



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ARITMA TESİSİ ÇAMURU KULLANILARAK
ATIKSUDAN FOSFAT GİDERİMİ**

Ercan ERKAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Nilgün BALKAYA

Haziran, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ARITMA TESİSİ ÇAMURU KULLANILARAK
ATIKSUDAN FOSFAT GİDERİMİ**

Ercan ERKAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

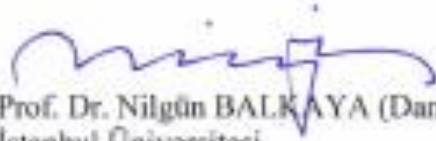
Prof. Dr. Nilgün BALKAYA

Haziran, 2013

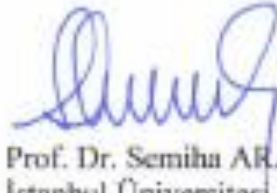
İSTANBUL

Bu çalışma 25/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Nilgün BALKAYA (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Semiha ARAYICI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Esma TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 12912 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı tez danışmanım saygı değer hocam Prof. Dr. Nilgün BALKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı Doç. Dr. H. Kurtuluş ÖZCAN'a, FT-IR analiz sonuçlarımı yorumlayan Yrd. Doç. Dr. Serkan EMİK'e ve yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Serdar AYDIN, Yrd. Doç. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ, Yrd. Doç. Dr. Atakan ÖNGEN, Dr. Sinan GÜNEYSU ve C. Emre GÖKSU'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan aileme, son olarak sevgili eşim, Arş. Gör. Hanife SARI ERKAN'a ilgi, sabır ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2013

Ercan ERKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|--|------|
| ÖNSÖZ..... | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | vii |
| TABLO LİSTESİ..... | viii |
| SEMBOL LİSTESİ..... | ix |
| ÖZET..... | x |
| SUMMARY..... | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1. DOĞADA FOSFAT DÖNGÜSÜ, KAYNAKLARI VE FOSFAT KİRLİLİĞİ ... | 3 |
| 2.1.1 Fosfatın Doğada Bulunuşu ve Fosfat Döngüsü | 3 |
| 2.1.2. Fosfat Kaynakları..... | 7 |
| 2.1.3. Fosfat Kirliliği..... | 9 |
| 2.1.4. Atıksulardan Fosfat Giderim Yöntemleri..... | 10 |
| 2.1.5. Kimyasal Çöktürme İle Fosfat Giderimi | 12 |
| 2.1.6. Biyolojik Fosfat Giderimi..... | 13 |
| 2.1.7. Fiziksel Fosfat Giderimi | 14 |
| 2.1.8. Diğer Yöntemler | 15 |
| 2.2. ADSORPSİYON..... | 16 |

| | |
|---|----|
| 2.2.1. Adsorpsiyon Tanımı | 16 |
| 2.2.2. Adsorpsiyon Türleri | 17 |
| 2.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon | 17 |
| 2.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon..... | 18 |
| 2.2.2.3. Değişim (exchange) Adsorpsiyonu..... | 18 |
| 2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler | 19 |
| 2.2.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı | 19 |
| 2.2.3.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü..... | 20 |
| 2.2.3.3. Adsorbatın Çözünürlüğü | 20 |
| 2.2.3.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü..... | 20 |
| 2.2.3.5. Adsorbatın İyon Yükü | 20 |
| 2.2.3.6. pH Etkisi | 20 |
| 2.2.3.7. Sıcaklık | 21 |
| 2.2.3.8. Yüzey Gerilimi..... | 21 |
| 2.2.3.9. Basınç | 21 |
| 2.2.3.10. Karıştırma Hızı | 21 |
| 2.2.4. Adsorpsiyon Mekanizması | 22 |
| 2.2.5. Adsorpsiyon İzotermi..... | 23 |
| 2.2.5.1. Langmuir İzotermi..... | 23 |
| 2.2.5.2. Freundlich izoterm | 26 |
| 2.2.5.3. Diğer İzotermi..... | 27 |
| 2.2.6. Adsorpsiyon Kinetiği | 28 |
| 2.2.6.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Denklemi..... | 29 |
| 2.2.6.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Denklemi: | 29 |
| 2.2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği | 30 |
| 2.3. ALÜM ÇAMURU HAKKINDA GENEL BİLGİ | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.1. Alüm Çamurunun Oluşumu..... | 32 |
| 2.3.2. Alüm Çamurunun Özellikleri | 33 |
| 2.3.3. Alüm Çamurunun Bertaraf Yöntemleri..... | 35 |
| 2.3.3.1. Çamur Yatakları..... | 35 |
| 2.3.3.2. Mekanik Susuzlaştırma..... | 36 |
| 2.3.4. Alüm Çamuru İle İlgili Mevzuat..... | 37 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 39 |
| 3.1. ALÜM ÇAMURU İLE FOSFAT GİDERİM ÇALIŞMALARI..... | 39 |
| 3.1.1. Adsorbanın Hazırlanması | 39 |
| 3.1.2. Bet Yüzey Alanı ve Por (Gözenek) Boyut Analizi | 41 |
| 3.1.3. SEM-EDS Analizi..... | 41 |
| 3.1.4. FT-IR Analizi..... | 41 |
| 3.1.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Karakterizasyonu | 41 |
| 3.1.6. Kullanılan Malzemeler | 42 |
| 3.1.6.1. Kimyasal Malzemeler | 42 |
| 3.1.6.2. Cihazlar | 42 |
| 3.1.7. Fosfat Analizleri..... | 42 |
| 3.1.8. Reaktifler | 43 |
| 3.1.9. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri..... | 44 |
| 3.1.9.1. Adsorban Miktarının Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi: | 44 |
| 3.1.9.2. Başlangıç Fosfat Derişiminin Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi | 44 |
| 3.1.9.3. Temas Süresinin Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi..... | 44 |
| 3.1.9.4. pH'ın Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi | 45 |
| 3.1.9.5. Sıcaklığın Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi..... | 45 |
| 3.1.9.6. Desorpsiyon Çalışmaları..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.9.7. Çökelme İle Giderilen Fosfat Miktarının Tespiti..... | 46 |
| 3.1.9.8. Adsorpsiyon Kinetiği..... | 47 |
| 3.1.9.9. Termodinamik Çalışmalar..... | 47 |
| 3.1.9.10. İzoterm Çalışmaları..... | 47 |
| 4. BULGULAR..... | 48 |
| 4.1. BET YÜZEY ALANI VE POR (GÖZENEK) BOYUT ANALİZİ..... | 48 |
| 4.2. SEM-EDS ANALİZİ..... | 50 |
| 4.3. FT-IR ANALİZİ | 52 |
| 4.4. FOSFAT GİDERİMİNE ADSORBAN MİKTARININ ETKİSİ..... | 54 |
| 4.5. TEMAS SÜRESİNİN FOSFAT GİDERİMİNE ETKİSİ | 55 |
| 4.6. FOSFAT GİDERİMİNE BAŞLANGIÇ pH'SININ ETKİSİ | 59 |
| 4.7. KİNETİK VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR..... | 62 |
| 4.7.1. Kinetik Çalışmalar | 62 |
| 4.7.1.1. Yalancı Birinci. Derece Hız Denklemi (Lagergreen Denklemi) | 62 |
| 4.7.1.2. Yalancı İkinci Derece Hız Denklemi | 62 |
| 4.7.2. İzoterm Çalışmaları | 66 |
| 4.7.2.1. Langmuir İzoterm Denklemi:..... | 67 |
| 4.7.2.2. Freundlich İzoterm Denklemi:..... | 69 |
| 4.7.3. Termodinamik Çalışmalar | 71 |
| 4.8. DESORPSİYON ÇALIŞMALARİ..... | 73 |
| 4.8.1. NaOH ile Desorpsiyon İşlemi..... | 73 |
| 3.1.7. Alüm Çamuru İle Fosfat Adsorpsiyonuna Çökelmenin Etkisi..... | 74 |
| 3.2. GERÇEK ATIKSU ÇALIŞMALARİ VE KARAKTERİZASYON..... | 74 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 76 |
| KAYNAKLAR..... | 83 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| EKLER..... | 92 |
| EK 1. Kalibrasyon Eğrisi | 92 |
| ÖZGEÇMİŞ | 93 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1: Yaygın Karşılaşılan Fosfor Türleri | 4 |
| Şekil 2.2: Doğadaki Fosfor Döngüsü..... | 6 |
| Şekil 2.3: Langmuir İzotermi | 24 |
| Şekil 2.4 : Freundlich İzotermi..... | 27 |
| Şekil 2.5: Yalancı Birinci Derece Grafiği | 29 |
| Şekil 2.6: Yalancı İkinci Derece Grafiği..... | 30 |
| Şekil 3.1:Elek Analizinde TS 706 Elek Boyutları | 40 |
| Şekil 3.2: 0.25mm < AÇ.< 0.5mm Boyutundaki Alüm Çamurunun Görünümü..... | 40 |
| Şekil 4.1: Alüm Çamurunun Çamuru Gözenek Boyut Dağılımı | 49 |
| Şekil 4.2:Alüm Çamurunun Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzoterm Grafiği | 50 |
| Şekil 4.3:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Önceki SEM Görüntüsü..... | 51 |
| Şekil 4.4:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki SEM Görüntüsü (Sentetik Atıksu)..... | 51 |
| Şekil 4.5:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki SEM Görüntüsü (Gerçek Atıksu) | 51 |
| Şekil 4.6:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Önceki EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı | 52 |
| Şekil 4.7:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki (Sentetik Atıksu) EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı..... | 52 |
| Şekil 4.8:Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki (Gerçek Atıksu) EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı..... | 52 |
| Şekil 4.9: Alüm Çamurunun FTIR Spektrumları;(1) Adsorpsiyondan Önceki, (2) Adsorpsiyondan Sonraki (Sentetik Atıksu), (3) Adsorpsiyon Sonraki (GerçekAtıksu) | 53 |
| Şekil 4.10: FT-IR Spektrumları: (a) Adsorpsiyondan Önceki, (b) Adsorpsiyondan Sonra (Sentetik Atıksu), (c) Adsorpsiyondan Sonra (Gerçek Atıksu)..... | 53 |
| Şekil 4.11: Adsorban Miktarına Bağlı Olarak Adsorpsiyon Kapasitesi q_t ve Fosfat Derişiminin Değişimi ($C_0= 5\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=60\text{ dk}$) | 54 |
| Şekil 4.12: (a) Adsorpsiyon Kapasitesinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi, (b) Fosfat Giderim Veriminin Zamana Bağlı Olarak Değişimi | 58 |
| Şekil 4.13:Başlangıç pH'sının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Fosfat Giderim Verimine Etkisi ($C_0=5\text{ mg/L}$, $t=30\text{ dk}$, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 60 |
| Şekil 4.14: 5 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği | 63 |
| Şekil 4.15:10 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği | 63 |
| Şekil 4.16:20 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği | 64 |
| Şekil 4.17:30 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği | 64 |
| Şekil 4.18: 50 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği | 65 |
| Şekil 4.19: Alüm Çamuru ile Fosfat Gideriminde Sıcaklığa Bağlı Olarak (a) Giderim Veriminin Değişimi, (b) Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi | 67 |
| Şekil 4.20: Langmuir İzoterm Grafiği | 68 |
| Şekil 4.21: Freundlich İzoterm Grafiği | 70 |
| Şekil 4.22:Alüm Çamuru İle Fosfat Adsorpsiyonuna ait Van't Hoff Grafiği | 73 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1: Yaygın Kullanıma Sahip Fosfor Bileşiği Türleri | 5 |
| Tablo 2.2: Çeşitli İşlem ve Arıtma Proseslerinin Fosfor Giderimine Etkileri | 11 |
| Tablo 2.3: Çeşitli Ara Yüzeylerde Oluşan Adsorpsiyon Türleri..... | 17 |
| Tablo 2.4: R_L Değerine Göre Adsorpsiyonun Özelliği..... | 25 |
| Tablo 2.5: Alüm Çamurunun Karakterizasyonu | 34 |
| Tablo 4.1: Alüm Çamurunun Fiziksel Özellikleri..... | 48 |
| Tablo 4.2: Gözenekli Yapıların Sınıfları | 49 |
| Tablo 4.3: Adsorban Miktarına Bağlı Olarak Adsorpsiyon Kapasitesi q_s ve Fosfat Derişiminin Değişimi ($C_0= 5\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=60\text{ dk}$) | 54 |
| Tablo 4.4: Temas Süresine Bağlı Olarak Fosfat Gideriminin ve pH'nın Değişimi ($T=25^\circ\text{C}$)..... | 56 |
| Tablo 4.5: Başlangıç pH'sının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Fosfat Giderim Verimine Etkisi ($C_0=5\text{ mg/L}$, $t=30\text{ dk}$, $T=25^\circ\text{C}$) | 60 |
| Tablo 4.6: Farklı Fosfat Derişimlerine Sahip Çözeltilerden Fosfat Giderimlerine Ait Yalancı Birinci - İkinci Derece Kinetik Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları..... | 65 |
| Tablo 4.7: Başlangıç Fosfat Derişimlerine Bağlı olarak Fosfat Giderimine Sıcaklığın Etkisi ($t=30\text{ dk}$, adsorban dozu= 25g/L) | 66 |
| Tablo 4.8: Langmuir İzoterm Verileri ($t=30\text{ dk}$ Adsorban Dozu = 25g/L , $T=40^\circ\text{C}$)..... | 68 |
| Tablo 4.9: Freundlich İzoterm Verileri ($t=30\text{ dk}$, adsorban dozu = 25g/L , $T=40^\circ\text{C}$)..... | 70 |
| Tablo 4.10: Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları | 71 |
| Tablo 4.11: Alüm Çamuru ile Fosfat Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler ($C_0 = 5\text{ mg/L}$, $t=30\text{ dk}$, Adsorban dozu= 25 g/L)..... | 72 |
| Tablo 4.12: Fosfat Gideriminde NaOH ile Desorpsiyon Çalışması Verileri ($C_0=5\text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 74 |
| Tablo 4.13: Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin Giriş Suyundan Alınan 24 Saatlik Kompozit Numunenin (Gerçek Atıksu) Karakterizasyonu | 75 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|------------------------|---|
| A | : Polimer, Aktif Karbon Gibi İlave Edilen Kimyasallar, g/m ³ |
| Al | : Alüm Dozu % 17.1 Al ₂ O ₃ , g/m ³ |
| b | : Adsorpsiyon Enerjisiyle İlgili Sabit, L/mg |
| C₀ | : Çözünenin Çözeltideki Başlangıç Derişimi, mg/L |
| C_e | : Denge Derişimi, mg/L |
| k₁ | : Yalancı Birinci Derece Adsorpsiyon Hız Sabiti, dk ⁻¹ |
| k₂ | : Yalancı İkinci Derece Hız Sabiti, g/mg.dk |
| k_c | : Denge Sabiti |
| K_F | : Adsorpsiyon Kapasitesi İle İlgili Sabit, L/g |
| n | : Adsorpsiyon Yoğunluk Sabiti |
| Q | : Debi, m ³ /gün |
| q₀ | : Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g |
| q₁ | : t Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g |
| q_e | : Denge Anındaki Birim Adsorban Başına Adsorplanan Miktar, mg/g |
| q_e | : Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g |
| R | : Gaz Sabiti, 8.314 J/mol.K |
| R_L | : Boyutsuz Ayırma Faktörü |
| S | : Üretilen Çamur Miktarı, g/gün |
| T | : Mutlak Sıcaklık, Kelvin |
| V_{çöz} | : Kullanılan Çözelti Hacmi, mL |
| W_s | : Adsorban Miktarı, g |
| ΔG⁰ | : Serbest Entalpi Değişimi, kJ/mol |
| ΔH⁰ | : Entalpi Değişimi, kJ/mol |
| ΔS⁰ | : Entropi Değişimi, kJ/mol.K |

ÖZET

ARITMA TESİSİ ÇAMURU KULLANILARAK ATIKSUDAN FOSFAT GİDERİMİ

Atıksularda bulunan fazla fosfor alıcı ortamlardaki ötrofikasyonun temel nedenlerinden biridir. Ötrofikasyonun bir sonucu olarak, özellikle göl ve körfezlerde su kalitesi olumsuz yönde etkilenmekte ve doğal ekolojik denge bozulmaktadır. Fosfat giderimi için hem biyolojik hem de fiziko-kimyasal prosesler kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltiden fosfat giderimi için içme suyu arıtma tesisi çamurunun (alümin çamuru) adsorban olarak kullanımının uygunluğunu incelemektir. Adsorbanın fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında adsorban dozunun, başlangıç fosfat derişiminin, temas süresinin, başlangıç pH'sının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, fosfat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 0.76 mg/g bulunmuştur.

DeneySEL veriler yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiş ve yalancı ikinci derece kinetik modelin alümin çamuru ile fosfat gideriminde daha uygun olduğu bulunmuştur. Alümin çamurunun adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltiden %84 fosfat giderimi sağlanmıştır. Termodinamik çalışmalarda, alümin çamuruyla fosfat adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Alıcı su kaynaklarındaki fosfatın çevresel etkisinin azaltılmasına odaklanıldığı bu çalışmada atıksuların içerdiği fosfatın, adsorban olarak kolay ulaşılabilir ve ekonomik bir materyal olan alümin çamuru kullanılarak arıtılabileceği sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATER BY USING WATER TREATMENT PLANT SLUDGE

Excess phosphorus in wastewaters is one of the main causes eutrophication in receiving waterways. As a result of eutrophication, natural ecologic balance is deformed and water quality in lakes and gulfs is affected negatively. In this regard, both biological and physico-chemical treatment processes are used to remove phosphate from contaminated wastewater.

The object of this study was to examine the feasibility of using drinking water treatment plant sludge (alum sludge) as an adsorbent for phosphate removal from the aqueous solution. The physical and chemical characterization of the adsorbent was performed. The effects of adsorbent dose, initial phosphate concentration, contact time, initial pH, temperature on adsorption were investigated by batch studies. Experimental equilibrium data were better fitted to the Freundlich isotherm equilibrium model. The maximum adsorption capacity (q_{\max}) was found to be $0,76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Experimental data were analyzed using the pseudo-first- and second-order kinetic models, of which a pseudo second-order kinetic model was found to be superior. Phosphate removal from aqueous solution were determined in the range of 84 % by using alum sludge as a adsorbent. Thermodynamic study indicated that the phosphate adsorption onto alum sludge is spontaneous and endothermic in nature.

It was concluded that, focusing on the reduction of the environmental impact of the phosphate on receiving water bodies, wastewaters containing phosphate could be treated by using the alum sludge as an easily available and economical material.

1. GİRİŞ

Ekolojik denge üzerinde etkili olan çevre kirlenmesinin birçok nedeni olmasına karşın, nüfus artışı ve endüstrileşmenin etkisi bu olayda baş sorumlu olarak kabul edilmektedir. Yerleşim alanlarındaki yoğun nüfus artışı, insanların içme ve kullanma suyu ihtiyaçlarının karşılanmasında ve kullanılmış sularının arıtılmasında giderek artan problemleri de beraberinde getirmektedir (Coşkun, 2008).

İçme ve kullanma suyu olarak, önceleri yeterli olan yeraltı ve kaynak suları, yerleşim alanlarındaki aşırı nüfus artışı sebebiyle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yüzeysel sular (nehir, göl, baraj vb.) arıtılarak içme ve kullanma suyu kalitesine dönüştürülmektedir.

Yüzeysel suların arıtılmasında en büyük kirlilik parametresi suyun alındığı yer itibari ile askıda katı madde muhteviyatıdır. Arıtım uygulanacak yüzeysel suda askıda katı madde muhteviyatı ne kadar yüksek ise, tesis için yapılacak üniteleri de o derecede büyüyecek ve arıtım sonucu oluşan katı madde miktarı da artacaktır. Oluşan katı atık içerik bakımından sıvı, gaz ve katı formlarda organik ve inorganik bileşikler içermektedir (Coşkun, 2008).

İçme suyu arıtımında, özellikle de yüzeysel su kaynaklarından temin edilen suların arıtımında temel proses koagülasyon ve flokülasyondur. Bulanıklık, renk gibi problemlerin sulardan giderimi için genellikle alüm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve demir üç klorür ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) koagülant madde olarak kullanılır (Metcalf ve Eddy, 1991).

Arıtma tesislerinde koagülasyon ve flokülasyon işlemi için kullanılan alüm, flokların oluşmasından sonra çöktürme metodu ile sudan uzaklaştırılır. Katı madde muhteviyatı düşük olan bu karışım bazı ülkelerde alıcı ortama direk deşarj edilmektedir. Fakat bu durum alıcı ortamda yaşayan canlılar için toksisiteye neden olmaktadır (Neville ve diğ., 1988). Bunun yanı sıra ülkemizde de alüm çamurunun bertarafı için kullanılan yöntem

çeşitli tekniklerle susuzlaştırma işlemi yapıldıktan sonra arazi doldurma metodudur (Sarfert ve diğ., 1994; Aldeeb ve diğ., 2003).

Günümüzde özellikle mevcut hafriyat döküm sahalarının dolduğu ve yeni döküm sahalarının bulunmasında zorlukların çekildiği dönemlerde, insanların doğal yaşam faaliyetlerinde bulunması için şart olan suyun arıtımı sonucunda çıkan çamurun üretiminin engellenmesi imkansızdır. Bu nedenle bu çamurun ikinci kullanım alanlarının araştırılması kaçınılmaz olmuştur.

Alüm çamuru yapı olarak incelendiğinde; %20-40 oranında organik, geri kalan kısmının ise inorganik ve siltten oluşuyor olması adsorban olarak kullanımını gündeme getirmiştir. Nitekim Yang ve diğ. (2008) alüm çamuru kullanılarak farklı anyonlar üzerinde yaptıkları çalışmada fosfat'ın alüm çamuru ile %80'nin üzerinde giderim verimine ulaştığını belirlemişlerdir.

Bu çalışmada; İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB), İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ), Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesisleri Çamur Susuzlaştırma Ünitesi çıkışından alınan ve içeriğinde alüm bulunan atık çamur kullanılarak atıksudan fosfat giderimi araştırılmıştır. Alüm çamuru adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmadan önce kurutma ve eleme dışında herhangi bir ön işlemden geçirilmemiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban dozu, pH, temas süresi, başlangıç fosfat derişimi ve sıcaklığın fosfat giderimine etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Farklı başlangıç fosfat derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışma verilerinden de yararlanılarak adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Termodinamik çalışmalardan elde edilen veriler yardımıyla termodinamik parametreler belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. DOĞADA FOSFAT DÖNGÜSÜ, KAYNAKLARI VE FOSFAT KİRLİLİĞİ

2.1.1 Fosfatın Doğada Bulunuşu ve Fosfat Döngüsü

Atom numarası 15, atom ağırlığı 30.97 olan fosfor (P), periyodik tablonun 5. grubunda bulunmaktadır. Oksijene olan ilgisinin çok yüksek olmasından dolayı litofil bir elementtir. C, H, N, O gibi canlı bünyelerinde önemli bir yapı elementidir ve bu nedenle biyolojik öneme sahiptir (Kıvanç, 2011).

