formed from orthophosphates in biological treatment processes or by receiving water biota.

The presence of phosphate in wastewaters provides an additional growth-limiting nutrient in the near static water bodies. As a result, an excessive growth of photosynthetic aquatic micro- and macro- organisms is encouraged in such water bodies which ultimately becomes a major cause for the europhication of such receiving waters. Removal of phosphate from the wastewaters can, therefore, be an effective method for the control of eorophication in lakes and similar water bodies.

Inorganic phosphates present no hazard to humans and are essential to life processes.

Problems apparently caused by sewage-borne phosphates are mostly localized to areas that have traditionally employed lakes as receiving water for sewage effluents. Average phosphorus concentrations vary in municipal sewage for several reasons, including industrial waste input, storm waters, seasonal fluctuations, and daily living-habit cycles. Extreme values range between 3 and 15 mg / l . The chemical form of phosphorus in waste varies, including soluble orthophosphates, condensed phosphates, insoluble salts, and numerous forms of organic phosphorus.

Mankind cannot prohibit phosphorus, as it is an essential part of the natural order the world. However, it has to be controlled when necessary.

Specialized tertiary treatment methods, such as adsoprtion and / or precipitation, are practiced for the removal of phosphate from the wastewaters. Phosphate removal through adsorbents, such as activated alumina, powdered aluminum oxide, activated red mud, flyash, blast furnace slag and other materials, is commonly and successfully practiced. These adsorbents are, however, not easily and / or economically available everywhere.

Adsorption, the commonly used method of phosphate (PO_4^{-3}) removal, employ numerous adsorbents such as above. By using high calcium flyash for phosphate removal, a very high adsorbent dose requirement of 25 g / l for about 98 % phosphate removal from initial phosphate concentration of 5.6 mg / l is reported.

With activated red mud it is reported as much as 72 % phosphate removal at equilibrium. The resulting activated carbon exhibited efficient sorption capabilities for wastewaters. Sorbate molecular mass was found to have a significant effect on the sorption, while its solubility and polarity had insignificant effects.

By using slag as a by-product in the iron ore it is observed that the amount of phosphate adsorbed increased but the percent phosphate removal decreased with increasing initial phosphate concentrations. It is concluded that phosphate removal efficiencies were higher for lower initial phosphate concentrations, lower pH and higher adsorbent doses.

Cationic and anionic ion exchange beds are used for phosphate removal. In fixed beds are using activated alumina as high as 99.9 % phosphate removal is reported.

Phosphate removal through electrolysis using iron and aluminum electrodes is tried and reported a highest phosphate removal of greater than 95 % in 256 s.

These adsorbents are, however, not easily and / or economically available everywhere.

In this study, it was investigated that the adsorption of phosphate from water by different adsorbents. There is a need to procedure low cost adsorbents that can be applied to pollution control. Therefore, as adsorbents corncobs, rice hulls, peanut sells and bentonites were used in this search.

As organic agricultural waste is usually available in large quantities, there is, therefore, no shortage of starting materials. Corncobs, rice hulls and peanut shells are cheap raw material and in abundant supply. Bentonites are also natural minerals which it can be found easily in Turkey.

Corncobs, rice hulls and peanut shells ere initially treated with 1 % H_2SO_4 for activation and then extracted with ethanol to remove the other organics and washed with distilled water. The washed products were dried at 60 ° C. It is called as Activation Method 1.

Then same adsorbents were treated except step of treatment with 1 % H_2SO_4 of Activation Method 1. This method is called as Activation Method 2.

By using these adsorbents which organic base for phosphate removal, a very high adsorbent dose requirement. These adsorbents failed on phosphate removal, therefore bentonites managed phosphate removal.

Phosphorus analyses embody two general procedural steps: (a) conversion of the phosphorus form of interest to dissolved orthophosphate, and (b) calorimetric determination of dissolved orthophosphate. The separation of phosphorus into its various form defined analytically but the analytical differentiations have been selected so that they may be used for interpretive purposes.

Filtration through a 0.45-μm-pore-diam membrane filter separates dissolved from suspended forms of phosphorus. No claim is made that filtration through 0.45 μm filters is a true separation of suspended and dissolved forms of phosphorus: it is merely a convenient and replicable analytical technique designed to make a gross separation.

Membrane filtration is selected over depth filtration because of the greater likelihood of consistent separation of particle sizes. Prefiltration through a glass fiber filter may be used to increase the filtration rate.

Phosphates that respond the calorimetric tests without preliminary hydrolysis or oxidative digestion of the sample are termed " reactive phosphorus ". While reactive phosphorus is largely a measure of orthophosphate, a small fraction of any condensed phosphate present usually is hydrolyzed unavoidably in the procedure. Reactive phosphorus occurs in both dissolved and suspended forms.

Acid hydrolysis at boiling-water temperature converts dissolved and particulate condensed phosphates to dissolves orthophosphate. The hydrolysis unavoidably releases some phosphate from organic compounds, but this may be reduced to animism by judicious selection of acid strength and hydrolysis time and temperature. The term " acid-hydrolyzable phosphorus " is preferred over " condensed phosphate " for this fraction.

The phosphate fractions that are converted to orthophosphate only by oxidation destruction of the organic matter present are considered " organic " or " organically bound " phosphorus. The severity of the oxidation required for this conversion depends on the form - and to some extent on the amount- of the organic phosphorus present. Like reactive phosphorus and acid-hydrolyzable phosphorus, organic phosphorus occurs, both in the dissolved and suspended fractions.

The total phosphorus as well as the dissolved and suspended phosphorus fractions each may be divided analytically into the three chemical types that have been described: reactive, acid-hydrolizable, organic phosphorus.

In this study vanadomolybdophosphoric acid calorimetric method is used. As principle, in a dilute orthoposphate solution, amrnonium molybdate reacts under acid conditions to form a heteropoly acid, molybdophosphoric acid formed. The intensity of the yellow color is proportional to phosphate concentration.

This method is used except sample pH adjustment, color removal from sample. In this study synthetic phosphate solutions are used.

Chosen desired concentration of the KH_2PO_4 solutions shaken on a radial bench shaker for the desired durations of the contact times of the tests. The bottles were also shaken for sufficiently long times to attain an equilibrium which was ascertained and ensured through the last two consecutive readings of the residual phosphate concentrations being identical. After attainment of equilibrium, the bottles contents were filtered through 0.45 μm Millipore filter paper and analyzed for residual phosphate concentrations.

Operating variables on the performance evaluation of the adsorbents for adsorption of phosphates are size of adsorbents particles (D_p), adsorbent dose (W_s), initial adsorbate concentration (C_o) and contact time duration (t).

At all adsorbent particle sizes, the percent phosphates removal at equilibrium increased with increasing adsorbent doses. For any adsorbent dose, the percent phosphates adsorbed was higher for smaller adsorbent size. This is because adsorption being a surface phenomenon, the smaller adsorbent sizes offered comparatively larger surface areas and hence higher phosphate removal at equilibrium. The total phosphates adsorbed increase rapidly in the beginning and very slowly toward the and of the run. The percent phosphates removal at any contact time increases with increase in the adsorbent dose.

Bentonites is seen to yield an isotherm model in form to the Freundlich İsotherm.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Fosfat sulara çeşitli kaynaklardan karışmaktadır. Bu kaynakları genel olarak evsel atıklar, endüstriyel atıklar ve doğal olaylardan gelen fosfat kaynakları olarak sınıflandırmak mümkündür.

Sularda miktarı artan fosfat ötrofikasyona sebep olmakta ve canlı hayatını tehdit altında bırakmaktadır. Bu nedenle de sulardan giderilmesi gerekmektedir.

Daha önce yapılmış çalışmalarda aktif karbonla adsorpsiyon, iyon değiştirme yöntemleri kullanılmış, iyi bir sonuç alınmasına rağmen maliyet açısından masraflı olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada çeşitli adsorbanlar ile fosfat adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunlar yurdumuzda doğal olarak bulunan bentonit ve birer tarım atığı olan pirinç kabuğu, mısır koçanı ve yer fıstığı kabuğudur. Doğal adsorbanlara yalnızca ön işlem uygulanmıştır.

BÖLÜM 2. FOSFATIN TANIMI

2.1. Fosfatın Çeşitleri Ve Özellikleri

2.1.1. Fosforun Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Çeşitleri

Oksijene karşı olan aşırı ilgisinden dolayı, fosfor doğada serbest halde bulunmaz, bu yüzden doğada kayalar halinde bulunur. Bu fosfat kayalarının başlıca bileşikleri, kalsiyum fosfat ($Ca_3 (PO_4)_2$) ve apatit ($CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$) gibi karışık tuzlardır.

Farklı allotropik şekilleri olan fosforun en önemli çeşitleri beyaz, kırmızı(menekşe) ve siyah fosfordur. Katı halde bulunan fosforun allotropik şekillerinin fiziksel özellikleri Tablo 2-1'de sıralanmıştır.

Tablo 2-1 Katı Haldeki Fosforun Fiziksel Özellikleri [1]

Özellik Tip	Yoğunluk (g / cm^3)	Erime N. (°C)	Kaynama N. (°C)	Çözünürlük
Beyaz	1.8232	44.1	280.5	Org. Çözücülerde çözünür
Kırmızı	2.34	-	-	Çözünmez
Menekşe	2.34	592.5	-	Çözünmez
Siyah	2.699	587.5	-	Çözünmez

Sarı fosfor olarak da adlandırılan beyaz fosfor, fosfor buharının yoğunlaştırılması ile elde edilir ve renksiz ve saydam kristaller halindedir. Diğer allotroplarına göre daha aktiftir. Hava oksijenine ilgisinin çok fazla olmasından dolayı su içinde saklanır (35 °C'de havada patlar).

Havasız ortamda 245 °C'de ısıtılan veya X ışınlarına maruz bırakılan beyaz fosfor, daha dayanıklı allotropu olan kırmızı fosfora döner. Bu fosfor

ufak kristallerden oluşmakta olup, genellikle beyaz fosforu eser miktarda içerir.

Kırmızı fosforun ergimiş kurşun metalinde eritilmesinden elde edilen kütle, soğutularak katılaştırılıp, elektroliz ile kurşun metali çözüldüğünde, kristal halde menekşe fosfor elde edilir. Menekşe fosfor, kırmızı fosforla kimyasal özellikleri hemen hemen aynı olup, sadece kristal boyutları farklıdır.

Siyah fosfor ise, beyaz fosforun 11500 kg / cm^{2}'lik bir basınç altında 250 °C'de ısıtılmasıyla elde edilir. Bu fosforun görünüşü grafite benzer ve grafit gibi elektriği iletir.

800 °C'nin altındaki fosfor buharı tetra-atomik (P_4) moleküllerden oluşmaktadır. Moleküldeki her bir fosfor atomu, en dış yörüngesini (yani valans elektronları yörüngesini) üç elektron çifti paylaşması ile tamamlamaktadır. Böylece, her bir atom diğer üç atomla kovalent bağ kurmaktadır ve paylaşılmayan bir elektron çiftine sahiptirler.

Fosfor ısıtılarak metallerle reaksiyona sokulduğunda, metal fosfürler meydana gelir. Bunun yanısıra oksijen, kükürt ve halojenler gibi ametallerle reaksiyona girerek oksit, sülfür ve halojenürler oluşur. Tablo 2-2'de fosforun oksidasyon kademelerinde oluşturduğu bileşikler sıralanmıştır [1].

2.1.2. Fosforik Asitler Ve Fosfatlar

Fosfatlar, dört fosfor-oksijen (P-O) bağı içeren komponentler olarak tanımlanırlar. Bu komponentler, ortofosfatlar ya da basit fosfatlar olarak bilinen monomerik PO_4^{-3}'ü, polifosfat olarak bilinen lineer P-O-P zincirleri, metafosfatlar olarak bilinen siklik halkaları, ultrafosfatlar olarak bilinen dallanmış polimerik maddeleri ve kafes anyonları içermektedir.

Tablo 2-2 Fosforun Oksidasyon Kademeleri [2]

Oks. Kad.	Bileşik
+ 5	Pentahalürler, P_4O_{10}, P_4S_{10}, oksihalürler, fosforik asit ve fosfatlar
+ 4	P_2O_4, hipofosforik asit, hipofosfatlar
+ 3	Trihalürler, P_4O_6, fosforöz asit, fosfitler
+ 1	Hipofosforöz asit, hipofosfitler
0	Elemanter fosfor
- 2	P_2H_4
- 3	Fosfin, fosfoniyum tuzları (PH_4^+), fosfürürler
+ 4	P_2O_4, hipofosforik asit, hipofosfatlar
+ 3	Trihalürler, P_4O_6, fosforöz asit, fosfitler
+ 1	Hipofosforöz asit, hipofosfitler
0	Elemanter fosfor
- 2	P_2H_4
- 3	Fosfin, fosfoniyum tuzları (PH_4^+), fosfürürler

Fosfatlar, P_2O_5 içerikleri ve oksit oranlarıyla tanımlanırlar. Tablo 2-3 de sodyum fosfatlarının genel kimyasal formüllerini gösterilmektedir [2].

Tablo 2-3 Sodyum Fosfatların Genel Sınıflandırılması [2]

Oksit Oranı, R $(Na_2O+H_2O)/P_2O_5$	İçerik	Genel Formül	Yapı
> 3	Fosfat + metal oksit(çift tuzlar ve katı çözelti dahil)		Karışımlar
3	Fosfat yada orto-fosfat n=< 3	$Na_nH_{3-n}PO_4$	Bir fosfor atomu
3 > R > 2	Orto- ve pirofos-fatların karışımı		
2	Pirofosfat, n=< 4	$Na_nH_{4-n}P_2O_7$	İki fosfor atomu
2 > R >1	Polifosfatlar n=2, 3, 4.....	$Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$	Lineer zincirler
1	Metafosfatlar n=3, 4, 5.....	$Na_n(PO_3)_n$	Siklik yada uzun zincirler
1 > R >0	Ultrafosfatlar 0< n < 1	$(xNa_2O)P_2O_5$	Çapraz bağlan-mış zincirler yada halkalar
0	Fosfor pentaoksit	$(P_2O_5)_n$	P_4O_{10}

2.1.2.1. Fosforik Asit

Fosforik asit bir tribazik asittir. Bu asidin birinci hidrojen iyonu oldukça kuvvetli, ikinci hidrojen iyonu az çok zayıf ve üçüncü ise zayıf bir şekilde iyonize olur.

$$H_3PO_4 \Longleftrightarrow H_2PO_4^- \Longleftrightarrow HPO_4^{-2} \Longleftrightarrow PO_4^{-3}$$
$$K_1 = 7.1.10^{-3} \qquad K_2 = 6.3.10^{-8} \qquad K_3 = 4.4.10^{-3}$$

Asetik, silisik ve borik asitlerden daha kuvvetli ve sülfirik, nitrik, hidroklorik ve kromik asitlerden daha zayıf bir asittir [2].

2.1.2.1.1. Alkali Metal Ve Amonyum Fosfatlar

Fosforik asidin, asidik protonlarının nötralizasyonundan elde edilen üç basit sodyum fosfat vardır. Bunlar, monosodyum dihidrojen fosfat, NaH_2PO_4 (Na / P = 1.0); disodyum monohidrojen fosfat, Na_2PO_4 (Na / P = 2.0) ve trisodyum fosfat, Na_3PO_4 (Na / P =3.0)'dır.

Hem mono hem de disodyum fosfat, sodyum karbonatla ya da hidroksitle, fosforik asidin nötralizasyonuyla ticari olarak elde edilir. Trisodyum fosfat ise sulu çözeltiden kristalizasyonla elde edilir.

Monosodyum fosfat genellikle suda çözünen bir madde, katı asit ve pH tamponu ve daha öncelikli olarak da asit-tipi temizleyici olarak, kazan besleme suyunun işlenmesinde, polivalent metal iyonları için bir çöktürücü olarak, hayvan yemi destekleyicisi ve alkali şişe temizleyicisi olarak kullanılır. Monosodyum ve disodyum fosfatın karışımları tekstil sektöründe ve gıda sektöründe kullanılır.

Disodyum fosfat, pastörize edilmiş peynir için bir emülgatör olarak, seramik cila ve emayenin hazırlanmasında, deri tabaklamada, tekstil boyamada, pigment üretiminde, su tasfiyesinde kullanılır.

Disodyum fosfat, pastörize edilmiş peynir için bir emülgatör olarak, seramik cila ve emayenin hazırlanmasında, deri tabaklamada, tekstil boyamada, pigment üretiminde, su tasfiyesinde kullanılır.

Trisodyum fosfat ise kuvvetli alkalidir ve kullanımı bu özelliğine dayanır. Çözünmeyen fosfatlar olarak çöktürülerek, divalent metal iyonlarını ayırmak için su yumuşatılmasında kullanılır [2].

2.1.2.1.2. Potasyum Fosfat

Potasyum fosfat, fosforik asidin protonlarının potasyum iyonlarıyla yer değiştirmesiyle oluşur. Monopotasyum fosfat tek susuz tuzdur. Bu tuz diğerlerine göre en az çözünendir, bunu tripotasyum ve sonra dipotasyum fosfat takip eder. Monopotasyum fosfat, et veya balık suyunun fermantasyonu için bir mineral gıda olarak ve özel sıvı gübrelerde kullanılır.

Dipotasyum fosfat, boratlar, nitritler, nitratlar ve/veya silikatlarla birlikte etilen glikol antrifriz oluşumunda korozyon inhibitörü olarak, kahve süt ayırıcılarında proteinin koagülasyonunu ve çökmesini engellemek için kahve asitlerinden tampon kasein protein yapmak için, bazı özel gübrelerde, kağıt işleme yardımcıları ve tuzlu müsil ilacı olarak kullanılır.

Tripotasyum fosfat, polimerizasyon hızını ve lateks dayanıklılığını kontrol etmek için stiren-butadien kauçuğunun canlandırmada, hidrojen sülfür gazı temizleme alanlarında kullanılır.

2.1.2.1.3. Amonyum Fosfat

Monoamonyum ve diamonyum fosfat, gübre olarak geniş ölçüde üretilirler. Amonyum fosfatlar, yangın söndürücü ve alev geciktirici olarak kullanılırlar [2].

2.1.2.1.4. Alkali Toprak Fosfatlar

Bu gruba giren kalsiyum fosfat diş ve kemiğin bir komponentidir. Ticari kalsiyum fosfat, fırınlanmış fosforik asitten üretilir. Kullanım alanları düşük çözünürlüğe bağlıdır.

Monokalsiyum tuzu ($CaO.2H_2O.P_2O_5$) haricinde, dikalsiyum ($2CaO.H_2O.P_2O_5$) ve trikalsiyum ($3CaO.P_2O_5$) tuzları çözünürler.

Ticari monokalsiyum fosfat, susuz haliyle ve monohidrat olarak kullanılır. Bir çok kullanımı asidik özelliklerine dayanmaktadır. Monokalsiyum fosfat, ekmekte, kek karışımlarında ve otomatik un kabartmada bir mayalama komponenti olarak, toz halindeki içecek karışımlarında asiditeyi kontrol etmek için, hayvan yemi mineral katkısı, plastik dengeleyici olarak, cam, ilaç ve fosfor üretiminde, ticari olarak da şeker ve tuz için etkili bir kuru akış sağlayıcı, seramik üretiminde beyazlatıcı komponent, boyama sıvısı ve cilalama komponenti olarak kullanılır [2].

2.1.2.1.5. Üç Değerlikli Metal İyonlu Ortofosfatlar

Bu tür fosfatlar MPO_4 genel formülüyle gösterilirler ve M = B, Al, Ga, Fe ve Mn olabilir.

Alüminyum fosfatları kompleks polimerlerden oluşur ve çimentolarda bağlayıcı madde olarak kullanılırlar. Alüminyum fosfat, çok çözünmeyen, sert, yüksek bir erime noktasıyla (> 1800 °C) reaktife olmayan bir maddedir.

Bor fosfat, BPO_4, borik asit ve fosforik asidin reaksiyon ürününün ısıtılmasıyla ya da oda sıcaklığında H_3PO_3'ü, H_3PO_4'e ilave ederek elde edilir, bunu % 48'den fazla P_2O_5 içeren çözeltinin kristalizasyonu takip eder. Seramik ve refraktörlerde, katalizör gibi destekleyici olarak kullanımı sınırlıdır.

Demir fosfatlar alüminyum fosfatlara benzerler. $Fe(H_2PO_4)_3$'ün her iki çeşidi yüksek nem çeker ve çok asidik bir çözelti olan $FeH_3(PO_4)_2.2.5H_2O$'ya hidrolize olur. Bunların ticari kullanımı oldukça sınırlıdır ve katalizör ve özellikli cam üretimi üzerinedir [2].

2.1.2.1.6. Ağır Metal Fosfatlar

Ağır metal fosfat tuzları suda çok çözünmeyen maddelerdir. Çinko fosfat, $Zn_3(PO_4)_2$ dişçilikte kullanılan macunların bazılarında kullanılar. Krom, fosfat ve çinko fosfat, korozyona karşı metal işleme alanında, bazı boyalarda ve seramiklerde pigment olarak kullanılırlar. Bakır fosfatlar bioaktiviteyi gösterir, haşarat ve mantar ilaçları olarak kullanılır. Kurşun ve gümüş fosfatlar özellikli camların üretiminde kullanılırlar [2].

2.1.2.1.7. Karışık Katyonlu Fosfatlar

Kristal fosfatların büyük bir kısmı iki ya da daha fazla katyon içerir ve bazı fosfat mineralleri metal tuzları ile karıştırılırlar. Amonyum magnezyum fosfat, NH_4MgPO_4 suda çözünmezliğinden dolayı gravimetrik fosfat analizi için kullanılır. Karıştırılmış sodyum-alüminyum fosfatlar bazı gıda sektörlerinde, monokalsiyum fosfat ile birlikte stabil mayalama asitleri olarak, yumuşak tatlarından dolayı hassas tatma sistemlerinde kullanılırlar [2].

2.1.2.2. Kondense Fosfatlar Ve Polifosforik Asit

Kondense fosfatlar, su kaybını içeren kondenzasyon proseslerindeki fosfatlardan elde edilir. Bu fosfatlara, basit difosfatlar (pirofosfat) ve çok uzun zincirli polimerik yapılar da dahildir.

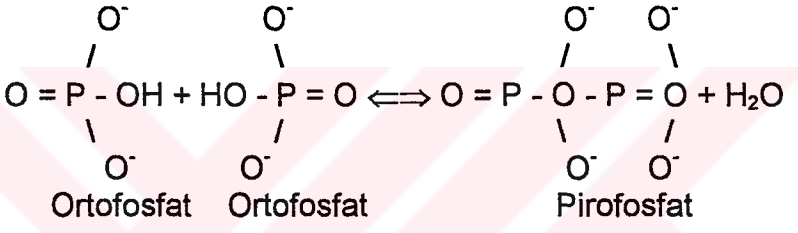
Kondense edilmiş fosforik asitler, fosforik asidin kaynatılmasıyla ya da amorf kondense olmuş fosforik asit karışımlarının ($H_4P_2O_7$ haricinde) bileşenleri ile karıştırılarak elde edilirler. % P_2O_5'den fazlasına sahip karışımlar

bazı siklik polifosforik asitleri içerirler. Çözünmüş sulu çözeltilerdeki kondense edilmiş fosforik asitler, zincirdeki her bir fosfor hidrojene sahiptirler.

Kondense fosforik asitlerden elde edilen fosfatlar aşağıdaki sıralamaya göre sınıflandırılırlar [2].

2.1.2.2.1. Pirofosfatlar

En basit lineer kondense fosfatlar ($M_{n+2}P_nO_{3n+1}$, n = 2, 3, 4.....), aşağıdaki reaksiyon gereğince oluşan pirofosfatlardır.



Bu tersinir reaksiyon, pirofosfatın ortofosfata hidroliziyle temsil edilir. Birçok pirofosfat, pirofosforik asidin ($H_2P_2O_7$) doğrudan nötralizasyonuyla hazırlanır. Aşağıda bazı pirofosfatlar hakkında bilgi verilmiştir.

2.1.2.2.1.1. Sodyum Piroposfatlar

Ticari olarak, tetrasodyum pirofosfat ($Na_4P_2O_7$) ve disodyum pirofosfat ($Na_2H_2P_2O_7$) olarak adlandırılırlar. Endüstriyel olarak ise sırasıyla disodyum ve monosodyum ortofosfatın termal dehidratasyonuyla hazırlanırlar.

Tetrasodyum pirofosfat, gıda alanında, kaolen killerde, sondaj çamurlarında, boyalarda ve mürekkeplerde etkili bir deflokulant olarak kullanılır.

Disodyum pirofosfat ise, mayalama asidini kontrol edici olarak, asit yıkama ve elektrolizle kaplamada kullanılır [2].

2.1.2.2.1.2. Potasyum Pirofosfatlar

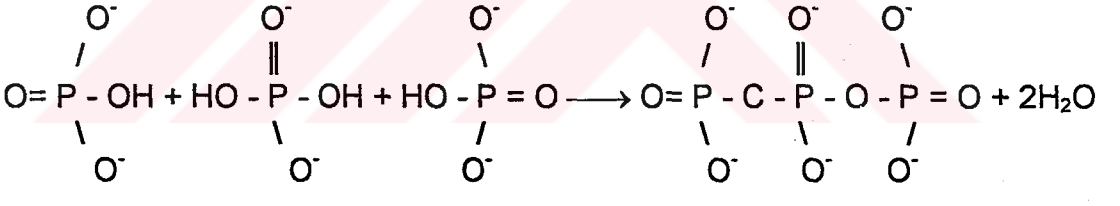
Tetrapotasyum pirofosfat ($K_4P_2O_7$), K_2HPO_4'ün termal dehidratasyonuyla hazırlanır. Suda yüksek çözünürlüğü vardır ve tipik bir nem çekicidir [2].