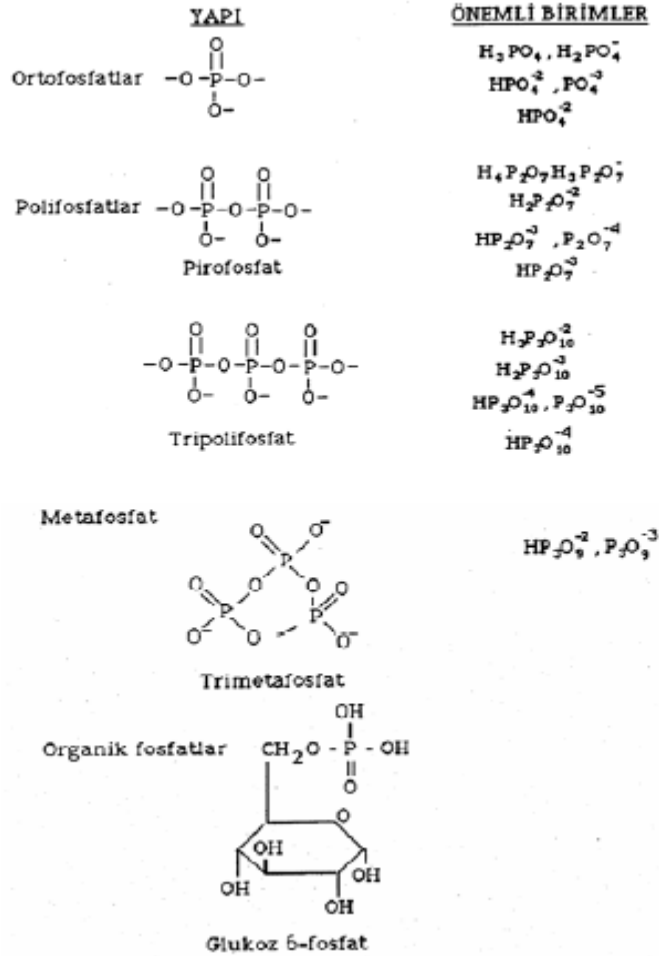
Fosfor, doğada mineral halde ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, Alüminyum ve demir fosfatlar vb.) veya organik bağlı halde (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) bulunur. Organik bağlı fosforlar biyolojik aktivitelerle parçalanarak orto-fosfat (PO_4^{3-}) iyonu halinde serbest hale geçerler. Bu fosfatlar, ya doğada birikir ya da organizmalar tarafından kullanılır. Su ve atıksularda toplam fosfor miktarı, orto-fosfat, poli-fosfat ve organik bağlı fosfor biçiminde gruplandırılabilir. Poli-fosfatlar da kendi içinde piro-fosfat ve tripoli-fosfat olmak üzere ikiye ayrılır. Atıksularda genel olarak toplam fosforun %70-90'ı orto-fosfat formundadır (Kıvanç, 2011).

Arıtılmamış evsel atıksularda fosfor bileşiklerinin ortalama dağılımı; ortofosfat 5 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^3$, tripolifosfat 3 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^3$, pirofosfat 1 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^3$, organik fosfatlar 1 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^3$ şeklindedir. Biyolojik arıtma uygulanan atıksularda bulunan fosfor hidrolize olur ve polifosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Arıtılmamış suların deşarj edildiği alıcı su ortamlarında bulunan fosforun %30-60 kadarı organik fosfor şeklindedir (Ekici, 2007; Kıvanç 2011).

Doğal su ortamlarında ve atıksularda fosfatların en çok karşılaşılan türleri ortofosfatlar ($-\text{PO}_4$), piro-fosfatlar ($-\text{P}_2\text{O}_7$) ve tripoli-fosfatlardır. Poli-fosfatlar zamanla ortofosfatlara dönüştüğünden orto-fosfatlar sularda bulunan fosforu temsil edebilir. Aynı zamanda orto-fosfatlar alg büyümesi için kolayca temin edilebilir. Fosforik asit üç protonludur ve ard arda proton verme tepkimeleri için asitlik sabitleri 10-2.1, 10-7.2, 10-12.3'dür. Bu nedenle ortofosfatların dağılımı pH ile belirlenir. Di-hidrojen fosfat

(H_2PO_4^-) ve mono-hidrojen fosfat iyonları (HPO_4^{2-}) pH 5-9 aralığında su içerisinde baskın olan türlerdir. Poli-fosfatlarda aynı pH aralığında mevcut olabilirler. Ancak poli-fosfatlar tipik olarak orto-fosfatlardan daha düşük derişimlerde bulunurlar (Ayar, 2009).

Fosforun yaygın olarak karşılaşılan türleri Şekil 2.1'de verilmiştir (Uslu, 1987).



Şekil 2.1: Yaygın Karşılaşılan Fosfor Türleri

Fosfor doğada ya mineral ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Alüminyum ve demir fosfatlar vb.) ya da organik bağlı fosfor olarak (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) bulunur. Organik fosfor bileşikleri, biyolojik aktivitelerle parçalanarak ortama fosfat (PO_4^{3-}) iyonu verirler. Bu fosfatlar ya doğaya katılırlar ya da bitkiler ve organizmalar tarafından alınır. Biyolojik olarak fosfor tutulması iki şekilde olmaktadır. Fosfat ya organizmaların yapısına asimile olur (nükleik asit, fosfolipid, ATP vb.) ya da polifosfat halinde bazı organizmalar

tarafından (*Acinobacter*) hücre içinde tutulur. “Aşırı fosfat tutulması” olarak adlandırılan bu olgu organizmalar için enerji kaynağı teşkil eder. *Acinebacter* organizmaları, C/N oranının yüksek olduğu durumlarda mevcut aşırı karbon bileşiklerini “polihidroksibütirat” (PHB) olarak biriktirirler ve bu süreç için gerekli enerjiyi polifosfat bileşiklerinin hidrolizinden elde ederler. Polifosfat biriktiren bu mikroorganizmalar, gübre katkı maddesi olarak kullanılabilirler (Çoluk, 2007).

Fosfor, doğal sular ve atıksularda genelde inorganik formu olan fosfatlar şeklinde bulunurlar ve bitki büyümesi için gerekli olan nütrientlerden birini oluştururlar. Genelde bitki büyümesi için gerekli C/N/P oranı 106/16/1’dir. Ancak atıksular genelde bu orana sahip değildir ve bu dengeyi sağlamak için nütrient ilavesi gereklidir (Sönmez, 2006)

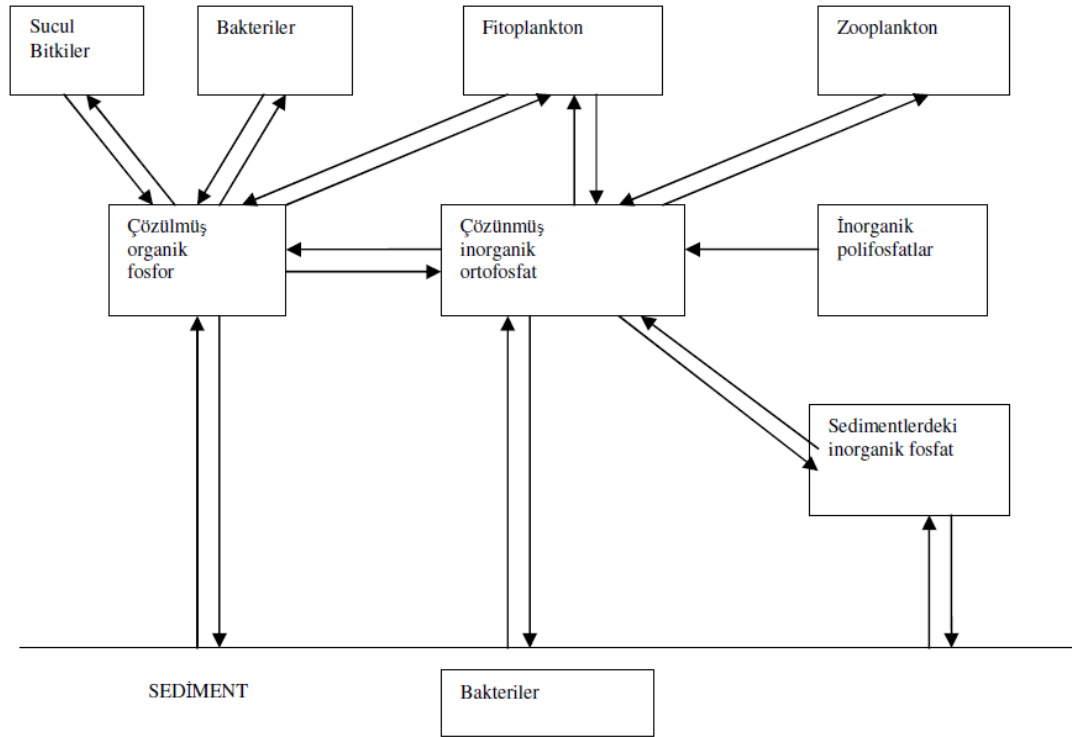
Tablo 2.1: Yaygın Kullanıma Sahip Fosfor Bileşiği Türleri

| Fosfor Bileşikleri | Kimyasal Formülü |
|------------------------|--------------------------------------|
| Ortofosfatlar | |
| Trisodyum fosfat | Na_3PO_4 |
| Disodyum fosfat | Na_2HPO_4 |
| Monosodyum fosfat | NaH_2PO_4 |
| Diamonyum fosfat | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ |
| Polifosfatlar | |
| Sodyum hegzametafosfat | $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$ |
| Sodyum tripolifosfat | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ |
| Tetrasodyum pirofosfat | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ |

Canlılar yönünden fosfor bir yandan genetik bilginin iletilmesi yönünden DNA ve RNA gibi makro moleküllerin yapısına girmesi ile ayrıca hücre de enerji mekanizması bakımından büyük önem taşır (İlhan, 2012).

Fosfor döngüsü, diğer döngülerden (oksijen, azot, sülfür vb.) farklıdır. Bunun sebebi uçucu olmadığı için atmosfere geçmeyecek olmasıdır. Fosfor döngüsü inorganik ve organik olmak üzere iki kategoride ele alınabilir. Birinci döngü uzun süreli (milyonlarca yıl) olan inorganik döngü, ikinci döngü ise kısa süreli (aylar-yıllar) olan ekolojik döngüdür (Ayar, 2009).

İnorganik döngü fosforun karalardan denizlere ve denizlerden de yeniden karalara taşınmasıyla olur. Fosforun birincil kaynağı kayalardır. Fosfor, kayaların yapısında fosfat olarak bulunur. Kayaların aşınması ve erozyon gibi süreçlerle fosfat havzalardan akarsulara ve buradan da okyanuslara taşınır ve diğer minerallerle birlikte milyonlarca yıl süren devrelerde birikir ve tortulaşır. Kabuk çarpışmaları sırasında deniz tabanının bir kısmı yüzeye çıkar ve karasal yapı oluşturur. Kayaların yeniden aşınmaya başlamasıyla da tekrar döngü tekrarlanır. Çok yavaş ilerleyen bu döngüde karadan okyanuslara taşınım daha hızlıdır. Fosforun yeniden karaya dönüşü yüz binlerce yıl alır. Bu mekanizmanın dışında fosforun yeniden karalara dönüşünde balıkçılık ve balık yiyen deniz kuşlarının da payı vardır (Ayar, 2009).



Şekil 2.2: Doğadaki Fosfor Döngüsü

Fosforun ekosistemlerdeki döngüsü ise daha hızlıdır. Tüm canlılar eser miktarda fosfora gereksinim duyarlar. Fosfor, ATP, NADPH, fosfolipitler, nükleik asitler ve diğer organik bileşiklerin başlıca bileşenidir. Bitkiler fosforun çözünüp iyonlaşmış formu olan orto-fosfatları kullanırlar ve yüksek hızda tüketirler. Otçul hayvanlar için fosforun tek kaynağı bitkilerdir. Etçil hayvanlar ise otçul hayvanları yiyerek fosfor gereksinimlerini karşılarlar. Hayvanlar, fosforun bir kısmını dışkı ve idrar yoluyla atarlar. Ölü canlıların

çürümesiyle de bir kısım fosfor toprağa taşınır. Toprağa karışan fosfor, buradan yine bitkiler tarafından alınarak döngüye katılır. Bunların yanı sıra volkanik faaliyetler sonucunda magma tabakasından da yeryüzüne fosfat kazandırılabilir. Fosfor, özellikle sucul ekosistemde bitki büyümesinde sınırlayıcı nütriyenttir. Fosforun ana kaynağı kayaçlar olmasına karşın, ticari gübrelerle döngüye daha fazla fosfor katılır (Ayar, 2009).

2.1.2. Fosfat Kaynakları

Fosfor, biyolojik açıdan önemli rolleri olan pek çok molekül ve membranın önemli elementidir. Hayvanların kabuk, kemik ve diskleri için fosfora ihtiyaçları vardır. Fosfor, gaz halinde atmosferde bulunmaz, karada fosfor bileşikleri halinde bulunur. Kayaların aşınmasıyla çok az miktarda fosfor, fosfat halinde toprağa geçer ve bitkilere ulaşır. Bazı fosfat tuzları suda fazla çözünmediklerinden denizlerin dibine çöker. Bir çok denizin verimli olmamasının sebebi fosfor eksikliğidir (Başer, 2006).

Fosfor bileşikleri yaşayan organizmaların karakteristik bileşikleridir ve hücre bölünmesiyle açığa çıkarlar. Dolayısıyla insan ve hayvan atıkları ve gıda endüstrisi gibi biyolojik madde işleyen endüstrilerin atık suları fosfor bileşikleri için ana kaynaktır. Evsel ve endüstriyel deterjanlar ürün etkinliğini arttırmak için sıklıkla fosfat içerirler ve evsel atıksuyun fosfor içeriği kabaca aynı oranla insan atıklarından ve deterjanlardan kaynaklanır (Başer, 2006).

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

Başlıca fosfor kaynakları fosfat içeren kayalar ve fosilleşmiş bitki ve hayvan kalıntılarıdır. Fosfor bu kaynaklardan aşınma, erime, madencilik faaliyetleri ile serbest hale geçer. Bu fosforun bir kısmı fosfat halinde toprağa katıldığı için bitkiler tarafından

kullanılarak ekosistemin canlı ögelerinin yapısına girer. Yıkanan ya da madencilik faaliyetleri sırasında çıkarılan fosfatın büyük bir kısmı denizlere taşınarak sığ ya da derin deniz sedimetleri içine depo edilir. Buradan bazen dikey ya da yatay hareketlerle kıyılara ve denizin üst kısımlarına döner (Başer, 2006).

Doğal sularda alg ve diğer mikroorganizmaların çoğalması bakımından fosfor önemli parametrelerden biridir.

Sentetik deterjanların yaygın kullanımından önce, evsel atıksularda anorganik fosfor 2-3 mg/L, organik fosfor 0.5-1.0 mg/L mertebesinde idi. Anorganik fosforun büyük kısmı insan metabolizmasında proteinlerin parçalanması sonucu oluşur. Açığa çıkan fosforlu atık idrar ile birlikte atılır. Bir insanın bu yolla bir günde atacağı fosfor miktarı tükettiği protein miktarına bağlı olmakla beraber ortalama 1.5 g/gün'dür. Son yıllarda deterjan yapımında katkı maddesi olarak fosfat ve polifosfat bileşikleri fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Bu maddelerin %12-13'ünün fosfor ve %50'den fazlasının polifosfat olduğu düşünülürse, sentetik deterjan tüketiminin artışı ile birlikte yüzeysel sulara fosfor karışması olayı artan boyutlar kazanmıştır. Deterjanların yol açtığı yüksek derişimde fosfor içeren evsel atıksular eskiye göre 2-3 kat daha fazla anorganik fosfor bileşikleri içermektedir (Samsunlu, 1997). Genellikle evsel atıksularda 4-15 mg/L civarında fosfor bulunmaktadır (Öztürk, 2008, Karageorgiou, 2007).

Dünyada fosfat kayasının %85'lik kısmı gübre üretiminde, %15'lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalurjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi, savunma sanayi ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde tüketimin %15'ine yakını gübre sanayi dışında kullanılmasına karşın, az gelişmiş ülkelerde bu oran %0-4 aralığındadır (Kıvanç, 2011).

Fosforun hücre yapısında katıldığı ve hücreden enerji depolanması ile ilgili aktif rolü olduğu açıkça bilinmektedir. Fosfor, hücrede enerji deposu olarak kullanılan adenozintrifosfat (ATP)'in yapısında fosfat formunda (PO_4-P) bulunur. Hücrenin enerji depolaması sırasında ortamdaki çözülmüş fosfor (fosfat fosforu) hücre içine alınarak bir adenozindifosfat (ADP) molekülü ile birleşerek ATP'yi oluşturur.

Fosforun hücre yapısı açısından önemi bir bakteri hücresinin temel kimyasal formülüne bakılarak anlaşılabilir; $C_{60}H_87O_{23}N_{12}P$ bu kimyasal formülden de görüldüğü gibi bir

bakteri hücrelerinin yaklaşık %4'ü fosfor'dur. Fosforun evsel atıksulardaki derişimi azot ve karbona göre çok daha düşük seviyelerdedir. Mikroorganizma gelişiminde fosfor sınırlayıcı bir element olarak bilinmektedir. Bu nedenle, bir su kütlesinde, sınırlayıcı element olan fosforun kontrolü o su kütlesindeki mikroorganizmaların büyümesinin kontrol altına almak için bir yol olarak sunulmaktadır. Böylece alıcı su ortamlarına deşarj edilen atıksulardan fosfor gideriminin önemi ortaya çıkmaktadır (Manav, 2006).

Fosfat ve fosforik asit üreten özellikle gübre endüstrisi ve metal kullanan endüstri atıksuları alıcı su ortamları için fosfor kaynaklarıdır. Atıksularda bulunan fosfor bileşikleri temelde üç çeşittir. Bunlar ortofosfat, polifosfat ve organik fosfor bileşikleridir. Polifosfatlar deterjanlarda bulunurlar ve canlı organizmalarca sentezlenebilirler. Polifosfatlar özellikler gıda ve seramik endüstrisi gibi çeşitli endüstriyel ve teknik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Fosfor giderimi yapılmadan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksu arıtma tesisi suları da alıcı ortamların fosfor bakımından zenginleşmesini sağlayan birer kaynaktır. Su ortamında fosforun bulunuşu kompleks olabilir. %50-80'inin organik olduğu belirtilmektedir. Su örneklerinde DNA, RNA, AMP, Polifosfatlar ve inositol heksafosfat gibi bileşimler halinde olduğu tespit edilmiştir.

2.1.3. Fosfat Kirliliği

Su kaynaklarında nitrat ve fosfat miktarlarının artması ötrofikasyona neden olduğuunda günümüzde önemli bir problemdir. Ötrofikasyonun sonucu olarak, özellikle göl ve körfezlerde su kalitesi olumsuz yönde etkilenmekte ve doğal ekolojik denge bozulmaktadır (Balkaya, 2003).

Evsel ve endüstriyel atıksular ile tarımsal alanlardan gelen yağmur suları, su kaynaklarındaki fosfat miktarının artmasına neden olmaktadır. Diğer yandan sentetik deterjanlar ve evsel katı atıklardan oluşan sızıntı suları da önemli fosfat kaynaklarındandır.

Göllerde ve su dolaşımının kısıtlı olduğu körfezlerde besleyivi tuzların fazla miktarda artmasıyla ortaya çıkan ötrofikasyon "fosfor kirlenmesi" olarak tanımlanabilir. Ancak fosfat, toksik maddeler tipinde bir kirleticisi olmayıp ötrofikasyon olayında ortaya çıkan bir kirleticisi durumundadır (Ekici, 2007).

Fosforun en çok kullanıldığı endüstri alanlarından biri gübre endüstrisidir. Artan nüfus nedeniyle gıda ihtiyacı da artmakta ve doğal olarak fosfor içeren gübrelerin üretimi de artmaktadır. Fosfor toprakta tutulmaktadır ancak geçirgenliği yüksek olan topraklarda fosfatların tutulma yüzdesi düşüktür. Bu sebeple fosfor belli bir süre sonunda değişik aşamalardan geçerek yüzeysel sulara, kısmen de yeraltı sularına ulaşabilmektedir. Bir diğer faktör de toprak erozyonudur. Toprak erozyonu kontrol edilse bile çözünmüş fosfor sızıntıları yüzeysel su kaynaklarına yine de ulaşabilmektedir (Ayar, 2009).

Fosforun suda neden olduğu en önemli kirlenme çeşitlerinden biri ötrofikasyondur. Ötrofikasyon suyun yeşil, bulanık bir renge dönüşmesine, kıyılarda alglerin çok miktarlarda üremesine ve bu alglerin dibe çöküp ayrışması sonucu dip sularında oksijen tüketilmesine neden olur ve hidrojen sülfür gazı ortaya çıkar.

İçme suyu arıtımı sırasında küçük miktarlarda kondense fosfatlar suya ilave edilir. Su temizlik amacı ile çamaşırhanelerde veya diğer yerlerde kullanıldığında ise büyük miktarlarda kondense fosfatlar suya ilave edilmektedir. Fosfat bileşikleri kazan sularının arıtımında yoğun bir şekilde kullanılırlar. Ekim yapılan tarım alanlarına ortofosfatlar gübre olarak verilir. Yağmur drenajları ve sulamadan dönen sularla bu ortofosfat bileşikleri tarım alanlarından yüzeysel sulara taşınırlar ve fosfor kirliliğine sebep olurlar (Çoluk, 2007).

Günümüzde arıtılmış atıksuların deşarj edildiği su ortamlarında da aşırı alg üremesinin görülmesi, alg üremesine neden olan maddelerin atıksudan öncelikle uzaklaştırılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bunun için de ikincil arıtma kademesinden sonra atıksuda kalan organik ve anorganik besin maddelerinin uzaklaştırılması için ileri arıtma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Ekici, 2007)

2.1.4. Atıksulardan Fosfat Giderim Yöntemleri

Bir çok atıksuda çözünmemiş halde olan ve sudaki fosforun yaklaşık %10'una karşılık gelen katı formdaki fosfor ön çöktürme ile giderilir. Mikroorganizma tarafından hücre sentezinde kullanılan miktar hariç, kalan çözünmüş fosforun konvansiyonel biyolojik arıtma ile giderimi oldukça zordur. Konvansiyonel ve diğer arıtma sistemlerinin fosfor giderimine etkileri Tablo 2.2 'de verilmiştir (Öztürk, 2008).

Tablo 2.2: Çeşitli İşlem ve Arıtma Proseslerinin Fosfor Giderimine Etkileri

| Arıtma İşlem ve Prosesleri | Fosfor Giderimi (%) |
|--|----------------------------|
| Konvansiyonel | |
| Birinci kademe | 10 - 20 |
| Aktif çamur | 10 - 25 |
| Damlatmalı filtre | 8 - 12 |
| Döner biyolojik disk | 8 - 12 |
| Yalnız Biyolojik Fosfor Giderimi | |
| Ana akımda arıtım | 70 - 90 |
| Yan akımda arıtım | 70 - 90 |
| Birleşik biyolojik azot ve fosfor giderimi | 70 - 90 |
| Kimyasal Giderim | |
| Metal tuzları ile çöktürme | 70 - 90 |
| Kireç ile çöktürme | 70 - 90 |
| Fiziksel Giderim | |
| Filtrasyon | 20 - 50 |
| Ters osmoz | 90 - 100 |
| Karbon adsorpsiyonu | 10 - 30 |

Fosfor gideriminde kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotlar kullanılabilir. Demir ve alüminyum tuzları ya da kireç ile yapılan kimyasal çöktürme fosfor gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Biyolojik fosfor giderimi ise, mikroorganizmaların strese sokularak hücre büyümesi için gerekenden daha fazla fosforu bünyelerinde adsorplamaları esasına dayanır. Bir çok biyolojik proses kimyasal arıtıma alternatif olarak geliştirilmiştir (Öztürk, 2008). Bunların yanı sıra son yıllarda çeşitli doğal adsorban maddeler kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile de fosfor giderim çalışmaları artmıştır.

Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak sudan uzaklaştırılması, kireç, demir tuzları, alüminyum tuzları ve sodyum alüminat ile çökeltme esasına dayanır. Çökeltme olayı pH'ya bağlıdır. pH değerinin 8-11 aralığında olması gerekir. Kimyasal arıtım biyolojik arıtıma göre daha etkin olmasına rağmen, kimyasal madde ihtiyacı, çökeltmede oluşan

fosfat çamurunun fazla olması ve kurutulup depolanması gibi pek çok önemli problemleri mevcuttur (Kıvanç, 2011).

Fosfor gideriminde biyolojik ve fizikokimyasal yöntemlerin maliyetlerinin fazla olmasının yanı sıra, işletme koşullarının zorluğu sebebiyle bu yöntemlerin kullanımı sınırlı hale gelmektedir. Bu yüzden endüstriyel atıksulardan yüksek fosfor konsantrasyonlarının gideriminde güvenilir ve ekonomik teknolojilerin kullanımı gerekmektedir.

2.1.5. Kimyasal Çöktürme İle Fosfat Giderimi

Kimyasal yöntemlerle fosfor gideriminin temel mekanizması çözülmüş haldeki fosforun katı forma dönüştürülerek ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Aşağıda verilen tipik katyonlar fosforun atıksudan çöktürülmesi için kullanılır:

- Alüminyum
- Demir
- Kalsiyum

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

Kimyasal fosfat gideriminde oluşan çökeltilerin yapısı çok iyi bilinmemesine rağmen kullanılan kimyasala göre alüminyum fosfat, alüminyum hidroksit, demir (II) fosfat, demir (II) hidroksit, demir (III) fosfat, trikalsiyum fosfat gibi çökeltiler oluşmaktadır.

Fosfor gideriminde en yaygın kullanılan metal tuzları demir klorür ve alüminyum sülfat yanı sıra polimerlerde metal tuzları ile kullanılabilir. Kireç çok daha fazla çamur oluşturduğu için metal tuzları kadar yaygın kullanılmaz (Öztürk, 2008, Demirbaş, 2012).

Fosfor gideriminde kimyasal seçimi oldukça önemlidir ve aşağıda verilen faktörler göz önüne alınır;

- Giriş suyundaki fosfor seviyesi
- Atıksudaki akım
- Alkalinite
- Kimyasal fiyatları
- Kimyasalların güvenilirliği
- Çamur çöktürme işlemleri
- Son uzaklaştırma işlemleri
- Diğer arıtma proseslerine uygunluk.

Fosfor gideriminde kullanılan bir diğer kimyasal çöktürme prosesi MAP prosesi olarak bilinen magnezyum-amonyum-fosfat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) çöktürmesidir. Bu proses diğer yöntemlere göre hem uygulama kolaylığı sağlar hem de oluşan çökelti gübre ve fosfat sanayisi için bir hammadde niteliğindedir.

MAP prosesi sonucu oluşan çamur, magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar derişiminde oluşan beyaz renkli, kristal yapıda inorganik bir maddedir (Kıvanç, 2011).

2.1.6. Biyolojik Fosfat Giderimi

Son yıllarda kimyasal arıtıma alternatif olarak bir çok biyolojik fosfor giderim prosesleri geliştirilmiştir. Fosforun biyolojik olarak giderilmesi, ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosforun mikroorganizma hücre dokusuyla bağlanması esasına dayanır. Toplam giderilen miktar ortamdaki net çamur ile bağlantılıdır. Mikroorganizma hücre yapısındaki fosfor içeriği, azot bileşeninin beşte biridir. Ancak çevre şartlarına bağlı olarak bu oran üçte bir ile yedide bir arasında değişebilmektedir. Ortalama olarak biyolojik arıtım esnasında atılan çamur ile birlikte fosforun giderimi de %10-30 arasında değişmektedir. Sistemin geliştirilmesi ile birlikte daha yüksek giderim verimlerine de ulaşılabilir (Demirbaş, 2012).

Biyolojik fosfor gideriminde mikroorganizmalar havalı ve havasız şartlar altında kalırlar ve değişen şartlar mikroorganizma üzerinde stres yaratır ve ortamdan normalde alabileceğinden daha fazla fosfor alırlar. Fosfor, hücre bakımı, sentezi ve enerji aktarımı amacıyla kullanıldığı gibi depolanarak sonraki safhada mikroorganizma kullanımı için saklanmaktadır.

Fosfor gideren biyolojik arıtma sistemleri;

- A/O prosesi,
- Phostrip prosesi
- Ardışık kesikli reaktörler (AKR)'dir.

A/O prosesinde, atıksulardan karbon ve fosfor giderimi gerçekleştirilir. Askıda büyüyen tek sistem olup havalı ve havasız bölümler tek bir tank içinde oluşturulmuştur. Havalı ortamda yeterli kalma süresi oluşturulduğunda nitrifikasyon için şartlar sağlanmış olur. Havasız şartlardaki bölümde ise havalı bölümden geri devrettirilen çamurdaki fosfor ortama geri verilir. Bu safhada karbonlu organik maddelerin arıtımı sağlanır. Ortama verilen fosfor havalı şartlarda tekrar mikroorganizma tarafından tutulur. Fosfor arıtma verimi BOİ'nin P oranına bağlıdır. BOİ/P oranı 10/1'den büyük olduğu zaman fosfor derişimi 1 mg/L'nin altına düşer. Aksi taktirde ilave arıtım basamağı gerekecektir.

Phostrip prosesinde ise havalı bölümden çöktürülerek ayrılan çamurun bir kısmı havasız fosfor sıyırma tankına alınır. Sıyırma tankında kalma süresi 8-10 saat arasındadır. Sıyırma tankından fosfor çamurdan sıvı faza geçer. Bu çamur tekrar sisteme geri döndürülür. Fosfor açısından zengin hale gelen atıksu ise ayrı bir tanka alınarak kireç veya koagülantlarla çöktürülür. Böylece sistemden fosfor kimyasal olarak uzaklaştırılmış olur (Öztürk, 2008).

AKR'lerde ise tek bir tank içinde gerekli şartlar sağlanarak fosforun biyolojik olarak giderimi sağlanmış olur. Sistemde sırasıyla doldurma, havasız karıştırma, havalı karıştırma, anoksik karıştırma ve çöktürme işlemleri yapılarak fosfor atıksudan uzaklaştırılır. AKR'ler düşük debiye sahip atıksular için uygun olup, aynı zamanda esnek işletme şartları da sağlarlar.

Yukarıda belirtilen biyolojik fosfor giderim yöntemleri yanı sıra azot ve fosforun birlikte giderildiği biyolojik sistemlerde bulunmaktadır.

2.1.7. Fiziksel Fosfat Giderimi

Atıksulardan fosfor gideriminde kullanılan kimyasal ve biyolojik yöntemleri hem pahalı oluşu hem de uygulama açısından bir çok işletme probleminin bulunması sebebiyle son

yıllarda araştırmacılar tarafından daha ucuz ve etkili fiziksel yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları ters ozmos, elektroliz, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon'dur. Özellikle toz alüminyum oksit cüruf, uçucu kül, yarı yakılmış dolomit ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile yapılan çalışmalarda fosfat gideriminde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Kıvanç, 2011).

2.1.8. Diğer Yöntemler

Arazide arıtım, tarımsal ürünlerin yetişmesi için gerekli nütrientleri sağlamakta, yüzeysel sulara atıksu değarjlarını azaltmakta, sulamada ve yeraltı suyunun beslenmesinde atıksu kullanımını teşvik etmektedir. Arazide arıtım uygulamaları, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinin artan maliyetleri ve alıcı su ortamlarına değarj kriterlerinin zorlayıcı olması nedeniyle cazip bir seçenek olarak görünmektedir. Arazide fosfat giderimi eğer kullanılan toprak fosfat adsorplama kapasitesine sahip değilse iyi bir çözüm değildir. Son zamanlarda bazı araştırmacılar tarafından farklı türdeki toprakların fosfat adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Balkaya (2003) tarafından yapılan Akdeniz kızıl toprağı kullanılarak atıksudan fosfat adsorpsiyonunda kullanılan toprak miktarına bağlı olarak %16 ile %99.8 arasında fosfat adsorplanabileceği belirlenmiştir. Çoluk (2007) tarafından yapılan çalışmada Karadeniz Bölgesinden alınan değişik özelliklerdeki topraklar kullanılarak fosfor adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma sonuçları incelendiğinde, toprak örneklerinin fosfor adsorpsiyonu deneysel verilerinin değerlendirilmesinde Langmuir veya Freundlich izoterm ve denklemlerinin kullanılabileceği görülmüştür.

Diğer bir yöntem ise sulak alanlarda fosfor giderimidir. Doğal arıtma, doğal ortamlardaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler sonucu kirletici maddelerin tutulması veya dönüştürülmesini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Bu sürece, bitkiler fotosentez ile oksijen sağlayarak ve bazı kirleticileri bünyesine alarak; toprak, çakıl vb. ortam malzemeleri de filtrasyon, adsorpsiyon gibi prosesler ile katkıda bulunurlar. Yapay sulak alanlar ise doğal arıtmanın kontrollü bir reaktörde gerçekleştirildiği sistemlerdir. Doğal arıtma sistemleri ötrofikasyona hassas bölgelerde atıksulardan organik maddelerin yanı sıra N ve P gideriminde de kullanılabilmektedir. N, P giderimi oldukça pahalı bir yöntemdir, doğal arıtma sistemleri özellikle ılıman

iklimde atıksu gideriminde başarılı olmakla birlikte N'yi biraz düşük, P'yi ise daha düşük giderebilmektedir (Dağlı, 2006).

2.2. ADSORPSİYON

2.2.1. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir (Çakmak, 2007).

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A.Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Tözüm, 2009).

Adsorpsiyon, katı bir maddenin (adsorbent-adsorban) yüzeyine kirli sulardan çözünmüş bileşenlerin (adsorbat) bağlanmasını içeren fiziko-kimyasal bir prostedir. Adsorpsiyon sadece mevcut katının yüzeyinde değil aynı zamanda gözeneklerinde de meydana gelmektedir. Bağlanma, adsorbanın yüzeyinde adsorbatın taşınması ile ve kendi kendine bağlanma olmak üzere iki adımda olmaktadır (Tözüm, 2009).

Sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler iki ara yüzey arasındaki sınırda meydana gelmektedir. Ara yüzeyde belirli bir maddenin derişimindeki değişim, adsorpsiyon olarak adlandırılır. Temastaki fazların tipine bağlı olarak, bu prosesi řu sistemlerde dūřünebiliriz; sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı-gaz. Adsorpsiyon proseslerinin önemli gelişimi endüstriyel ölçekte, katı-sıvı, katı-gaz ara yüzeyle ilişkilendirilir, ancak laboratuarlarda ara yüzey tiplerinin hepsi uygulanmaktadır (Tözüm, 2009).

Tablo 2.3: Çeşitli Ara Yüzeylerde Oluşan Adsorpsiyon Türleri

| Ara yüzey | Ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon türleri |
|------------------|--|
| Katı-gaz | Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katıların gazların kimyasal tepkimesi, kataliz |
| Katı-sıvı | Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi |
| Katı-katı | Katılar arası tepkimeler, adhezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme |
| Sıvı-gaz | Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis |
| Sıvı-sıvı | Emülsiyonlar |

2.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, hem Van Der Waals etkileşimleriyle (fiziksel adsorpsiyon ya da fizisorpsiyon) hem de kimyasal bir prosesle (kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon) sonuçlanabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, kimyasal adsorpsiyon sadece mono moleküler tabaka olarak meydana gelir (Tözüm, 2009).

Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (iyon değişimi gibi).

2.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmış veya yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (Çakmak, 2012). Yani fiziksel adsorpsiyon bir kural olarak, adsorplanan maddenin kritik sıcaklığına yakın ya da daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelen tersinir bir süreçtir (Tözüm, 2009).

2.2.2.2. *Kimyasal Adsorpsiyon*

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir geri dönüşümlüdür (Çakmak, 2012). Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine genellikle kritik sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir (Tözüm, 2009). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Çakmak, 2012).

2.2.2.3. *Değişim (exchange) Adsorpsiyonu*

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur (Çakmak, 2012).

Dördüncü bir adsorpsiyon tipi olarak biyolojik adsorpsiyon sayılabilir. Atıksulardan metal iyonları gibi kirleticilerin giderilmesi için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda bir inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İnert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlamaktadırlar (Aras, 2010).

2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbat maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleridir. Özetlenecek olursa;

Adsorbanın özellikleri;

- Parçacık büyüklüğü (yüzey alanı)
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

Adsorbatın özellikleri;

- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- Moleküler büyüklüğü
- Moleküler yapısı
- Sıvı içindeki derişimi

Ortamın özellikleri;

- Sıcaklık
- pH
- Zaman
- Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler.

2.2.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığı söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar (Deniz, 2010).

2.2.3.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarını artırmaktadır. Böylece adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

2.2.3.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacaktır. Böylece adsorpsiyon olayı azalacaktır (Aytan, 2010).

2.2.3.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon daha hızlı gerçekleşecektir. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması adsorpsiyonu artırmaktadır (Aytan, 2010).

2.2.3.5. Adsorbatın İyon Yükü

Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerinde bağlanmasını zorlaştıracak ve adsorpsiyon zorlaşacaktır (Aytan, 2010).

2.2.3.6. pH Etkisi

Ortam pH'sı birçok nedende dolayı biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilin pH'sından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH değerlerinde daha iyi adsorplanırlar (Mustafaoğlu, 2009).

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

2.2.3.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir parametre olup, adsorpsiyonun tipini karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklık değerinin azalması ile adsorpsiyon miktarı artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ya da kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (Kıvanç, 2011).

2.2.3.8. Yüzey Gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltıldığında bahsedilen kuvvetlerin etkileri de azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerde diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır (Deniz, 2010).

2.2.3.9. Basınç

Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda ise gazlardaki kadar etkin olmamasına rağmen aynı kural geçerlidir.

2.2.3.10. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı arttıkça adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı daha fazla olacağından adsorpsiyon hızı artar. Ancak karıştırma hızının çok fazla olması adsorbat ile adsorban arasındaki bağı bozacağından belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır (Mustafaoğlu, 2009).

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

2.2.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon işlemi genellikle üç difüzyon basamağı ile kontrol edilir. Bunlar;

- a) Çözeltiden çözünen kısmın, adsorban etrafındaki film tabakasına taşınması,
- b) Film tabakasından adsorban yüzeyine taşınması,
- c) Yüzeyden iç kısımdaki aktif yerlere taşınmasıdır.

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

- Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
 - Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu,
 - Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.
- **Film Difüzyonu:** Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon taneciklerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar. Adsorbanın yüzeyi üzerinde oluşan bu film içinde bulunan adsorbantın adsorban yüzeyine difüzyonu,
 - **Gözenek Difüzyonu:** Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.
 - **Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması(Adhezyon):** Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir. Adsorbant moleküllerinin çapına, derişimine vb. diğer şartlarına bağlı olarak adsorban yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru ilerleyen difüzyondur (Çakmak, 2007).

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

2.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, belli başlangıç miktarlarında adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin denge halinde dağılımını göstermektedir. Deneysel denge verilerini değerlendirmek için araştırmacılar pek çok izoterm modelleri önermişlerdir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmı basınç olarak verilir. Çözültüler içinse derişim kütle birimleri olarak verilir (Çakmak, 2012).

Matematiksel olarak denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En yaygın olarak kullanılan izoterm denklemleri Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bunların dışında BET izotermi de adsorpsiyon sürecini tanımlama da kullanılır (Çakmak, 2012).

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerinde uygulanabilir. R^2 değerinin 1'e yakın olması sürecin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir (Çakmak, 2012).

2.2.5.1. Langmuir İzotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2005).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.1)$$

Burada;

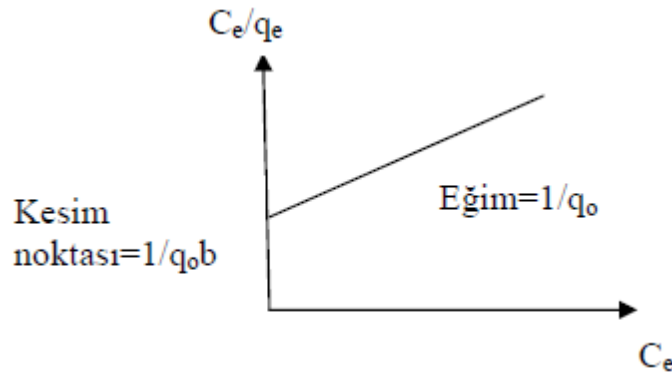
C_e , Çözünen maddenin denge derişimi (mg/L);

q_e , Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g);

q_0 , Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);

b , Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabittir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e lineer grafiği Langmuir izotermini tanımlar. Şekil 2.3 Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir (Sarıkaya, 2005).



Şekil 2.3: Langmuir İzotermi

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

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (2.2)$$

Buradaki;

C_0 : Çözünenin çözeltildeki başlangıç derişimi,

b : Langmuir sabiti (L/mg),

'dir. R_L 'nin 0 ile 1 değeri arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir.

Tablo 2.4: R_L Değerine Göre Adsorpsiyonun Özelliği

| R_L değerleri | İzoterm Tipi |
|-----------------|-------------------|
| $R_L > 1$ | Elverişli Olmayan |
| $R_L = 1$ | Doğrusal |
| $0 < R_L < 1$ | Uygun |
| $R_L = 0$ | Tersinmez |

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

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

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

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

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

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmakta ve adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif yüzey bulunması ile adsorpsiyon enerjisinin sabit olması varsayımlarına dayanmaktadır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değerin bir maksimuma erişmesi beklenir (Keleş, 2008).

2.2.5.2. Freundlich izoterm

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

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

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

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

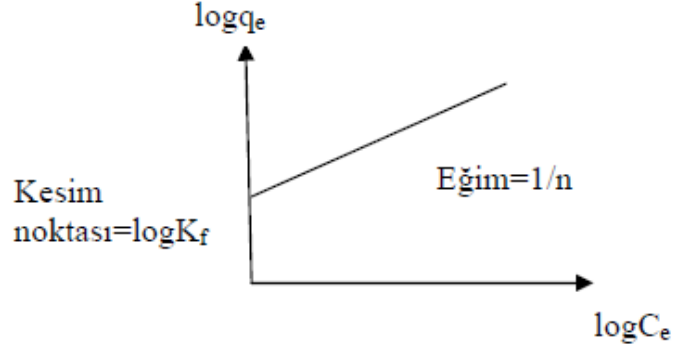
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit (L/g),

n : Adsorpsiyon yoğunluk sabiti.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değışimi grafiğe dökölmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur (Şekil 2.4). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenine kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Çakmak, 2012).



Şekil 2.4 : Freundlich İzotermi

2.2.5.3. Diğer İzotermeler

Branauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izoterminin, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için Langmuir izoterminin göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbantın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Çakmak, 2012).

Yukarıda anlatılmış izotermeler genel kullanım gören izotermelere örnektir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir.

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine liner düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbantın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbantın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen bir madde, suda daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbantın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon aralığı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu

çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (Sawyer, 1978).

2.2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve diğ., 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Keskinan, 2003).

1. Gaz yada sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. Basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Chu ve diğ., 2002). 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Başbüyük, 2003). Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitliklerden Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece denklemleri aşağıda özetlenmektedir.

2.2.6.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Denklemi

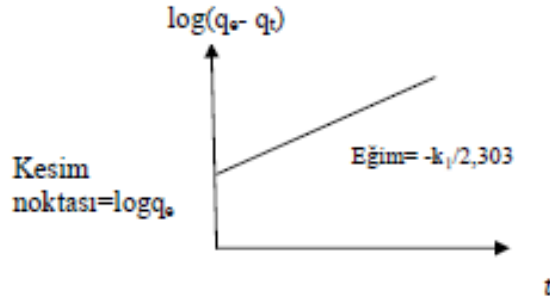
Lagergreen'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli; adsorpsiyonun hızının adsorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal olarak orantılı olduğunu öne sürmektedir (Lagergren, 1989).

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.5)$$

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

k_1 : Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti, dk^{-1}

denkleme göre çizilen yalancı birinci derece grafiği Şekil 2.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Yalancı Birinci Derece Grafiği

2.2.6.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Denklemi:

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

q_t = t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

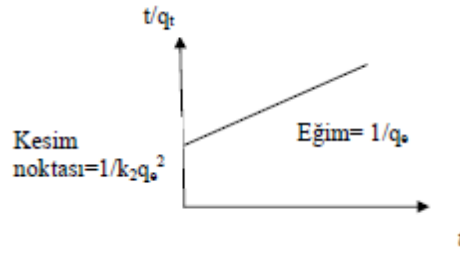
q_e = Denge anındaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti, g/mg.dk

sınır koşulları; $t=0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$ için H₀ ve McKay yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki gibidir (Öztürk, 2008).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

Denkleme göre çizilen yalancı ikinci derece grafiği Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Yalancı İkinci Derece Grafiği

2.2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki gibbs serbest enerjisi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.8)$$

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

Adsorpsiyon ısısı $- 20$ kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van Der Waals çekim kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise

tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 2005; Kumar, 2005; Wang, 2007).

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorban ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olması) için;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.9)$$

ΔG : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz Sabiti (8,314 J/mol K)

k_c : Denge sabiti

denkleminde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Nollet ve diğ., 2003). Belirli sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin serbest entalpi değişimini bulmak için;

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (2.10)$$

K_c : Denge sabiti

q_e : Adsorbannın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w_s} V_{\text{çöz}} \cdot 100 \quad (2.11)$$

C_0 : Çözeltinin başlangıç derişimi, mg/L

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

w_s : Adsorban miktarı, g

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun serbestentalpi değişimi bulunur (Çakmak, 2012).

$\Delta G = -RT \ln K_c$ ve $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denklemleri eşitliğinde aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan eğrinin eğimi $\Delta H'$ ve kesişim noktası da $\Delta S'$ verecektir (Çakmak, 2012).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

$\Delta H'$ 'in pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontone olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve serbest entalpi değişiminin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nın pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Çakmak, 2012).

2.3. ALÜM ÇAMURU HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.3.1. Alüm Çamurunun Oluşumu

İçme suyu arıtımında koagülant madde olarak alüm kullanılması halinde oluşacak atık çamur alüm çamurudur. Optimum pH değerleri 4.5 – 8.0'de suya alüm eklenmesi durumunda Al^{3+} iyonları alümden ayrılır, suyun içeriğinde alkalinite olarak sadece karbonat ve bikarbonat türleri bulunuyorsa, $Al(H_2O)_6^{3+}$ hızlı hidrolitik reaksiyonlara uğrayarak katı $Al(OH)_3$ formuna geçer (Omoike, 1999).