2.1.2.2.1.3. Kalsiyum Pirofosfatlar

Suda az çözünürler. $CaHPO_4.2H_2O$'nun termal hidratasyonuyla hazırlanır. Bu fosfatlar, flor içeren diş macunlarında aşındırıcı olarak kullanılırlar [2].

2.1.2.2.2. Tripolifosfatlar

Tripolifosfat anyonu ($P_3O_{10}^{-5}$), üçlü kondense PO_4^{-3} tetrahedradan oluşur:



Yukarıdaki reaksiyon gereğince, tripolifofat anyonunun pentasodyum tuzları, uygun metal / fosfor oranı içeren fosfat tuzlarının karışımının termal dehidratasyonuyla üretilirler [2].

2.1.2.2.2.1 Sodyum Tripolifosfat

$Na_5P_3O_{10}$, tripolifosfat anyonunun pentasodyum tuzudur. İkisi susuz ve bir tanesi hekzahidrat olan üç tipi vardır. Ticari olarak, Na / P oranının 5/3 olduğu mono ve disodyum fosfatın bir karışımının kalsinasyonuyla üretilir.

Çeşitli endüstriyel temizleyicilerde, alkaliniteyi düzenler, kirli partikülleri defloklar, gıda sektöründe yağ yoğunlaştırıcı olarak, kil işlemede, su yumuşatmada tekstil işlemede, kağıt hamuru, kauçuk ve boya üretiminde kullanılırlar [2].

2.1.2.2.2.2. Uzun Zincirli Polifosfatlar

Bu fosfatları saf olarak bulmak zordur . Zincirler çok uzayınca, zincirin kendi has özellikleri, saf komponentler gibi çok iyi davranım gösteren karışımlarınkine benzer. Bu fosfatlar, metafosfatlara ($(MPO_3)_n$) yaklaşırlar. Bu sebepten dolayı, metafosfat olarak kullanılırlar [2].

2.2. Sulu Sistemler İçin Fosfat Kaynakları

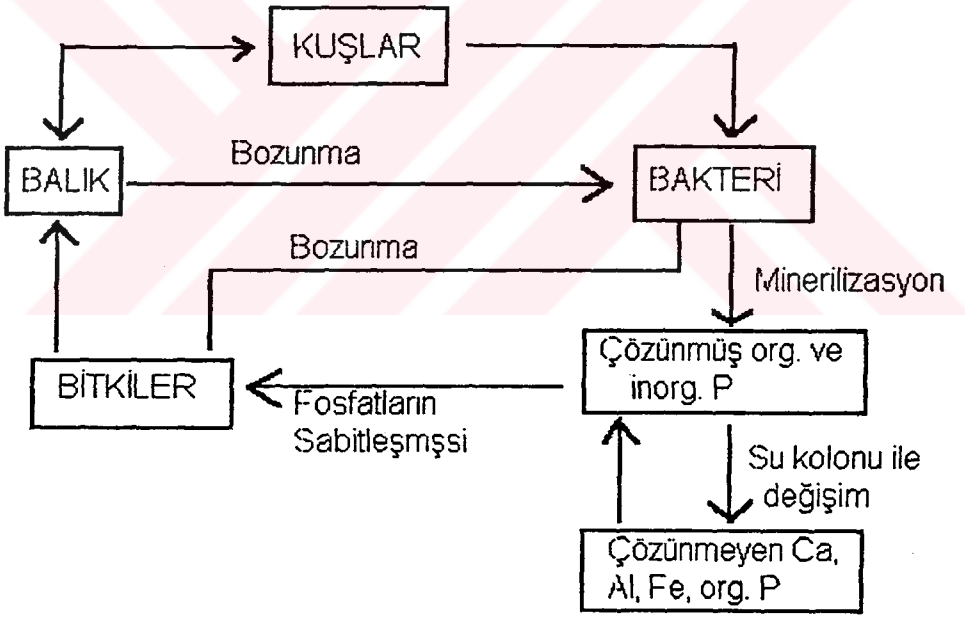
Fosfat çeşitlerinden, ultrafosfatlar sulu ortamlarda stabil olmadıklarından su analizlerinde hiç dikkate alınmazlar. Metafosfat biyolojik bir madde olarak kabul edildiğinden dolayı sulu ortamlarda yalnızca orto ve polifosfatlar kalır.

Tablo 2-4'de doğal sularda bulunabilecek çözünmüş fosfor bileşikleri gösterilmiştir.

Su birikintilerinin öligotrofik fazında oluşmaya başlayan algler, en ufak fosfor kaynağından bile yararlanmaktadırlar. Örneğin, yalnızca çözünmüş fosfatı değil, kum ve kil parçacıkları tarafından adsorplanmış fosfatları ve hatta hayvan dişleri gibi çözünmeyen maddeleri de fosfat kaynağı olarak kullanırlar. Şekil 2-1'de doğal sularda fosfor çevrimi gösterilmektedir.

Tablo 2-4 Doğal Sularda Bulunan Çözünmüş Fosfor Bileşikleri [3]

Şekil	Örnek
ORTOFOSFAT	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}, PO_4^{-3}, $FeHPO_4^+$
İNORG. KONDENSE FOSFATLAR	
Pirofosfat	$H_2P_2O_7^{-2}$, $HP_2O_7^{-3}$, $P_2O_7^{-4}$, $CaP_2O_7^{-2}$, $MnP_2O_7^{-2}$, P_2O^{-4}
Tripolifosfat	$H_2P_3O_{10}^{-3}$, $HP_3O_{10}^{-4}$, $P_3O_{10}^{-5}$, $CaP_3O_{10}^{-3}$
Trimetafosfat	$H_3P_3O_9^{-2}$, $P_3O_9^{-3}$, $CaP_3O_9^{-1}$
ORGANİK ORTOFOSFATLAR	
Şeker Fosfatları	Glikoz-1-fosfat, adenozin monofosfat
İnisitol Fosfatları	İnisitol monofosfat, inisitol hekzafosfat
Fosfolipitler	Gliserofosfat, fosfatidik asitler
Fosfoamitler	Fosfokreatin, fosfoarginin
Fosfoproteinler	
ORGANİK KONDENSE FOSFATLAR	Adenozin-5-trifosfat, Koenzim A
Fosfor Taşıyan Pestisitler	



Şekil 2-1 Doğal Sularda Fosfor Çevrimi [3]

Tablo 2-5'de ise sulardaki fosfor kaynakları sıralanmıştır.

Evsel atıklar olarak isimlendirilen atıklar, bileşim ve konsantrasyon bakımından çok çeşitlidir ve genellikle insanların alışkanlıklarına, adetlerine, su kullanma miktarına ve yaşadıkları bölgeye bağlıdır. Besinler yoluyla insanların doğaya terkettikleri fosfor miktarı, alınan proteinlerin bir fraksiyonudur.

Tablo 2-5 Sular İçin Fosfor Kaynakları [3]

KONTROL EDİLEBİLEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	**ÖNEMSİZ**
A. Evsel Atıklar:	**1.** Toz düşmeleri,
1. İnsan artıkları,	**2.** Yerleşim bölgesi suları
2. Sabunlu ve deterjanlı sular,	
3. Evlerden gelen yiyecek atıkları ve çöpler,	
B. Bazı Endüstriler:	
1. Su yollarına doğrudan boşaltılan endüstri atıkları	
2. Su temizlenmesinde kullanılan bazı kimyasallar	
KONTROL EDİLEMEYEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	**ÖNEMSİZ**
1. Fosfat kayalarının parçalanması,	**1.** Yağmur ve kar suyu,
2. Arazi sulama ve drenaj,	**2.** Yeraltı suyu (göllere kaynak olan),
a. Zirai atıklar (toprak, sulama gübre vs.)	**3.** Göllerdeki rezervler,
b. Zirai olmayan (bozulan yapraklar, vahşi hayvan atıkları)	**a.** Göl sedimentleri,
	b. Suda yaşayan canlılar,

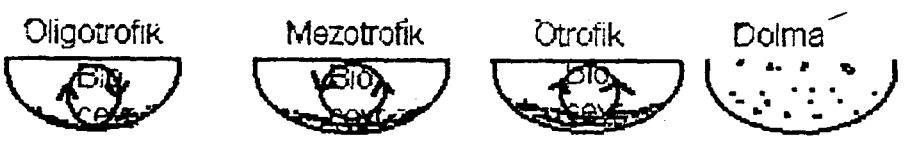
Dünyanın oluşumundan bu yana her bir cm^2 için 106 kg volkanik kaya erozyona uğramıştır, yani okyanusdaki herbir kg su içinde 600 kg kaya çözünmüştür. Bu gün, deniz suyu ortalama olarak 0.1 ppm fosfor içerir [3].

2.3. Fosfatların Doğa Üzerindeki Etkileri Ve Ötrofikasyon

Yerkürede tabii ve yapay olarak meydana gelen göllerdeki hayat süreci oligotrofik, mezotrofik ve ötrofik olarak üç faza ayrılırlar.

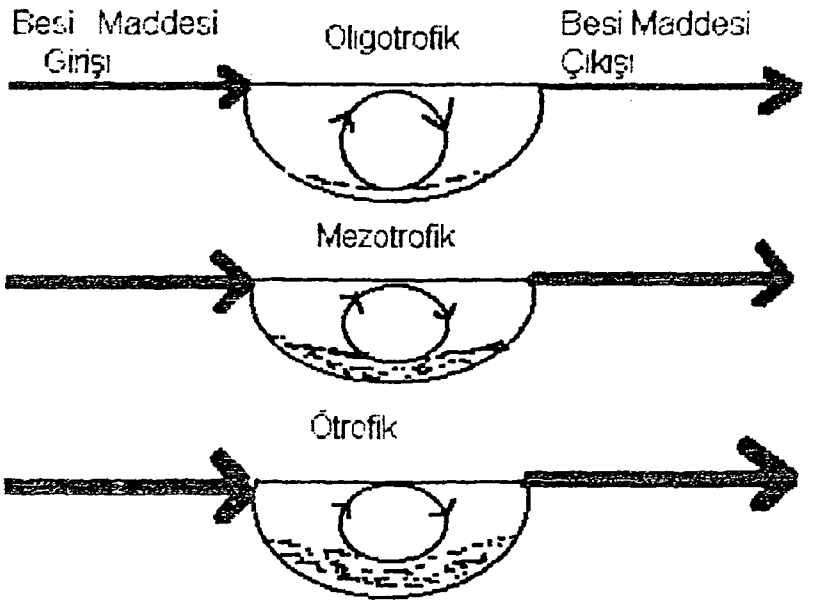
Oligotrofik fazdaki göl, biyolojik hayatı desteklemekte fakir bir yapıya sahip olup, hipolimniyonu büyük ve soğuktur. Dibe çökelmiş ve süspansiyon halindeki katı madde miktarı azdır. Bütün derinliklerinde oksijen mevcuttur ve sulardaki yaşam zincirinin ilk halkası olan algler gelişmeye başlamıştır. Bu algler türce zengin, ancak her türün miktarı azdır.

Hayatsal faaliyetler devam ettikçe sedimantasyon sonucu çöken madde miktarı artmaya başlar. Bu maddelerin bakteriyel faaliyetleriyle çözünebilir madde miktarındaki artıştan dolayı sular gittikçe zenginleşmeye başlar. Sudaki bu çözünmüş maddeler bitkisel hayatı başlatırlar. Bu bitkilerde, yaşam zincirinin, kendilerinden sonraki halkası olan hayvanların oluşumuna sebep olurlar. Bu gelişmeler sonucunda biyolojik aktivitesi artan gölün yüzey ve dip sularında önemli değişiklikler olur ve göl mezotrofik faza geçer. Bundan sonrada göl ötrofik faza geçer. Ötrofik göllerin derinliği mezotrofik göllere göre daha az, sularının sıcaklığı daha yüksektir. Bu fazdaki göller çökelmiş ve süspansiyon halinde çok fazla besi maddesi taşırlar. Ötrofik gölün hipolimniyonunda çok az miktarda çözünmüş oksijen bulunur. Bu fazda alglerin türleri kısıtlı, fakat türün miktarı fazladır. Göl giderek organik ve inorganik maddelerle dolacak ve hayat çevrimi sona ulaşacaktır (Şekil 2-2, Şekil 2-3)



Şekil 2-2 Bir Gölün Oligotrofik Faz İle Başlayan Ve Dolma İle Sonuçlanan Hayat Çevrimi [3]

Günümüzde ötrofikasyon terimi, gölün mineral besi maddelerince zenginleşmeleri sonucunda yaşlanmaları için kullanılmaktadır. Ötrofikasyonun derecesini, gölün coğrafik bölge, derinlik, alan, şekil, rüzgar yönü gibi etkenler belirlese de, temel etken su kütlesinin içerdiği alglerin cinsi ve niceliğidir.



Şekil 2-3 Muhtelif Fazlarda Besi Maddesi Dengesi [3]

Ötrofikasyonun derecesini saptamak için;

1. Hipolimniyondaki oksijenin sarf edilme hızı,
2. Çözünmüş olan oksijenin miktarı,
3. Biyolojik ürünün miktarı,
4. Alglerin hacmi ve bir yetişme mevsiminde suyun bünyesindeki durumu,
5. Suyun berraklığı,
6. Epilimniyondaki klorifilin miktarı,
7. Oksijenin üretim hızı, karbondioksitin harcanma hızı,
8. Besi maddesi seviyesi, azot, fosfor miktarları ve azot fosfor oranı,

gibi etkenlerin ölçülmesinden yararlanılmaktadır.

Algler yerküredeki yüzey sularında yaşayan bitkilerin en önemli parçasıdır. Mineral maddelerden organik madde sentezini yaparlar ve daha yüksek organizmalar için besin maddesi görevi görürler. Bu nedenle de

sulardaki canlı hayatının temel taşıdırlar. Kötü kokarlar, filtrelerde süzmeyi zorlaştırırlar ve en önemlisi de oksijen azalımına sebep oldukları için bulundukları sularda balıkların yaşamasını güçleştirirler. Ayrıca alglerin bir çoğu zehirlidir. İçme suyunda bulunmaları halinde insanlar için öldürücü olabilirler. İçme suyu göletlerinde istenmeyen diğer bir hal de alglerin suya verdikleri koku ve tattır.

Sularda canlı hayatını kontrol etmek için, onlara besin maddesi görevini gören alglerin büyümesini kontrol etmek gerekir. Alglerin büyümesini kontrol etmek için dört genel yöntem uygulanır. Bunlar;

1. Biokütlenin ölçülmesi,
2. Oksijen kullanılma hızının ölçülmesi,
3. C_{14} harcanma hızının ölçülmesi,
4. DNA ve ATP konsantrasyonlarının ölçülmesidir.

Alglerin gelişmesine engel olmak için en iyi yol, canlı yapısında anahtar element durumunda olan fosforu kontrol etmektir.

İnorganik fosfatlar insanlar için tehlike değildir ve esas olarak hayatı destekleyicidir, fakat fosforun sulardaki alglerin büyümesine yardımcı olmasından dolayı çevresel problemler yaratır. Son yıllarda fosfat içeren deterjanlar aşırı alg büyümesine ve böylelikle doğal sularda gizli ötrofikasyona sebep olmuştur. Bu nedenden dolayı dünyanın bazı kesimlerinde deterjanlarda fosfat kullanımı yasaklanmıştır [2].

Ortalama fosfor konsantrasyonları, çeşitli sebeplerden ötürü evsel atık sularda ve endüstriyel atık çıkışlarında, yağmur sularında, mevsimsel dalgalanmalarla saptanır. Evlerden gelen atık suların limit değeri 4-15 mg / l aralığındadır. Atıklardaki fosforun kimyasal biçimi çözünmüş ortofosfatlar, kondense fosfatlar, çözünmeyen tuzlar ve çeşitli organik fosfor biçimleri olarak tespit edilir. Aktif çamur işlemi, kondense fosfatları ortofosfatlara indirger.

Böylece, atık sulardaki inorganik fosforun ortofosfat olduğu belirlenir. Bunun çoğunun inaktif fosfor olarak çöktürüldüğüne inanılmaktadır [2].

BÖLÜM 3. ATIK SULARDAN FOSFAT GİDERME YÖNTEMLERİ

Seçilecek giderme yöntemi, işletmenin performansı üzerindeki etkisini, çalışma yöntemlerini ve bakımını da göz önünde bulundurmak zorundadır. Yöntem seçimindeki önemli faktörler şunlardır:

1. İstenilen fosfor giderme derecesi,
2. İşletmenin boyutu,
3. Çamur işleme üzerine olan etkisi,
4. Fosfor giderme ihtiyacının sürekli ya da geçici olma durumu,
5. Toplam fiyat,
6. İşletme ve bakım üzerindeki etkisi.

Yöntem seçimindeki ilk basamak, fosforun kontrol limitlerinin tanımlanmasıdır. Bu limitler, günlük, haftalık, aylık ve mevsimlik fosfor limitlerini tanımlamak için mümkün olduğu kadar detaylı olmalıdır. Fosfor limitleri, gün başına düşen spesifik konsantrasyon ya da kütle bazında, minimum fosfor giderme şeklinde belirtilmelidir. Kontrol limitlerinin parametreleri, toplam P (mg / l), toplam P (% giderilen), $BOİ_5$ (5 günlük ortalama biyolojik oksijen ihtiyacı (mg / l), TAK (toplam askıda katı (mg / l), NH_4 - N (mg / l), toplam N (mg / l) ve pH'dır.

Limitlerin tanımlanmasından sonra. atık suyun karekteristiğinin de önemi vardır. Atık suyun karekteristiğini tanımlayan parametreler ise, toplam P (ortalama, mg/ l), çözünmüş P (ortalama. mg / l). $BOİ_5$ (ortalama, mg /l), ÇBOİ (çözünmüş 5 günlük BOİ (ortalama. mg / l). TAK (ortalama, mg /l), NH4 - N (ortalama, mg / l^2), toplam N (ortalama. mg / l^2). pH, sıcaklık,

alkalinitedir (ortalama, mg / l). Bunlar günlük, haftalık ve aylık ölçümler cinsinden değerlendirilirler.

Fosfor giderme yöntemlerinin seçimine etki eden diğer faktörler ise;

1. Çamurun giderilme seçenekleri,
2. Endüstriyel ölçekte servis alanı özellikleri,
3. İşletmenin boyutu, yerleşimi,
4. İşletmenin dizaynı,
5. Kimyasalların fiyatı.

Son zamanlarda sıkça kullanılan fosfor giderme yöntemlerini,

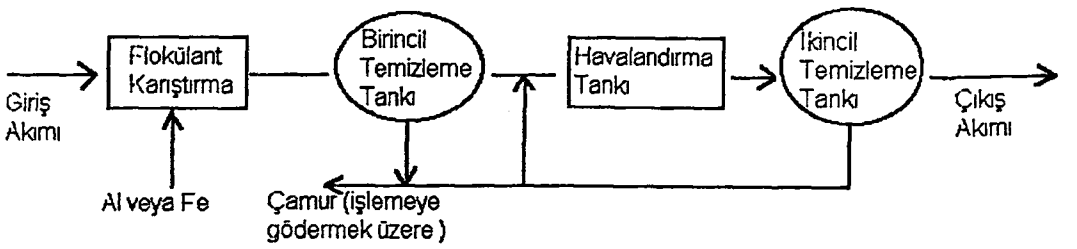
1. Kimyasal madde ilavesi
   a. Metal tuzu ilavesi
   b. Kireç ilavesi
2. Biyolojik fosfor giderme

şeklinde sıralayabiliriz [4].

3.1. Kimyasal Madde İlavesi

3.1.1. Metal Tuzu İlavesi (Alüminyum ve Demir)

Al ve Fe tuzları, atık suda fosfat ile reaksiyona girerek çözünmeyen Al ve Fe fosfat çöküntüleri oluştururlar. Bu çöküntülere, Alüminyum sülfat (Alum), sodyum alüminat, ferrik klorit, ferro sülfat da dahildir. Bazı durumlarda metal tuzları hem birincil hem de ikincil proseslere ilave edilirler. Şekil 3-1 de alternatif metal tuzu ilavesi şematik olarak gösterilmiştir. İlave edilen kimyasal madde miktarı, atık sudaki fosfor çeşitlerinin konsantrasyonları tarafından belirlenir.



Şekil 3-1 Metal Tuzu İlavesi Yönteminin Şematik Görünümü [4]

Metal tuzu ilaveli sistemler, % 80-95'lik toplam fosfor giderimini başarabilirler. Kimyasal maddenin ilave edileceği nokta veya noktalar, endüstriyel ölçekte denenerek en iyi şekilde belirlenir. Farklı metal tuzlarının pilot ölçekte kullanımı, çamur işleme ve boşaltma proseslerinde çamur üretimi ve fiyatlandırma hakkında bilgi verir. Tablo 3-1'de bu yöntemin avantajları ve dezavantajları sıralanmıştır [4].

3.1.2. Kireç İlavesi

Kireç, ayrı bir üçüncül arıtma ünitesindeki ikincil temizleme tankından dışarıya akan akıma ya da birincil temizleme tankına ilave edilerek fosfor gidermek için kullanılır.

Kireçle fosfor giderimi basitce bir su yumuşatma prosesidir ve fosfor giderimi için gerekli kireç miktarı, suyun fosfor içeriğinden daha çok alkalinitesine bağlıdır.

Kireçle fosfor giderme sistemleri, pH'ın 10 olduğu yerde düşük-kireç (tek basamaklı) prosesi ya da pH'ı 11-11.5'e yükselten iki basamaklı yüksek-kireç prosesleridir. Bu sistemler düşük fosfor konsantrasyonlarını gidermek için kullanılırlar.

Tablo 3-1 Metal Tuzu İlavesi Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları [4]

Avantajları	Dezavantajları
1. İnanılır, üzerinde fazla çalışma ve döküman olan bir yöntemdir. **2.** Eğer atığın sızdırdığı sıvılar (ferro klorit ya da ferro sülfat) bulunabilirse, kimyasalların fiyatı düşer. **3.** Kimyasal kullanım ihtiyacı, atığın toplam fosfor konsantrasyonuna bağlıdır. **4.** Fosfor giderimi için kontrol ihtiyacı oldukça basit ve açıktır. **5.** Hazır tesislerde uygulamak kolay ve ucuzdur. **6.** Üretilmiş çamur fosfor giderimi dışındaki sistemlerde de kullanılabilir. **7.** Birincil temizleme tankına metal iyonu ilavesi, % 25-35 oranla ikincil üniteye ilave edilen organik yükü azaltır. **8.** Fosfor seviyeleri, yeterli miktardaki seviyelerde metal tuzu miktarları tarafından kontrol edilirler.	**1.** Hiç ya da az metal tuzu ilavesi olan biyolojik fosfor giderme yönteminden daha fazla kimyasal madde fiyatına sahiptir. **2.** Metal ilavesi olmayan yöntemlerden daha fazla çamur işleme ve boşaltma fiyatları fazladır. **3.** Üretilen çamurun, diğer yöntemlerde üretilen çamurlar kadar iyi ya da kolay suyu alınmaz.

Kireç ilave sistemleri, metal tuzu ilavesinden daha büyük bir miktar ilave çamur üretir. Bu sistemler genellikle pH kontrollüdürler ve kireç depolama, besleme ve karıştırma ünitelerine ihtiyaç duyarlar.

Kireç, kireç çamurunun kalsinasyonuyla tekrar kullanılabilir. Bu basamak, ancak kalsinasyon prosesinin yüksek sermaye ve işletme masraflarından dolayı daha geniş işletmelerde kullanılır. Kalsinasyon basamağında ek olarak % 20-30 üzerinde kireç ilavesine ihtiyaç duyulur. Aşağıdaki tabloda bu yöntemin avantajları ve dezavantajları sıralanmıştır [4].

Tablo 3-2 Kireç İlavesinin Avantajları ve Dezavantajları [4]

Avantajlar	Dezavantajlar
1. Basit proses kontrolü, pH kontrolü ile kireç miktarı ölçülebilir.İstenilen kireç miktarı, fosfor konsantrasyonları ile değişmez, yalnızca atık suyun alkalinitesi ile değişir,	**1.** Yüksek alkaliniteli sert sularla atık sularla atık su özellikleri için yüksek kimyasal fiyatları,
2. Yüksek kireç prosesleriyle çok yüksek fosfor giderimi başarılabilir,	**2.** Diğer fosfor ayırımı proseslerinden herhangi birinden daha fazla çamur üretir,
3. Krom, nikel gibi çoğu ağır metaller etkili bir şekilde ayırılırlar,	**3.** Yüksek sermaye ve işletme fiyatları gerektirir,
4. Birincil kireç ilavesi biyolojik işleme ünitelerine olan organik yükü azaltır.	**4.** Yüksek kireç prosesi ek olarak karbonizasyon basamağına ihtiyaç duyar.

3.2. Biyolojik Fosfor Giderimi

Biyolojik fosfor giderimi, atık sudan çözünmüş fosforu ayırmak için aktif çamur sistemlerini destekler. Bu yöntemde altı değişik proses vardır:

1. Phostrip Prosesi
2. Bardenpho Prosesi
3. A / O Prosesi
4. UCT Prosesi
5. Seri Kesikli Reaktör Prosesi
6. İşlemsel Olarak Değiştirilmiş Aktif Çamur Prosesi

Phostrip, çamur çevrim sisteminde anaerobik bölgeyi birleştiren tek biyolojik fosfor giderimi prosesidir. Anaerobik durumda aktif çamurun bakımı, fosforun serbest kalmasına izin verir ve çamur havalandırma havuzuna geri döndüğünde, aktif çamur büyüme devresinde aşırı miktarda fosfor alır.