Bu geçişin yanı sıra alüm suyun içinde $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ ve $Al(OH)_3$, şeklinde oligametrik yada polimetrik hidro kompleks yapılar oluşturur. Koagülasyon işlemi esnasında bu yapılar suyun içinde

bulunan hümik asit ve askıda katı maddeleri adsorbe etme yönünde eğilim göstermektedirler (Yang, 2006).

Oluşacak alüm çamurunu miktarını belirlemek amacıyla alüm dozu ve ham sudaki askıda katı madde miktarından yararlanılabilir. Çamur miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir (Sızırıcı, 2002).

$$S = Q \times (0.44Al + SS + A) \quad (2.13)$$

S : Üretilen çamur miktarı, g/gün

Q : Debi, m³/gün

Al : Alüm dozu %17.1 Al₂O₃ , g/m³

A : Polimer, aktif karbon gibi ilave edilen kimyasallar, g/m³

İçme suyu arıtma tesislerindeki alüm çamurları, kanalizasyona veya doğal kaynaklara deşarj edilerek bertarafı sağlanmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon işlemi sonrası arıtılmış suyun ve çamurun birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bunun için birçok yöntem mevcut olup, genellikle kullanılan yöntem çökeltim tanklarıdır. Sonrasında çamurun deşarj edilmeden önce bir kez daha susuzlaştırma işleminden geçirilmesi amacıyla bazı tesislerde filtre ve santrifüj kullanılmaktadır (Bio-Mineral Times, 2009). Sıkı çevresel yönetmelikler nedeniyle alternatif bir bertaraf yöntemi olarak arazi doldurma işlemi de benimsenmektedir (Kim ve diğ., 2003).

2.3.2. Alüm Çamurunun Özellikleri

Alüm çamuru, susuzlaştırılmadan önce yaklaşık olarak %1–2 katı madde içeriğine sahiptir. Bunun %20-40'ı organik, kalanı inorganik veya silten oluşmaktadır. Çökeltim tankından çıkan alüm çamuru genellikle yüksek miktarlarda mikroorganizma içermesine rağmen kötü koku oluşturmaz. Çamur debi oranı genellikle tesisin debisinin %0.3 ile 1'i kadardır (Kalat, 2002).

Alüm çamurunun genel özellikleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5: Alüm Çamurunun Karakterizasyonu

| Kimyasal Birleşimi | Birim | Değer |
|---|--------------|--------------|
| Alüminyum Oksit (Al ₂ O ₃) | mg/g çamur | 458-463 |
| Demir Oksit (Fe ₂ O ₃) | mg/g çamur | 11.9-12.3 |
| Kalsiyum Oksit (CaO) | mg/g çamur | 11.6-11.7 |
| Magnezyum Oksit (MgO) | mg/g çamur | 7.4-7.6 |
| Humik Asit (TOC) | mg/g çamur | 96.4-98.5 |
| Cl- | mg/g çamur | 16.0-16.2 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/g çamur | 10.6-11.8 |
| SiO ₄ ²⁻ | mg/g çamur | 10.2 |

Su arıtma çamurlarının fiziksel özelliklerini Knocke ve Wakeland (1983), makro özellikler ve mikro özellikler olmak üzere iki gruba ayırmıştır. Makro özellikler; özgül direnç, çökme hızı ve kekin katı madde derişimidir. Mikro özellikler ise, partikül boyut dağılımı ve yoğunluğudur. Düşük bulanıklık değerine sahip içme sularının arıtılması ile oluşan alüm çamurlarının yoğunluğunun 1.002-1.008 g/cm³ arasında değıştiğı ve laboratuarda vakum filtre ile %7–19 KM oranına kadar susuzlaştırılabildiğı belirtilmiştir. Yüksek bulanıklı suların arıtılması ile oluşan alüm çamurlarının yoğunluğunun ise 1.008–1.018 g/cm³ arasında değıştiğı ve %20–34 KM arasında susuzlaştırılabildiğı belirtilmiştir.

Çamurun makro özellikleri, bir takım testlerle belirlenebilmektedir. Bu testler; özgül direnç, kapiler emme süresi, filtre yaprağı testi, filtre zamanı testidir. Bu testler, çamur susuzlaştırma yardımcılarının seçiminde ve susuzlaştırma dozunun belirlenmesi amacıyla önem taşıyan testlerdir (Sızırıcı, 2002).

Ham suda önemli oranda bir organik kirlilik yok ise, su arıtma çamurları biyolojik olarak inert olup, pH nötr civarlarında kalmaktadır. Dışarıdan olabilecek bir hareket etkisiyle bu çamurun viskozitesi azalarak, flok yapıları da bozulmaktadır (thixotropic özellik). Vesilind (1980), alüminyum için bağılı suyun %40 kadar olduğunu, bu yüzden %20'den fazla katı muhtevalı alüminyum hidrosit floklarının, mekanik olarak susuzlaştırılmasının zor olduğunu belirtmiştir. Düşük basınçlı mekanik cihazları; vakum

filtreler, santrifüjler, belt presler çamurdaki serbest suyu alabilirler fakat hidrojen bağlı suyu alamazlar. Pratikte susuzlaştırma ile ancak %45–50 katı konsantrasyonuna ulaşılır. Jelâtinimsi ve zayıf sıkışabilir yapıdaki alüm çamuru mekanik susuzlaştırma öncesi %0.5–2 oranlarında katı konsantrasyonundadır (American Society of Civil Engineers Staff, 1997).

2.3.3. Alüm Çamurunun Bertaraf Yöntemleri

Son yıllarda içme suyu arıtma tesisi çamurlarının yüzeysel sulara direkt deşarjının yasal kanunlar ile yasaklanmış olması, çamurların bertarafını daha da zor hale getirmiştir. Bu konu ile ilgili yayınlanmış olan iki istatistikî bilgi çamur problemini ortaya koymaktadır. Amerika'da yaklaşık 3600 su arıtma tesisi bulunmaktadır ve bu tesislerden yılda 106 milyon tonu aşkın katı atık oluşmaktadır (Aly vd., 1998).

Alüm çamurunun yüzeysel sulara deşarj edilmesi halinde deşarj noktasının yakın çevresindeki sucul hayata ters etkileri olabileceği belirtilmiştir fakat etkiler çok sınırlıdır (Lin, 1989). Buna karşılık, çamurların bir göle veya bataklığa deşarjı sudaki birikme sonucu gittikçe artan ters etkilere neden olabilir (Dunbabin ve Bowmer, 1992; Bugenyi, 1993). Gelişmiş dünya ülkelerinde, su arıtma tesisi çamurları tesisten uzaklaştırılmadan önce susuzlaştırılmaktadır. Genel uygulama mekanik çamur arıtımıdır. Bu çamurların arazi doldurma materyali olarak yeniden kullanımı da bir diğer tercih edilen bertaraf yöntemidir (Sarfert ve diğ., 1994). Kullanılmakta olan susuzlaştırma ve bertaraf yöntemlerinden en çok kullanılanları aşağıda özetlenmiştir.

2.3.3.1. Çamur Yatakları

İlk susuzlaştırma yöntemi özel çamur yataklarına alüm çamurlarının serilmesidir. Bu yataklar genellikle 6 ile 12 inç boyutlarındadır ve içerisinde de 0.5 mm boyutunda kum bulunmaktadır. 6 ile 12 inç derinlikte çakıl malzemenin içerisinde bir drenaj sistemi ile süzüntü suyu sistem dışına alınmaktadır. Drenaj borularının çapları yaklaşık olarak 6 ile 8 inç arasındadır. Çamur yatakları 100 saat içerisinde 0.8 psf yükleme oranı ile alüm çamurunda %20 oranında katı atık muhteviyatı sağlayabilir. Bununla birlikte sonuçların yüksekliği alüm çamurunun karakteristiğine ve iklim koşullarına bağlıdır. Sıcaklığın yüksek olması ve kuru iklim koşulları çamur yataklarının kullanımında avantaj

sağlamaktadır. Susuzlaştırılmış çamurun yataktan pratik olarak boşaltılabilmesi için yaklaşık olarak %20 katı içeriğine sahip olması gerekir. Çamur yatağından alınan çamur genellikle arazi doldurma işlemlerinde kullanılabilir. Sistemden alınan süzüntü suyu ise çoğunlukla doğal su kaynaklarına verilmektedir(Enginner Manuals, 2011).

2.3.3.2. Mekanik Susuzlaştırma

Arıtma çamurları arasında alüm çamurları, partikül büyüklükleri nedeniyle ve yapısında bulunan alüm nedeniyle susuzlaştırılması en zor çamurlardır (Venturi, 2008). Alüm çamurlarının mekanik olarak susuzlaştırılabilmesi amacıyla kullanılan sistemlerden birkaçı filtre pres, santrifüj ve vakum filtrelerdir. Aynı sistem içerisinde katı içeriğini arttırmak amacıyla bu susuzlaştırma proseslerinden iki veya daha fazlası birlikte kullanılabilir. Bununla yanında uygun olan birisinin kullanılması tercih edilmelidir (Enginner Manuals, 2011).

Ülkemizde işletmede olan su arıtma tesislerinin susuzlaştırma proseslerinde belt filtre, filtre presler veya santrifüj kullanılmaktadır. Örneğin İstanbul Kağıthane’de bulunan İçme Suyu arıtma Tesislerinde susuzlaştırma prosesinde santrifüj sistemi, Ömerli Barajı yakınında bulunan Emirli, Yavuz Sultan Selim Arıtma Tesisinde filtre pres sistemi tercih edilmiştir. Çamurun susuzlaştırılmasının kolaylaşması ve mekanik susuzlaştırma veriminin arttırılması için yaygın olarak polimer şartlandırılması uygulanır. Polimer yetersiz kaldığında çamurun susuzlaştırılması sağlanamaz. Wu ve diğ., (2003), flok kuvveti ve alüm çamurlarının susuzlaştırma verimi hakkında yaptıkları çalışmada, çamurun susuzlaştırma yönteminin ne olacağı belirlenirken, flok yapısının da incelenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Santrifüj ile susuzlaştırma yüksek flok dayanımı olan çamurlarda önerilmektedir. Orta derecede flok dayanımı olan çamurlarda ise vakum filtrasyonu önerilen susuzlaştırma yöntemidir.

Çamur susuzlaştırma maliyetinin önemli bir kısmını kimyasal madde masrafları oluşturur. Bu nedenle şartlandırma için en uygun kimyasal madde ve dozun tespit edilmesi büyük önem taşır. Susuzlaştırma deneylerinde yapılan testler genellikle, özgül direnç ve KES (Kapiler Emme Süresi) deneyleridir. Bu deney sonuçlarıyla kullanılan kimyasal madde dozu karşılaştırılarak optimum kimyasal madde dozu belirlenmeye çalışılır. Özgül direnç, Bucnher hunisi düzeneği kullanılarak ölçülür. Bu testlerde amaç, çamurun filtre edilebilirliğinin değerlendirilmesidir (Sızırıcı, 2002).

2.3.4. Alüm Çamuru İle İlgili Mevzuat

Su arıtma tesislerinde atık çamur yönetimi, su kullanımı ile ilgili önemli bir konudur. Olası halk sağlığı etkileri ve zararlı çevresel etkiler açısından çamur yönetimi uygulamaları yerel ve ulusal düzenlemeler ile ortaya koyulmaya devam edilmektedir. Çoğu kamu kuruluşu çamurların akarsu ve göllere deşarjını kontrol altına almaktadır. 1984'de, çoğunun alüm çamuru olduğu 605 074 ton çamur ABD'de yüzeysel sulara deşarj edilmiştir. Tarihte, bu atıkların çevresel öneminin az olduğuna inanılmakta ve bu çamurların deşarjının kontrolü konusunda kararsız kalınmaktayken, günümüzde akarsu ve göllerdeki alüminyumun su yaşamına toksik etkileri olduğu görülmüştür (George ve diğ., 1991).

USEPA'nın arıtma çamurları ile ilgili değerlendirmesinde ise içme suyu arıtma tesislerinden kaynaklanan alüm çamurları hakkında bir düzenleme yoktur. Kentsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan alüm çamurları ile ilgili düzenlemeler vardır. EPA 1994 ve 2005 standardının hazırlanması ile alüm çamurlarının deşarjı, yakılması, yeniden değerlendirmesi, taşınması, depolanması ve arıtımının lisans altına alınması ve izin konusu olması sağlanmıştır (USEPA, 2005.)

Alüm çamurunun genellikle bir toprak şartlandırıcısı olarak kullanımının uygun olmadığı düşünülür. Çünkü alüminyum ile toprak bağlanarak toprağın verimliliğini azaltmaktadır (Environmental Protection Regulation, 2005).

14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Ek-3'te Doğal Karakterlerine ya da Onları Oluşturan Aktivite'ye Göre Tehlikeli Atık Kategorileri (atık, sıvı, çamur ya da katı halde olabilir) listesinde; Madde 27 - Metal veya metal bileşikleri içeren sıvı veya çamurlar ve Madde 30 - Su arıtma tesisleri çamurları maddelerine istinaden, yine aynı yönetmeliğin Ek-7'de yer alan Tehlikeli Atık Listesi'nde; Madde19 - Atık bertaraf tesislerinin atıkları, saha dışı atıksu arıtma tesislerinin ve insan tüketimi için ve endüstriyel kullanım için kullanılan su hazırlama tesislerinin atıkları maddesine istinaden, içme suyu arıtma tesisi demir ve alüm çamurları tehlikeli atık sınıfında değerlendirilmelidir açıklamaları bulunmaktadır.

Bu nedenle ÷lkemizde bulunan gerek kamu tarafından işletilen gerekse özel işletmelerde bulunan arıtma tesisi amurlarının bertarafı Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında yapılmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ALÜM ÇAMURU İLE FOSFAT GİDERİM ÇALIŞMALARI

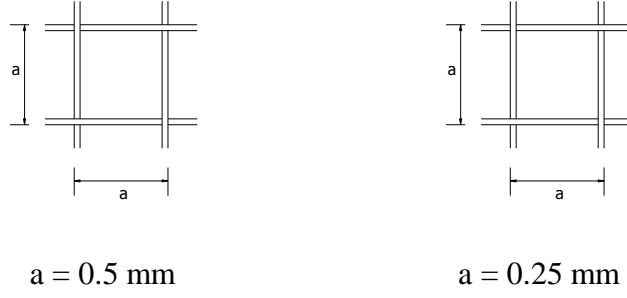
Bu çalışmada adsorban olarak İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB), İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) tarafından işletilen Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesisleri'nin çamur susuzlaştırma ünitesinden alınan çamur kekleri kullanılmıştır.

İSKİ Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesislerinin koagülasyon ve flokülasyon işlemi alüm ($Al_2SO_3 \cdot 18H_2O$) ile yapılmaktadır. Polimer bağlayıcı olarak ise polielektrolit kullanılmaktadır. Giriş suyunda günlük yapılan renk ölçümleri yüksek olması durumunda hızlı karıştırma ünitesine aktif karbon eklenmekte ve filtrasyon ünitesi öncesinde renk oluşumuna neden olan partiküllerde aktif karbon ile tutularak giderilmektedir. Çalışmalarımızda kullanılacak alüm çamurunun alımında renk düzeyinin normal olduğu ve aktif karbon ilavesi yapılmamış olması göz önünde bulundurulmuştur.

Çamur kekleri çamur susuzlaştırma ünitesinde klor ile şartlandırma öncesinden alınmıştır. Tesiste günlük yapılan katı muhteviyatı test sonucuna göre deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere tesisten alınan çamur kekinde % 23 katı madde muhteviyatına (KM) sahip olduğu öğrenilmiştir.

3.1.1. Adsorbannın Hazırlanması

İSKİ Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesisleri'nin çamur susuzlaştırma ünitesinin çıkışından alınan çamur örnekleri öncelikle 105 °C'de daha önceden ısıtılmış etüve konularak tam kuruluğu sağlanana kadar bekletilmiştir. Kuruluğun sağlanmasından sonra çamur örnekleri desikatörde 1 gün bekletilmiş ardından boyutlarına ayrılmak üzere agat havanda öğütülmüş ve elek analizi yapılmıştır. Elek analizi için TSE standartlarına uygun kare gözenekli elekler (Şekil 3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3.1:Elek Analizinde TS 706 Elek Boyutları

Yapılan analizde üç farklı boyutta alüm çamuru (AÇ) boyutu elde edilmiştir. Bunlar;

Alüm Çamur Boyutu < 0.25 mm

0.25 mm $<$ Alüm Çamur Boyutu < 0.50 mm

0.50 mm $<$ Alüm Çamur Boyutu

Yapılan deneysel çalışmalarda 0.25 mm $<$ alüm çamuru < 0.50 mm aralığı alınmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: 0.25 mm $<$ AÇ $<$ 0.5 mm Boyutundaki Alüm Çamurunun Görünümü

3.1.2. Bet Yüzey Alanı ve Por (Gözenek) Boyut Analizi

Ham adsorban numunesi için B.E.T multipoint yüzey alan ile gözenek boyut ölçümü, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model yüzey alanı cihazında yapılmıştır.

Ön hazırlık aşamasında numune; etüvde 120 °C'de 3 saat, cihaz degas bölümünde 150 °C'de yaklaşık 3 saat azot gazı altında kurutularak analizi yapılmıştır.

3.1.3. SEM-EDS Analizi

Çalışmada alüm çamurunun adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonraki (sentetik, gerçek atıksu ile) SEM ve EDS analizleri İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı Laboratuvarları'nda, FEI Quanta 450 FEG-EDS model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3.1.4. FT-IR Analizi

Alüm çamurunun adsorpsiyondan önceki ve adsorpsiyondan sonraki (sentetik, gerçek atıksu ile) FT-IR analizleri İstanbul Üniversitesi, İleri Analizler Laboratuvarı'nda, Perkin Elmer Precisely Spectrum One cihazı kullanılarak KBr metodu ile yapılmıştır.

3.1.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar öncesinde KH_2PO_4 kullanılarak 50 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ derişimindeki stok fosfat çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda bu stok çözelti seyreltilerek istenen derişimde fosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Fosfat içeren numunelerin analiz öncesi ve sonrası pH'ları da ölçülmüştür.

Arıtılmamış evsel atıksularda fosfor bileşiklerinin ortalama dağılımı; ortofosfat 5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, tripolifosfat 3 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, pirofosfat 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, organik fosfatlar 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ şeklindedir. Sentetik atıksuyun hazırlanmasında kullanılan derişim evsel nitelikli atıksu arıtma tesislerine gelen fosfat oranının yıllık ortalaması olacak aralıklarda ayarlanmış ve deneysel çalışmalar 5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ derişiminde yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalarda optimum deneysel koşulların belirlenmesinde sentetik atıksu kullanılmış olup, belirlenen optimum deneysel koşullarda İSKİ'nin işletmesinde bulunan Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin giriş suyundan alınan 24 saatlik kompozit atıksu numunesi kullanılarak fosfat giderim çalışmaları yapılmıştır. Fosfat

parametresinin yanı sıra atıksuyun kirliliğini temsil eden KOİ, NH₃-N ve AKM parametreleri için de adsorpsiyon öncesi ve sonrası ölçümler yapılarak, adsorbanımızın tesis yüküne olumlu yada olumsuz etkisi değerlendirilmiştir. KOİ analizleri Standart Metotların 5220 D kapalı reflax kolorimetrik analiz yöntemine göre, NH₃-N analizleri Standart Metot 4500 NH₃ B distilasyon ve Standart Metot 4500 NH₃ C titrimetrik analiz yöntemine göre, AKM analizleri Standart Metot 2540 D 103-105 °C analiz yöntemine göre yapılmıştır.

3.1.6. Kullanılan Malzemeler

3.1.6.1. Kimyasal Malzemeler

- KH₂PO₄ : %99.5 - 100 (Merck)
- NaOH : %97 (Merck)
- NaCl : %99-100 (Merck)
- HCl : %37, d:1.19 kg/L (Merck)
- H₂SO₄ : %95-100, d: 1.84 kg/L (Merck)
- (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O : 500g (Merck)
- SnCl₂.2H₂O : 1000 g (Merck)
- Gliserol : 2500 mL (Corla Erba)

3.1.6.2. Cihazlar

- pH metre : Orion Dual Star Masa tipi
- Santrifüj Cihazı : Hettich EBA 20
- Sıcaklık Kontrollü Shaker : Daihan WIS-10R
- UV Spektrofotometre : Split Beam PGI T60
- Etüv : Elektro Mag
- Hassas Terazî : AND Gr 120
- Elek Cihazı : Loyka 0.5mm-0.25mm elekler
- Öğütücü : Agat Havan

3.1.7. Fosfat Analizleri

Analizler Standart Metot 2005'de (APHA, AWWA, WCPH, 2005) tanımlanan yöntemle yapılmıştır. Ortofosfat analizleri ile 4500-P E (kalay klorür metodu) de açıklandığı üzere, 0.01-7 mg PO₄³⁻/L aralığındaki fosfatın tayini yapılabilmektedir.

Metodun esası, molibdofosforik asidin oluşturulması ve kalay klorür ile yoğun renkli molibden mavisine indirgenmesine dayanır. Bu metot, vanadomolibdofosforik asit metodundan daha hassastır. Ölçüm spektrofotometre hücresinin ışık yolu uzunluğunu arttırarak 7 mg/L'nin altındaki fosfat derişimlerini ölçmek mümkündür. Ölçümler sulu çözeltilerde 690 nm'de yapılmaktadır.

3.1.8. Reaktifler

- a) Amonyum Molibdat Reaktifi: 25 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 175 mL saf suda çözülür. Dikkatli bir şekilde 280 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir, soğutulmasının ardından molibdat çözeltisi ilave edilerek destile su ile 1 litreye tamamlanır.
- b) Kalay Klorür Reaktifi: 2.5 g taze $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 mL gliserinde çözülür, su banyosunda ısıtılır ve çözünmeyi hızlandırmak üzere cam baget ile karıştırılır. Bu reaktif kararlı olup, koruyucu madde ilavesi veya özel saklama işlemleri gerektirmez.
- c) Standart Fosfat Çözeltisi: Destile suda 219.5 mg anhidro KH_2PO_4 çözülür ve 1000 mL'ye tamamlanır. Oluşan çözelti 50 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ içermektedir.

Ölçümü yapılacak numunede öncelikle renk olup olmadığına bakılmaktadır. Renk olması durumunda kimyasal ilavesi ile renk giderilmekte ve analiz işlemine geçilmektedir. Renk incelemesi yapılan numuneyi 100 mL hacimli balon jøjeye alarak üzerine 4 mL amonyum molibdat ilave edilmektedir. 4 mL amonyum molibdat ilavesinin ardından 5 mL (10 damla) kalay klorür çözeltisi eklenmekte ve 10 dk reaksiyonların oluşması için beklenmektedir. 10 dk beklenmesinin ardından 2 dk içinde 690 nm'de okuma yapılır. Bunun nedeni molibden mavisinin oluşumunun 10. dakikada maksimuma ulaşması ve 2 dk boyunca sabit kalmasıdır. 2 dakikanın üzerinde tekrar molibden mavisinin oluşumu düşüş göstermektedir.