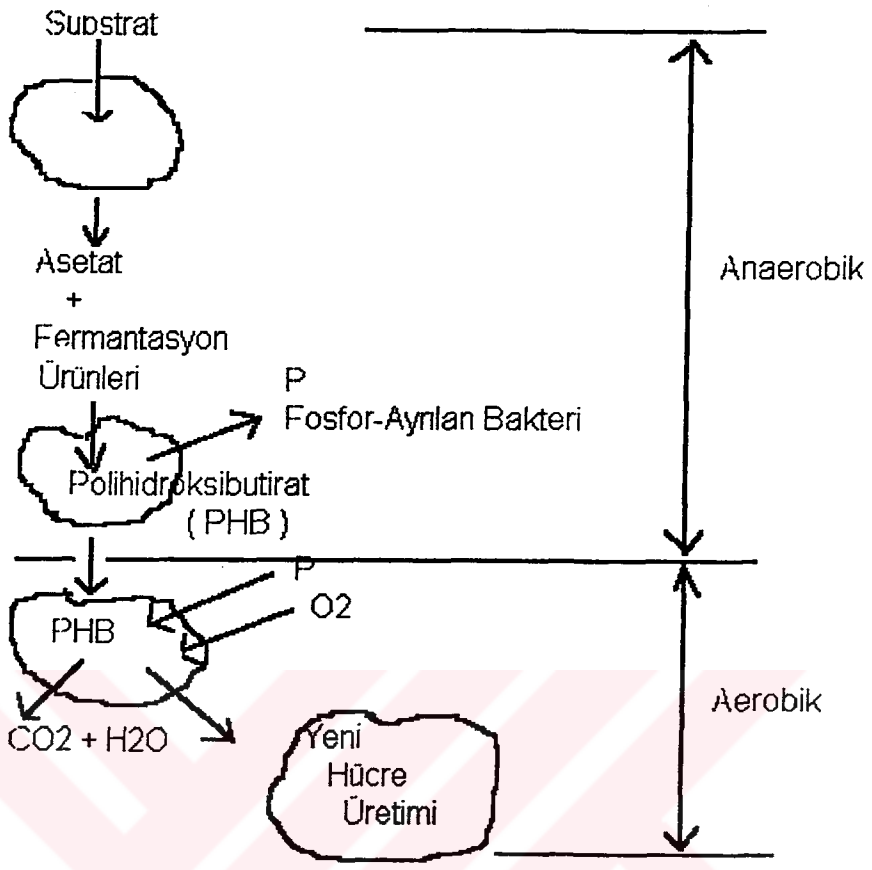
Bardenpho Prosesi, UCT Prosesi ve A / O Prosesi hem fosfor giderimi hem de nitrifikasyon yapacak şekilde dizayn edilmiştir. Biyolojik fosfor giderme proseslerinde (Phostrip hariç) fosfor giderme derecesi atık suyun

BOD / P oranına dayanmaktadır. Aşağıdaki tabloda bu yöntemin avantajları ve dezavantajları sıralanmıştır.

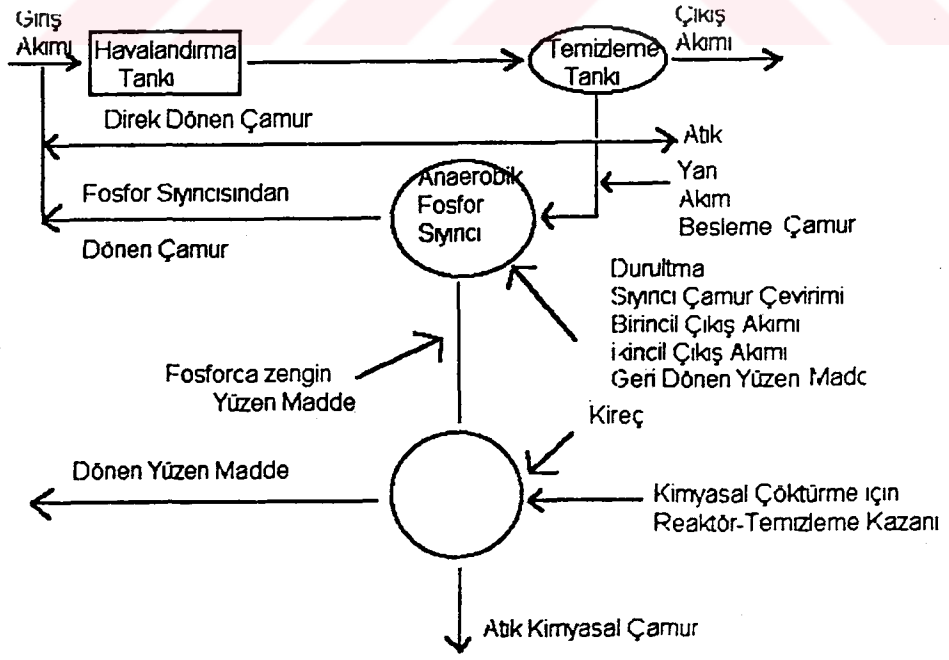
Tablo 3-3 Biyolojik Fosfor Giderme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları [4]

Avatantajlar	**Dezavantajlar**
1. Çamur miktarları, klasik aktif çamur sistemlerinden üretilen çamurla karşılaştırıldığında biyolojik fosfor giderimi proseslerince tanımlanırlar. **2.** Ekipman değişimi ya da ilavesinin hiç olmadığı ya da az olduğu karşı akım aktif çamur işletmelerinde gerçekleştirilebilir. **3.** Kimyasal işleme ekipmanlarına ya da kimyasalların hiç ya da küçük miktarlarına Phostrip Prosesi haricinde diğer proseslerde ihtiyaç duyulur. **4.** Bazı proseslerde fosfor giderimi azot ayırımı ya da amonyum azotla birlikte ilave işletme fiyatı olmaksızın tamamlanır. **5.** Bazı prosesler için, aktif çamur sistemindeki lifli organizmaların daha iyi kontrolü mümkündür.	**1.** Phostrip hariç hepsinde, fosfor giderme performansı atık suyun BOİ / Toplam P oranınca kontrol edilir. **2.** 1 mg / l'lik toplam fosforu gidermek için yüksek ve etkili ikincil temizleme tankı performansı gerektirir. **3.** Destekli kimyasal besleme ihtiyacı, biyolojik fosfor giderimi veriminin kaybı durumunda gerekli olabilir.

Şekil 3-2'de biyolojik fosfor gidermede işlem adımları ve Şekil 3-3'de ise akış diyagramı görülmektedir [4].



Şekil 3-2 Biyolojik Fosfor Gidermede İşlem Adımları [4]



Şekil 3-3 Biyolojik Fosfor Giderme İşleminin Akış Diyagramı [4]

BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon olayı makrotaşınım, mikrotaşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç basamakta gerçekleşir. Makrotaşınım, organik maddenin sudan sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan adveksiyon ve difüzyon tarafından olan hareketini kapsar. Mikrotaşınım, organik maddenin mikro ve submikrogözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonunu kapsar. Adsorpsiyon, adsorban taneciğinin yüzeyinde, makro ve mezogözeneklerinde oluşur. Fakat adsorban taneciğinin bu bölümlerinin yüzey alanları, adsorpladığı bir miktar maddenin ihmal edilebilir olduğu mikro ve submikrogözeneklerin yüzey alanları ile karşılaştırılacak olursa oldukça küçüktür. Sorpsiyon, organik maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon terimi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona birbirinden ayırt etmenin zorluğundan dolayı kullanılır. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, denge gerçekleşir ve adsorbanın kapasitesi tamamlanır [5] .

4.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gazların adsorpsiyonu olayları incelenerek başlıca iki tür adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Birinci tip adsorpsiyon van der Waals Adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon; ikinci tip adsorpsiyon ise aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon adını alır [6].

4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorplanmada,adsorplanmış moleküllerin adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan van der Waals kuvvetleri cinsindendir. Bu tip adsorpsiyonu pek çok madde, özellikle düşük sıcaklıklarda gösterir.

Bu tip adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısıları genel olarak düşük değerlerde olup 5-10 kcal / mol civarındadır. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların sıvılaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesiyle yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

van der Waals Adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir reaksiyon olup, basınç azaldığında adsorpsiyon tersine döner. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçer. Bu geçiş adsorpsiyon eğrisini izleyerek ters yönde olur [6].

4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorplanmada, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı çok nadir olur ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür (10-100 kcal / mol).

Katılarda adsorplama, temperatüre, adsorban ile adsorplanan maddenin yapısına, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna (veya kısmi basıncına) bağlıdır. Gözenekli yüzeylerin adsorplayıcı güçleri çok fazladır [6].

4.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi özel bir kirlenme için adsorpsiyon izotermleri hesaplanarak tanımlanır.

Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin hem karakterinin ve konsantrasyonunun hem de sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak, adsorplanan miktar sabit sıcaklıkta, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tanımlanır ve bu fonksiyon adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel verilerin tanımladığı eşitlikler Freundlich, Langmuir ve Branuer, Emmet ve Teller (BET İzotermi) tarafından geliştirilmiştir. Bu üçünden, Freundlich İzotermi, suda ve atıksuyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için daha sıkça kullanılır [5].

4.3.1. Freundlich İzotermi

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan sıvı miktarı önce basınçla hızla artar. Daha sonra katı yüzeyinin sıvı molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich, bu değişimi:

$$x / m = k.c^{n} \qquad (4.1)$$

şeklinde ifade etmiştir.

x : m kütlesinin adsorpladığı sıvı miktarı

c : adsorplanan sıvının konsantrasyonu

k ve n : adsorbana, adsorplanan maddeye ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

(4.1) bağıntısının logaritması alınırsa:

$$\log (x / m) = \log k + n.\log c \qquad (4.2)$$

bulunur. Absise log c ve ordinata log (x / m) değerleri konularak elde edilen doğrunun eğiminden n, kayımından log k değerleri bulunabilir [6].

4.3.2. Langmuir İzotermi

Bir çok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır. x / m oranı öyle bir limite gelir ki, bu bütün katı yüzeyinin adsorplanan maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamadığından, Langmuir yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir İzotermini üretmiştir.

Adsorplanan toplam yüzey s, kaplanan yüzey kesri Φ, kaplanan yüzey ΦS ise serbest yüzey $S.(1-\Phi)$ olur. Sıvının konsantrasyonunu C ile, adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayılarını k_1 ve k_2 ile gösterirsek, dt zamanında aşağıdaki eşitlik elde edilebilir.

$$k_1.C.(1-\phi).s.dt = k_2.\phi.s.dt \qquad (4.3)$$

$$k_2.\phi + k_1.C.\phi = k_1.C \qquad (4.4)$$

$$\phi = (k_1.C) / (k_2 + k_1.C) \qquad (4.5)$$

Pay ve payda k_2'ye bölünür ve $k_1 / k_2 = b$ alınırsa:

$$\phi = b.C / (1 + b.C) \qquad (4.6)$$

Adsorbanın birim kütlesinin alanının adsorpladığı sıvı miktarı y, kaplanan yüzey kesri ile orantılıdır.

$$y = k.\phi = k.b.C / (1 + bC) \qquad (4.7)$$

$$a = k.b \qquad (4.8)$$

$$y = a.C / (1 + b.C) \qquad (4.9)$$

a, b : sabitler

y : bir gram adsorbanın adsorpladığı sıvı miktarı

(4.9) bağıntısı:

$$C / y = C / (x / m) = 1 / a + (b / a).C \qquad (4.10)$$

olarak düzenlendiğinde, absise C, ordinata da C / y değerleri konularak elde edilen doğrunun eğiminden b / a, kayımından 1 / a değerleri bulunabilir [6].

4.3.3. BET İzotermi

Mikrogözenekli adsorbanların iç yüzey alanı, gözeneklerin gelişim derecesini tanımlamak için gereken ölçümlerden biri olarak kullanılır. Monomoleküler tabaka tarafından adsorplanan miktarın q_e olduğu BET Adsorpsiyon İzoterm kavramı, 16.2 A^{o2} / molekül ($9{,}76.10^4$ m^2 / mol) olan azotun moleküler kesit alanını kabul ederek, spesifik yüzey alanını verir.

$$S = (x_m.N.A_m / M).10^{-20} \ (m^2 / g) \qquad (4.11)$$

(4.11)bağıntısındaki;

x_m : Bükülme noktasına uyan, monotabaka kapasitesi (g çözünen / g katı)

N : Avagadro sayısı ($6{,}02.10^{23}$ molekül / mol)

A_m : Adsorplanan maddenin molekülünün enine kesit alanı (A^{o2})

M : Adsorplananın molekül ağırlığı (g / mol) [7]

Bükülme noktası ise q_e'ye karşılık C_e (Dengedeki çözelti konsantrasyonu) grafiğe geçirildiğinde, oluşan eğride bir bükülme gözlenir. Bükülmenin oluştuğu noktaya " bükülme noktası " denir [8].

4.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu aşağıda açıklandığı gibi iki şekildedir.

4.4.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Yüzey gerilimini azaltan maddelerin, sınır yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden fazla, yüzey gerilimini arttıran maddelerin konsantrasyonları ise daha azdır. Birinci durumda adsorpsiyon pozitif, ikinci durumda ise negatiftir. Örneğin, çözünmüş madde, su ile adsorban arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde adsorban-su sınırında toplanır ve pozitif adsorpsiyon meydana gelir. Bu tip adsorpsiyonun genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir.

a- Adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
b- Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa bu geçersizdir.
c- Adsorpsiyon izotermi, gaz adsorpsiyonunkine benzer. Sadece gazın kısmi basıncı yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu alınır.
d- Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanır.
e- Adsorplanmış bir maddeye, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirtilir [6].

4.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

Farklı kimyasal yapıda iki faz temas ederse, aralarında bir elektiriksel potansiyel farkı oluşur. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif, bir tarafını negatif yaparak yük ayırması yapar. Birçok katı, su ile temas ettirildiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin, su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektrik yükü, sudaki zıt işaretli iyonları adsorplar. Bir başka örnek ise, kırmızı demir-3-klorür çözeltisinin silis tozu karıştırılır ve süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür. Bu durum demir-3 iyonlarının silis tarafından adsorplandığını gösterir [6].

4.5. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyu elde etmektir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise son derece dikkatli ve hassas olmak gereklidir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulurlar. Bu işlemlerden biri veya hepsi birden uygulanabilir.

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

1- Ön arıtma, **3**- İkincil arıtma,

2- Birincil Arıtma, **4**- İleri arıtma.

aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtım, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran prosesleri kullanılır.

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemiyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedirler. Suda erimiş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi bu maddelerin aktif katı yüzeylerinde adsorpsiyonudur.

Su ve atık suda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birikmektedirler. Adsorban madde olarak en yaygın olarak kullanılan madde aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli-dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözünmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı (tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir. Adsorpsiyon içme suyu arıtımında, kimyasal pıhtılaştırma-yumaklaştırma ve yüzdürme-çökeltme arıtma üniteleri ardından, aynı zamanda atık su arıtımında ise, biyolojik arıtmadan sonra uygulanmaktadır [9].

BÖLÜM 5. ADSORBAN OLARAK KULLANILAN MADDELER HAKKINDA KISA BİLGİLER

Bu çalışmada;

a- Yurdumuzda önemli miktarda üretilen ve endüstriyel önemi olan mısırın, değerlendirilebilen taneciklerinden geriye kalan koçanı, pirinç bitkisinin ise yenebilen kısmından geriye kalan kabuğu ve yer fıstığının kabuğu ile,
b- Yurdumuzda önemli potansiyele sahip olan doğal bileşiklerden bentonit adsorban olarak kullanılmıştır.

5.1. Mısır Koçanı

Mısır koçanı iç ve dış glumadan oluşmuştur. Bunlar tahıl tanelerini taşıyan odunumsu bir halka ve süngerimsi bir dokudur. Mısır koçanı öğütüldükten sonra üç ayrı fraksiyona ayrılmaktadır; dövülmüş mısır, süngerimsi doku / kavuz ve karışım. Her bir fraksiyon çeşitli endüstriyel kullanıma sahiptir. Bu fraksiyonların özelllikleri Tablo 5-1'de gösterilmiştir.

Mısır koçanının en büyük kullanımı furfural endüstrisidir. Furfural, koçanının sülfürik asit ile destilasyonu sonucu elde edilmektedir. Mısır koçanının hücre duvarlarınının hemiselüloz fraksiyonu, pentoz şekerine hidroliz olmaktadır. Pentozlar, kuvvetli asitlerin sulu çözeltileri ile kaynatılırsa, su kaybına uğrayarak furfural verirler [10].

Mısır koçanı öğütülüp toz haline getirilerek plastik döşemeler, linoleum elde edildiği gibi kuru kuruya damıtma ile de asetik asit, katran ve odun kömürü elde edilmektedir. Bu kömürün damıtılması ile arabinoz ve ksiloz,

ksilozun mayalanmasıyla da süt asidi, asetik asit ve alkol elde edilmektedir [11].

Tablo 5-1 Mısır Koçanının Bileşimi Ve Özellikleri [10]

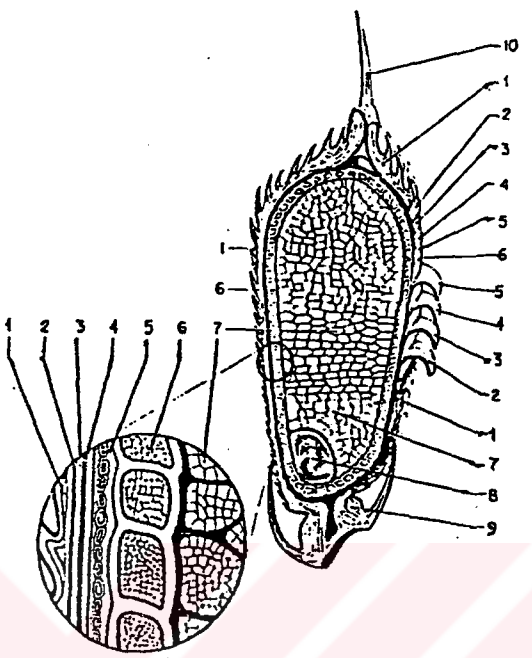
	Mısır koçanı	Dövülmüş mısır fraksiyonu	Süngerimsi doku / kavuz	Karışım
Komponentler (%)				
Odunumsu halka	60	100	0	75
Kaba kavuz	34	0	85	21
Toz kavuz	4	0	10	3
Süngerimsi doku	2	0	5	1
Bileşenler (%)				
Nem	9.6	7	6	8
Selüloz	41	47	36	44
Hemiselüloz	36	37	37	37
Ksilan	30	32	30	31
Lignin	6	7	5	6
Pektin	3	3	3	3
Nişasta	0.014	0.014	0.0.15	0.014
Besin değerleri				
Protein, N,6.25 (%)	2.5	1.4	4.4	2
Yağ, ester ekstr. (%)	0.5	0.2	0.9	0.4
Ham lif (%)	32	37	29	36
Kül (%)	1.5	1.2	1.6	1.3
Serbest azot ekstratı	53.5	53	58	52.5
Toplam sindirilebilir besinler (%)	42	44	43	43
Metabolik enerji (kcal / kg)	1.537	1.604	1.536	1.537
Endüstriyel değerler				
Şeker bileşenleri (%)				
Ksiloz	22	24	21.5	23
Arabinoz	3.1	2.2	4.7	2.7
Glükoz	28	32	24	30
Mannoz	0.6	0.6	0.6	0.6
Heksuronik asit	7	7	7	7
Furfural potansiyeli	20	21	20	20
Analitik asit verimi (%)				
Asetik asit verimi %	19	19	20	19
Toplam enerji (kcal / kg)	4000	4100	4100	4070
Tutuşma sıc. (°C)	205	205	205	205
Yoğunluk (g / cm^3)	15.5	28	8.5	14
Özgül ağrlık	1.4	1.3	1 6	1.4
Su absorpsiyon	369	133	727	279
Yağ absorpsiyonu	259	100	500	198
Mohs sertliği	-	4 5	-	-

5.2. Pirinç Kabuğu

Pirinç, tahıl tanesinin koruyucu bir kabukla örtüldüğü bir hububattır. Pirinç tanesi, kabuk, çekirdek tabakası, embriyo ve nişastalı endospermden oluşmuştur. Tahıl tanesini sıkıca çevreleyerek bazı böceklere karşı korunmasını sağlayan ve nem farkı oluştuğunda tanenin nem içeriğindeki hızlı değişime karşı engel olşturan kabuk iki parçalı bir yapıdan (lemma ve palea) oluşmuştur. Hasat edildiğinde pirinç, %18-20'si kabuk olan ham ya da kabuklu pirinç durumundadır. Kabuğundan ayrılan taneye kahverengi pirinç adı verilmektedir. Şekil 5-1.'de bir pirinç tanesinin şematik kesiti görülmektedir [12, 13].

Pirinç kabukları, enzimatik bozunmaya karşı dayanıklı olduklarından biyokütle dönüşümü veya gübre oluşumu mümkün olmamaktadır. Buna rağmen pirinç kabukları, saksı çiçeklerinin toprağını havalandırmak için toprağa ilave edilmektedir [12].

Pirincin yarı kaynatma işleminde kullanılan suyu ısıtmak amacıyla pirinç kabuklarının yakılması uzun yıllardır pratik olarak uygulanmaktadır. Buna karşın büyük miktarlarda kabuğun kontrollü olarak yakılması nispeten yeni bir teknolojidir. Yakma sonucunda, bilgisayar parçaları ve güneş hücreleri üretiminde kullanılmak üzere çok saf halde silisyum elde edilmektedir. Bu proses sonucu açığa çıkan ısı; buhar üretimi, pirinç kurutulmasında, elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Pirinç kabukları, ayrıca, cilalama işleminde, el sabunlarının yapımında, furfural üretiminde de kullanılmaktadır [12, 13].



1. Kabuk
2. Epikarp
3. Mesokarp
4. Gros Tabaka
5. Testa
6. Alueron Tabaka
7. Nişasta Endospermi
8. Embriyo
9. Gelişmeyen Gluma
10. Püskül veya Tepe

Şekil 5-1 Pirinç Tanesinin Yapısı [12]

5.3. Yer Fıstığı

Yer fıstığı genel olarak dünyada sıcak iklime sahip yerlerde yetişir [14]. En kurağından, en nemlisine kadar çeşitli iklimlere uyum sağlamış çok sayıda çeşidi vardır. Yer fıstığı, küçük sarı çiçekli, 20-70 cm yüksekliğinde yıllık bir bitkidir [15].

Ortalama yıllık dünya yer fıstığı üretimi 18.54 milyon tondur. Dünya üretiminin % 33' ünü Hindistan tek başına karşılarken, Asya ülkeleri

(Hindistan'dan sonra ikinci büyük üretici Çin'dir [15]) . % 26'sını, Afrika % 24' ünü, Kuzey Amerika % 10'unu ve Güney Amerika % 7'sini karşılamaktadır [17] .

Dünya üretiminin çoğu, yer fıstığından yağ üretmek için kullanılmaktadır. Yer fıstığının fıstık denen tohumundan, yemeklik olarak ve sabunculukta kullanılan sıvı bir yağ çıkarılmaktadır. Kabuğu çıkarılmış yer fıstığının toplam üretiminin % 50'sinden fıstık yağı, % 21'inden tuzlu fıstık, % 16.5'undan fıstık şekeri, % 10'undan kavrulmuş fıstık elde edilir. % 2.5 ise diğer şekillerde değerlendirilir [14].

Yer fıstığı % 50 oranında yüksek bir yağ içeriğine sahiptir. Buna ilaveten % 25-30 protein içerir, fosfor ve B vitaminlerince zengin, karbonhidratca fakirdir [16]. Bitkinin kuru yaprakları ve yağ çıkarıldıktan sonra kalan küspesi hayvan beslenmesinde kullanılır.

5.4. Bentonit

Bentonit, volkanik orijinli camların devitrifikasyonu ve bazen de volkanik kayaçların hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş ve esas itibariyle montmorillonit grubu kil minerallerini içeren iyon değiştirme özelliğine sahip, çok ince taneli, kil benzeri malzemedir.

Bentonitlerin rengi çok değişiktir. Beyaz, gri, sarı, yeşil, mavi, siyah, kahverengi, okr, koyu pembe renklere rastlanır. Bu değişik renkler çoğunlukla montmorillonitin içerdiği demirden ileri gelir.

Bentonitlerde bulunan esas kil mineralleri montmorillonittir. Bundan başka illit ve kaolinit gibi diğer kil mineralleri de bazen % 50'ye varan oranlarda bulunabilmektedir.

Kil mineralleri yapıları dışında, tuttukları bazı anyon ve katyonları, sulu çözeltide bulunan diğer anyon ve katyonlarla değiştirme özelliğine sahiptirler. Montmorillonitten oluşan bentonitlerde bu olay belirgin olarak görülür. Montmorillonitin idealize edilmiş olan kimyasal formülü $Al_2.Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ ise de yapıda değişiklikler görülebilir. Yapısal tabakalar arasına su ve organik sıvılar alınabilmektedir.