Bu nedenle ölçüm esnasında her numune spektrofotometrede 690 nm'de tek tek ölçülmüştür. Ayrıca analizlerin tam doğruluğu için her şartta deneyler en az iki kere üst üste aynı sonuç elde edilene kadar tekrarlanmıştır. Analizler öncesinde fosfat derişimleri bilinen çözeltilerin spektrofotometre'de okumaları yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Ek-1).

3.1.9. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleleri

3.1.9.1. Adsorban Miktarının Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi:

Adsorban miktarının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için 5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ derişimlerdeki 100'er mL fosfat çözeltisi erlenlere alınmış ve üzerine, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6 ve 6.5 g/100 mL alüm çamuru ilave edilmiştir. Daha sonra erlenler bir çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C'de 150 rpm'de 1 saat süresince çalkalanmıştır. Deneyleler sonucunda numunelerin pH'ları ölçülmüş, ardından santrifüj tüplerine aktarılan numuneler 35000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Ardından duru fazdan 100'er mL'lik balon jodelere 1/10 oranında seyreltilerek numuneler alınmış ve üzerine öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm 'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden derişimleri hesaplanmıştır.

3.1.9.2. Başlangıç Fosfat Derişiminin Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç derişiminin fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için 5, 10, 20, 30 ve 50 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ derişimlerdeki 100'er mL'lik fosfat çözeltileri erlenlere alınmış ve üzerine 2.5 g alüm çamuru ilave edilmiştir. Daha sonra erlenler çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C'de 150 rpm'de her bir derişimdeki çözelti için 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 ve 270 dk sürelerince numuneler alınmıştır. Deneyleler sonucunda numunelerin pH'ları ölçülmüş, ardından santrifüj tüplerine aktarılan numuneler 35000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Ardından duru fazdan 100'er mL'lik balon jodelere uygun aralıkla seyreltilerek numuneler alınmış ve üzerine öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm 'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden derişimleri hesaplanmıştır.

3.1.9.3. Temas Süresinin Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi

Temas süresinin fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için 5, 10, 20, 30 ve 50 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ derişimlerdeki 100'er mL'lik fosfat çözeltileri erlenlere alınmış ve üzerine 2.5 g/100mL (25g/L) alüm çamuru ilave edilmiştir. Daha sonra erlenler çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C'de 150 rpm'de çalkalanarak belirlenen sürelerde (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 ve 270 dk) her derişim için numuneler alınmıştır. Deneyleler

sonucunda numunelerin pH'ları ölçülmüş, ardından santrifüj tüplerine aktarılan numuneler 35000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Ardından duru fazdan numuneler alınmış 100'er mL'lik balon jodelere uygun aralıkla seyreltilmiş ve üzerine öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm 'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden derişimleri hesaplanmıştır.

3.1.9.4. pH'ın Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi

pH'ın fosfat adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için 5 mg PO₄³⁻/L derişimindeki çözeltinin pH'sı HCl ve NaOH çözeltileri ile 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olarak ayarlanmıştır. Erlenlere aktarılan numunelere 2.5 g alüm çamuru ilave edilmiş ve daha sonra erlenler çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C'de 150 rpm'de 30 dakika çalkalanmıştır. Deneyler sonucunda numunelerin pH'ları ölçülmüş, ardından santrifüj tüplerine aktarılan numuneler 35000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Ardından duru fazdan numuneler alınmış ve 100'er mL'lik balon jodelere (uygun aralıkta seyreltilerek)aktarılmış üzerine öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek, 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm 'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden derişimleri hesaplanmıştır.

3.1.9.5. Sıcaklığın Fosfat Adsorpsiyonuna Etkisi

Sıcaklığın fosfat adsorpsiyonuna üzerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda(20, 30, 40,50 °C) çalışılmıştır. Analizler esnasında adsorban miktarı 25 g/L'de sabit tutulmuş ve ilk olarak 10 °C 'de 100 mL hacimlerdeki 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 50 mg PO₄³⁻/L içeren çözeltiler erlenlere aktarılmış ve analizler ortam sıcaklığını sabit tutabilen inkübatör çalkalayıcıya (shaker) yerleştirilerek 150 rpm'de çalkalanmıştır. Ardından adsorpsiyon işlemi tamamlanan numuneler 4500-P E kalay klorür metoduna göre fosfat okumaları yapıldı.

3.1.9.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Çalışmanın bu etabında öncelikle fosfatın alüm çamuruna adsorplanmasının ardından, durgun ortam koşullarında alüm çamurunun yapısından NaOH çözeltisine fosfat geçişi olup olmadığı incelenmiştir.

250 mL'lik erlenlere, 5 mg/L derişimindeki fosfat çözeltisinden 100'er mL olarak alınmış ve içine 2.5 g (25g/L) alüm çamuru eklenmiştir. Ardından çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C ortam sıcaklığında 30 dk süre ile 150 rpm'de çalkalanmıştır. Çalkalama işlemini takiben santrifüj tüplerine aktarılan numuneler 35000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Ardından duru fazdan 100'er mL'lik balon jodelere uygun aralıktaki seyreltilerek numuneler alınmış ve üzerine öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek, 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden derişimleri hesaplanmıştır. Bu esnada çözeltilerin içindeki adsorbanlar tel süzgeçten geçilerek süzölmüş ve 103 °C'de etüvde kurutulmuştur. İçerisine herbirine 2.5 g/100mL (25 g/L) olacak şekilde kurutulmuş adsorbanlar eklenmiş ve 250 mL'lik erlenlere 100'er mL, 0.05 M, 0.125 M, 0.25 M, 0.50 M ve 1 M derişimindeki NaOH çözeltisi konularak 24 saat beklemeye bırakılmıştır.

Bekleme süresi sonunda alınan çözeltiler öncelikle renk girişimini engellemek için filtre kağıdından süzölmüştür. Ardından çözeltiler seyreltilerek öncelikle 4 mL amonyum molibdat, sonra 10 damla kalay klorür çözeltisi ilave edilerek, 10 dk beklenmesinin ardından 690 nm 'de adsorbansları okunarak kalibrasyon eğrisinden desorpsiyon sonrası derişimleri hesaplanmıştır.

3.1.9.7. Çökeltme İle Giderilen Fosfat Miktarının Tespiti

Fosfat gideriminde kullanılan yöntemlerden biri de alüminyum tuzları ile çöktürmedir. Deneysel çalışmalar kapsamında alüm çamurunun yapısında yüksek oranda Al^{3+} bulunması sebebiyle çözelti içindeki fosfatın bir kısmının çöktürülerek giderilmiş olabilme ihtimali de araştırılmıştır. Bu durumun tespiti için 250 mL'lik erlene 100 mL saf su konulmuş ve 25 g/L adsorban eklenerek, optimum analiz koşullarında (pH=5.6, T=25°C, t=30 dk) çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bu işlem sonrasında süzöntü kısmından su numunesi alınarak İleri Analizler Laboratuvarında Thermo Elemental X Series ICP-MS cihazında Al^{3+} analizi yaptırılmış ve stokiyometrik hesaplamalar ile çöken PO_4^{3-} miktarı hesaplanmıştır.

3.1.9.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Çeşitli sıcaklıklarda (10, 20, 30, 40 ve 50 °C) gerçekteştirilen kinetik çalışmalar sonucu elde edilen deneysel verilere yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modelleri uygulanmıştır.

3.1.9.9. Termodinamik Çalışmalar

Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonu için termodinamik parametreler; tepkime entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi(ΔS) ve Gibss Serbest Enerjisi (ΔG)'nin belirlenmesi için 5 mg PO_4^{3-}/L çözeltilisi ve 25 g/L alüm çamuru ile 10, 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda gerçekteştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen verilerden yararlanılmıştır.

3.1.9.10. İzoterm Çalışmaları

Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyona ait adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması için, farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan fosfat çözeltileri kullanılarak deneysel çalışmalar yürütölmüştür. Deneysel çalışmalar, farklı sıcaklıklar(10, 20, 30, 40 ve 50 °C)'da da tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR

Koagülant olarak alüm kullanılan bir içmesuyu arıtma tesisi olan Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesisleri'ne ait arıtma çamuru (alüm çamuru) kullanılarak atıksudan fosfatgiderimine adsorban miktarı, fosfat derişimi, temas süresi, başlangıç pH'sı ve sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda sırasıyla tartışılmıştır. Adsorban olarak kullanılan alüm çamurunun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonuna ilişkin veriler Tablo 2.5 ve Tablo 4.1'de sunulmuştur. Ayrıca denge, kinetik ve termodinamik çalışma verileri irdelenmiştir.

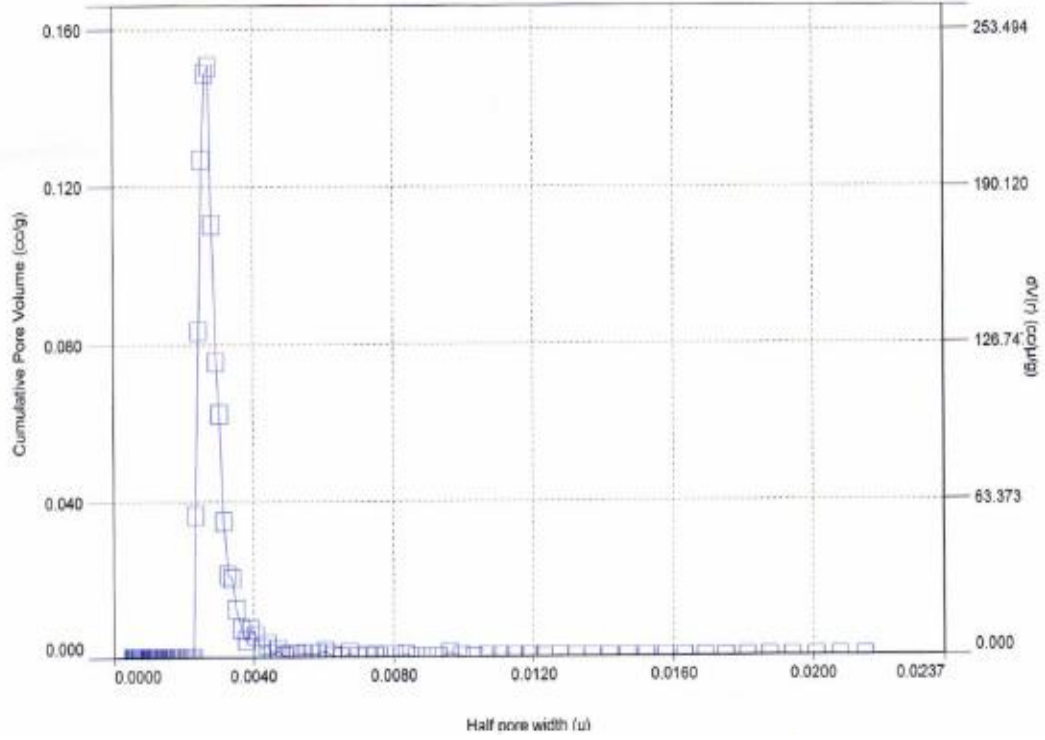
4.1.BET YÜZEY ALANI VE POR(GÖZENEK) BOYUT ANALİZİ

Bu çalışma kapsamında alüm çamurunun bazı fiziksel özellikleri belirlenmiş ve Tablo 4.1'de sunulmuştur. Alüm çamurunun yüzey alanı aktif karbon ile karşılaştırıldığında beklendiği gibi daha düşük olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi granül aktif karbon yüzey alanı 700-1300 m²/g, toz aktif karbon ise 800-1800 m²/g yüzey alanına sahiptir (Estevinho, 2008).

Tablo 4.1:Alüm Çamurunun Fiziksel Özellikleri

| Sonuçlar | Miktar | Birimi |
|-----------------------|--------|-------------------|
| Yüzey Alanı Değeri | 91.77 | m ² /g |
| Toplam Gözenek Hacmi | 158.10 | cc/g |
| Ortalama Gözenek Çapı | 6.89 | nm |

Alüm çamuruna ait gözenek boyut dağılımı Şekil 4.1'de verilmiştir.



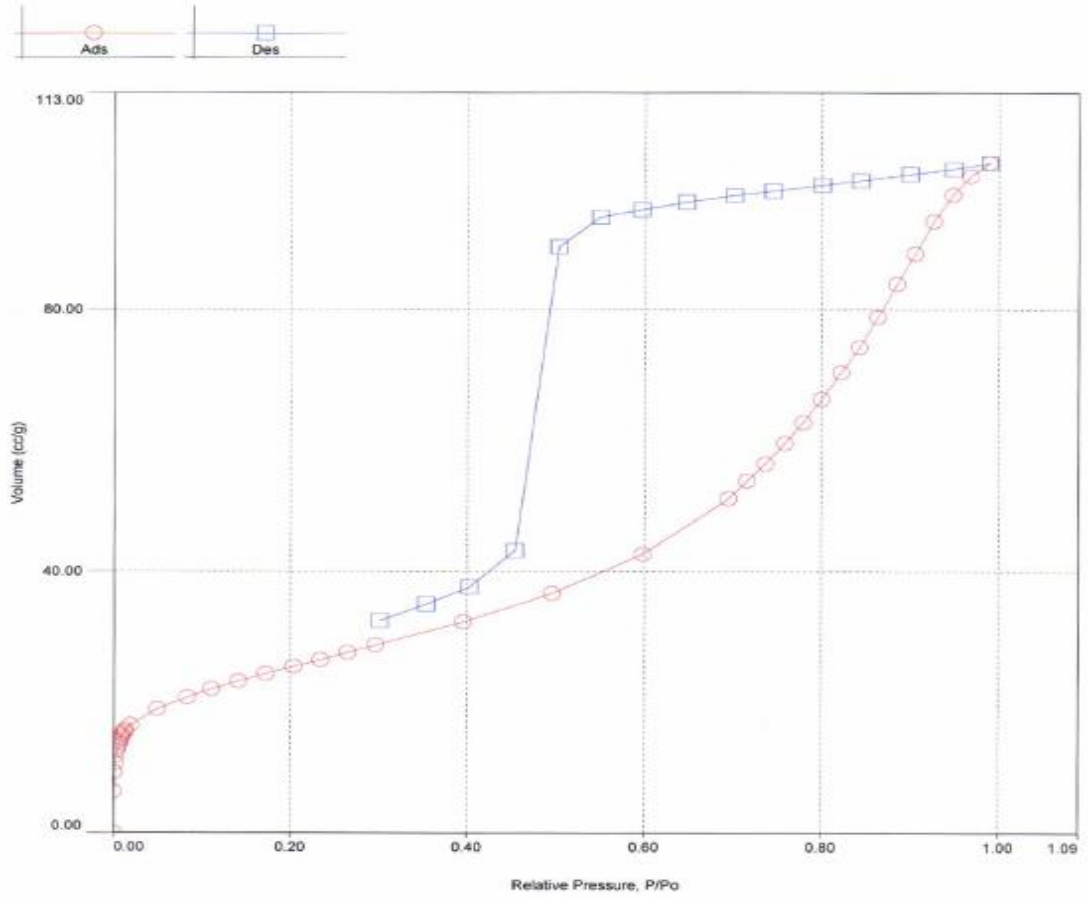
Şekil 4.1: Alüm Çamurunun Çamuru Gözenek Boyut Dağılımı

Gözenekli katılar genellikle birçok katının birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Bunların dış yapılarını tanımlayabilmek için Tablo 4.2'den yararlanılmaktadır (Koopal 2001).

Tablo 4.2: Gözenekli Yapıların Sınıfları

| Boyut | Gözenek Çapı (GÇ) |
|---------------|------------------------------------|
| Mikro Gözenek | $GÇ < 0.0020 \mu m$ |
| Mezo Gözenek | $0.0020 \mu m < GÇ < 0.0500 \mu m$ |
| Makro Gözenek | $0.0500 \mu m < GÇ$ |

BET izoterm eğrileri desorpsiyon ve adsorpsiyon için aynı grafikte gösterildiğinde aşağıdaki eğriler oluşmaktadır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcak yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

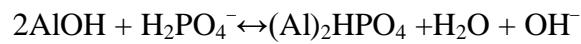


Şekil 4.2: Alüm Çamurunun Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzoterm Grafiği

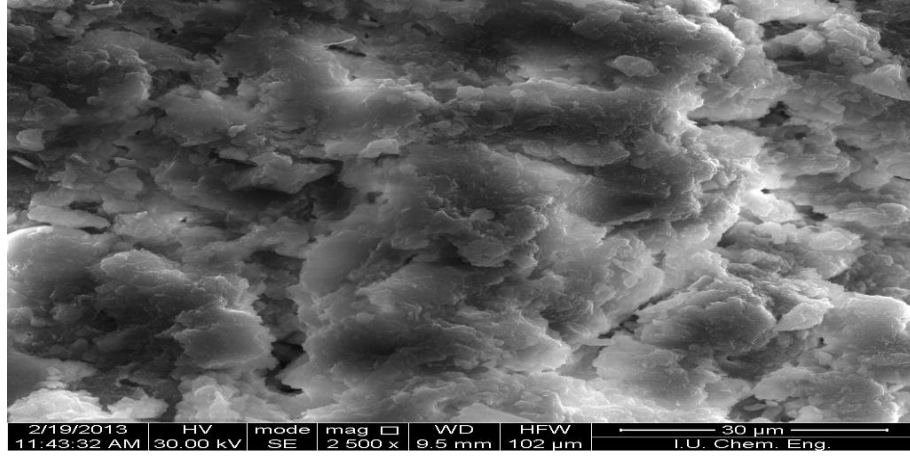
4.2. SEM-EDS ANALİZİ

Çalışmada alüm çamurunun adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra (sentetik, gerçek atıksu ile) morfolojisinde meydana gelen değişiklikleri tespit edebilmek için SEM ve EDS analizi yapılmıştır.

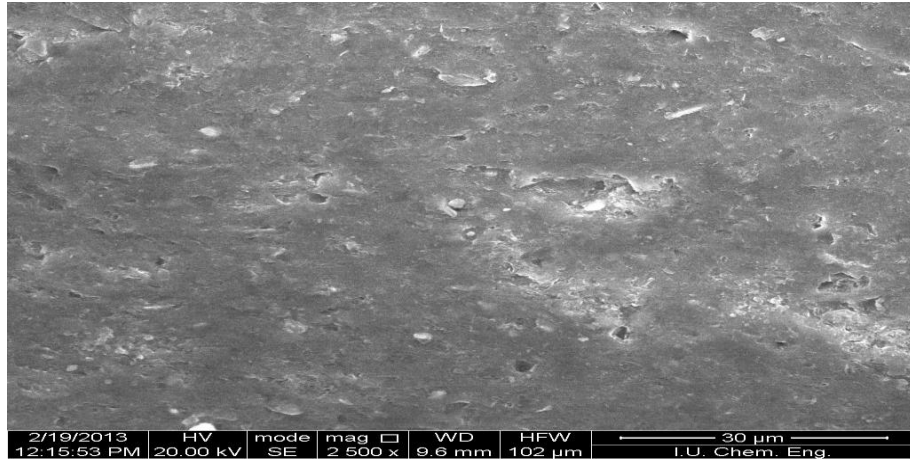
Ham adsorbanın SEM fotoğrafları amorf yapıda görünmekte olup (Şekil 4.3), adsorpsiyon işleminden sonra adsorban yüzeyinde bulunan $\text{Al}(\text{OH})_3$ değişik formlarının çekim kuvvetleri arasında PO_4^{3-} iyonunun adsorplandığını gösteren bulgular elde edilmiştir. Bu bağlanma kimyasal olarak;



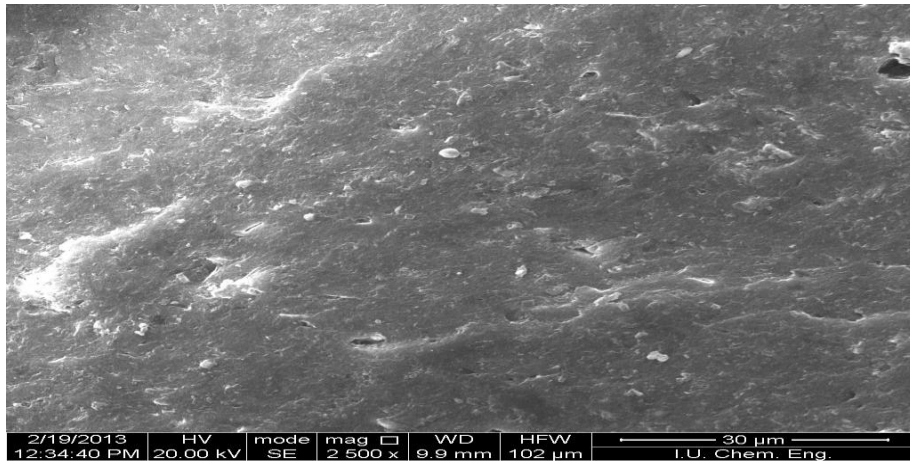
şeklinde verilebilir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'den anlaşılacağı üzere sentetik ve gerçek atıksudan fosfat adsorpsiyonundan sonra alınan SEM görüntülerinde adsorbanın yüzeyinin kaplandığı görülmüştür.



Şekil 4.3: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Önceki SEM Görüntüsü

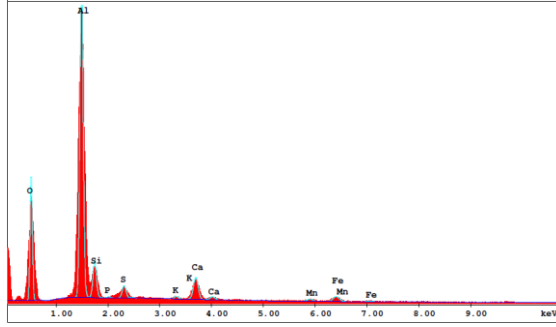


Şekil 4.4: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki SEM Görüntüsü (Sentetik Atıksu)



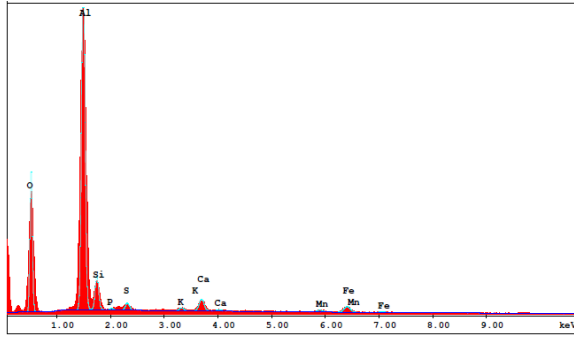
Şekil 4.5: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki SEM Görüntüsü (Gerçek Atıksu)

EDS analizinde ham adsorbanın yüzeyinde kütlece en yüksek oksijen ve alüminyum olduğu, Ham atıksuda fosfor kütlece % 0,16 iken, adsorpsiyon işlemi sonrasında sentetik ve gerçek atıksuda % 0.24-0.23'e çıktığı görülmüştür.