Bentonitler, kendilerine özgü fiziko-kimyasal özellikleri nedeni ile, yağların renklerinin giderilmesinde, kimyasal katalizör olarak, döküm kumlarının hazırlanmasında, petrol sondaj çamurlarında cevherlerin peletlenmesinde ve diğer pek çok endüstriyel uygulamalarda (hayvan yemlerinin peletlenmesi, barajların sızdırmazlığında, mürekkep, boya ve plastiklerin üretiminde, yapıştırıcılarda, seramik üretiminde olduğu gibi) kullanılmaktadır [17].

BÖLÜM 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Fosfat giderimi konusunda yıllara göre yapılan çalışmalara bakacak olursak;

(1985) ------- Kalsitle Çöktürme Ve Adsorpsiyon

< 20 μmol / dm^3 'lük inorganik fosfatın adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 5-35 °C ve pH 7-9.5 koşulları altında yapılmıştır. Murphy ve Riley Yöntemi ile fosfat konsantrasyonları ölçülmüştür. UV Spektrometrede 880 nm dalga boyu kullanılmıştır. Çöktürme işleminde ise 1-9 μmol / dm^3 'lük fosfat çözeltisi ile çalışılmıştır [18].

(1985) ------- Kalsitle Çöktürme

Bu çalışmada da pH 7-9 ve 5-25 °C koşullarında çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda kalsit üzerinde fosfatın max. yüzey alanı, kalsiyum bikarbonat / fosfat çözeltisi oranına bağlı olduğu görülmüştür [19].

(1985) ------- Granüle Aktif Alüminyum Oksit İle Adsorpsiyon

Burada adsorpsiyon sabit yatakta gerçekleştirilmiştir. pH'ın, alüminanın partikül boyutunu, kolon boyunu ve kolon performansını ölçmekte önemli olduğu görülmüştür. Ayrıca inorganik adsorbanların fosfat giderme konusunda başarılı olduğu gözlenmiştir. Bu tür adsorbanların yüksek adsorplama kapasitesi ve fosfata karşı seçiciliği vardır [20].

(1985) ------- Sulu Mn (IV) Oksitle Divalent Katyonların Varlığında Adsorpsiyon

pH 3.5-7.5 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu pH'ın üzerine fosfat adsorpsiyonu kapasitesi düşmektedir [21].

(1989) -------- Farklı Sedimentlerle Adsorpsiyon

Burada adsorpsiyon Langmuir İzotermi İle tanımlanmıştır. Sedimentlerin adsorpsiyon kapasiteleri NaOH-ekstrakte olabilir Fe içeriği ile artar, adsorpsiyon enerjisi ise kalsit içeriği ile orantılıdır. Dengeye ulaşma süresi 8 saat olduğu görülmüştür [22].

(1989) -------- Sedimentle Adsorpsiyon

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Kullanılmıştır. Askorbik Asit Yöntemi İle 880 nm'de ölçüm yapılmıştır [23].

(1991) -------- Pomza Taşı İle Sabit Yatakta Adsorpsiyon

Adsorban olarak pomza taşı, sistem olarak kolon kullanılmıştır. Fosfat, % 95'in üzerinde bir verimle, basit ve ucuz şekilde atık sudan uzaklaştırılabileceği gözlenmiştir [24].

(1993) ------- Aktifleştirilmiş Fındık Kabuğu (TNSAC) İle Adsorpsiyon

Bu çalışmada adsorban olarak aktifleştirilmiş fındık kabuğu ve sistem olarak dairesel çalkalayıcı kullanılmıştır. Aktifleştirici olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. $ZnCl_2$ ile çalkalanmış ve çalkalanmamış fındık kabuğu ile deneyler yapılmıştır. Yıkanmış TNSAC, yıkanmamışa göre daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. 30 dakika içinde % 95'lik bir giderme %'si elde edilmiştir [8, 12, 26].

Buradan da görüldüğü gibi son çalışmalarda adsorpsiyon yöntemine doğru bir kayma vardır. Özellikle son çalışmadan, kendi çalışmalarımızda da faydalandık.

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, sulara çeşitli kaynaklardan karışmış olan fosfatın çeşitli adsorbanların yardımıyla giderilmesi incelenmiştir.

Doğa ve canlılar için vazgeçilmez yaşam kaynaklarından biri olan sular, katı, sıvı ve gaz halinde, süspansiyon veya çözünmüş halde pek çok madde içerirler. Bu maddelerin bir kısmı sularda mevcut canlı hayatının devamı için gerekli, hatta bulunmaları şart olan bileşiklerdir. Örneğin, suda çözünmüş olan oksijen sudaki canlı hayatı için şarttır. Sulardaki büyümenin temeli karbon, azot, fosfor, hidrojen ve oksijen gibi elementlerdir. Bunları biyolojik hayatın temeli olarak kabul edersek bir organizma için şu eşitliği yazabiliriz:

$$106\ CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{-2} + 122H_2O + 18H^+ + (\text{Eser mik.elementler}) + \text{enerji} \Rightarrow C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1 + 138O_2\nearrow$$

(Hücre Protoplazması)

Bu formülden görüldüğü gibi P anahtar komponent durumundadır. Yani organizma kullanılabilir P atomu bulduğu zaman diğer elementleri sudan rahatlıkla temin edebilir. Dolayısıyla sulardaki yaşamın temel komponenti olarak P'u söylemek yanlış olmaz. Sulardaki büyümenin sonucu ötröfikasyondur.

Bu nedenden dolayı sularda müsaade edilebilen sınırın üstündeki fosfatı mutlaka gidermek gereklidir. Düşük konsantrasyondaki fosfatı giderme yöntemlerinden bir tanesi de daha önce bahsedildiği gibi adsorpsiyondur.

Bu çalışmada adsorban olarak memleketimizde önemli ölçüde üretilen ve fazla değerlendirme alanı bulunmayan pirinç kabuğu, mısır koçanı ve yer fıstığı kabuğu ile doğal olarak bulunan bentonit kullanılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda aynı adsorbanlar hümik asit [26], fenol [27] ve tarım ilaçları [6, 9] için kullanılmış, bazılarının iyi adsorplama özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada da aynı adsorbanlar kullanılarak fosfat adsorpsiyonu incelenmiştir.

7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

1- KH_2PO_4 : Merck
2- Amonyum Molbdat : Merck
3- Amonyum Metavanadat : Merck
4- H_2SO_4 : Merck
5- HCl : Merck
6- Teknik Etil Alkol

7.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

1- UV Spektrometre : Hewlett Packard 8452A
2- Mekanik Karıştırıcı : IKA
3- Etüv : Heraus
4- FTIR Spektrometre : Mattson 1000
5- Isıtmalı Magnetik Karıştırıcı : Edmund Mühler-Tübingen

7.3. Analiz Yöntemi

Fosfor analizleri iki genel yolla yapılır:

a- Çözünmüş fosfatla ilgili fosfor oluşumlarının dönüşümü,
b- Çözünmüş ortofosfatın kolorimetrik tayini

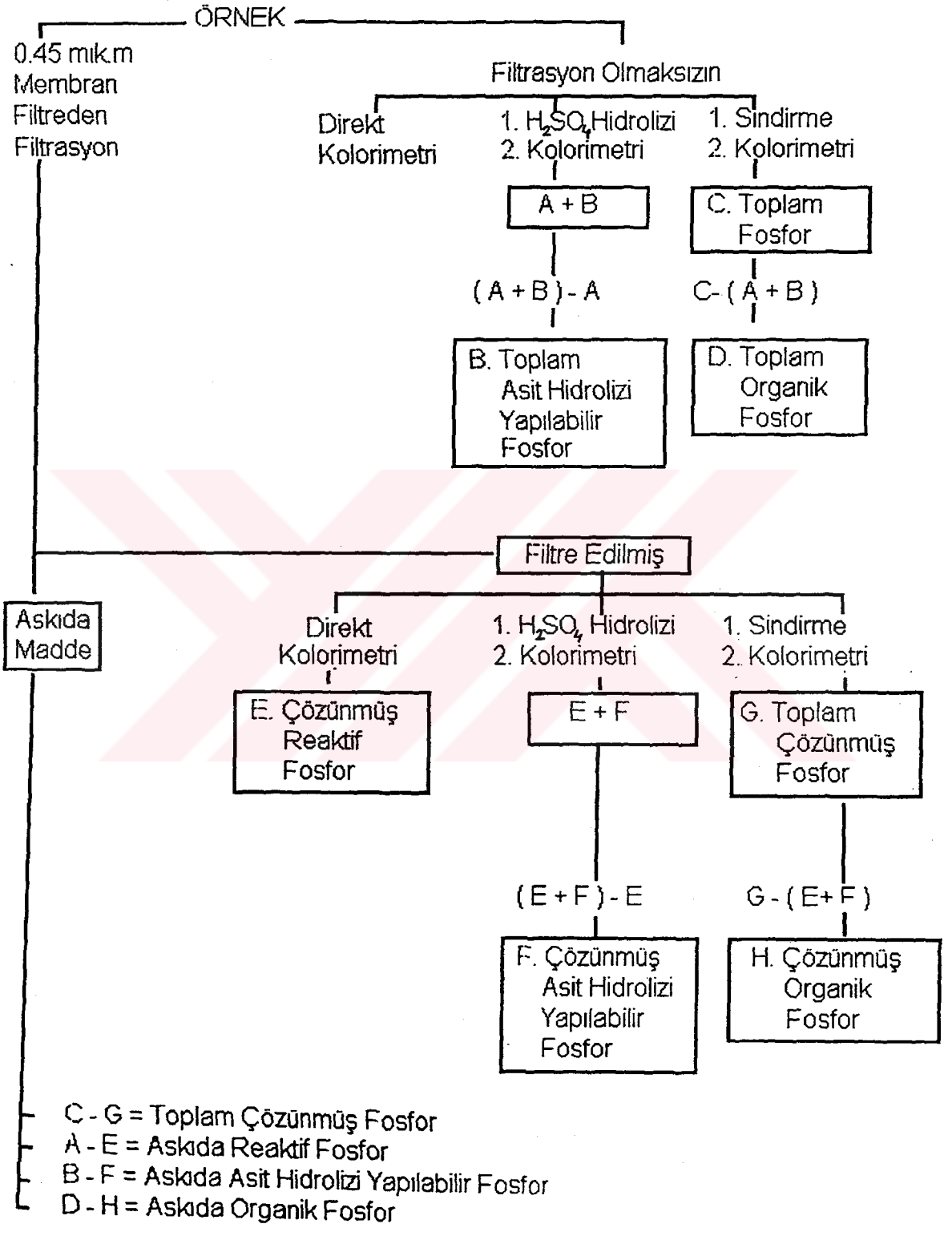
Kendi çeşitleri arasında fosfor analitik olarak tanımlanır, fakat analitik farklılaşmalar vardır. Filtrayon, 0.45 μm gözenek çaplı membran filtre ile fosforun süspanse olmuş oluşumlarından çözünmüş olanı ayırır.

Oksidatif sindirim ya da hidroliz olmaksızın kolorimetrik testlere cevap veren fosfatlar " reaktif fosforlar " olarak adlandırılırlar. Reaktif fosfor ortofosfatın bir ölçüsüyken, kondense olmuş herhangi bir fosfatın küçük bir fraksiyonu gözardı edilmeksizin hidroliz edilir. Reaktif fosfatlar hem çözünmüş hem de asılı formda bulunurlar.

Kaynayan su sıcaklığındaki asit hidrolizi, çözünmüş ve partiküllü kondense fosfatları, çözünmüş ortofosfata dönüştürür. Hidroliz sonucu, organik komponentlerden bazı fosfatlar gözardı edilmeksizin serbest kalırlar. Fakat bu, asit kuvvetinin, hidroliz zamanının ve sıcaklığın uygun seçimi ile minimuma indirilir. " asit hidrolizi yapılabilir fosfor " terimi "kondense edilmiş fosfat" için kullanılır.

Mevcut organik maddenin oksidasyonu ile ortofosfata dönüştürülen fosfat reaksiyonları " organik " ya da " organik bağlı " fosforlar olarak düşünülürler. Reaktif fosforlar ve asit hidrolizine uğrayan fosforlar gibi organik fosforlar hem çözünmüş hem de askıda fraksiyonlarda bulunurlar. Şekil 7-1'de fosfor fraksiyonlarının analizleri için gerekli basamaklar görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tanımlamalar genellikle filtre edilmiş ve edilmemiş örnekler üzerinedir. Askıda fraksiyonlar genellikle fark olarak tanımlanırlar [28].

Bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanan fosfat çözeltisindeki fosfat konsantrasyonu "Standard Methods" 1992, (4500-P)'de [28] verilmiş olan vanadomolibdofosforik asit yöntemi ile ölçülmüştür.



Şekil 7-1 Numunenin İşlenişi [28]

7.3.1. Vanadomolibdofosforik Asit Yöntemi

Bu çalışmada bu yöntemin kullanılmasının sebeplerini şöyle sıralayabiliriz:

1- Kullanılacak reaktiflerin ve instrümantal analiz cihazlarının laboratuar koşullarına uygun olması,

2- Yöntem olarak aşamalarının az olması.

Bu yöntemde minimum araştırma konsantrasyonu 200 μg P / l'dir. Bu yönteme göre 1-10 μg / ml P aralığında ve UV_{420} 'de ölçümler yapılmıştır [28].

7.3.1.1. Reaktiflerin Hazırlanması

Vanadat-Molibdat Reaktifi aşağıdaki gibi hazırlanır:

Çözelti A : 300 ml distile su içinde 25 g Amonyum Molibdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ çözülür.

Çözelti B : Kaynayan 300 ml distile su içinde 1.25 g amonyum metavanadat, NH_4VO_3 çözülür. Sogutulur ve 330 ml konsantre HCl eklenir. Oda sıcaklığında soğutulur, Çözelti A, Çözelti B'ye dökülerek karıştırılır ve 1 l'ye tamamlanır.

Standart Fosfat Çözeltisi ise 219.5 mg susuz KH_2PO_4 suda çözülür ve 1 l'ye tamamlanır (1.0 ml = 50 μg PO_4^{-3}-P) [28].

7.3.1.2. Deneyin Yapılışı

Yapılan deneylerde aşağıdaki sıra izlenmiştir:

1. Çalışılacak başlangıç fosfat konsantrasyonu seçilir [28] (C_o= 1,4,8 μg P / ml).

2. Uygun adsorban miktarları (W_s) seçilir.

3. Adsorban 250 ml'lik erlenlere konduktan sonra, üzerine 40 ml'lik sentetik fosfat çözeltisi ilave edilir.

4. Erlenlerin ağzı kapatılarak, 8 rpm'de çalışan dairesel çalkalayıcıda 15 er dakika aralıklarla örnek almak üzere çalkalanır.

5. Alınan örnekler 0.45 μm milipore filtreden süzülür.

6. 35 ml'lik süzüntü 50 ml'lik balon jojelere aktarılır.

7. Bu süzüntünün üzerine 10 ml vanadat-molibdat karışımı eklenir.

8. 50 ml'ye tamamlamak için distile su eklenir.

9. Sarı renkli vanadomolibdofosforik asidin oluşumu için 10 dakikadan az, 30 dakikadan fazla olmaksızın beklenir ve UV_{420}'de çözeltinin absorbans değerleri ölçülür.

10. 7.3.1.3.'de anlatıldığı gibi fosfat konsantrasyonları bulunur.

7.3.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan Standart Fosfat çözeltisinden çeşitli miktarlarda numuneler alınarak seyreltilir. Kullanılan yönteme göre, bu seyreltilmiş çözeltilerin UV Spektrometresinde 420 nm'de absorbansları okunur. Okunan absorbans değerleri, çözeltilerin bilinen P konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulur (Şekil 7-2). Oluşan kalibrasyon eğrisinden, absorbans değeri bilinen fakat içerdiği P konsantrasyonu bilinmeyen herhangi bir çözeltinin P konsantrasyonu bulunabilir [28].

7.4. Deneyler

7.4.1. Pirinç Kabuğu İle Yapılan Deneyler

Trakya Bölgesi'nden temin edilen pirinç kabukları ile yapılan deneylerde; (W_s = adsorban miktarı (g)) $0.2 < W_s < 3.5$ aralığındaki adsorban miktarları ve 1, 4, 8 μg P / ml konsantrasyonlarıyla çalışılmış, tüm koşullarda istikrarsız bir adsorpsiyon gözlenmiştir.

Pirinç kabuklarının doğal halleriyle kullanımının sonuç vermemesi üzerine aktifleştirme yapılmaya karar verilmiştir.

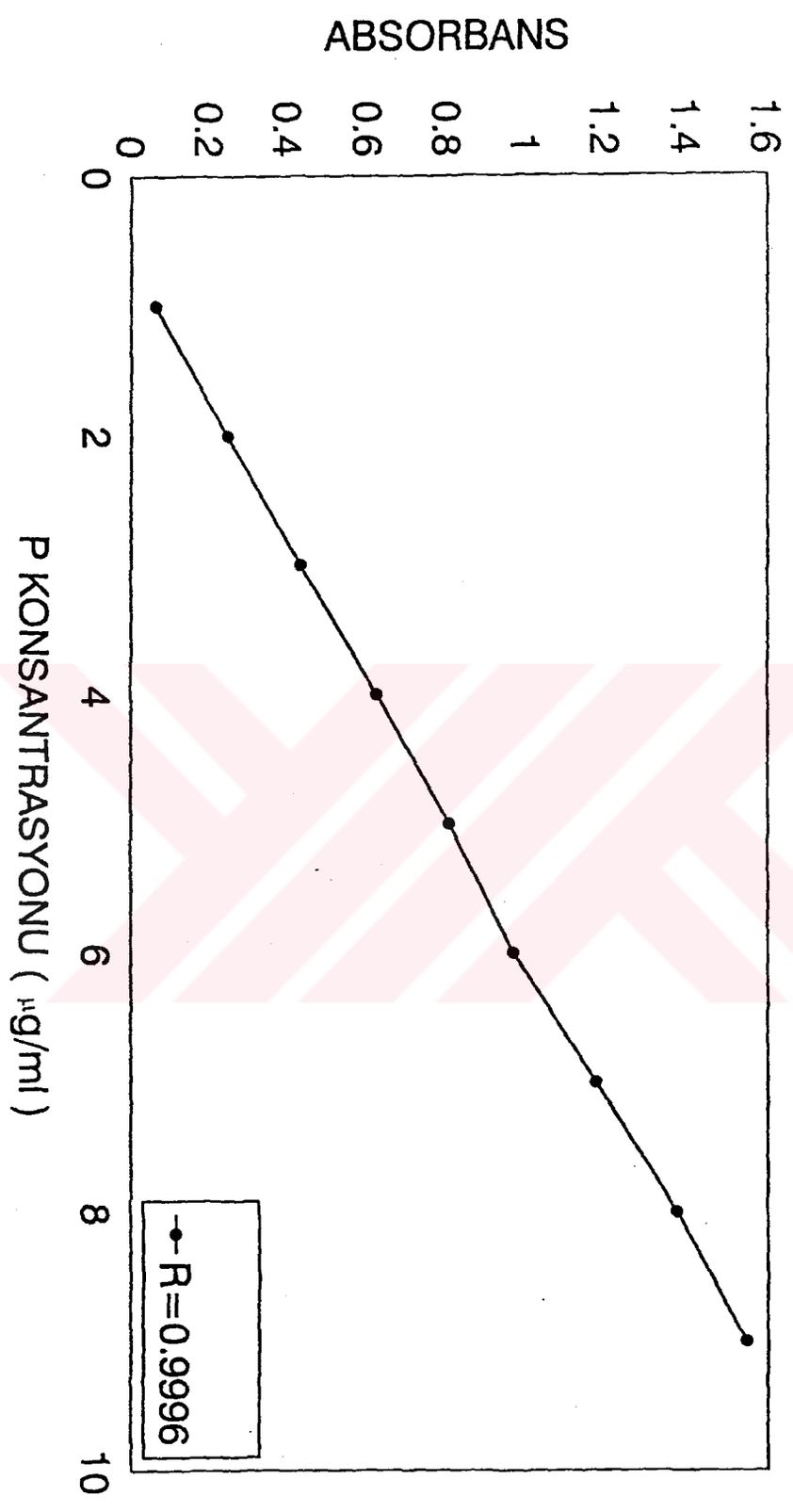
Pirinç kabukları 24 saat boyunca distile suda bekletilmiş, süzülmüş ve birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Bu işlem pirinç kabukları üzerinde bulunması muhtemel maddeleri gidermek ve kabukların kendisinden kaynaklanan renk probleminin önüne geçilebilmek için yapılmıştır. Bundan sonra kabuklar 24 saat % 1'lik H_2SO_4 çözeltisi içinde bırakılmış, süzülmüş ve yıkanmıştır. Daha sonra 8 saatten az olmamak koşuluyla teknik etil alkol içinde bekletilmiştir, süzülmüş, distile su ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

Diğer bir grup kabuklar ise % 1'lik H_2SO_4 çözeltisi hariç aynı işleme tabi tutulmuşlardır (2. Aktivasyon).

1. Aktivasyon'a tabi tutulan pirinç kabuklarıyla 4 μg P / ml konsantrasyonundaki çözelti ile yapılan deneylerde, deneyin başlangıcında alınan ilk iki veya üç örnekte çözeltinin giriş konsantrasyonunun üstünde fosfor ölçülmüş, daha sonraki örneklerde ise % adsorplanan fosfor miktarı (p) % 4.26 ile % 8.5 arasında artan, azalan şekilde kararsız sonuçlar elde edilmiştir. 8 μg P / ml konsantrasyonundaki çözelti ile çalışıldığında, % 1.3 ile % 9.2 arasında yine artan, azalan şekilde ölçüm yapılmıştır.

2. Aktivasyon'a göre yapılan deneylerde aynı meyilde sonuçlar ölçülmüştür. Burada p, % 1.5 ile % 8.2 arasında kararsız bir değişim göstermiştir.

Bu iki aktivasyon işlemi sonucu pirinç kabuklarının, tespit edilen ağırlık kayıpları ise 1. Aktivasyon ve 2. Aktivasyon için sırasıyla % 11.19 ve % 2.83'dür.



Şekil 7-2 UV_{420} Kalibrasyon Eğrisi

7.4.2. Mısır Koçanı İle Yapılan Deneyler

Semt pazarından temin edilen mısırlar tanelerinden ayıklandıktan sonra, koçanlar parçalanmış, bir süre ortam havasında bırakıldıktan sonra e-tüvde kurutulmuş, kolergang değirmende öğütülmüş, sarsar elekten geçirilmiş ve geometrik ortalama çapları 300 μm, 600 μm, 710 μm ve 1.0 mm olan, dört ayrı fraksiyon halinde kapalı kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

7.4.1.'de açıklandığı gibi aynı işlemler mısır koçanlarına da uygulanmıştır. Aktivasyon işlemi sonucunda koçanlarda tespit edilen ağırlık kayıpları Tablo 7-1'de gösterilmiştir.

Tablo 7-1 Mısır Koçanlarının % Ağırlık Kayıpları

Tanecik Boyutu	1. Aktivasyon	2. Aktivasyon
300 μm	% 37.1	% 9.40
600 μm	% 32.7	% 8.28
710 μm	% 29.8	% 7.55
1.00 mm	% 13.5	% 3.42

1. Aktivasyon'a göre işlem görmüş 710 μm'lik mısır koçanı ve 4 μg P / ml konsantrasyonundaki çözelti ile yapılan deneylerde kullanılan adsorban miktarının (W_s), kullanılan sentetik fosfat çözeltisi miktarına (S_p) oranına karşı okunan P miktarları Tablo 7-2'de özetlenmiştir.

2. Aktivasyon'a göre işlem görmüş 1 mm'lik mısır koçanı ve 4 μg P / ml konsantrasyondaki çözelti ile yapılan deneylere ait sonuçlar Tablo 7-3.'de özetlenmiştir.

Tablo 7-2 710 μm 'lik Mısır Koçanı Ve 4 μg P / ml İle Yapılan Deney Sonuçları (1. Aktivasyon'a Göre)

W_s / S_p (g / ml) .10^{-3}	P (μg / ml)
Blank	4.00
1.25	4.642
2.50	4.877
3.75	4.626
5.00	4.073
6.25	4.028
7.50	4.711
8.75	3.730
12.50	4.357
25.00	3.791
37.50	4.105
43.75	4.021
50.00	3.841

Tablo 7-3 710 μm'lik Mısır Koçanı Ve 4 μg P / ml İçin Yapılan Deney Sonuçları (2. Aktivasyon'a Göre)

W_s / S_p (g / ml) . 10^{-3}	P (μg / ml)
Blank	4.000
12.50	4.889
25.00	4.987
37.50	5.494
50.00	5.635
62.50	4.852
75.00	5.624
87.50	5.585

Mısır koçanı ile yapılan deneylerden görüldüğü gibi, adsorpsiyon sonucunda okunan absorbans değerleri, başlangıç konsantrasyonundan daha fazla fosfat miktarına denk gelmektedir. Bu olayın nedenini araştırmak için belli miktar mısır koçanı, fosfat içeren çözelti ile yapılan aynı deney koşullarında distile su ile çalkalandığında belli bir fosfat miktarına sahip olduğu görülmüştür.

7.4.3. Yer Fıstığı İle Yapılan Deneyler

Piyasadan temin edilen yer fıstığı, kabuklarından ayrılmış, kabuklar ev tipi Arçelik Robopres'de öğütülerk, geometrik ortalama çapları 300 μm, 710 μm ve 1 mm olan fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu kabuklara da 1. aktivasyon ve 2. aktivasyon işlemleri uygulandıktan sonra kullanılmıştır. Uygulanan işlemler sonucunda tespit edilen ağırlık kayıpları Tablo 7-4.'de gösterilmektedir.

Tablo 7-4 Yer Fıstığı Kabuğunun % Ağırlık Kayıpları

D_p	1. Aktivasyon	2. Aktivasyon
300 μm	% 28.89	% 6.42
710 μm	% 11.71	% 5.84
1.0 mm	% 5.04	% 3.03

1. Aktivasyon yöntemine göre işleme tabi tutulmuş 300 μm'lik fıstık kabuğu ve 4 μg P / ml'lik çözelti ile yapılan deneylere ait bulgular Tablo 7-5' de özetlenmiştir.

Tablo 7-5 300 μm'lik Fıstık Kabuğu Ve 4 μg P / ml İçin Yapılan Deney Sonuçları (1. Aktivasyon'a Göre)

W_s / S_p (g / ml) . 10^{-3}	P (μg / ml)
Blank	4.000
5.0	4.053
10.0	4.317
15.0	4.163
20.0	4.246
25.0	4.637
30.0	5.400
37.5	4.484
50.0	4.557
75.0	4.519
100.0	4.251
125.0	3.682

2. Aktivasyon yöntemine göre işleme tabi tutulmuş 300 μm'lik fıstık kabuğu ve 4 μg P / ml'lik çözelti ile yapılmış deneylere ait bulgular da Tablo 7-6'da özetlenmiştir.

Tablo 7-6 300 μm'lik Fıstık Kabuğu Ve 4 μg P / ml İçin Yapılan Deney Sonuçları (2. Aktivasyon'a Göre)

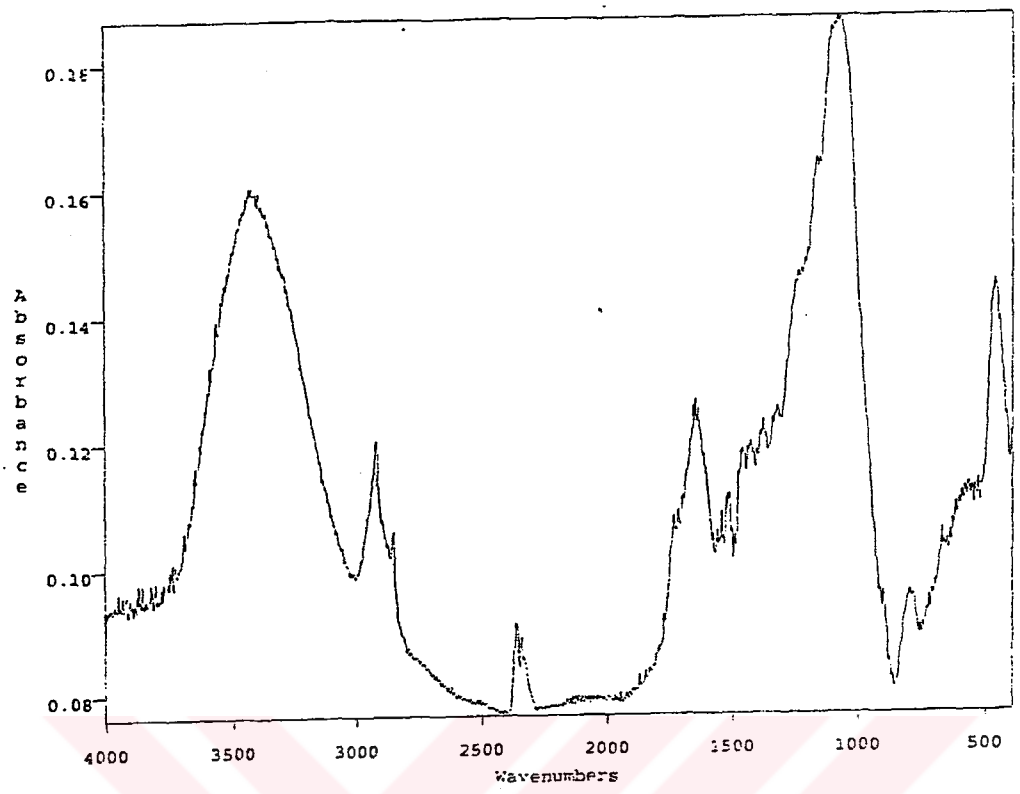
W_s / S_p (g / ml) . 10^{-3}	P (μg / ml)
Blank	4.000
12.5	4.594
25.0	4.660
37.5	4.575
50.0	4.637
62.5	4.545
75.0	4.473

Her üç adsorbanda da aynı tip davranışın görülmesi üzerine organik kökenli olan atıkların fosfor adsorpsiyonu için kullanılamayacağı düşüncesiyle deneylerden vazgeçilmiştir. Fakat bu olayın neden kaynaklandığını anlamak için her üç adsorbanın FTIR spektrumları alınmış ve yapılarında 1050 ve 1250 dalga boylarında P-O grupları görülmüştür (Şekil 7-3, Şekil 7-4, Şekil 7-5).

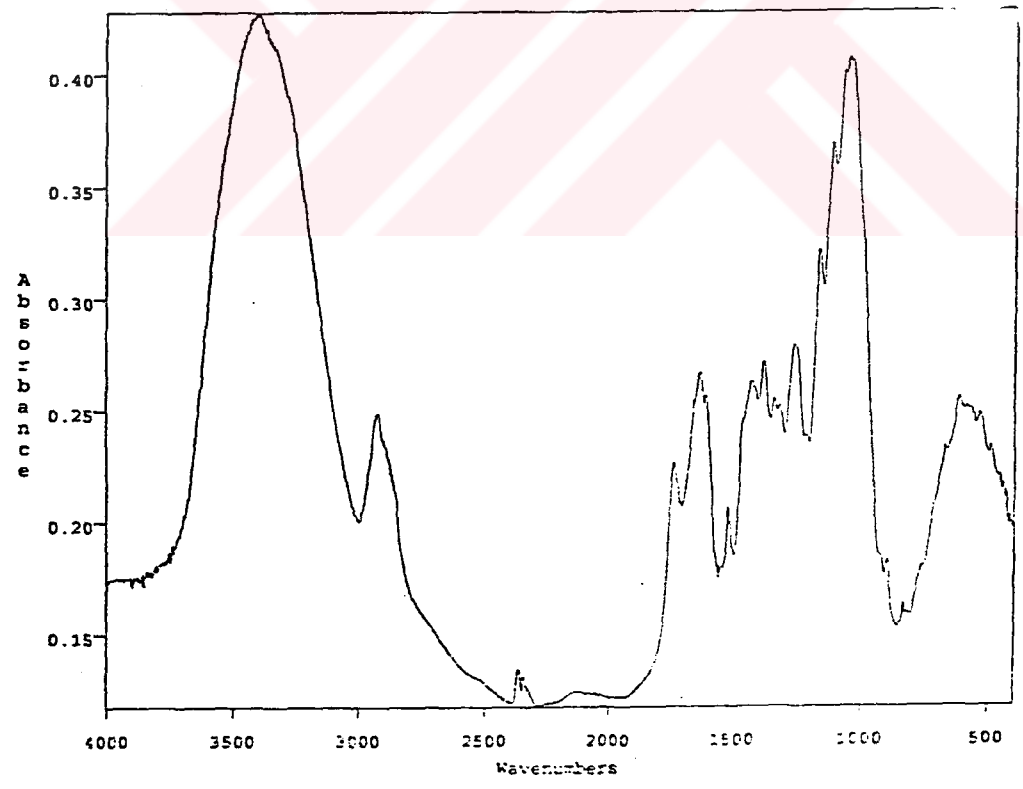
Bu olgu, çözeltideki ölçülen fazla fosfor miktarını açıklamaktadır.

7.4.4. Bentonitle Yapılan Deneyler

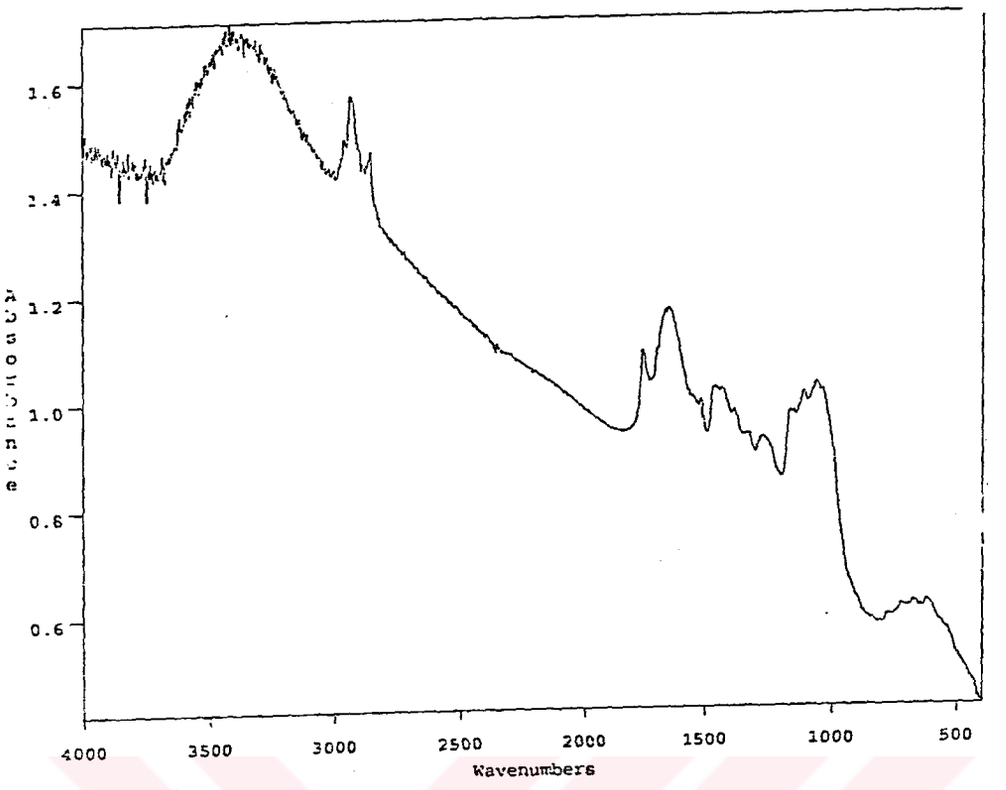
Bu grup deneylerde adsorban olarak kullanılan bentonit, Bensan Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Genel teknik ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Tablo 7-7'de verilmiş olan bentonitin, boyut analizi yapıldıktan sonra geometrik ortalama çapları 53 μm ve 106 μm olan fraksiyonları alınmış, deneylerde ayrı ayrı ve fraksiyonlarına ayrılmamış (karışık) olarak kullanılmıştır.



Şekil 7-3 Pirinç Kabuğunun IR Spektrumu



Şekil 7-4 Mısır Koçanının IR Spektrumu



Şekil 7-5 Yer Fıstığı Kabuğunun IR Spektrumu

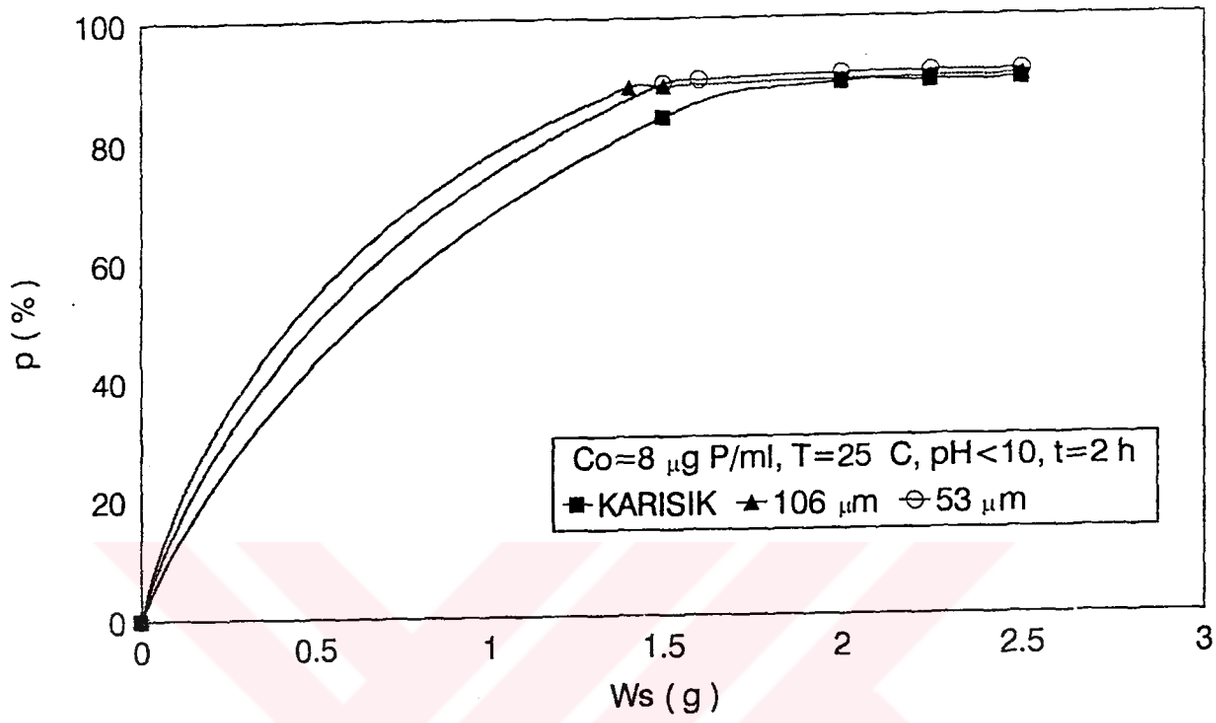
Tablo 7-7 Bentonitin Teknik Ve Kimyasal Özellikleri

Teknik Özellikleri			
Serbest Yığın Yoğunluğu	500 + / - 60 g / l		
Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu	700 + / - 50 g / l		
Özgül Ağırlığı	2.5 g / cm^3		
Nem (2 saat, 100 °C)	% 10 max.		
pH (% 10 çözeltide)	3.0 + / - 0.5		
Yüzey Alanı (BET Yöntemi)	220 m^2 / g		
Yağ Tutma (ağırlık olarak)	% 40 max.		
Kimyasal Özellikleri			
Genel kimyasal tanımı ile alüminyum silikattır.			
SiO_2	70 + / - 2	MgO	1.70 + / - 0.2
Al_2O_3	14 + / - 1	K_2O	1.85 + / - 0.2
Fe_2O_3	1.8 + / - 0.2	Na_2O	0.40 + / - 0.2
CaO	0.7 + / - 0.2	K.K	10.00 + / - 1.0

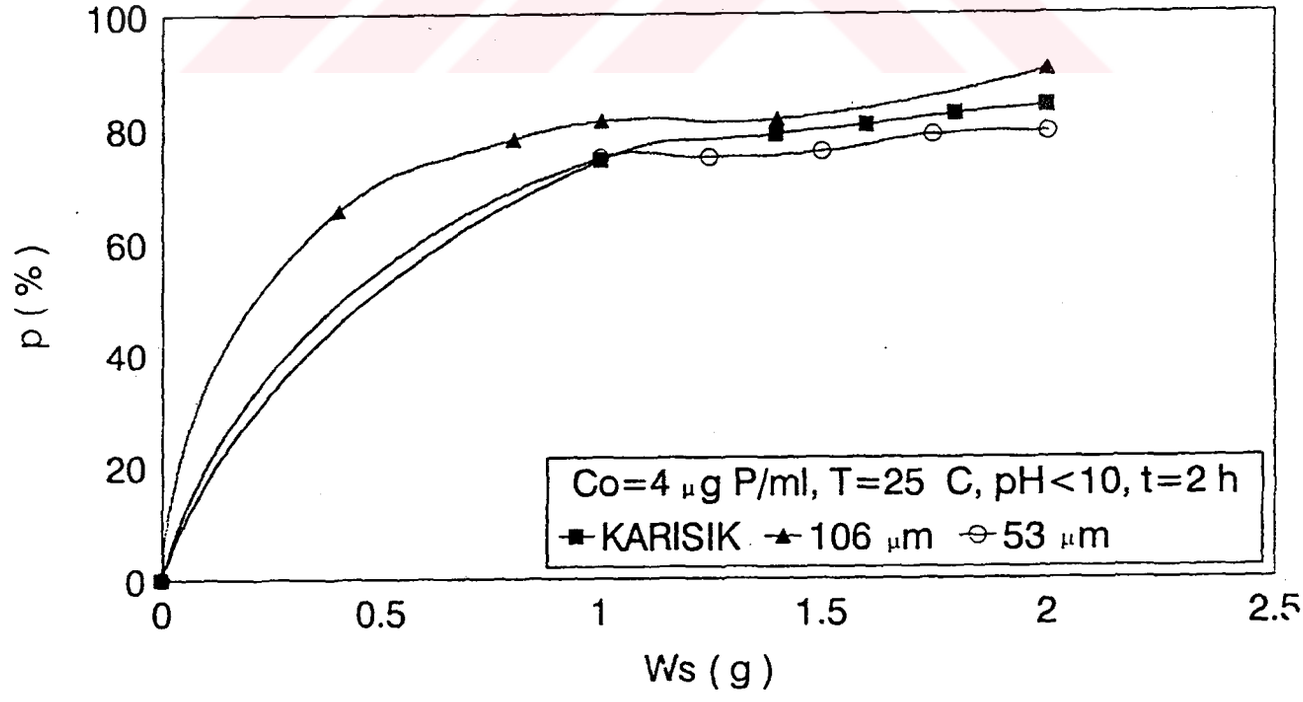
7.4.4.1. Fosfat Adsorpsiyonuna Tanecik Boyutunun (D_p) Etkisi

Yukarıda açıklandığı gibi yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, adsorban miktarına (W_s) karşı dengede % adsorplanan fosfor (p) olarak çizil-

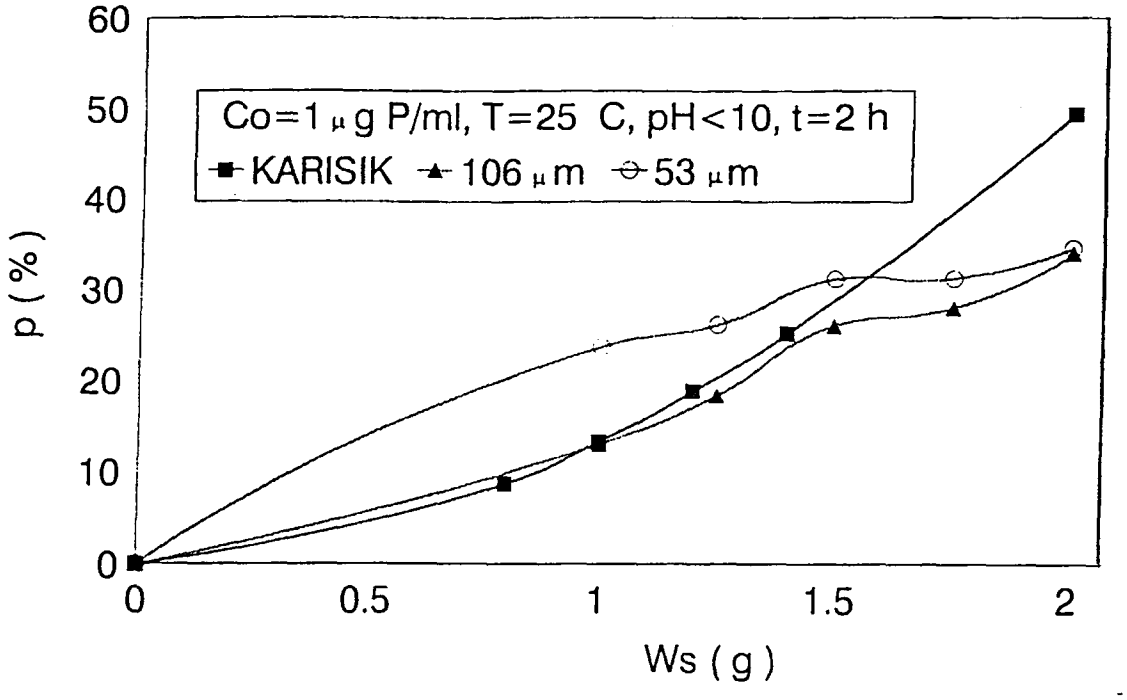
miştir. Farklı boyutlardaki adsorbanla elde edilen deney sonuçları Şekil 7-6, Şekil 7-7 ve Şekil 7-8'de görülmektedir.



Şekil 7-6 C_o = 8 μg P / ml İçin W_s'in Etkisi



Şekil 7-7 C_o = 4 μg P / ml İçin W_s'in Etkisi



Şekil 7-8 C_o = 1 μg P / ml İçin W_s'in Etkisi

Grafiklerden görüldüğü gibi dengede adsorplanan fosfat miktarı, artan adsorban miktarı ile artmaktadır. Ayrıca, adsorplamanın partikül çapının (D_p) küçülmesiyle arttığı da gözlenmektedir.

Deneylerden elde edilen verilere Ek A'da verilmiş olan " Verilere Lineer veya Lineerleştirilmiş Analitik Fonksiyonlar Uydurulmasına İlişkin Bilgisayar Programı " uygulandığında, p ile W_s arasındaki ilişki;

$$p = a \cdot W_s + b \qquad (7.1)$$

şeklindedir. Başlangıç konsantrasyonu C_o= 4 μg P / ml alındığında, buradaki a ve b katsayıları D_p'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilirler.

$$a = -5.8765 + 0.1765 \cdot D_p \qquad (7.2)$$

$$b = 77.9929 - 0.1239 \cdot D_p \qquad (7.3)$$

(7.2) ve (7.3) denklemleri (7.1) denklemine yerleştirilirse;

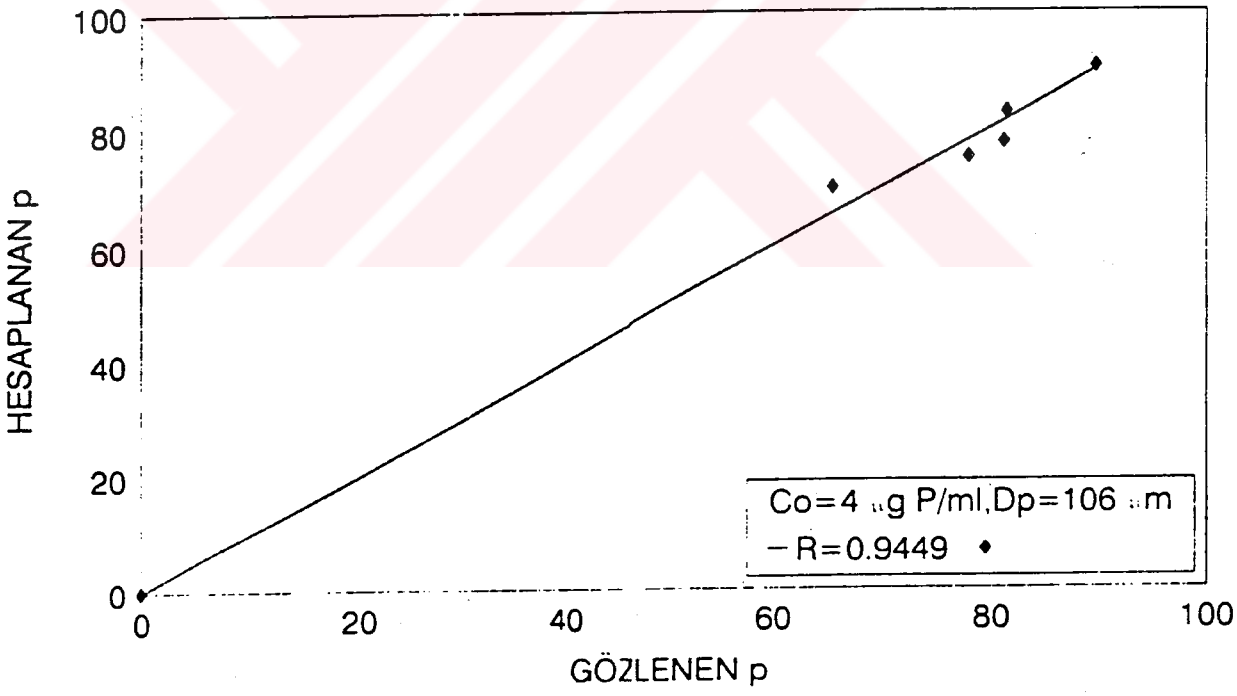
$$p = (-5.8765 + 0.1765 \cdot D_p) \cdot W_s + (77.9929 - 0.1239 \cdot D_p) \qquad (7.4)$$

elde edilir.