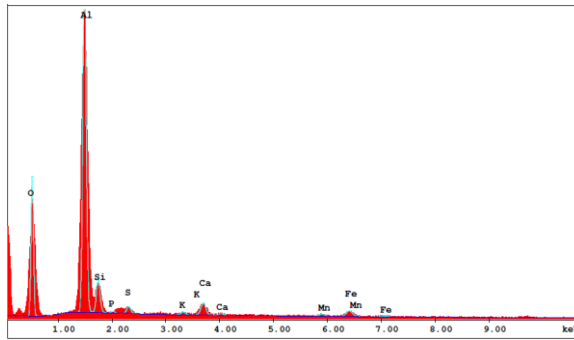
| Element | Wt% | At% |
|---------|-------|-------|
| OK | 44.23 | 58.55 |
| AlK | 39.07 | 30.67 |
| SiK | 8.63 | 6.51 |
| PK | 0.24 | 0.16 |
| SK | 2.11 | 1.39 |
| KK | 0.35 | 0.19 |
| CaK | 3.32 | 1.75 |
| MnK | 0.58 | 0.23 |
| FeK | 1.46 | 0.55 |

Şekil 4.6: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Önceki EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı



| Element | Wt% | At% |
|---------|-------|-------|
| OK | 45.48 | 59.50 |
| AlK | 40.85 | 31.69 |
| SiK | 7.93 | 5.91 |
| PK | 0.35 | 0.24 |
| SK | 1.17 | 0.76 |
| KK | 0.41 | 0.22 |
| CaK | 1.72 | 0.90 |
| MnK | 0.48 | 0.18 |
| FeK | 1.60 | 0.60 |

Şekil 4.7: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki (Sentetik Atıksu) EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı

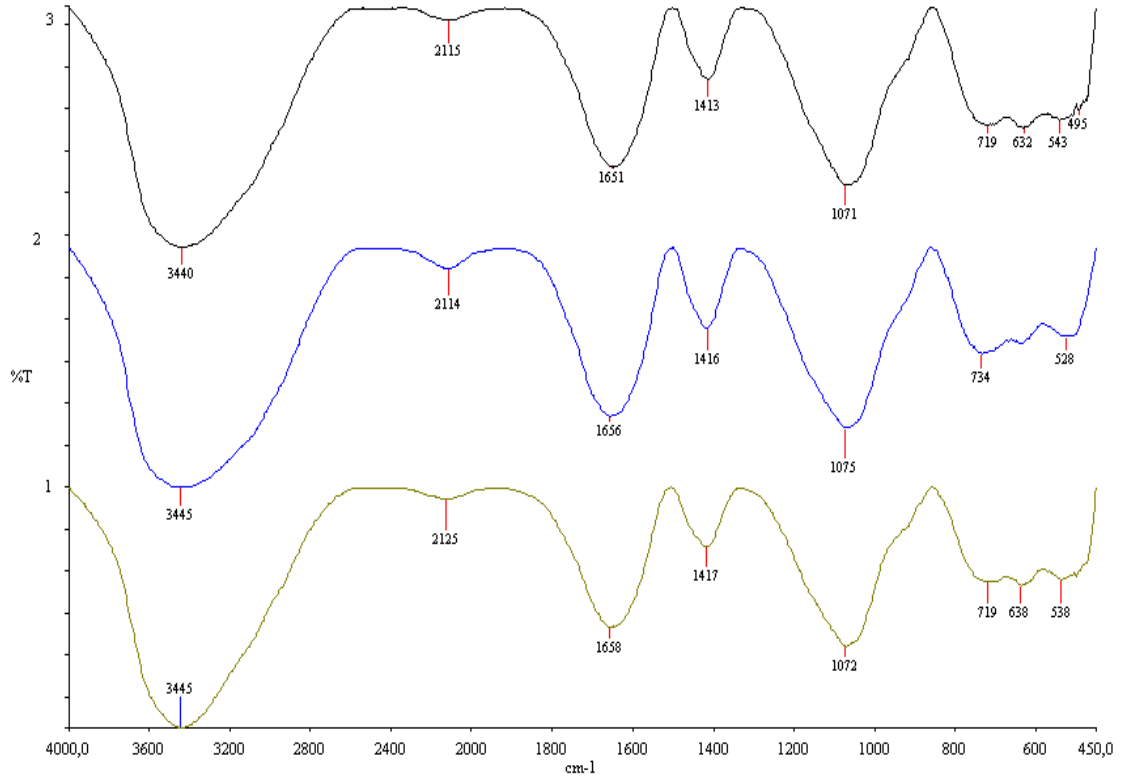


| Element | Wt% | At% |
|---------|-------|-------|
| OK | 45.32 | 59.40 |
| AlK | 40.54 | 31.50 |
| SiK | 8.13 | 6.07 |
| PK | 0.34 | 0.23 |
| SK | 1.17 | 0.76 |
| KK | 0.41 | 0.22 |
| CaK | 1.81 | 0.95 |
| MnK | 0.61 | 0.23 |
| FeK | 1.66 | 0.62 |

Şekil 4.8: Alüm Çamurunun Adsorpsiyondan Sonraki (Gerçek Atıksu) EDS Grafiği ve Atomik Kütle Dağılımı

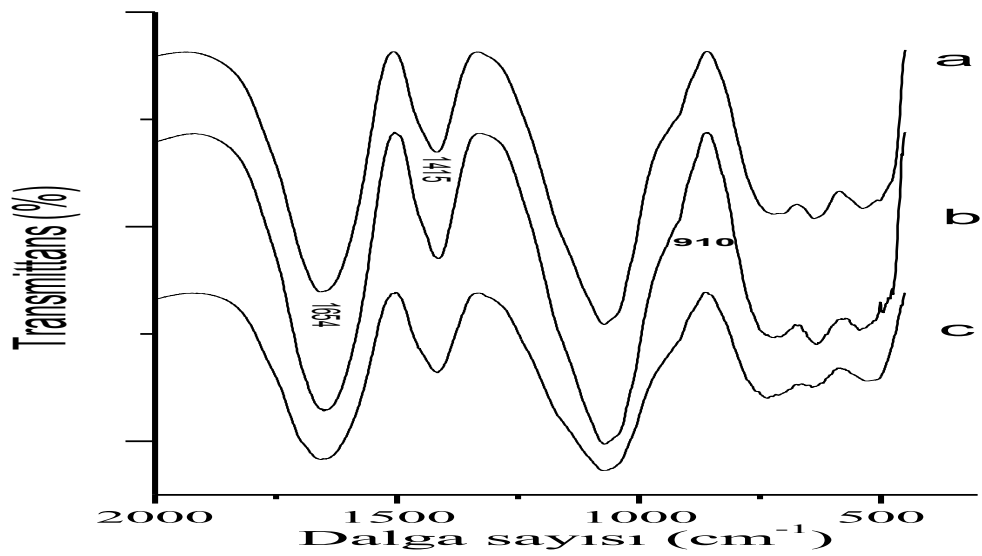
4.3. FT-IR ANALİZİ

Alüm çamurunun adsorpsiyondan önceki ve sonraki (sentetik atıksu ve gerçek atıksu ile) FT-IR spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9: Alüm Çamurunun FTIR Spektrumları;(1) Adsorpsiyondan Önceki, (2) Adsorpsiyondan Sonraki (Sentetik Atıksu), (3) Adsorpsiyon Sonraki (Gerçek Atıksu)

Farklı numuneler için elde edilen kromatogramların ASCII dosyaları programda açılarak, pik aralıklarında incelenir ve grafiği çizilirse aşağıdaki pikler elde edilebilir.



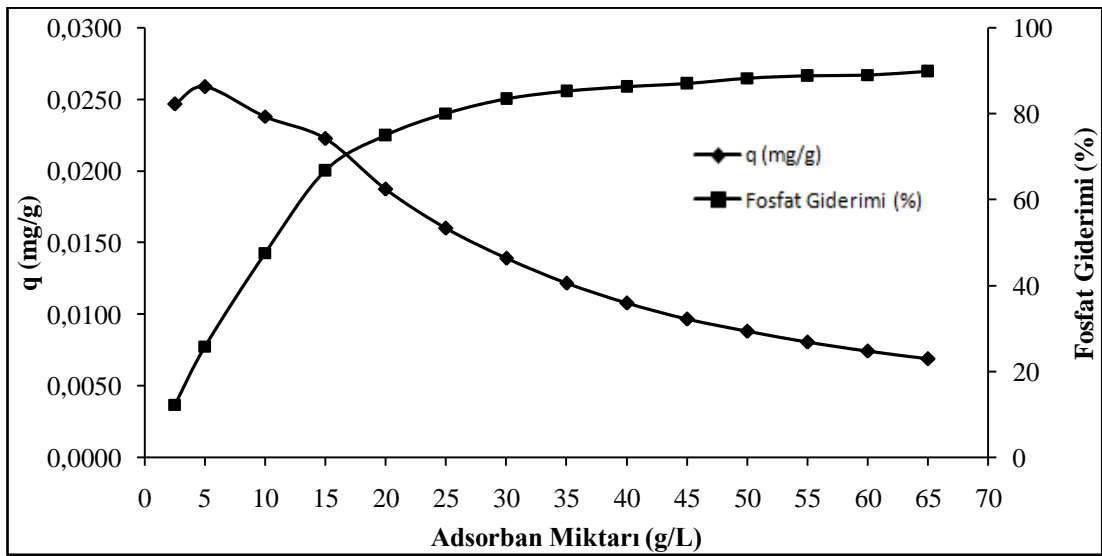
Şekil 4.10: FT-IR Spektrumları: (a) Adsorpsiyondan Önceki, (b) Adsorpsiyondan Sonra (Sentetik Atıksu), (c) Adsorpsiyondan Sonra (Gerçek Atıksu)

4.4. FOSFAT GİDERİMİNE ADSORBAN MİKTARININ ETKİSİ

Farklı adsorban miktarlarının fosfat giderimine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda elde edilen veriler Tablo 4.3'de ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Adsorban Miktarına Bağlı Olarak Adsorpsiyon Kapasitesi q , ve Fosfat Derişiminin Değişimi ($C_0= 5\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=60\text{ dk}$)

| Adsorban Miktarı (g/L) | q (mg/g) | C_e (mg/L) |
|---------------------------|---------------|-----------------|
| 2.5 | 0.25 | 4.32 |
| 5.0 | 0.26 | 3.59 |
| 10 | 0.24 | 2.54 |
| 15 | 0.22 | 1.79 |
| 20 | 0.19 | 1.19 |
| 25 | 0.16 | 0.97 |
| 30 | 0.14 | 0.82 |
| 35 | 0.12 | 0.74 |
| 40 | 0.11 | 0.69 |
| 45 | 0.10 | 0.64 |
| 50 | 0.09 | 0.56 |
| 55 | 0.08 | 0.55 |
| 60 | 0.07 | 0.55 |
| 65 | 0.07 | 0.52 |



Şekil 4.11: Adsorban Miktarına Bağlı Olarak Adsorpsiyon Kapasitesi q , ve Fosfat Derişiminin Değişimi ($C_0= 5\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=60\text{ dk}$)

Genel olarak adsorpsiyon sürecinde sıvı ortam içerisindeki ve adsorban üzerindeki adsorbat miktarının değişmediği an denge süresi olarak tanımlanır. Denge anından itibaren temas süresi arttırılsa da koşullar değişmedikçe adsorpsiyonda ki denge hali de değişmez. Adsorpsiyon dengesinin belirlenmesi uygun proseslerin etkin tasarımında önemlidir.

4.5. TEMAS SÜRESİNİN FOSFAT GİDERİMİNE ETKİSİ

Temas süresinin fosfat giderimine etkisi, farklı temas süreleri (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 ve 270 dk) içinfarklı fosfat derişimlerinde (5, 10, 20, 30 ve 50 mg/L) incelenmiş, elde edilen deneysel verilerin sonuçları Tablo 4.4'de ve Şekil 4.12'de sunulmuştur.

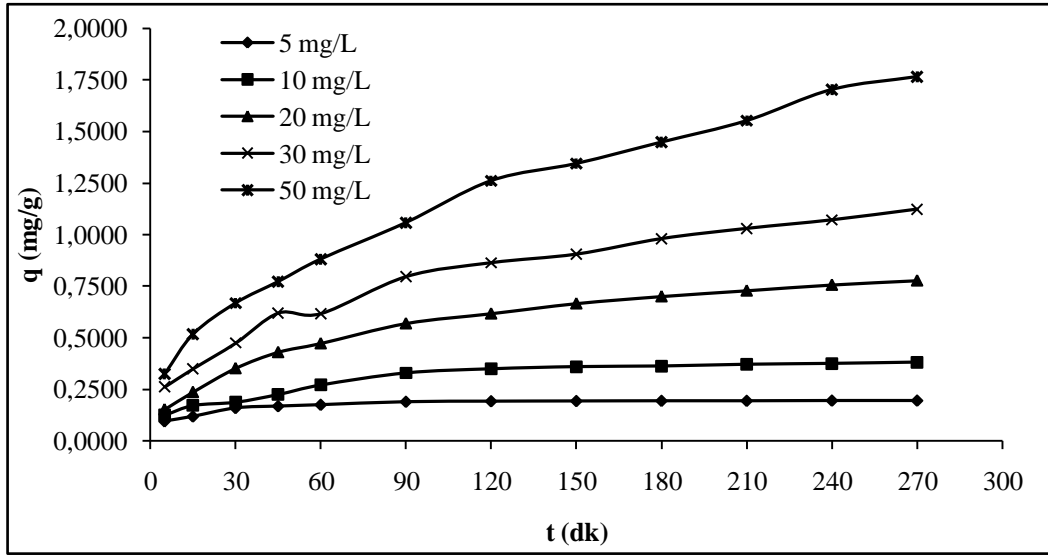
Tablo 4.4: Temas Süresine Bağlı Olarak Fosfat Gideriminin ve pH'nın Değişimi (T=25°C)

| t (dk) | 5 mg/L | | | | | 10 mg/L | | | | | 20 mg/L | | | | |
|-----------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|
| | Analiz öncesi pH | Analiz sonrası pH | C _e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) | Analiz öncesi pH | Analiz sonrası pH | C _e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) | Analiz öncesi pH | Analiz sonrası pH | C _e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) |
| 5 | 5.14 | 5.13 | 2.58 | 0.0965 | 48.26 | 5.13 | 5.59 | 6.83 | 0.1265 | 31.63 | 4.33 | 5.72 | 16.17 | 0.1532 | 19.15 |
| 15 | 5.24 | 5.19 | 2.00 | 0.1199 | 59.96 | 5.19 | 5.68 | 5.96 | 0.1733 | 43.32 | 4.39 | 5.66 | 14.06 | 0.2374 | 29.68 |
| 30 | 5.28 | 5.21 | 0.97 | 0.1610 | 80.50 | 5.21 | 5.74 | 5.27 | 0.1889 | 47.22 | 4.47 | 5.9 | 11.17 | 0.3528 | 44.10 |
| 45 | 5.29 | 5.20 | 0.75 | 0.1698 | 84.92 | 5.20 | 5.83 | 4.34 | 0.2263 | 56.58 | 4.62 | 5.97 | 9.22 | 0.4308 | 53.85 |
| 60 | 5.32 | 5.24 | 0.58 | 0.1766 | 88.30 | 5.24 | 5.91 | 3.19 | 0.2721 | 68.02 | 4.71 | 6.03 | 8.16 | 0.4735 | 59.18 |
| 90 | 5.37 | 5.25 | 0.22 | 0.1912 | 95.58 | 5.25 | 6.01 | 1.74 | 0.3303 | 82.58 | 4.87 | 6.08 | 5.74 | 0.5702 | 71.27 |
| 120 | 5.41 | 5.29 | 0.15 | 0.1938 | 96.88 | 5.29 | 6.15 | 1.24 | 0.3501 | 87.52 | 4.89 | 6.09 | 4.54 | 0.6180 | 77.25 |
| 150 | 5.41 | 5.31 | 0.13 | 0.1948 | 97.40 | 5.31 | 6.15 | 0.98 | 0.3605 | 90.12 | 4.96 | 6.14 | 3.32 | 0.6669 | 83.36 |
| 180 | 5.42 | 5.31 | 0.10 | 0.1958 | 97.92 | 5.31 | 6.16 | 0.90 | 0.3636 | 90.9 | 5.03 | 6.18 | 2.46 | 0.7012 | 87.65 |
| 210 | 5.42 | 5.33 | 0.10 | 0.1958 | 97.92 | 5.33 | 6.17 | 0.70 | 0.3719 | 92.28 | 5.05 | 6.22 | 1.76 | 0.7293 | 91.16 |
| 240 | 5.42 | 5.32 | 0.07 | 0.1969 | 98.44 | 5.32 | 6.19 | 0.59 | 0.3761 | 94.02 | 5.09 | 6.23 | 1.06 | 0.7574 | 94.67 |
| 270 | 5.43 | 5.33 | 0.07 | 0.1969 | 98.44 | 5.33 | 6.21 | 0.44 | 0.3823 | 95.58 | 5.12 | 6.19 | 0.54 | 0.7782 | 97.27 |

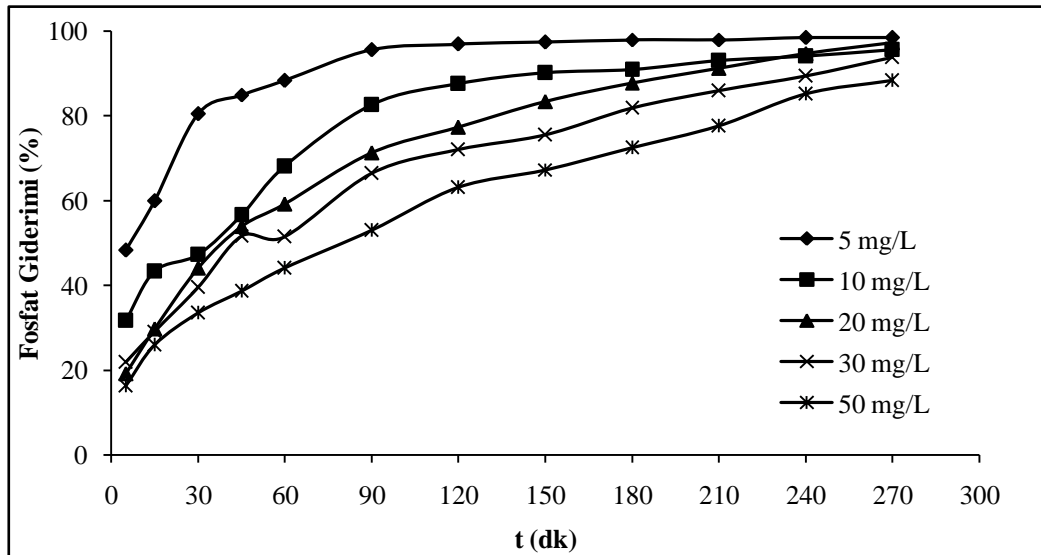
Tablo4.4:(Devamı) Temas Süresine Bağlı Olarak Fosfat Gideriminin ve pH'nın Değişimi (T=25⁰C)

| t (dk) | 30 mg/L | | | | | 50 mg/L | | | | |
|-----------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|
| | Analiz öncesi pH | Analiz sonrası pH | C _e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) | Analiz öncesi pH | Analiz sonrası pH | C _e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) |
| 5 | 5.33 | 5.34 | 23.46 | 0.2615 | 21.79 | 4.92 | 4.63 | 41.85 | 0.3257 | 16.29 |
| 15 | 5.39 | 5.38 | 21.25 | 0.3499 | 29.16 | 5.01 | 4.72 | 37.04 | 0.5181 | 25.91 |
| 30 | 5.46 | 5.41 | 18.13 | 0.4747 | 39.55 | 4.97 | 4.85 | 33.27 | 0.6689 | 33.45 |
| 45 | 5.52 | 5.47 | 13.35 | 0.6202 | 51.69 | 5.14 | 4.93 | 30.67 | 0.7729 | 38.64 |
| 60 | 5.53 | 5.60 | 14.55 | 0.6176 | 51.47 | 5.32 | 5.12 | 27.94 | 0.8821 | 44.10 |
| 90 | 5.58 | 5.61 | 10.07 | 0.7970 | 66.42 | 5.34 | 5.26 | 23.52 | 1.0589 | 52.94 |
| 120 | 5.62 | 5.63 | 8.38 | 0.8646 | 72.05 | 5.44 | 5.28 | 18.45 | 1.2617 | 63.08 |
| 150 | 5.66 | 5.65 | 7.34 | 0.9062 | 75.52 | 5.49 | 5.34 | 16.37 | 1.3449 | 67.24 |
| 180 | 5.68 | 5.68 | 5.45 | 0.9816 | 81.80 | 5.56 | 5.41 | 13.77 | 1.4488 | 72.44 |
| 210 | 5.68 | 5.66 | 4.22 | 1.0310 | 85.92 | 5.59 | 5.55 | 11.17 | 1.5528 | 77.64 |
| 240 | 5.71 | 5.67 | 3.18 | 1.0726 | 89.38 | 5.66 | 5.59 | 7.40 | 1.7036 | 85.18 |
| 270 | 5.70 | 5.69 | 1.88 | 1.1246 | 93.72 | 5.68 | 5.61 | 5.84 | 1.7660 | 88.30 |

Şekil 4.12'den 5 mg/L başlangıç fosfatderişimi bulunan çözeltide alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonunun 90 dakikada dengeye ulaştığı ve 30 dakikalık süre sonunda fosfat derişiminin 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin Ek-D başlıklı deşarj standartlarının (<1mg/L) altına indiği görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmaların devamında 30 dakikalık temas süresi dikkate alınmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.12: (a) Adsorpsiyon Kapasitesinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi, (b) Fosfat Giderim Veriminin Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Namasivayam ve Prathap (2005) endüstriyel bir katı atık olan Fe(III)/Cr(III) hidroksiti kullanarak su ortamından fosfor giderimini araştırdıkları çalışmalarında, fosfat derişiminin artmasıyla fosfat adsorpsiyonun arttığını ve çalışılan tüm derişimlerde 30 dakikalık temas sürelerinin adsorpsiyonun dengeye ulaşması için yeterli olduğunu tespit etmişlerdir.

Özacar (2006) alunite üzerinde fosfat adsorpsiyonunu test ettiği çalışmasında, denge süresinin başlangıç fosfat derişimine bağlı olduğunu; zamanla fosfat adsorpsiyonunun miktarının arttığını ve 60 dakikalık temas süresi sonunda sabit kaldığını belirtmiştir.