(7.4) denkleminde D_p ve W_s'ler yerine konup, hesaplanan p'lerle, deney sonuçlarından elde edilen p'ler grafiğe geçirilirse (Şekil 7-9) her iki p değerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

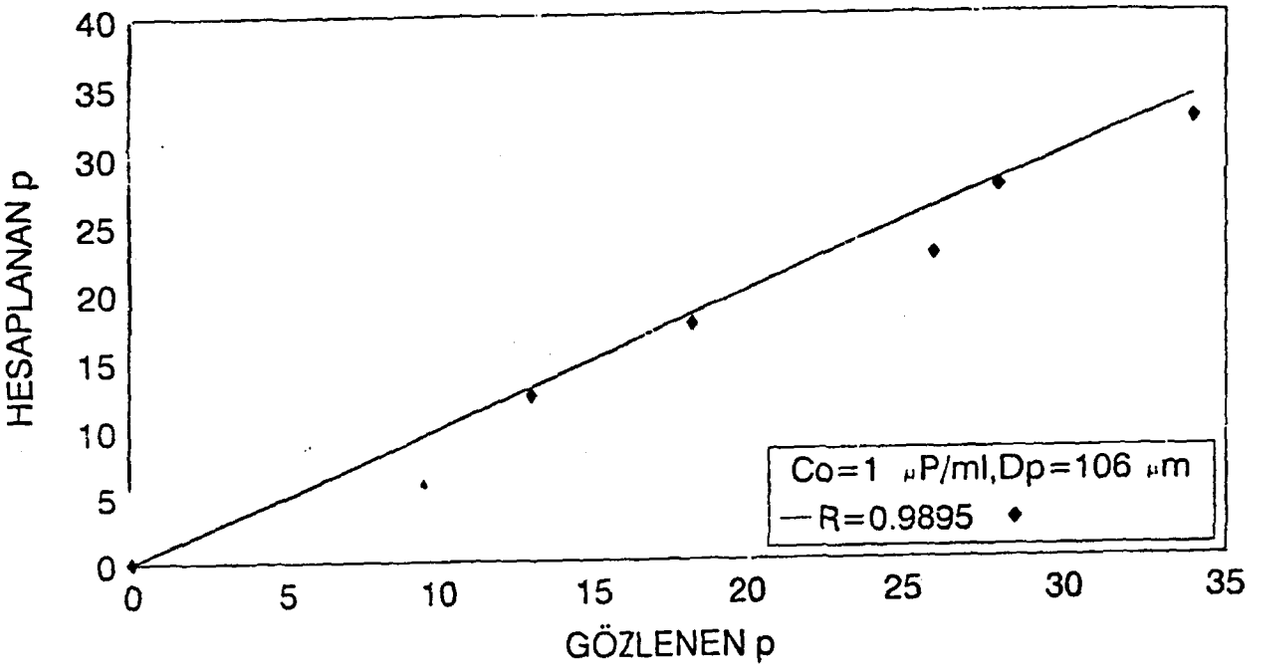
Aynı işlem C_o= 1 μg P / ml için yapıldığında;

$$p = (W_s / (2.56.10^{-2} \cdot W_s + 10.06)).D_p + (0.103 \cdot W_s^{1.26}.10^{-2} + 68.3) \qquad (7.5)$$



Şekil 7-9 (7.4) Bağıntısının Sağlaması

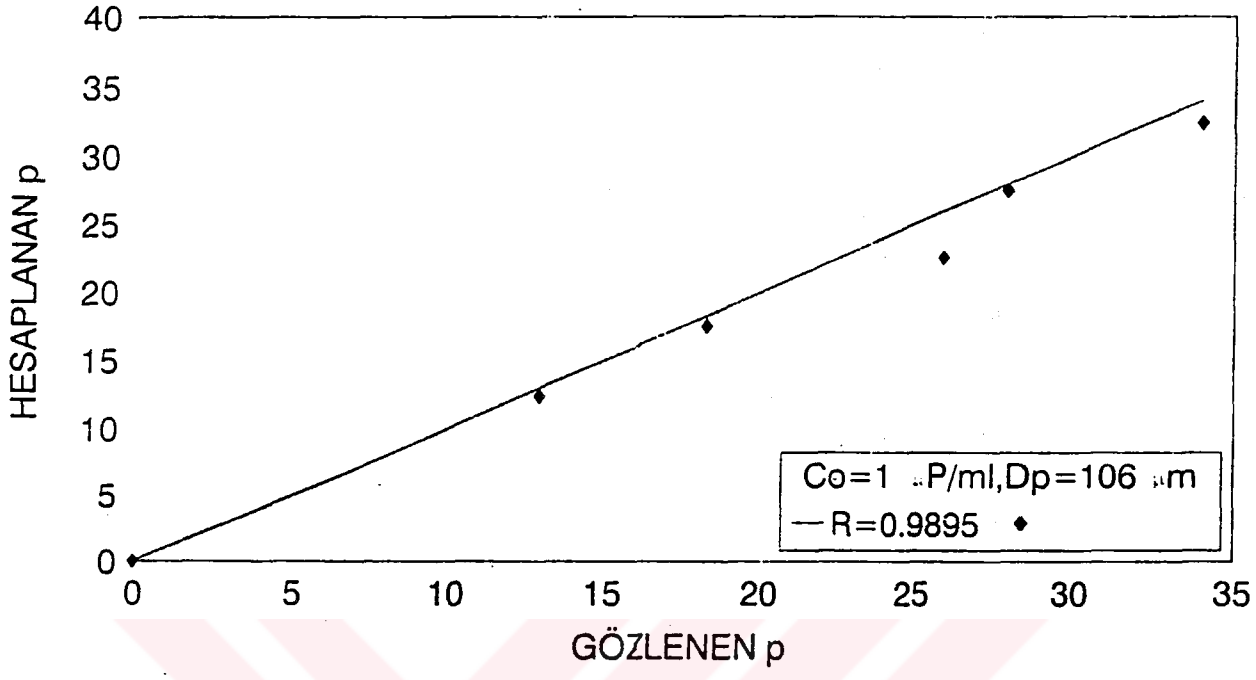
Denklemden elde edilen p değerleri ile deneylerden elde edilen p değerlerine ait grafik Şekil 7-10'da görülmektedir [25].



Şekil 7-10 (7.5) Bağıntısının Sağlaması

7.4.4.2. Fosfat Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (C_o)

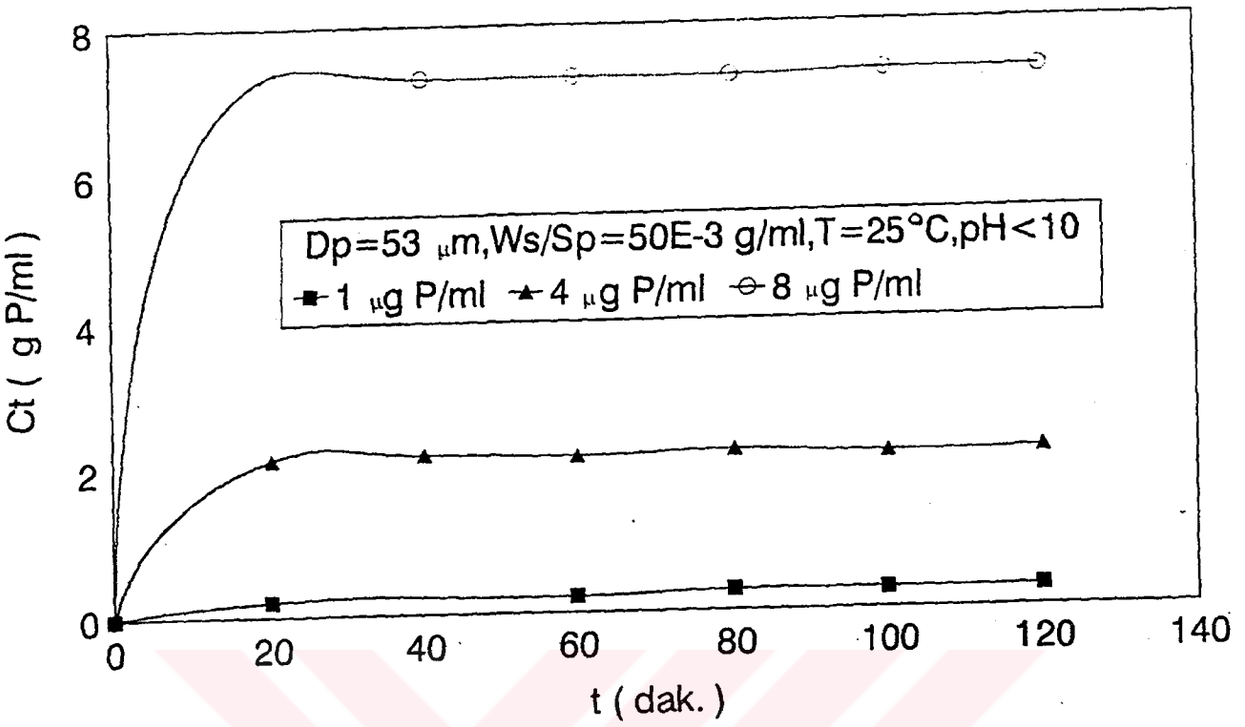
C_o'ın adsorpsiyona etkisini incelemek için 53 μm, 106 μm ve ikisinin karışımı olmak üzere üç farklı boyuttaki bentonit ile yapılan deneyler C_o olarak 1, 4 ve 8 μg P / ml'lik çözeltiler ile 7.3.1.2.'de anlatıldığı gibi yapılmış ve elde edilen sonuçlar, herhangi bir t anında adsorplanan P miktarına (C_t) karşılık zaman grafiğe geçirilerek Şekil 7-11, Şekil 7-12 ve Şekil 7-13'de gösterilmiştir.



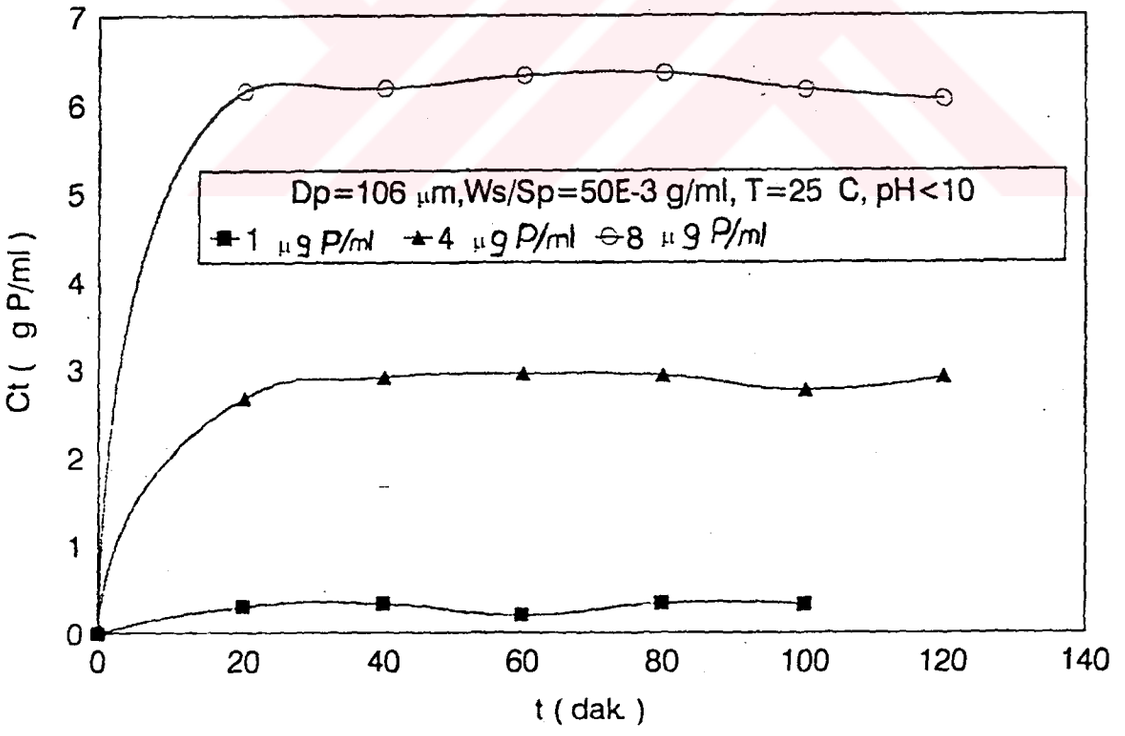
Şekil 7-10 (7.5) Bağıntısının Sağlaması

7.4.4.2. Fosfat Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (C_o)

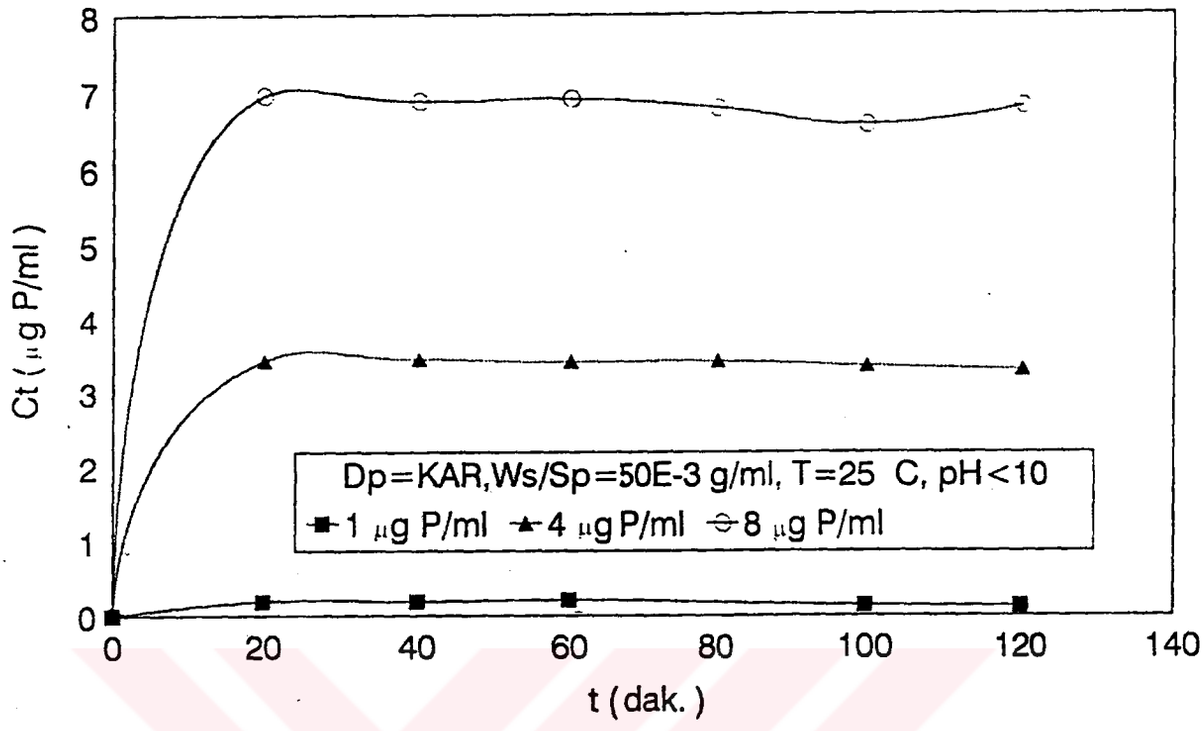
C_o'ın adsorpsiyona etkisini incelemek için 53 µm, 106 µm ve ikisinin karışımı olmak üzere üç farklı boyuttaki bentonit ile yapılan deneyler C_o olarak 1, 4 ve 8 µg P / ml'lik çözeltiler ile 7.3.1.2.'de anlatıldığı gibi yapılmış ve elde edilen sonuçlar, herhangi bir t anında adsorplanan P miktarına (C_t) karşılık zaman grafiğe geçirilerek Şekil 7-11, Şekil 7-12 ve Şekil 7-13'de gösterilmiştir.



Şekil 7-11 D_p = 53 μm İçin C_o'ın Önemi



Şekil 7-12 D_p = 106 μm İçin C_o'ın Önemi



Şekil 7-13 D_p = Karışık İçin C_o'ın Önemi

Şekillerden görüldüğü gibi adsorpsiyonun başlangıçtaki yaklaşık 40 dakikalık süre içerisinde hızla gerçekleştiği, daha sonra yavaşladığı gözlenmektedir.

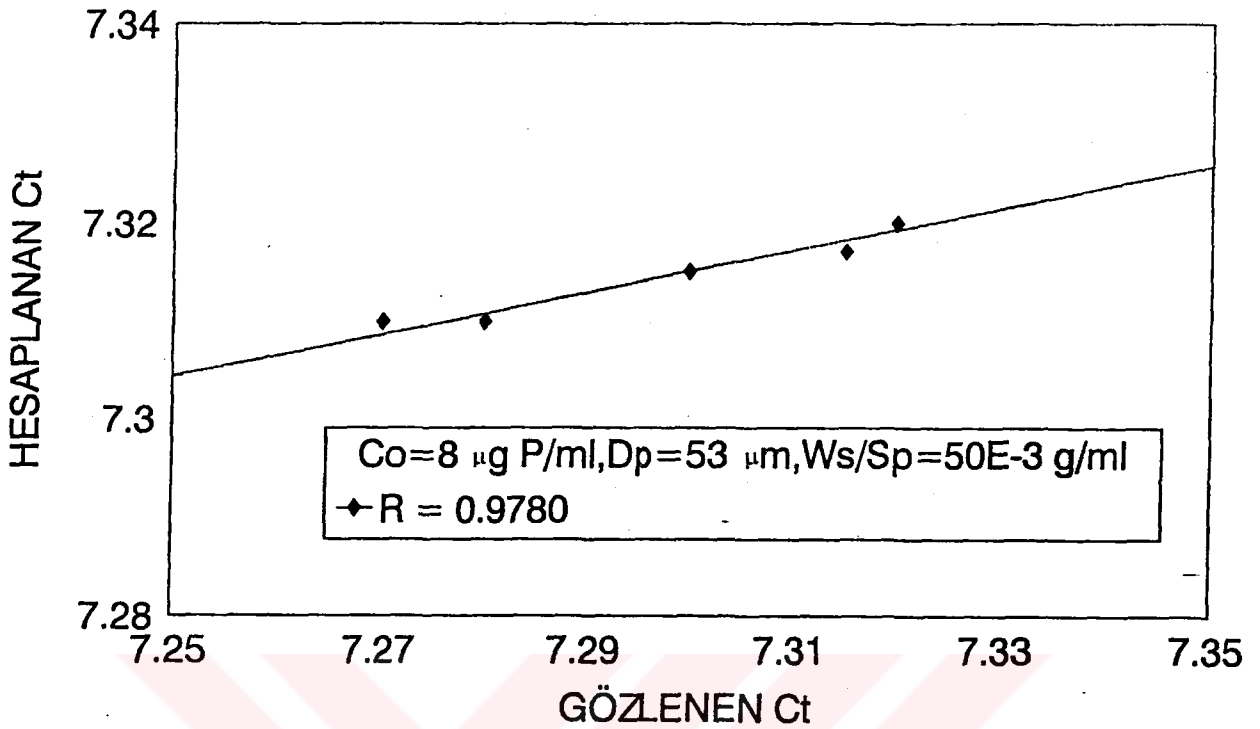
Ek A'da görülen bilgisayar programı kullanılarak C_t ile temas süresi (t) arasında

$$C_t = b.a^t \qquad (7.6)$$

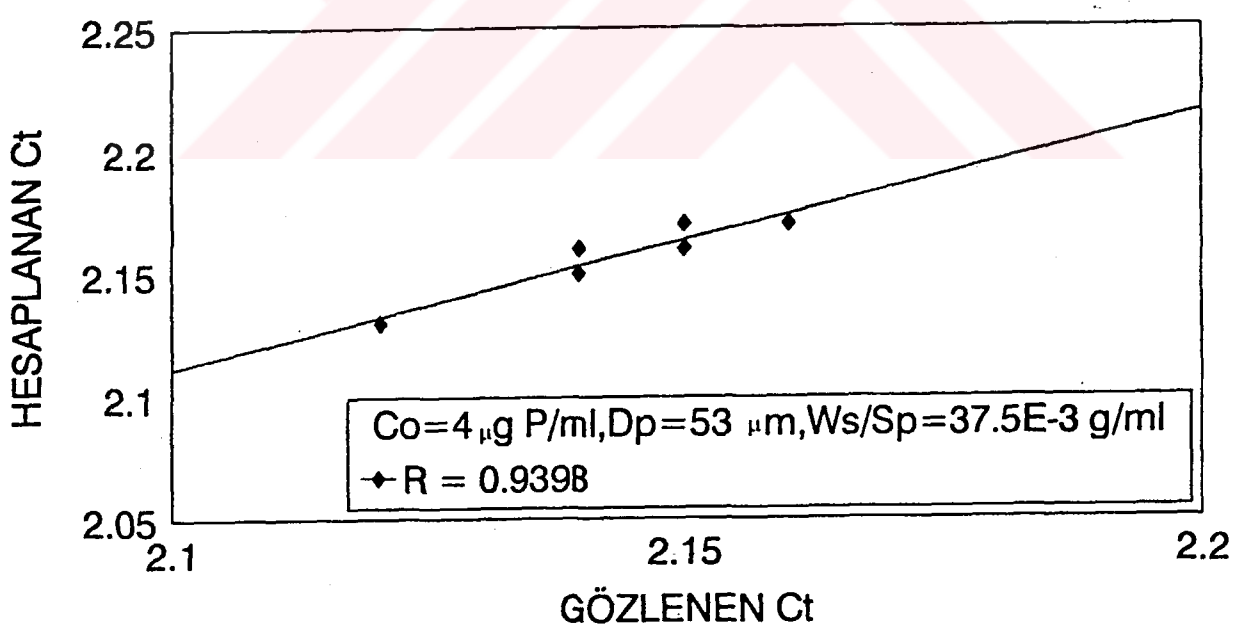
şeklinde gösterilen ilişki b,a = f (C_o) olduğu kabul edildiğinde ve a ile b sabitleri için elde edilen değerlerin (7.6) bağıntısında yerine konmasıyla;

$$C_t = (-3.0243 + 1.2907 \cdot C_o) \cdot (1.0002 - 1.6946 \cdot 10^{-5} C_o)^t \qquad (7.7)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemden elde edilen C_t'ler grafiğe geçirilirse, (7.7) bağıntısının doğruluğu kanıtlanır (Şekil 7-14, Şekil 7-15) [25].



Şekil 7-14 C_o = 8 µg P / ml (7.7) Bağıntısının Sağlaması



Şekil 7-15 C_o = 4 µg P / ml (7.7) Bağıntısını Sağlaması

Yüksek C_o değerleri için adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu açıktır [25].

7.4.4.3. Fosfat Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının (W_S) Etkisi

Adsorpsiyona W_S'in etkisini inceleyebilmek için C_o = 8 μg P / ml için 53 μm, 106 μm ve karışık boyuttaki bentonitlerin 1.5, 2.0, 2.25 ve 2.50 g'lık miktarları için deneyler yapılmış, elde edilen sonuçlar Tablo 7-8'de özetlenmiştir.

Aynı şekilde C_O = 4 μg P / ml için ise 1.0, 1.4 ve 2.0 g'lık adsorbanlarla deneyler tekrarlanmış, elde edilen sonuçlar yine Tablo 7.8'de verilmiştir. Aynı işlemler C_O = 1 μg P / ml için 1.0, 1.25, 1.50, 1.75 ve 2.00 g'lık miktarlarla yapılmış ve deney sonuçları Tablo 7-8'de açıklanmıştır.

Her üç grup deneyden elde edilen sonuçlarla çizilen, p'ye karşılık D_p ilişkisi Şekil 7-16, Şekil 7-17, Şekil 7-18'de gösterilmiştir.

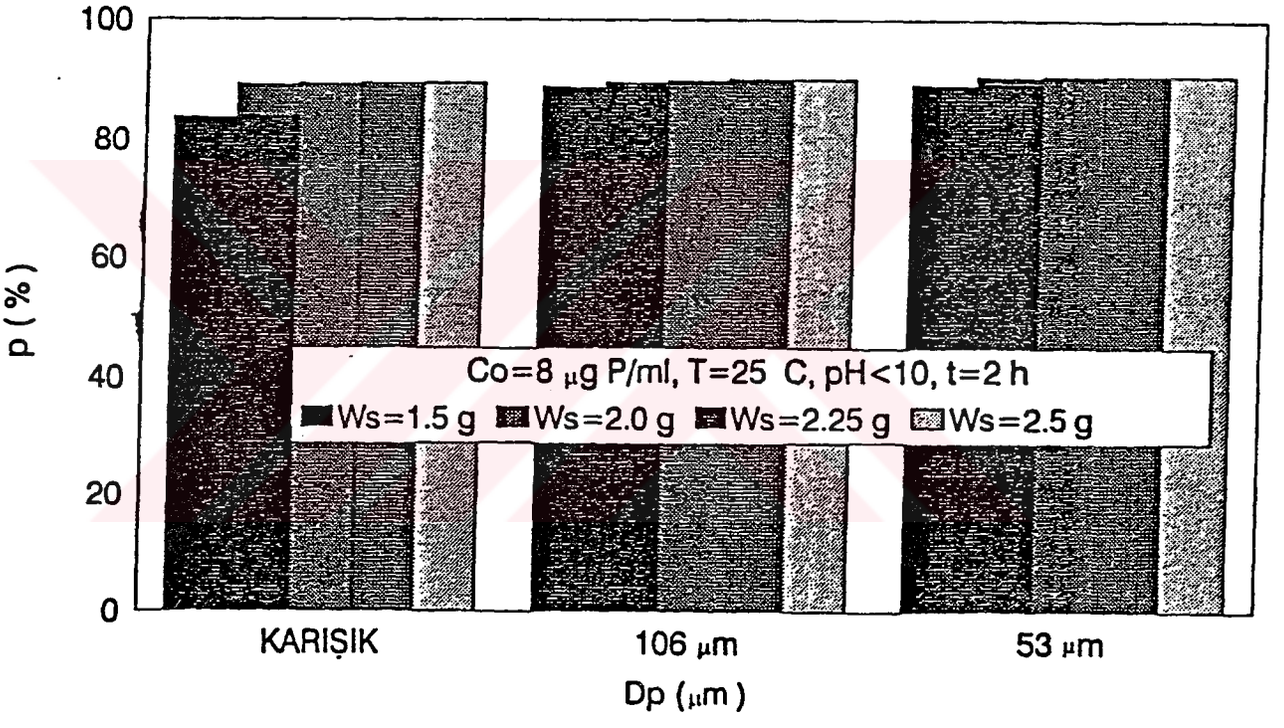
Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi, C_o = 8 μg P / ml için 2.0, 2.25 ve 2.50 g'lık adsorban miktarları hemen hemen aynı p miktarına sahip olduğu ve 1.5 g'lık adsorban miktarı ise digerlerine göre daha az bir p miktarına sahip olduğu gözlenmektedir.

C_o = 4 μg P / ml için, tüm D_p'ler için, en yüksek adsorban miktarı olan W_s = 2.0 g en yüksek p değerine sahiptir.

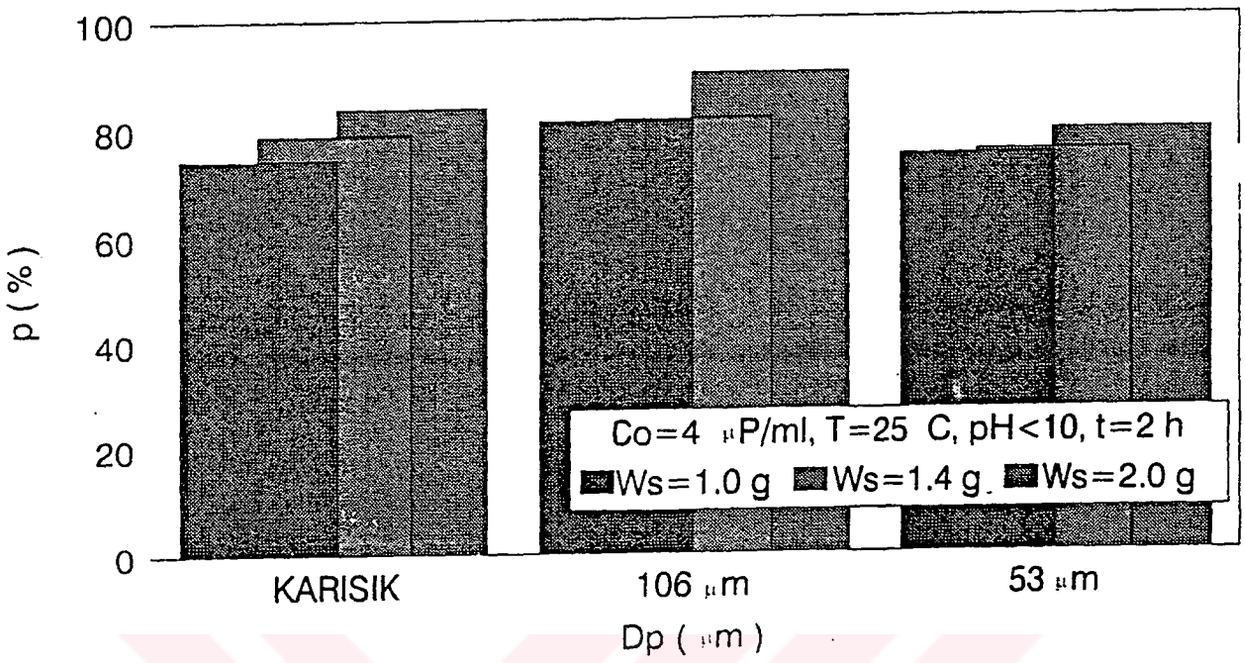
C_o = 1 μg P / ml için ise karışık boyutlu bentonitin deneylerde kullanılan en yüksek W_s'i, en yüksek p'ye sahiptir.

Tablo 7-8 Başlangıç Konsantrasyonuna W_s'in Etkisi

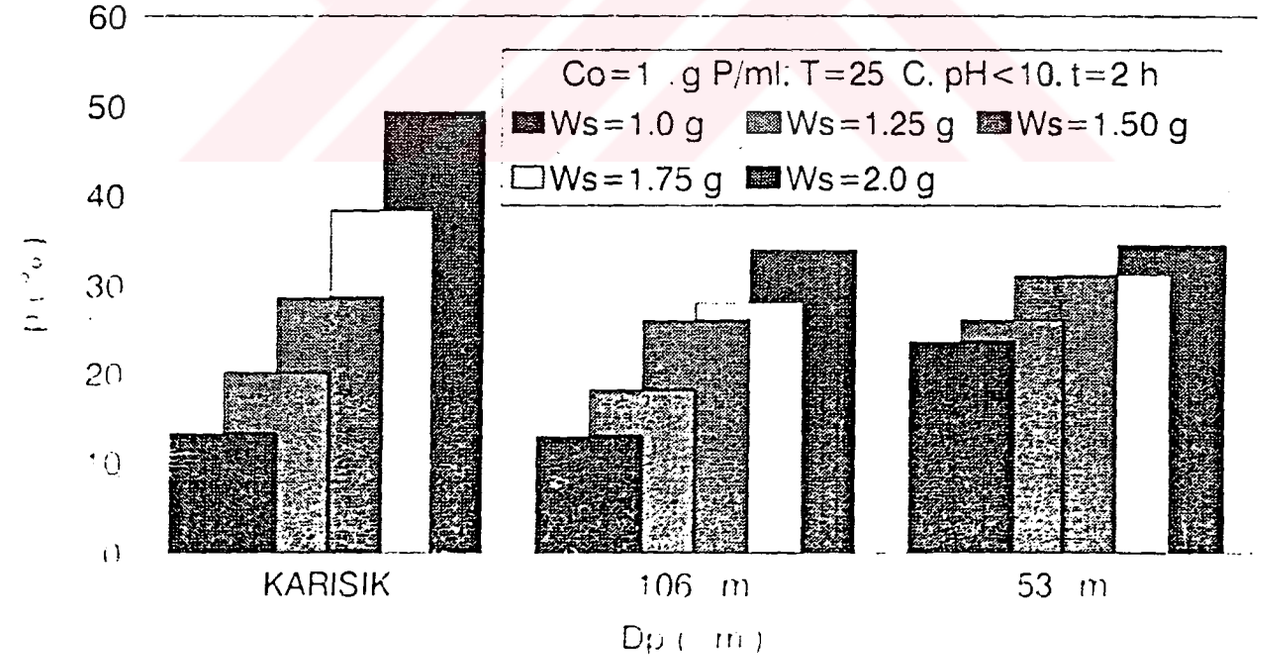
C_o (µg P / ml)	8			4			1		
D_p (µm)	Kar.	106	53	Kar.	106	53	Kar.	106	53
W_s/S_p (g/ml).10^{-3}	p (%)			p (%)			p (%)		
25.00				74.34	81.18	74.75	13.26	12.98	23.64
31.25							20.25	18.28	26.09
35.00				78.87	81.46	75.40			
37.50	83.72	88.78	89.14				28.62	26.00	31.16
43.75							38.33	28.01	31.26
50.00	89.08	89.51	90.50	83.82	89.98	79.16	49.38	34.01	34.62
56.25	89.25	89.81	90.78						
62.50	89.41	90.08	90.82						



Şekil 7-16 C_o = 8 µg P / ml Üzerine W_s'in Etkisi



Şekil 7-17 C_o = 4 µg P / ml Üzerine W_s'in Etkisi



Şekil 7-18 C_o = 1 µg P / ml Üzerine W_s'in Etkisi

7.4.4.4. Fosfat Adsorpsiyonuna Temas Süresinin (t) Etkisi

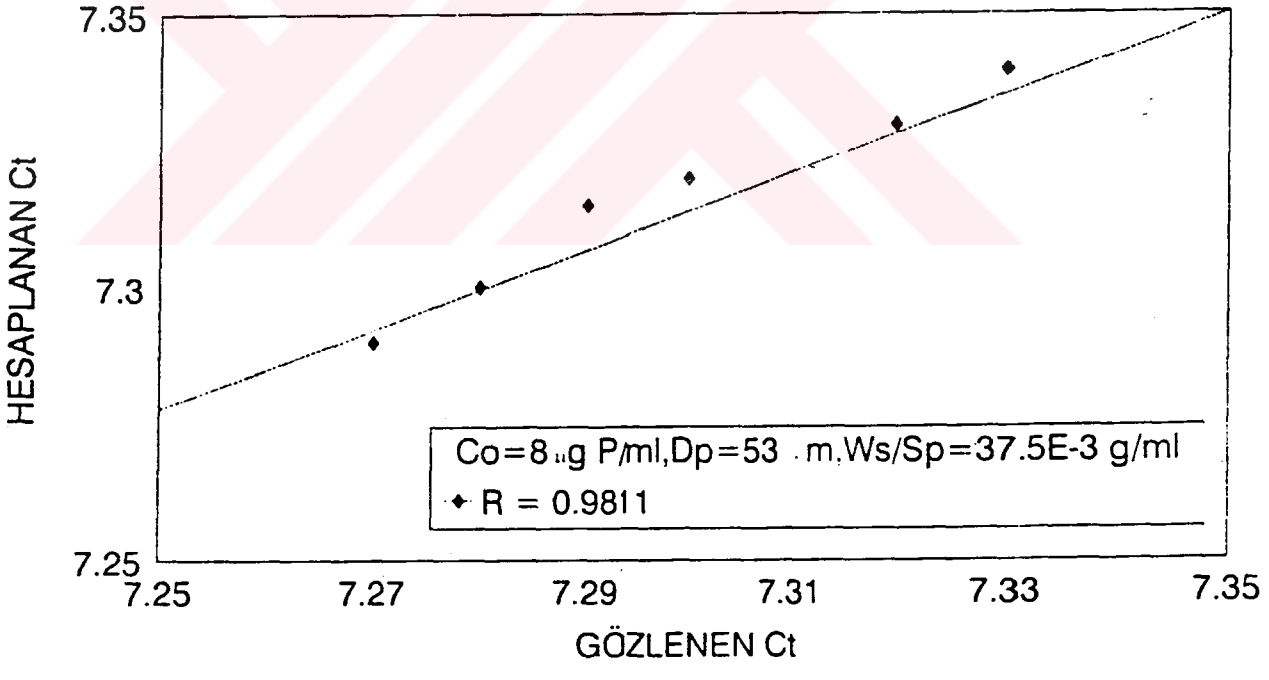
Deneysel verilere dayanarak, tüm C_o değerleri için, adsorplanan fosfat (C_t) ile temas süresi arasındaki ilişki 7.4.4.2.'deki (7.6) bağıntısı gibidir.

C_o = 8 µg P / ml için geçerli a ve b katsayıları (7.6) bağıntısında yerine konulduğunda;

$$C_t = 7.3014.(1.00002218)^t \qquad (7.8)$$

bağıntısı elde edilir.

Bu denklemden elde edilen C_t'ler grafiğe geçirildiğinde, Şekil 7-19'da görüldüğü gibi her iki grup C_t birbirine uymaktadır.

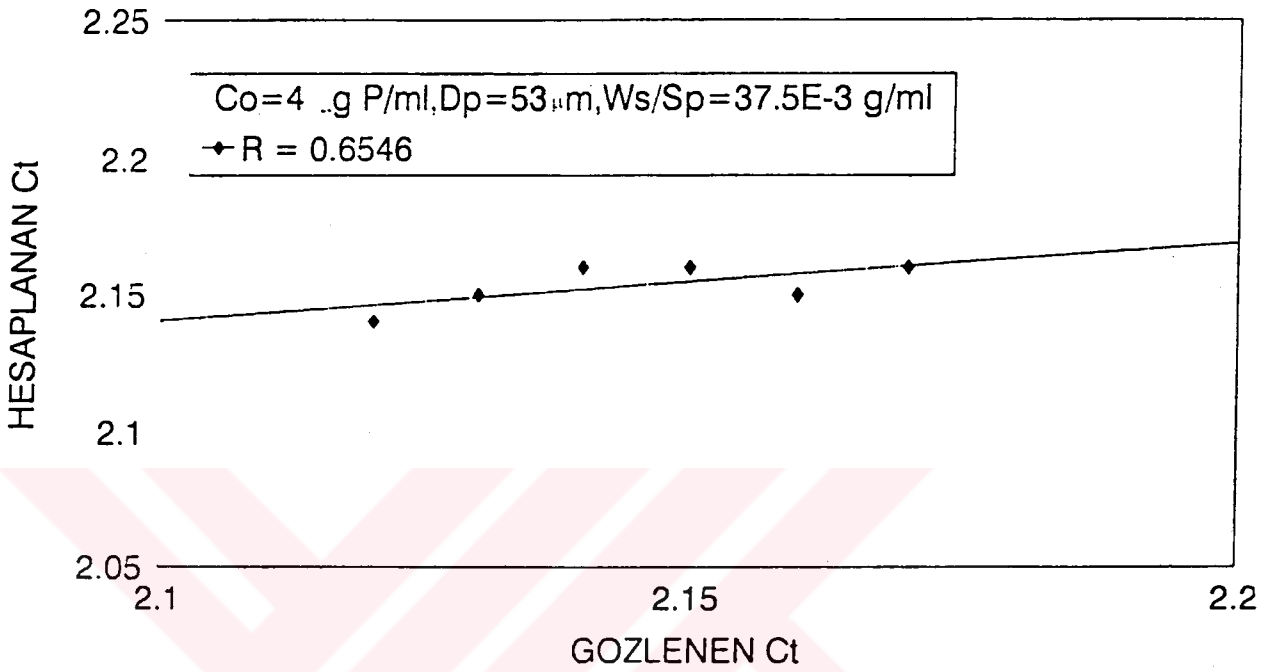


Şekil 7-19 (7.8) Bağıntısını Sağlaması

Aynı işlemler C_o = 4 µg P / ml için yapıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$C_t = 2.1386.(1.00009)^t \qquad (7.9)$$

Bu bağıntının sağlaması da Şekil 7-20'de gösterilmiştir [25].



Şekil 7-20 (7.9) Bağıntısının Sağlaması

7.4.5. Adsorpsiyon İzotermleri

4.3.1.'de açıklanan Freundlich İzoterminin deney sonuçlarına uyduğu görülmüştür. Ancak, çalışılan en küçük başlangıç konsantrasyonu olan 1 µg P / ml için çizilen izotermlerin eğimleri negatif çıkmasından dolayı herhangi bir izotermin uygunluğu söz konusu olmadığı anlaşılmıştır.

(4.2) bağıntısı kullanılarak, tüm C_e'lar için, log (x / m) değerlerine karşı log (C_e) değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 7-21, Şekil 7-22) bir lineerlik elde edildiği görülmektedir. Bu lineerlikten yararlanarak elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7-9'da gösterilmektedir.

Tablo 7-9 Freundlich İzotermi Sabitleri

C_o	8 µg P / ml			4 µg P / ml		
D_p	K_f	n	R	K_f	n	R
Karışık	3.55	1.19	0.91	2.75	0.81	0.99
106 µm	11.48	0.24	1.0	4.27	0.95	0.94
53 µm	6.92	0.37	0.96	4.17	0.42	0.90

Adsorplanan fosfat miktarı aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$q_e = x / m \qquad (7.10)$$

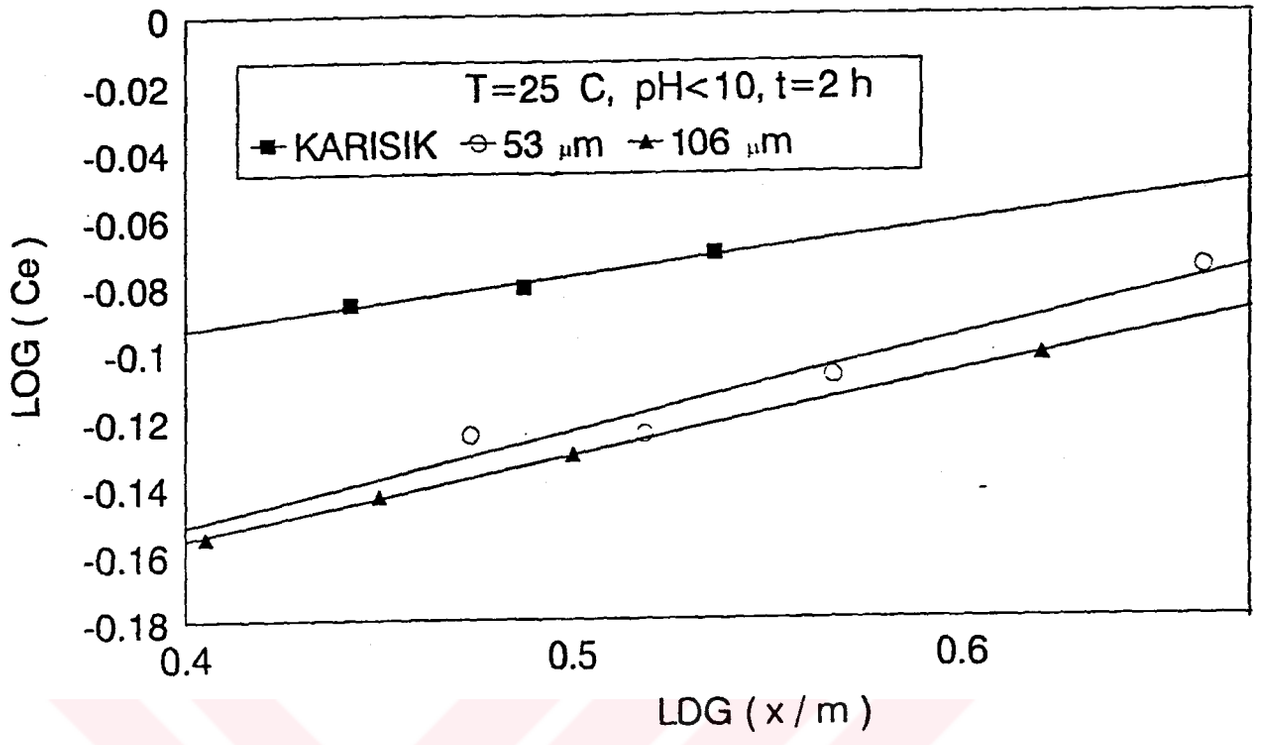
ve q_e degerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 7-24, Şekil 7-25 ve Şekil 7-26) oluşan eğrilerde bir bükülme noktası göze çarpmaktadır. Bu noktada adsorpsiyon tek tabaka kapasitesine eşit olmaktadır. Bundan faydalanarak adsorbanın spesifik yüzey alanı hesaplanır [8].

4.3.3.'de açıklanan ve (4.10) bağıntısıyla tanımlanan BET İzotermi'nde, fosfat iyonu için geçerli olan M = 95 g / mol-g ve A_m = 50.2655 $A°^2$ değerleri yerine konulduğunda tüm C_o ve D_p'ler için adsorbanın tek tabaka kapasitesi ve spesifik yüzey alanı hesaplanıp Tablo 7-10'da gösterilmiştir.

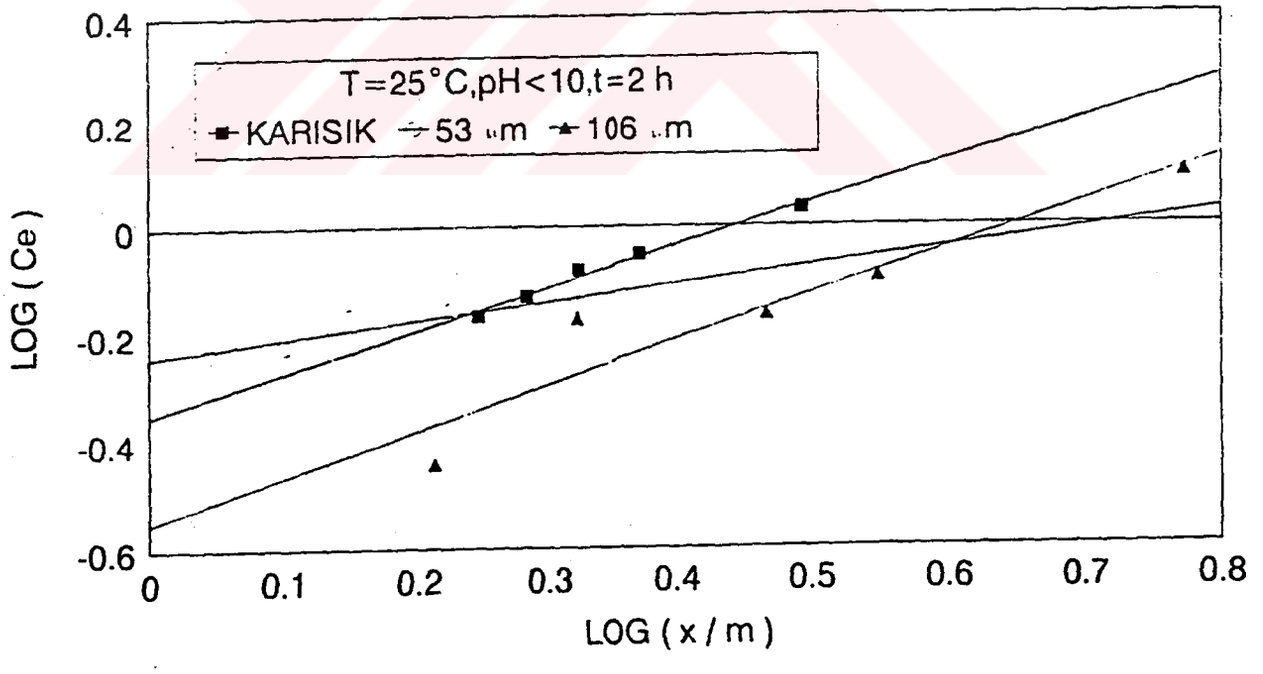
Tablo 7-10 BET İzotermi Sabitleri

C_o	8 µg P / ml	4 µg P / ml	1 µg P / ml
D_p		S_A (m^2)	
Karışık	9.56	5.79	0.56
106 µm	8.28	7.53	0.51
53 µm	12.74	4.05	0.53

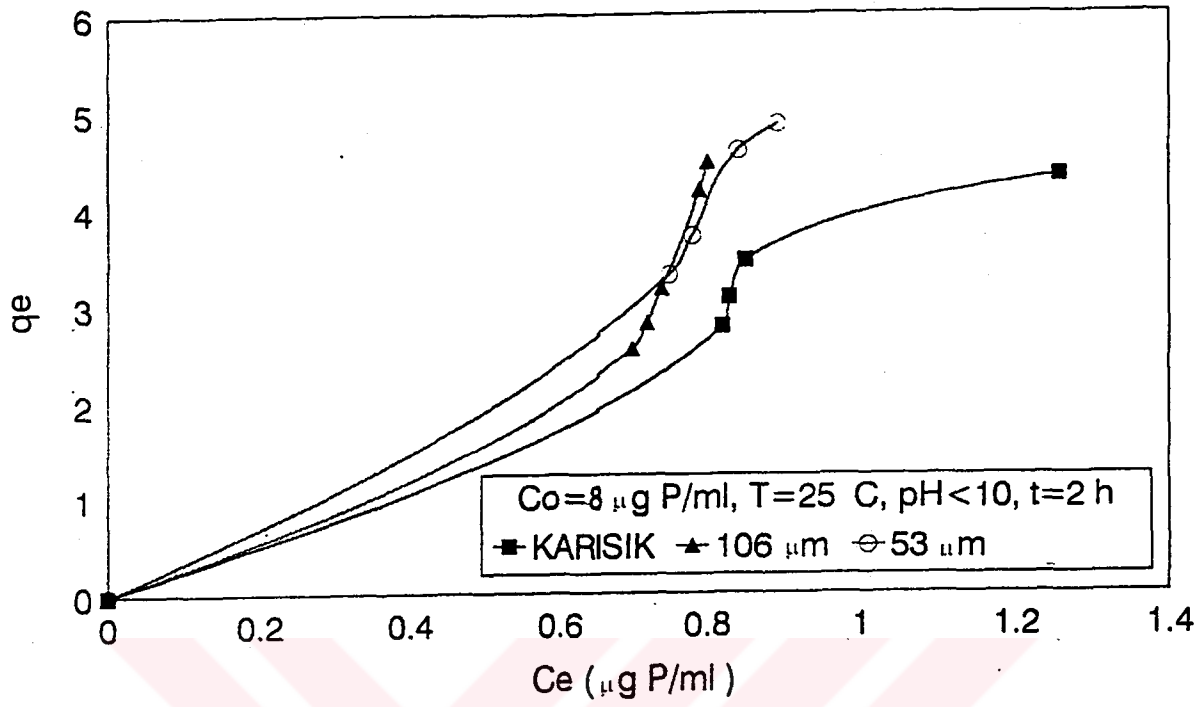
C_o = 8 µg P / ml için D_p = 53 µm, C_o = 4 µg P / ml için D_p = 106 µm ve C_o = 1 µg P / ml için ise karışık boyuttaki bentonitin en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu Tablo 7-10'da açıkca görülmektedir.