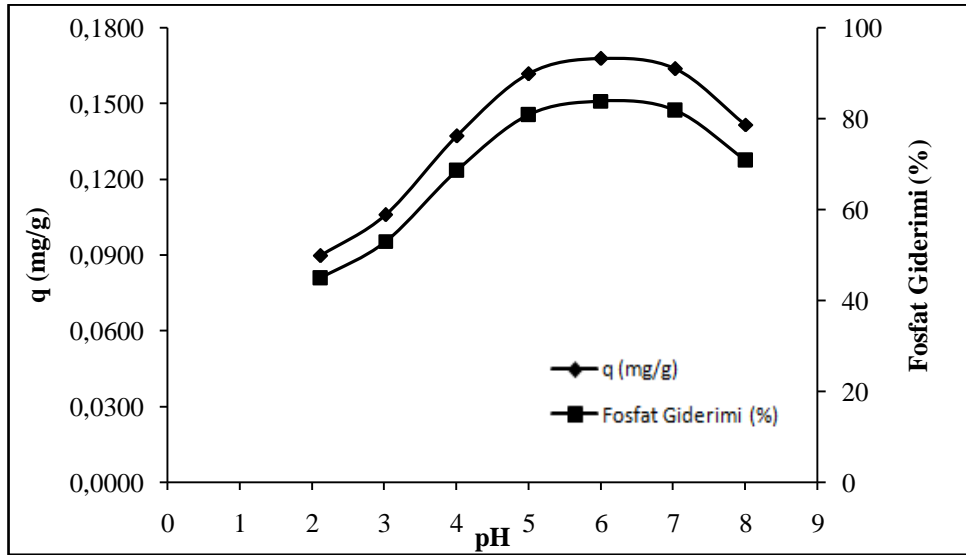
4.6. FOSFAT GİDERİMİNE BAŞLANGIÇ pH'SININ ETKİSİ

Fosfat adsorpsiyon mekanizması incelenirken üzerinde durulması gereken en önemli hususlardan birisi de orto-fosfat türlerinin protonlaşma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar suyun pH'ına bağlıdır. Bu yüzden orto-fosfatlar suyun pH'ına göre nicelik kazanırlar. Su içerisinde pH 3-5 aralığında H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$ formları birlikte mevcutken pH 4 civarında H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ 'e dönüşümünü neredeyse tamamlamıştır ve baskın olan fosfat formu $H_2PO_4^-$ 'dir. pH 5-10 aralığında $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} formları suda birlikte bulunurlar ve bu fosfat formlarından $H_2PO_4^-$ pH 5-7 aralığında, HPO_4^{2-} ise pH 7-10 aralığında diğerine göre daha baskındır. pH 10 ve üzerinde ise suda mevcut fosfat formları HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} dir. Bu fosfat formları arasında pH 10-12 aralığında HPO_4^{2-} baskınken; 12'den daha yüksek pH'larda PO_4^{3-} diğerine göre baskın hale gelir (Karageorgiou ve diğ., 2007).

Fosfat giderimine başlangıç pH'sının etkisinin araştırılması için gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Tablo4.5 ve Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5:Başlangıç pH'sının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Fosfat Giderim Verimine Etkisi ($C_0=5$ mg/L, $t=30$ dk, $T=25$ °C)

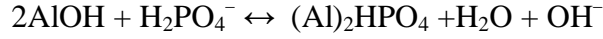
| Analiz Öncesi pH | Analiz Sonrası pH | Ce (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) |
|------------------|-------------------|-----------|----------|---------------------|
| 2.12 | 2.71 | 2.7569 | 0.0897 | 44.86 |
| 3.02 | 5.01 | 2.3519 | 0.1059 | 52.96 |
| 4.01 | 5.84 | 1.5719 | 0.1371 | 68.56 |
| 5.00 | 6.10 | 0.9586 | 0.1617 | 80.83 |
| 6.00 | 6.25 | 0.8098 | 0.1676 | 83.80 |
| 7.03 | 6.45 | 0.9109 | 0.1636 | 81.78 |
| 8.01 | 6.24 | 1.4628 | 0.1415 | 70.74 |



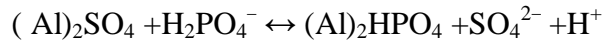
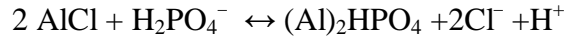
Şekil 4.13:Başlangıç pH'sının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Fosfat Giderim Verimine Etkisi ($C_0=5$ mg/L, $t=30$ dk, $T=25$ °C)

Şekil 4.13'den de görüldüğü üzere en düşük giderim verimine pH 2'de ulaşılırken, en yüksek giderim verimi pH 6'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ölçülen pH değerlerine bakıldığında pH 2-6 arasında adsorpsiyon sonrası pH artışı gözlenirken, pH 7 ve 8 değerlerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyondan sonra pH değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Düşük pH değerlerinde alüm çamurunun yapısındaki Al(OH)₃, çözelti içine OH⁻ iyonları bırakacaktır. Çözeltiye OH⁻ salıvermesi adsorpsiyon işlemi süresince pH'nın artmasına neden olacaktır. Bu nedenle yapılan analizlerdeki başlangıç pH değerleri yükselme eğilimde bulunmuşlardır (Benjamin,2002).



pH 6 sonrasında ise, pH değerinin artış göstermediği görülmüştür. Bu durum adsorpsiyon sistemimizde sınırlayıcı başka mekanizmalarında olduğunun göstergesidir. Bu olay adsorbanımızın yapısında bulunan Cl⁻ ve SO₄²⁻ ile PO₄³⁻ iyonlarının ligand değişiminden kaynaklanmaktadır (Yang, 2006)



Yang ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada düşük pH değerlerinde (4.3-6.0) çözelti içinde bulunan fosfat iyonları ile, adsorban üzerinde bulunan OH⁻ iyonlarının ligand değişiminden kaynaklandığını belirlemiştir. pH 7 sonrasında alüm çamurunun içinde bulunan Cl⁻ ve SO₄⁻ iyonlarının varlığının, adsorpsiyon mekanizmasında sınırlayıcı etki sağladığı görülmüştür.

Ping ve diğ. (2008) La (III) modifiye edilmiş zeolit kullanarak atık sudan fosfat adsorpsiyonu çalışmalarında, pH 2-9 aralığında değişen pH'larda adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi gözlemişlerdir. Bu gözlem sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 4-6 aralığında olduğunu; güçlü asidik pH aralığında fosfat adsorpsiyon kapasitesinin biraz daha azaldığı, alkali pH aralığında ise fosfat adsorpsiyon kapasitesinin belirgin bir şekilde azaldığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar pH ile değişen fosfat adsorpsiyon kapasitesini, güçlü asidik pH'larda zayıf bir hidro-fosfor ya da polimerik P-LZA oluşumuna; alkali pH'larda ise hidroksil iyonları ile fosfatın rekabetine dayandırmışlardır.

Su ve atıksuların pH aralığı genel olarak 5.5-8 aralığında değişmektedir. Bu düşünceden hareketle çalışmada başlangıç pH aralıkları 5.5-7 olarak alınmış ve bu şartlar altında alüm çamurunun doğal haliyle kullanılabilirliğini ve giderim mekanizmasını anlayabilmek için reaksiyon pH'sına herhangi bir müdahale de bulunulmamıştır.

4.7. KİNETİK VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR

4.7.1. Kinetik Çalışmalar

Farklı sıcaklık ve fosfat derişimlerinde elde edilen kinetik verilere yalancı birinci ve ikinci kinetik modellerinin uygunlukları incelenmiştir.

4.7.1.1. Yalancı Birinci. Derece Hız Denklemi (Lagergreen Denklemi)

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (4.1)$$

q_e : Denge anındaki adsorplanan miktar, (mg/g)

q : Herhangi bir andaki adsorplanan miktar, (mg/g)

k_1 : Hız sabiti, (dk⁻¹)

farklı derişimler için $t/\log (q_e - q)$ yalancı birinci derece çizilmiştir alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiklere ilişkin korelasyon katsayı (R^2)'leri düşük olduğundan grafikleri verilmemiştir.

4.7.1.2. Yalancı İkinci Derece Hız Denklemi

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.2)$$

$q_1 = t$ anındaki adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

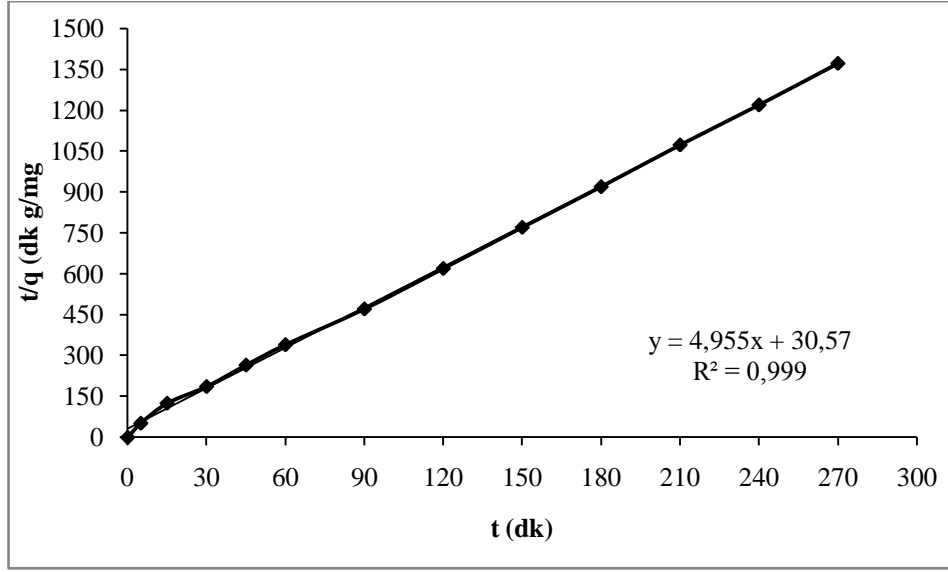
q_e = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti, g/mg.dk

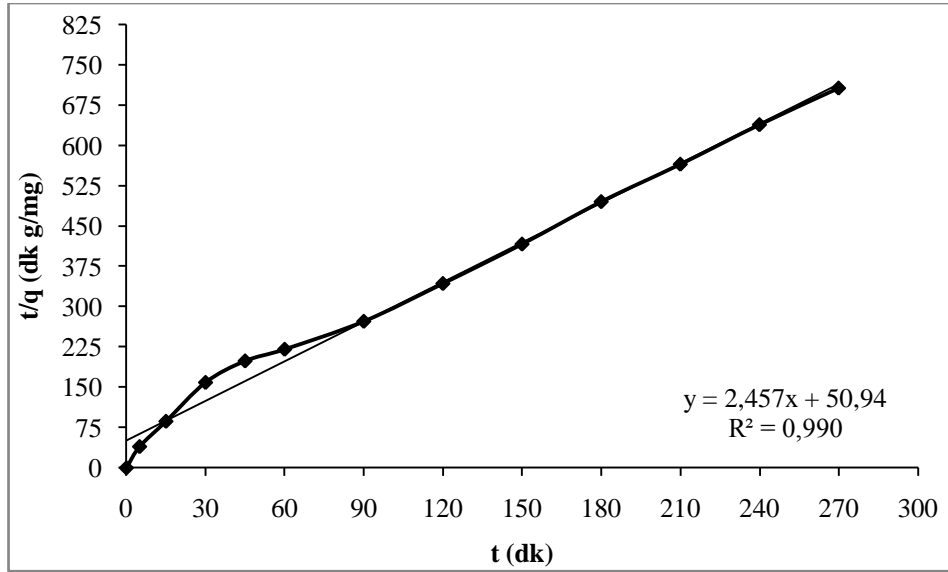
sınır koşulları; $t=0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$ için Ho ve McKay yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki gibidir (Öztürk, 2005).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.3)$$

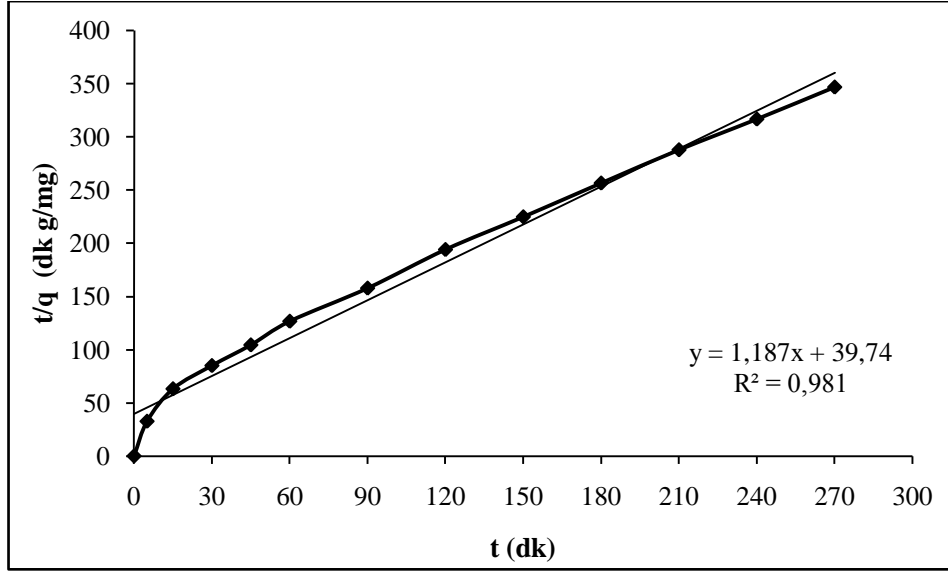
Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik sabitleri Tablo 4.4'de verilmiş ve ilgili grafikler Şekil 4.14-18'da gösterilmiştir.



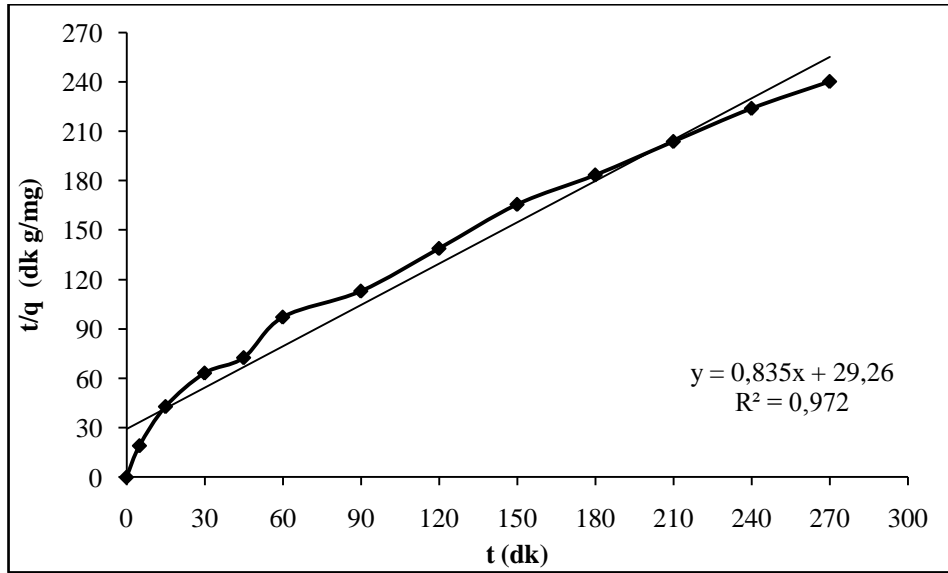
Şekil 4.14: 5 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği



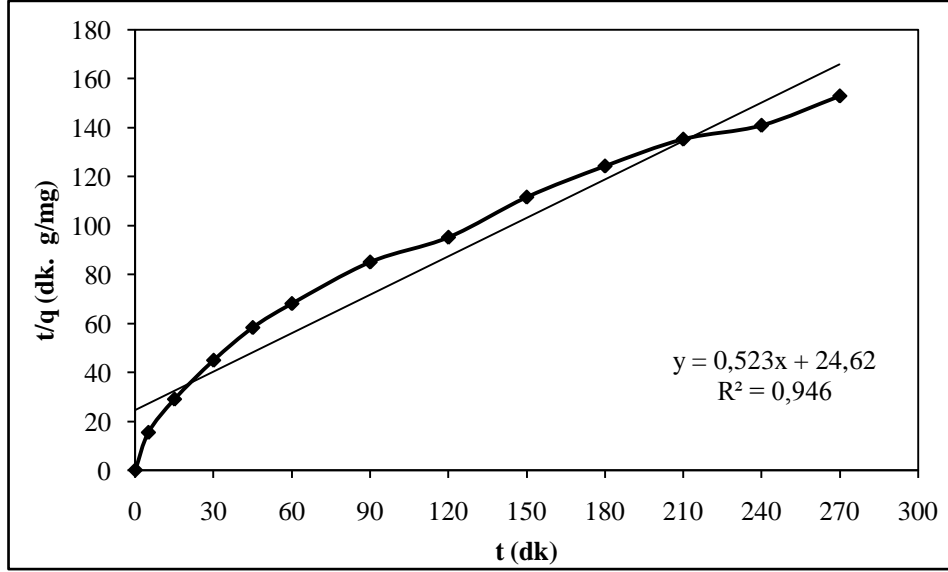
Şekil 4.15: 10 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltilinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği



Şekil 4.16:20 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiğı



Şekil 4.17:30 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiğı



Şekil 4.18:50 mg/L Başlangıç Derişimine Sahip Çözeltinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği

Tablo 4.6:Farklı Fosfat Derişimlerine Sahip Çözeltilerden Fosfat Giderimlerine Ait Yalancı Birinci - İkinci Derece Kinetik Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları

| Kinetik Model | Kinetik Parametre | 5 mg/L | 10 mg/L | 20 mg/L | 30 mg/L | 50 mg/L |
|-------------------|-------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Yalancı 1. Derece | k_1 | -0.010 | -0.006 | -0.005 | -0.004 | -0.004 |
| | q_e | -1.097 | -0.562 | -0.017 | -0.032 | 0.226 |
| | R^2 | 0.957 | 0.987 | 0.981 | 0.983 | 0.917 |
| Yalancı 2. Derece | k_2 | 30.570 | 50.940 | 39.740 | 29.260 | 24.620 |
| | q_e | 4.955 | 2.457 | 1.187 | 0.835 | 0.523 |
| | R^2 | 0.999 | 0.990 | 0.981 | 0.972 | 0.946 |

Tablo 4.6'deki korelasyon katsayısı (R^2)'na ait değerlerden anlaşılacağı üzere farklı derişimler için incelenen kinetik modelleme çalışmalarında alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Literatür çalışmaları incelendiğinde; Babatunde ve diğ. (2010) alüm çamuru ile fosfat gideriminde denge ve kinetik çalışmaları ile ilgili yaptığı çalışmada, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin R^2 'lerinin yüksek olduğunu tespit

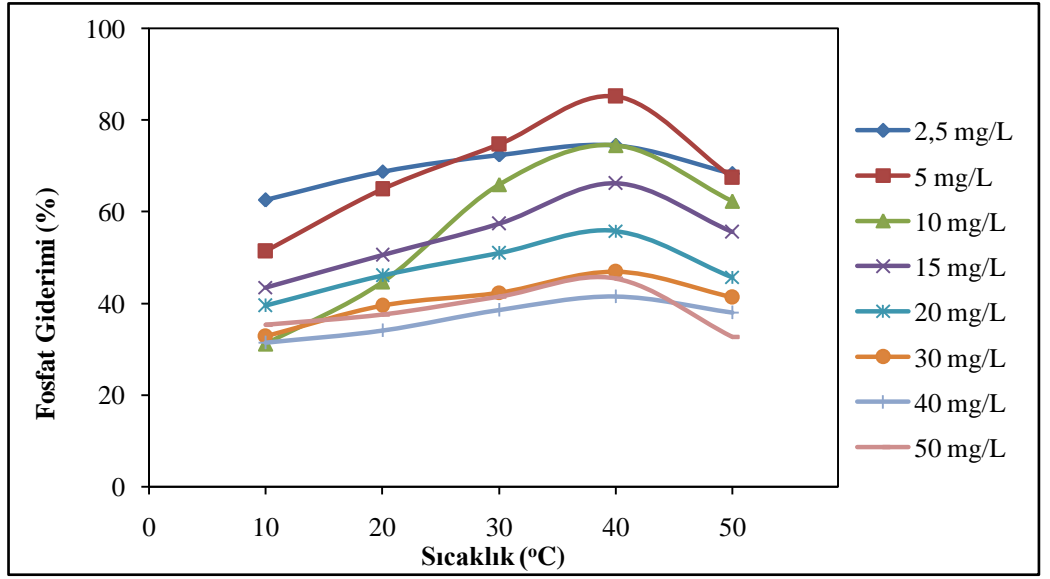
etmiş, fakat farklı araştırmacıların yaptığı çalışmalarla kıyasladığında yalancı ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğunu öngörmüştür.

4.7.2. İzoterm Çalışmaları

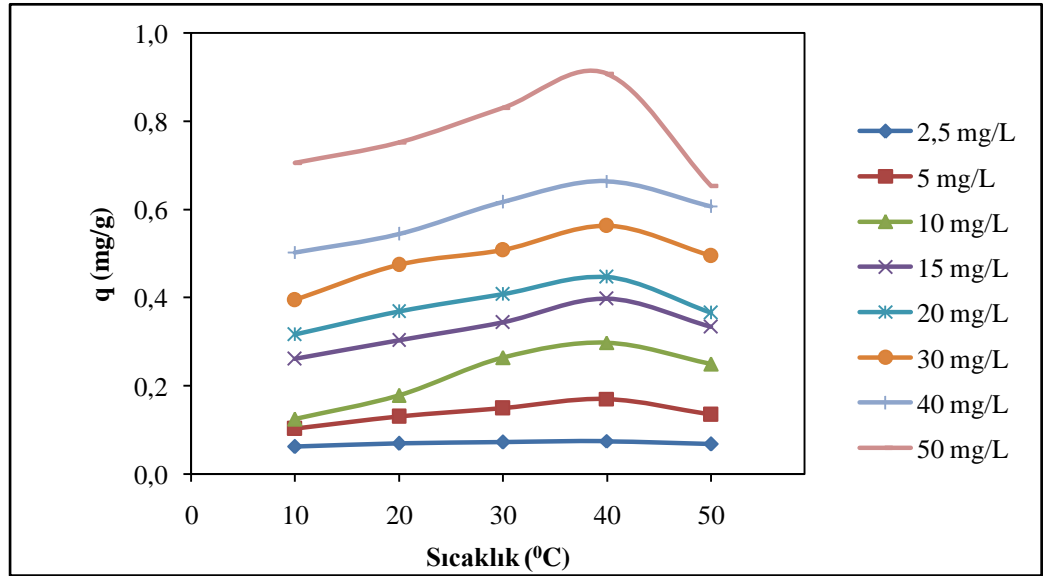
Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyona ait denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu farklı sıcaklıklarda (10-50 °C) araştırılmıştır. Tablo 4.7’de farklı başlangıç derişimlerinde (2.5-50 mg/L) çözümlerden fosfat adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve fosfat giderim verimleri (%)’nin değişimine ait veriler sunulmuş, Şekil 4.19’da ise grafik halinde gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Başlangıç Fosfat Derişimlerine Bağlı olarak Fosfat Giderimine Sıcaklığın Etkisi (t=30 dk, adsorban dozu=25g/L)

| C_0 (mg/L) | Sıcaklık (°C) | C_e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) | C_0 (mg/L) | Sıcaklık (°C) | C_e (mg/L) | q (mg/g) | Fosfat Giderimi (%) |
|--------------|---------------|--------------|------------|---------------------|--------------|---------------|--------------|------------|---------------------|
| 2,5 | 10 | 0,94 | 0,06 | 62,56 | 20 | 10 | 12,09 | 0,32 | 39,55 |
| | 20 | 0,78 | 0,07 | 68,80 | | 20 | 10,79 | 0,37 | 46,05 |
| | 30 | 0,69 | 0,07 | 72,44 | | 30 | 9,81 | 0,41 | 50,93 |
| | 40 | 0,64 | 0,07 | 74,52 | | 40 | 8,84 | 0,45 | 55,80 |
| | 50 | 0,79 | 0,07 | 68,28 | | 50 | 10,85 | 0,37 | 45,73 |
| 5 | 10 | 2,43 | 0,10 | 51,38 | 30 | 10 | 20,15 | 0,39 | 32,84 |
| | 20 | 1,75 | 0,13 | 64,90 | | 20 | 18,13 | 0,47 | 39,55 |
| | 30 | 1,26 | 0,15 | 74,78 | | 30 | 17,29 | 0,51 | 42,37 |
| | 40 | 0,74 | 0,17 | 85,18 | | 40 | 15,92 | 0,56 | 46,92 |
| | 50 | 1,62 | 0,14 | 67,50 | | 50 | 17,61 | 0,50 | 41,29 |
| 10 | 10 | 6,89 | 0,12 | 31,11 | 40 | 10 | 27,43 | 0,50 | 31,43 |
| | 20 | 5,54 | 0,18 | 44,62 | | 20 | 26,39 | 0,54 | 34,03 |
| | 30 | 3,41 | 0,26 | 65,94 | | 30 | 24,57 | 0,62 | 38,58 |
| | 40 | 2,55 | 0,30 | 74,52 | | 40 | 23,40 | 0,66 | 41,50 |
| | 50 | 3,77 | 0,25 | 62,30 | | 50 | 24,83 | 0,61 | 37,93 |
| 15 | 10 | 8,48 | 0,26 | 43,50 | 50 | 10 | 32,37 | 0,71 | 35,26 |
| | 20 | 7,41 | 0,30 | 50,60 | | 20 | 31,20 | 0,75 | 37,60 |
| | 30 | 6,40 | 0,34 | 57,36 | | 30 | 29,25 | 0,83 | 41,50 |
| | 40 | 5,07 | 0,40 | 66,20 | | 40 | 27,30 | 0,91 | 45,40 |
| | 50 | 6,66 | 0,33 | 55,63 | | 50 | 33,67 | 0,65 | 32,67 |