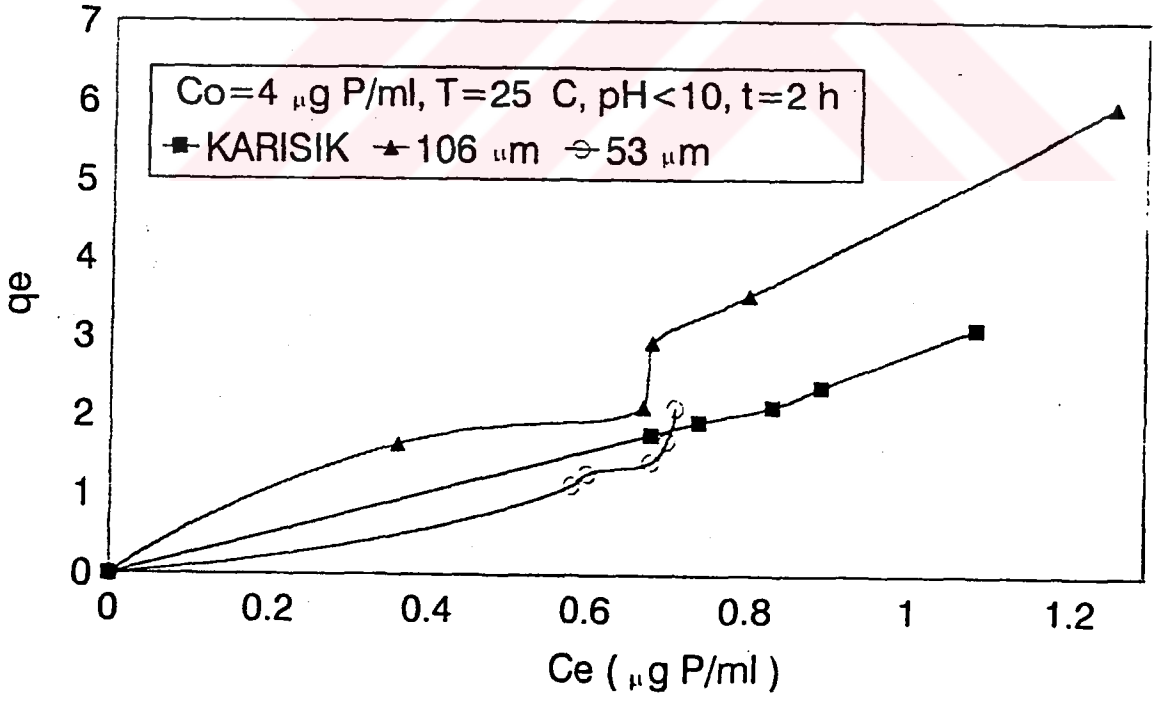
Şekil 7-21 C_o = 8 µg P / ml İçin Freundlich İzotermi



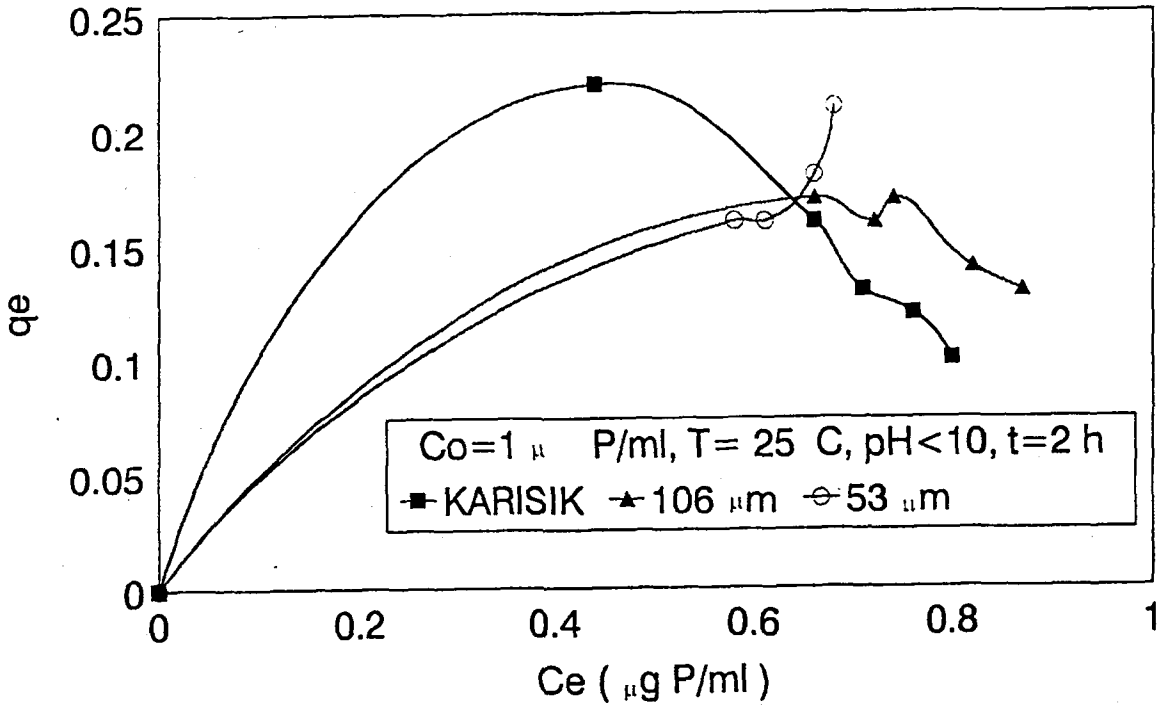
Şekil 7-22 C_o = 4 µg P / ml İçin Freundlich İzotermi



Şekil 7-23 C_o = 8 µg P / ml İçin BET İzotermi Sabitinin Okunmasına Ait Şekil



Şekil 7-24 C_o = 4 µg P / ml İçin BET İzotermi Sabitinin Okunmasın Ait Şekil



Şekil 7-25 C_o = 1 µg P / ml İçin BET İzotermi Sabitinin Okunmasına Ait Şekil

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. SONUÇLAR

Sulara çeşitli yollardan karışan fosfatın çeşitli adsorbanlarla (pirinç kabuğu, mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu ve bentonit) giderilmesi üzerine şu sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Deneylerde kullanılan ve organik bazlı, doğal adsorbanların, inorganik fosfatı adsorplamakta başarılı olmadığı gözlenmiştir. Bunun üzerine yapılan çeşitli aktivasyon yöntemleri de bu sonucu değiştirmemiştir.

2. Kullanılan diğer bir adsorban olan inorganik bazlı bentonit ise, fosfat giderme üzerine başarılı olduğu gözlenmiştir. % 90 civarında fosfat giderme verimi elde edilmiştir.

3. Fosfat giderme üzerinde, adsorbanın miktarı (W_s), adsorbanın partikül çapının (D_p), başlangıç fosfat konsantrasyonu (C_o) ve temas süresinin (t) etkisi olduğu gözlenmiştir.

4. D_p küçüldükce, giderme verimi artmaktadır. Çünkü, D_p ne kadar küçük olursa, adsorbanını spesifik yüzey alanı artar.

5. C_o miktarı arttıkca, fosfat giderme yüzdesi arttmaktadır.

6. D_p'nin C_o üzerine etkisi BET İzotermi ile ispatlanmıştır. Tablo 7-10 bunu açıklamaktadır.

7. Tüm bu parametrelerin birbirleriyle ilişkileri incelenerek, formüller çıkarılmış ve elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlara olan yakınlığı Tablo 8-1'de sıralanmıştır.

8. Deney sonuçlarının Freundlich İzotermi'ne uygunluğu gözlenmiştir. Tablo 7-9 'da görüldüğü gibi elde edilen doğruların regresyon katsayıları oldukca yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 8-1 Çıkarılan Formüllere Ait Sonuçlar

Bağıntı	İçerik	Şekil No	Regresyon Kt.
7.4	C_o =4 μg P/ml, D_p = 106 μm	7-9	0.9449
7.5	C_o =1 μg P / ml D_p =106 μm	7-10	0.9895
7.7	C_o = 8 μg P /ml, D_p = 53 μm, $W_s/S_p = 50.10^{-3}$ g/ml	7-14	0.9780
7.7	C_o = 4 μg P /ml, D_p = 53 μm, $W_s/S_p = 50.10^{-3}$ g/ml	7-15	0.9398
7.8	C_o = 8 μg P /ml, D_p = 53 μm, $W_s/S_p = 50.10^{-3}$ g/ml	7-19	0.9811
7.9	C_o = 4 μg P /ml, D_p = 53μm, $W_s/S_p = 50.10^{-3}$ g/ml	7-20	0.6546

8.2. ÖNERİLER

1. Deneylerde kullanılan organik adsorbanların fosfat giderimi üzerine verimli hale getirilmesi için daha komplike aktivasyon işlemleri yapılmalıdır.

2. Parametre olarak pH ve sıcaklığın da incelenmesiyle daha verimli ve daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

3. Ek olarak çalkalama hızı da parametre olarak incelenebilir.

4. Kullanılan adsorbanların geri kazanılması üzerinde durulmalıdır.

5. Deneyler sonunda oluşan çevre kirlenmesi dikkate alınmalıdır.

EK A

```
10 REM LINEER ILISKILER BELIRLEME PROGRAMI LINAL1
20 Z=20:DIM X(Z),Y(Z),XX(Z),YY(Z),YHES(Z),EG(Z),KA(Z),TSAP(Z),HATA(Z)
30 DIM CC(Z),ALF(Z),BET(Z),ADI$(Z)
40 INPUT "MEVCUT NOKTA SAYISINIGIRINIZ";N:DENSAY=11:DENK=-1
50 LPRINT N;:LPRINT "ADET DATA CIFTINI X,Y SIRASIYLA GIRINIZ"
60 FOR I=1 TO N:INPUT X(I),Y(I):NEXT I:FOR I=1 TO DENSAY:READ ADI$(I):NEXT I
70 DATA Y=A*X+B,Y=B*A^X,Y=B*A^X+C,Y=B*X^A,Y=B*X^A+C,Y=1/(A*X+B)
80 DATA Y=X/(A*X+B),Y=YK+(X-XK)/(A*X+B),Y=BO+B*X+A*X*X,Y=Y1+B*(X-X1)^A
90 DATA Y=YN-B*(XN-X)^A,Y=1+A/X+B/(X*X)
100 FOR I=1 TO N:IF Y(I)<0 THEN 120
110 NEXT I:GOTO 130
120 FOR I=1 TO N:X(I)=-X(I):Y(I)=-Y(I):NEXT I
130 FOR J=1 TO N:FOR I=1 TO N-1:IF X(I)<X(I+1) THEN 150
140 SWAP X(I),X(I+1):SWAP Y(I),Y(I+1)
150 NEXT I:NEXT J:LPRINT "NOKTA          XDATA          YDATA":LPRINT
160 FOR I=1 TO N:LPRINT I,X(I),Y(I):NEXT I
170 DENK=DENK+1
180 ON DENK GOTO 210,250,280,310,340,370,400,470,500,550,600
190 LPRINT "BASIT LINEER ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM ";ADI$(DENK)
200 FOR I=1 TO N:XX(I)=X(I):YY(I)=Y(I):NEXT I:GOSUB 800:GOTO 650
210 LPRINT "USTEL ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM   ";ADI$(DENK)
220 FOR I=1 TO N:IF Y(I)=<0 THEN 630
230 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=X(I):YY(I)=LOG(Y(I)):NEXT I
240 GOSUB 800:IF B$="SONSUZ" THEN 630 ELSE 650
250 LPRINT "BOZUCU TERIMLI USTEL ILISKI DEKLEM NO:";DENK,"BICIM  ";ADI$(DENK)
260 GOSUB 1090:FOR I=1 TO N:IF (Y(I)-C)=<0 THEN 630
270 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=X(I):YY(I)=LOG(Y(I)-C):NEXT I:GOTO 240
280 LPRINT "TAM LOGARITMIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM  ";ADI$(DENK)
290 FOR I=1 TO N:IF Y(I)=<0 OR X(I)=<0 THEN 630
300 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=LOG(X(I)):YY(I)=LOG(Y(I)):NEXT I:GOTO 240
310 LPRINT "BOZUCU TERIMLI TAM LOGARITMIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM ";ADI
$(DENK)
320 GOSUB 1090:FOR I=1 TO N:IF(Y(I)-C)=<0 OR X(I)=<0 THEN 630
330 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=LOG(X(I)):YY(I)=LOG(Y(I)-C):NEXT I:GOTO 240
340 LPRINT "BASIT HIPERBOLIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM  ";ADI$(DENK)
350 FOR I=1 TO N:IF Y(I)=0 THEN 630
360 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=X(I):YY(I)=1/Y(I) :NEXT I:GOTO 240
370 LPRINT "KARMASIK HIPERBOLIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM  ";ADI$(DENK)
380 FOR I=1 TO N:IF Y(I)=0 THEN 630
390 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=X(I):YY(I)=X(I)/Y(I):NEXT I:GOTO 240
400 LPRINT "MERKEZ NOKTA PIVOTLU DIKEY HIPERBOLIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICI
M ";ADI$(DENK)
410 IF N=2*INT(N/2) THEN 430
420 K=INT(N/2)+1:YK=Y(K):XK=X(K):GOTO 440
430 K1=INT(N/2):K2=K1+1:XO=(X(K1)+X(K2))/2:GOSUB 1140:YK=YARA:XK=XO
440 PP=0:FOR I=1 TO N:IF Y(I)=YK THEN PP=PP+1:GOTO 460
450 XX(I)=X(I):YY(I)=(X(I)-XK)/(Y(I)-YK)
460 NEXT I:GOTO 240
470 LPRINT "PARABOLIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM  ",ADI$(DENK)
480 X1=X(1):Y1=Y(1):FOR I=2 TO N:XX(I-1)=X(I)
490 YY(I-1)=(Y(I)-Y1)/(X(I)-X1):NEXT I:N=N-1:GOTO 240
500 LPRINT "ILK NOKTAYA GORE DUZELTILMIS USTEL ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM
";ADI$(DENK)
510 X1=X(1):Y1=Y(1):FOR I=2 TO N
520 IF (Y(I)-Y1)<.0001 OR (X(I)-X1)<.0001 THEN 630
530 NEXT I:FOR I=2 TO N:YY(I-1)=LOG((Y(I)-Y1))
540 XX(I-1)=LOG(X(I)-X1):NEXT I:N=N-1:GOTO 240
550 LPRINT "SON NOKTAYA GORE DUZELTILMIS USTEL ILISKI DENKLEM NO";DENK,"BICIM
";ADI$(DENK)
560 XN=X(N):YN=Y(N):FOR I=1 TO N-1
570 IF (YN-Y(I))<.0001 OR (XN-X(I))<.0001 THEN 630
580 NEXT I:FOR I=1 TO N:XX(I)=LOG(XN-X(I)):YY(I)=LOG(YN-Y(I))
590 NEXT I:N=N-1:GOTO 240
600 LPRINT "REEL PARABOLIK ILISKI DENKLEM NO:";DENK,"BICIM  ";ADI$(DENK)
```

```
610 FOR I=1 TO N:IF X(I)=0 THEN 630
620 NEXT I:FOR I=1 TO N:YY(I)=X(I)*X(I)*(Y(I)-1):XX(I)=X(I):NEXT I:GOTO 240
630 LPRINT "TANIMSIZLIK VAR.BU TIP DENKLEM DENEMESI ATLANIYOR."
640 TSAP(DENK)=200:B$="ALI"
650 IF DENK=DENSAY THEN 680 ELSE 170
660 REM EN UYGUN HATAYI VERN DENKLEM TIPI BELIRLENIYOR.
670 L=0:FH=TSAP(1):FOR I=1 TO DENK:IF TSAP(I)<FH THEN 690
680 EN=TSAP(I):L=I
690 NEXT I:LPRINT "VERILEN DATAYI EN IYI KARAKTERIZE EDEN DENKLEM:";ADI$(L)
700 IF L=1 OR L=2 OR L=3 OR L=4 OR L=9 OR L=10 THEN KA(L)=EXP(KA(L))
710 IF L=1 OR L=2 THEN EG(L)=EXP(EG(L))
720 IF L=3 THEN KA(L)=BB
730 LPRINT "BU DENKLEMIN SABITLERININ DEGERI:  A=";EG(L);"  B=";KA(L)
740 IF L=3 OR L=4 THEN LPRINT "BOZUCU SABITIN DEGERI  C=";CC(L)
750 IF L=7 THEN LPRINT "PIVOT NOKTA XK=";XK,"   YK=";YK
760 IF L=8 THEN LPRINT "B0=";B0
770 IF L=9 THEN LPRINT "X1=";X(1), "Y1=";Y(1)
780 IF L=10 THEN LPRINT "XN=";X(N), "YN=";Y(N)
790 BH=TSAP(L)/N:LPRINT "DENKLEMIN ORTALAMA BIREYSEL HATASI=";BH:END:
800 REM LINEER ILISKININ SABITLERINI BELIRLEYEN,HATALARI HESAPLAYAN VE SONUCLARI
 BASAN ALT PROGRAM.
810 XTOP=0:YTPO=0:XYTOP=XKARET=0:FOR I=1 TO N:XTOP=XTOP+XX(I)
820 YTOP=YTOP+YY(I):XYTOP=XYTOP+XX(I)*YY(I):XKARET=XKARET+XX(I)*XX(I):NEXT I
830 IF (N*XKARET-XTOP*YTOP)<.0001 THEN 1050
840 EM=(N*XYTOP-XTOP*YTOP)/(N*XKARET-XTOP*XTOP)
850 KAYIM=YTOP/N-EM*XTOP/N:EG(DENK)=EM:KA(DENK)=KAYIM:HTOP=0
860 LPRINT "X VERI         Y VERI         YHES.          MUTLAK FARK"
870 IF DENK=8 OR DENK=9 OR DENK=10 THEN N=N+1
880 FOR I=1 TO N:ON DENK GOTO 900,900,930,930,960,960,960,1000,1020,1020,1040
890 YHES(I)=EM*X(I)+KAYIM:GOTO 1060
900 E=EXP(KAYIM):A=EXP(EM)
910 IF DENK=1 THEN YHES(I)=E*A^X(I):GOTO 1060
920 IF DENK=2 THEN YHES(I)=B*A^X(I)+C:GOTO 1060
930 B=EXP(KAYIM):A=EM
940 IF DENK=3 THEN YHES(I)=B*X(I)^A:GOTO 1060
950 IF DENK=4 THEN YHES(I)=B*X(I)^A+C:GOTO 1060
960 IF BS(EM*X(I)+KAYIM)<.0001 THEN 1050
970 IF DENK=5 THEN YHES(I)=1/(EM*X(I)+KAYIM):GOTO 1060
980 IF DENK=6 THEN YHES(I)=X(I)/(EM*X(I)+KAYIM):GOTO 1060
990 IF DENK=7 THEN YHES(I)=YK+(X(I)-XK)/(EM*X(I)+KAYIM):GOTO 1060
1000 BB=KAYIM-EM*X1:B0=Y1-BB*X1*X1
1010 YHES(I)=B0+BB*X(I)+EM*X(I):GOTO 1060
1020 B=EXP(KAYIM):IF DENK=9 THEN YHES(I)=B*(X(I)-X1)^EM+Y1:GOTO 1060
1030 YHES(I)=-B*(XN-X(I))^EM+YN:GOTO 1060
1040 YHES(I)=1+EM/X(I)+KAYIM/(X(I)*X(I)):GOTO 1060
1050 B$="SONSUZ":RETURN
1060 HATA(I)=ABS(Y(I)-YHES(I)):HTOP=HTOP+HATA(I)
1070 LPRINT X(I),Y(I),YHES(I),HATA(I):NEXT I:TSAP(DENK)=HTOP:LPRINT
1080 LPRINT "DENKLEMIN TOPLAM MUTLAK HATASI=";HTOP:RETURN
1090 REM BOZUCU C SABITININ HESAPLANDIGI ALT PROGRAM
1100 CTOP=0:K=INT(N/2):FOR I=1 TO K
1110 IF DENK=2 THEN X3=(X(I)+X(N+1-I))/2 ELSE X3=SQR(ABS(X(I)-X(N+1-I)))
1120 GOSUB 1140:Y3=YARA:CTOP=CTOP+(Y(I)*Y(N+1-I)-Y3*Y3)/(Y(I)+Y(N+1-I)-2*Y3)
1130 NEXT I:C=CTOP/K:CC(DENK)=C:RETURN
1140 REM LAGRANGE INTERPOLASYON YAPAN ALT PROGRAM
1150 YARA=0:FOR II=1 TO N:P=1:FOR JJ=1 TO N
1160 IF II<>JJ THEN P=P*(X3-X(JJ))/(X(II)-X(JJ))
1170 NEXT JJ:YARA=YARA+P*Y(II):NEXT II:RETURN
```

KAYNAKLAR

[1] ÖZDEMİR, H. İ., İlaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya, Sayı 387, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul (1981).

[2] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 27, pp. 426-472 (1982).

[3] BATUR, A. Nursen, Sularda Bulunan Fosfatların Demir (III) Tuzları İle Giderilmesine Ait İki Çalışma Modeli, Doktora Tezi, İstanbul (1977)

[4] BOWKER, R. P. G., STENSEL, H. David, Phosphorus Removal From Wastewater, Polution Technology Review No. 189, pp. 3-13 (1990)

[5] RUTHVEN, Douglas M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, University of New Brunswick, Frediction, pp. 65-72 (1984)

[6] GÜR, N., " Pestisitlerin Bentonitle Adsorpsiyonu ", Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya Metalurji Fak., s. 30-55, Haziran 1994

[7] SUZUKI, Motoyukı, Chemical Engineering Monographs 25, Adsorption Engineering, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Japan, pp. 43-45 (1989)

[8] BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR, S. B.,Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships.

Isotherm Relationships and Utility in the Field, Wat. Res.,Vol. 27, No. 2, pp. 325-335 (1993c)

[9] GÜR, N., " Pestisitlerin Bentonitle Adsorpsiyonu ", Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya Metalurji Fak., s. 42-44, Haziran 1994

[10] LORENZ, K. J., KULP, K. ed., Handbook of Cereal Science and Technology, Marcel Hekker Inc., NY, pp. 85-127 (1987)

[11] KESKİN, H., Besin Kimyası, Gürçay Matbaacılık Tic. Lim. Şti., İstanbul (1987)

[12] BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR, S. B., Use of TNSAC in Phosphate. Adsorption Studies and Relationships. Literature, Experimental Methodology, Justification and Effects of Process Variabels, Wat. Res., Vol. 27, No. 2, pp. 303-312 (1993a)

[13] DONNELY, B. J., Rice in Cereal Technology, SFT 440, pp. 159-168 (1989)

[14] SHEWFELT, A. L., YOUNG, C., Storage Stability of Peanut Based Foods: A Review, J. Food Sci., 42 (5), pp.1148-1152 (1977)

[15] BÜYÜK LAROUSSE, SÖZLÜK VE ANSİKLOPEDİ, Cilt. 24, Interpress- Basın ve Yayıncılık A.Ş., İstanbul (1986)

[16] ST. ARCELO, A. J., KUCK, J. C., ORY, R. L., Role of Lipoxygenase and Lipid Oxidation in Quality of Oilseeds, J. Agric. Food Chem.,27 (2), pp. 229-239 (1979)

[17] ERDİNÇ, Ş. Ş., Bentonitlerin Metalurjideki Uygulamaları Yönünden Araştırılması ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açıdan İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul, s. 9-21 (1976)

[18] HOUSE, W. A., DONALDSON, L., " Adsorption And Coprecipitation Of Phosphate On Calcite ", Journal Of Colloid Interface Science, Vol. 112, No. 2, August 1986

[19] HOUSE, W. A., CASEY, H., DONALDSON, L., SMITH, S., " Factors Affecting The Coprecipitation Of Inorganic Phosphate With Calcite In Hardwaters-1 ", Wat. Res., Vol. 20, No. 7 pp. 917-927, 1986

[20] BRATTEBO, H., ODEGAARD, H., " Phosphorus Removal By Granular Activated Alümina ", Wat. Res., Vol. 20, No. 8, pp. 977-986, 1986

[21] KAWASHIMA, M., TAINAKA, Y., HORI, T., KOYAMA,M., TAKAMATSU T., " Phosphate Adsorption Onto Hydrous Manganese (IV) Oxide In The Presence Of Divalent Cations ", Wat. Res., Vol. 20, No. 4, pp. 471-475, 1986

[22] ISTVANOVICS, V., HERODEK, S., SZILAGYI, F., " Phosphate Adsorption By Different Sediment Fractions In Lake Balaton And Its Protecting Reservoirs ", Wat. Res., Vol. 20, No. 2, pp 1357-1365, 1986

[23] FOX, I., MALATI, M. A., PERRY, R., " The Adsorption And Release Of Phosphate From Sediments Of A River Receiving Sewage Effluent ", Wat. Res., Vol. 23, No. 6, pp. 725-732, 1986

[24] ÖZTÜRK, B., ONAR, A. N., " Atıksudan Fosfat Giderimi ", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu I. Bildirileri I. Cilt, S. 770-778, 21-22 Mayıs 1991, Boğaziçi Üni., İst.

[25] BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR S. B., Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships. Effect of Adsorption Operating Variables and Related Relationships, Wat. Res., Vol. 27, No.2, pp. 313-324 (1993b)

[26] KAYA, Selma, " Çeşitli Adsorbanlar İle Hümik Bileşiklerinin Adsorpsiyonu Üzerine Bir Çalışma ", Yüksek Lisans Tezi İTÜ Kimya Metalurji Fak., Şubat 1995

[27] ALPAGUT, Müzeyyen, " Atık Sulardan Fenol Giderimi ", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Kimya Metalurji Fak., Haziran 1995

[28] GREENBERG, Arnold E., CLESCERİ, Lenore S., EATON, Andrew D., Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater, 18 th. Edition, 4500-P, pp. 108-117 (1982)

ÖZGEÇMİŞ

Yeşim BAŞURAL, 11.03.1971'de İstanbul'da doğdu. İlkokulu, Yeniköy İlkokulu'nda (1977-1982), orta ve lise öğrenimini Beşiktaş Kız Lisesi'nde (1982-1988) tamamladı. Üniversite öğrenimini İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde (1988-1993 Şubat) tamamladı. İTÜ Vakfı Yabancı Diller Okulu'nun İngilizce Master Hazırlık Sınıfı'nda (1992-1993) İngilizce öğrenim gördü. 1993 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Kimya Mühendisliği Master Programı'na 9. olarak girdi.

Orta ve lise yıllarında basketbol, üniversite yıllarında ise hentbol sporları ile upraşarak çeşitli başarılar kazandı.