(a)



(b)

Şekil 4.19: Alüm Çamuru ile Fosfat Gideriminde Sıcaklığa Bağlı Olarak (a) Giderim Veriminin Değişimi, (b) Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi

4.7.2.1. Langmuir İzoterm Denklemi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.4)$$

C_e : Çözünen maddenin denge derişimi (mg/L)

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

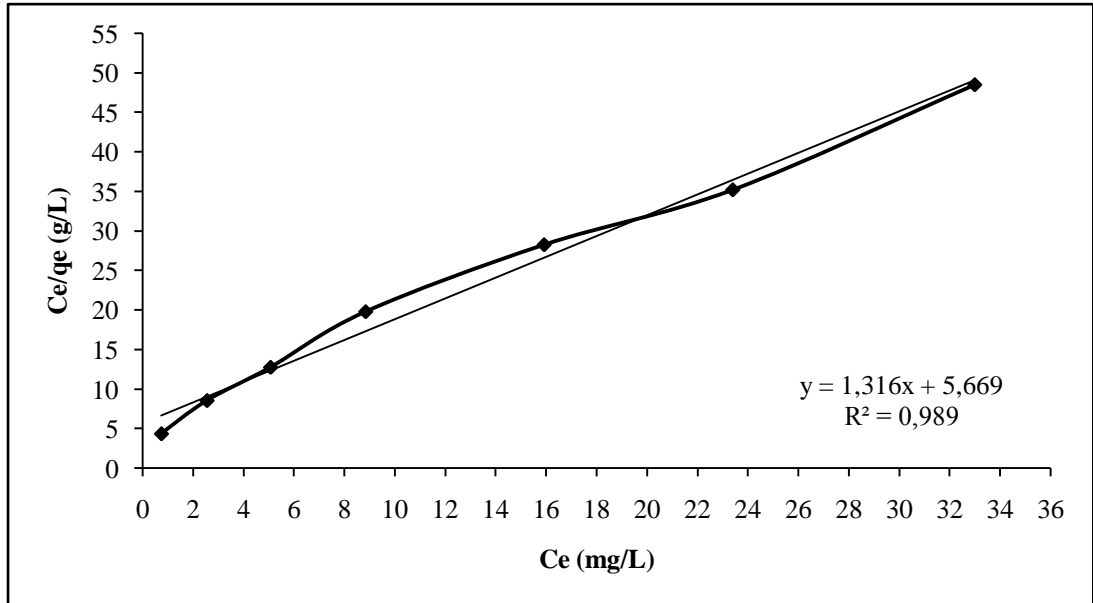
q_m : Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)

Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm grafiği en yüksek fosfat gideriminin sağlandığı sıcaklık olan 40⁰C için Tablo 4.8'de gösterilen verilerden yararlanılarak çizilmiş ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Langmuir İzoterm Verileri (t=30 dk Adsorban Dozu = 25g/L, T=400C)

| C_o (mg/L) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e/q_e (g/L) |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 5 | 0.74 | 0.17 | 4.35 |
| 10 | 2.55 | 0.30 | 8.55 |
| 15 | 5.07 | 0.40 | 12.76 |
| 20 | 8.84 | 0.45 | 19.80 |
| 30 | 15.92 | 0.56 | 28.28 |
| 40 | 23.40 | 0.66 | 35.23 |



Şekil 4.20: Langmuir İzoterm Grafiği

Langmuir izoterminde doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanarak b'nin 0.232L/mg olduğu belirlenmiştir.

Buna göre Langmuir izoterminin elverişlilik seviyesini R_L 'yi tespit edip, Tablo 2.4'te verilen R_L değerine göre incelersek,

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4.5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + (0.232 \times 5)} = 0.463$$

olacaktır. Bu da $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan izoterm tipinin elverişli olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.20'de eğrinin y eksenini kestiği noktadan yararlanarak;

$q_m = 0.760$ mg PO_4^{3-} /g olur.

4.7.2.2. Freundlich İzoterm Denklemi:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4.6)$$

C_e : Denge derişimi, mg/L

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

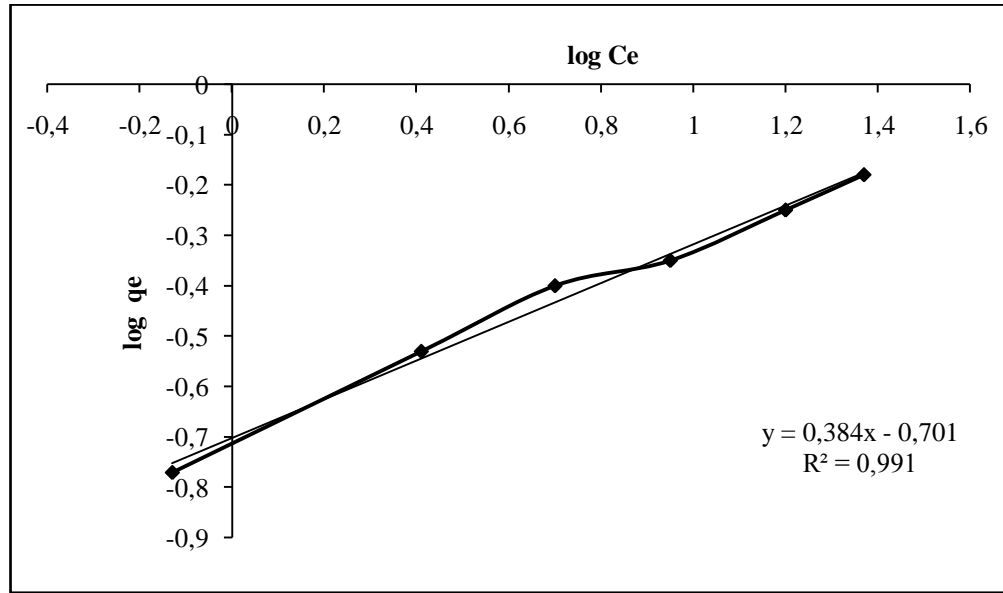
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit, mg/g (deneysel hesaplanır)

n: Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit, L/g

Alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm grafiği en yüksek fosfat gideriminin sağlandığı sıcaklık olan 40°C için Tablo 4.9'de gösterilen verilerden yararlanılarak çizilmiş ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Freundlich İzoterm Verileri (t=30 dk, adsorban dozu = 25g/L, T=40°C)

| C_0 (mg/L) | C_e (mg/L) | q (mg/g) | $\log C_e$ | $\log q_e$ |
|-----------------|-----------------|---------------|------------|------------|
| 5 | 0.74 | 0.17 | -0.13 | -0.77 |
| 10 | 2.55 | 0.30 | 0.41 | -0.53 |
| 15 | 5.07 | 0.40 | 0.70 | -0.40 |
| 20 | 8.84 | 0.45 | 0.95 | -0.35 |
| 30 | 15.92 | 0.56 | 1.20 | -0.25 |
| 40 | 23.40 | 0.66 | 1.37 | -0.18 |

**Şekil 4.21:** Freundlich İzoterm Grafiği

Bu grafiklerin korelasyon katsayılarına bakıldığında Freundlich ve Langmuir izotermelerinin uygun olduğu görülmüştür. Freundlich izoterminde grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi, doğrunun eğimi $1/n$ değerini vermekte olup, $1/n$ değeri sıfıra ne kadar olursa yüzeyin heterojen olduğunu göstermektedir. Alümin çamuru ile atıksudan fosfat adsorpsiyonuna (40 °C'deki) ait $1/n$ değeri 0.384 olduğundan adsorbanımız için yüzeyinin heterojen olduğu söylenebilir. Bu izoterm doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Çakmak, 2012).

Tablo 4.7'deki verilerden de yararlanılarak belirlenmiş olan farklı sıcaklıklardaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve ilgili korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları

| Sıcaklık (°C) | Langmuir İzotermi | | | Freundlich İzotermi | | |
|------------------|-------------------|------------|-------|---------------------|-------|-------|
| | q_m (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | K_F (mg/g) | $1/n$ | R^2 |
| 10 | 0.696 | 0.075 | 0.946 | 0.062 | 0.630 | 0.994 |
| 20 | 0.701 | 0.117 | 0.987 | 0.088 | 0.587 | 0.990 |
| 30 | 0.754 | 0.143 | 0.984 | 0.114 | 0.555 | 0.962 |
| 40 | 0.760 | 0.232 | 0.989 | 0.199 | 0.384 | 0.991 |
| 50 | 0.717 | 0.104 | 0.976 | 0.096 | 0.578 | 0.972 |

Literatür çalışmalarında; Yang ve diğ (2008) alüm çamuru kullanılarak atıksudan fosfat gideriminin Langmuir izotermine uygun olduğunu ($R^2 = 0.98-0.99$, $q_{max} = 0.7-3.5$ mg PO_4^{3-}/g) bulmuşlardır. Aynı şekilde Gibbons ve diğ. (2009) alüm çamurundan fosfat gideriminin Langmuir izotermine uygun olduğunu ($R^2 = 0.97-0.99$, $q_{max} = 1.1-2.9$ mg PO_4^{3-}/g) belirlemişlerdir. Buna karşın Le Zeng ve diğ. (2004) tarafından demir oksit tozu kullanarak gerçekleştirilen Freundlich izotermi > Langmuir izotermine göre daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Benzer olarak Song ve diğ. (2011) demir çamuru kullanarak yaptıkları fosfat adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin uygun olduğu fakat genellikle bağımsız olarak pH etkisinin altında olduğunu belirlemişlerdir.

4.7.3. Termodinamik Çalışmalar

Bir sistemin bütün termodinamikleri Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonlar ile temin edilir. Bu sayede adsorpsiyon sistemlerinin kendiliğinden gerçekleşebilirliği ve sıcaklıkla olan değişimleri tespit edilmiş olur.

Bu çalışmada hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4.11'de sunulmuştur. Adsorpsiyon entalpilerinin (ΔH) ve entropilerinin (ΔS) hesaplanmasında Şekil 4.22'den ($\frac{1}{T}$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_D$ grafiği) faydalanılmış ve doğrunun y eksenini kesme noktası vasıtasıyla ΔS değeri; eğim vasıtasıyla da ΔH değeri hesaplanmıştır.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG)'ni bulmak için $\Delta G = -RT \ln K_c$ ve $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denklemlerinden;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.7)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4.8)$$

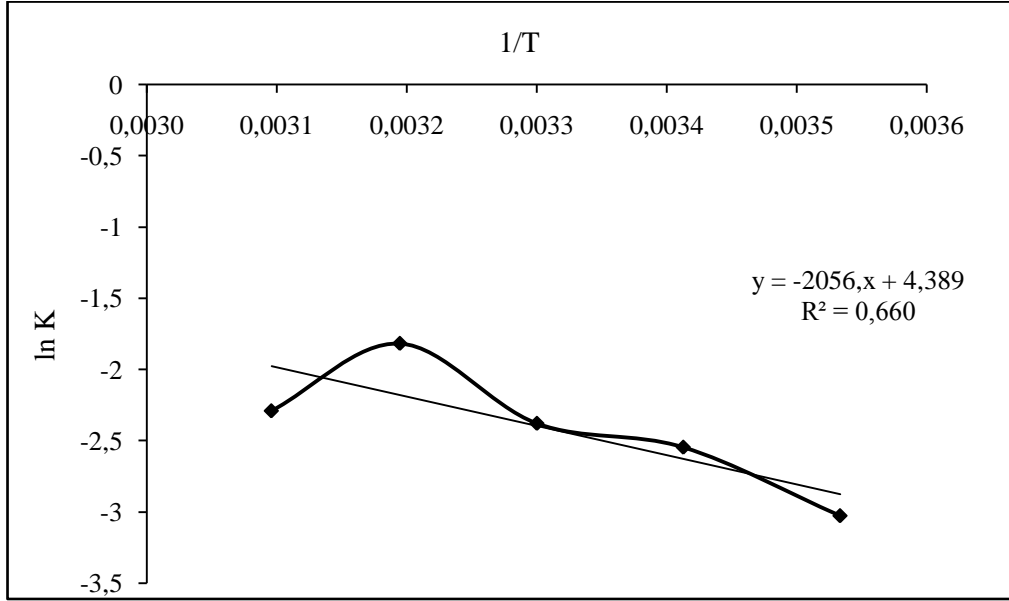
Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH 'ı ve kesişim noktası da ΔS 'ı verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S - \Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

Buna göre;

Tablo 4.11: Alüm Çamuru ile Fosfat Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler ($C_0=5$ mg/L, $t=30$ dk, Adsorban dozu= 25g/L)

| Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$) | $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) | K (q_e/C_e) | $\ln K$ | ΔG (J/mol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/mol) |
|------------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 283 | 0.00353 | 0.04842 | -3.0278 | 7123.90 | 17.1 | 36.49 |
| 293 | 0.00341 | 0.07835 | -2.5465 | 6203.38 | | |
| 303 | 0.00330 | 0.09264 | -2.3791 | 5993.22 | | |
| 313 | 0.00319 | 0.16244 | -1.8174 | 4729.44 | | |
| 323 | 0.00310 | 0.10115 | -2.2911 | 6152.60 | | |



Şekil 4.22: Alüm Çamuru İle Fosfat Adsorpsiyonuna ait Van't Hoff Grafiği

Tablo 4.11’de görüldüğü gibi entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) pozitif olarak bulunmuştur. Pozitif entalpi (ΔH) değeri prosesin endotermik olduğunu göstermiştir. Düşük entalpi değişimi ($\Delta H < 20$ kJ/mol) adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra pozitif entropi (ΔS) değerleri de fosfat adsorpsiyonunda katı-sıvı ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir. Bu adsorban ve adsorbat arasındaki enerjinin yeniden dağılımının bir sonucu olarak meydana gelmektedir (Ahmad ve diğ., 2008). Ayrıca pozitif ΔS değerleri adsorbanlardaki bazı yapısal değişimleri de işaret edebilir (Unuabonah ve diğ., 2007; Chen, 2009). Yapılan literatür taramasında, farklı adsorbanlar kullanılarak fosfat adsorpsiyonunun araştırıldığı bazı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Namasivayam, 2004; Namasivayam, 2005; Boujelben ve diğ., 2008; Mezenner, 2009).

4.8. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.8.1. NaOH ile Desorpsiyon İşlemi

Adsorbanların adsorpsiyon işleminde adsorbe ettikleri kirleticileri kolay bir şekilde alıcı ortama vermeleri çevresel açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle adsorbanların su içerisindeki desorpsiyon miktarlarının tespiti adsorbanın kullanılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Desorpsiyon çalışmaları, kullanılan adsorbanın çevresel ve ekonomik açıdan

uygunluğu nedeniyle önemlidir (Soraya ve diğ., 2011). Bu kapsamda yapılan desorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12:Fosfat Gideriminde NaOH ile Desorpsiyon alışması Verileri ($C_0=5$ mg/L, $T=25^0C$)

| NaOH (Molar) | Adsorbana Sorplanan (mg/L) | Desorbe Edilen (mg/L) | Rejenerasyon (%) |
|--------------|----------------------------|-----------------------|------------------|
| 0.05 | 4.064 | 1.144 | 23 |
| 0.125 | 4.090 | 1.768 | 35 |
| 0.25 | 4.077 | 3.029 | 61 |
| 0.5 | 4.064 | 2.535 | 51 |
| 1 | 4.051 | 1.430 | 29 |

0.25 M derişimindeki NaOH ile temas ettirilen adsorbandan %61 oranında geri kazanım sağlanabileceği tespit edilmiştir.

3.1.7. Alüm amuru İle Fosfat Adsorpsiyonuna ökelmanin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde alüm çamurunun yapısında bulunan Al^{3+} ‘nın suya geçen miktarının belirlenmesi ve böylelikle fosfat giderim mekanizmasında çökmenin bir etkisinin olup olmadığının anlaşması için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda saf suya 0.0256 mg/L Al^{3+} geçtiği tespit edilmiştir. Stokiyometrik hesaplamalar sonucunda 1.02×10^{-6} mol Al^{3+} ile 0.0971 mg/L PO_4^{3-} çökeceği belirlenmiştir. Bu değer, deneysel çalışmalarda kullandığımız PO_4^{3-} derişimi (5 mg/L) düşünüldüğünde çok düşük ve ihmal edilebilirdir.

3.2. GERÇEK ATIKSU ALIşMALARI VE KARAKTERİZASYON

Sentetik atıksuda (PO_4^{3-} içeren çözelti) alüm çamuru ile fosfat giderimi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve bu deneysel koşullar uygulanarak gerçek atıksudan fosfat giderimi araştırılmıştır. 4.90 mg/L PO_4^{3-} içeren gerçek atıksuyun optimum deneysel koşullarda (25 g/L adsorban dozu, 30 dk temas süresi, 25^0C ortam sıcaklığı, 5.6 pH) alüm çamuru ile adsorpsiyonu sonunda atıksuyun fosfat derişiminin 0.86’ya (Tablo 4.13) düştüğü ve elde edilen

giderim veriminin %84 olduğu belirlenmiştir. Bu değer 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin Ek-D başlıklı değarj standartlarına uygun olup, alüm çamurunun evsel nitelikli atıksuda yukarıda belirlenen şartlar uygulandığında, etkin bir şekilde fosfat gideriminin sağlandığı ve değarj limitlerinin sağladığı görölmüştür.

Tablo 4.13’de Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin giriş suyundan alınan 24 saatlik kompozit numunenin (gerçek atıksu) adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 4.13:Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin Giriş Suyundan Alınan 24 Saatlik Kompozit Numunenin (Gerçek Atıksu) Karakterizasyonu

| Parametre | Birim | Adsorpsiyon Öncesi | Adsorpsiyon Sonrası |
|------------------------|-------|--------------------|---------------------|
| KOİ | mg /L | 423 | 420 |
| BOİ | mg /L | 217 | 217 |
| NH ₃ -N | mg /L | 49.63 | 49.31 |
| Ortofosfat | mg /L | 4.90 | 0.86 |
| AKM | mg /L | 210 | 185 |
| pH (25 ⁰ C) | - | 5.67 | 6.36 |

Gerçek atıksuda alüm çamuru ile PO₄³⁻ giderim çalışmalarında yapılan analizler KOİ, BOİ,NH₃-N parametrelerinde adsorpsiyon sonrasında bir değişiklik olmadığı, alüm çamurunun sadece fosfat giderimine ve çok düşük oranda AKM giderimine etki ettiği görölmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

İçme suyu arıtma tesisi çamuru kullanılarak atıksudan fosfat giderimi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, adsorban olarak İSKİ Kağıthane içmesuyu arıtma tesisinden alınan arıtma çamuru (alüm çamuru) kullanılmıştır. Atıksudan fosfat adsorpsiyonuna adsorban miktarı, fosfat derişimi, temas süresi, başlangıç pH'sı ve ortam sıcaklığının etkisi araştırılmış, desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen denge, kinetik ve termodinamik çalışma verileri irdelenmiştir.

Ülkemizde içmesuyu arıtma tesisi çamurları büyük depo sahalarına doldurulmaktadır. Bu çamurların yeniden kullanımı hakkında yeterli çalışmalar da mevcut değildir.

Son yıllarda içme suyu arıtma tesisi çamurlarının doğrudan yüzeysel sulara deşarjının yasal kanunlar ile yasaklanmış olması, çamurların bertarafını daha da zor hale getirmiştir. Bu konu ile ilgili yayınlanmış olan iki istatistikî bilgi çamur problemini ortaya koymaktadır. Amerika'da yaklaşık 3600 su arıtma tesisi bulunmaktadır ve bu tesislerden yılda 10^6 ton'u aşkın katı atık oluşmaktadır (Aly ve diğ., 1998). Gün geçtikçe bu verilerin kat kat arttığı ise, şüphesizdir. Ülkemiz için de, arıtma tesisi çamurlarının bertarafı önemli bir sorundur. Örneğin; İstanbul'da bulunan tek bir içmesuyu arıtma tesisinde bile günde yaklaşık 400 ton alüm çamuru ortaya çıkmaktadır (İski, 2011).

Koagülant olarak alüm kullanılan içmesuyu arıtma tesislerinde suyun arıtımı sırasında ortaya çıkan arıtma çamuru (alüm çamuru) ağırlıklı olarak alüminyum hidroksit (Montgomery, 1985), mil, kum ve kil içermektedir (Draper, 2004). İçeriği yönünden herhangi bir zararlı yapısı bulunmayan alüm çamurunun bertarafı dünya genelinde de bir sorun haline gelmiş ve bu nedenle de çeşitli araştırmacılar tarafından çamurun yeniden kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan en dikkat çekici olanlarından biri ise, arıtım sonrası artık ürün olarak çıkan alüm çamurunun atıksu arıtımında adsorban olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalardır.

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız alüm çamurunun yüzey alanı $91.77 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer su arıtımında kullanılan granül aktif karbonun yüzey alanından ($700-1200 \text{ m}^2/\text{g}$)(Estevinho, 2008)daha küçük olmasına rağmen, literatürde yer alan çeşitli doğal adsorbanlarla kıyaslandığında çok düşük olmadığı görülmektedir. Yapılan BET yüzey alanı gözenek (por) dağılım analizi sonuçlarında, gözenekçaplarının mikro-mezopor (orta gözenekli) sınıfında olduğu görülmüştür (Koopal 2001).

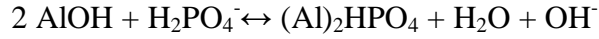
BET izoterm eğrilerine bakıldığında Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) sınıflandırmasında 4. tip eğri sınıfına, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yang, 2008). Şekil 4.2’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm P/P_0 değerinin 0.05’e kadar olan parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, P/P_0 değerinin 0.05-0.30’a kadar olan parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, P/P_0 değerinin 0.30-1.00’a kadar olan parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde dolmakta ve son olarak adsorplanan madde yağın olarak kalmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (Demirbaş, 2012)

Alüm çamuru ile fosfat giderimi üzerine yapılan çalışmalarda ilk olarak adsorban miktarlarının fosfat giderimine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonunda 30 g/L üzerinde adsorban miktarlarında fosfat derişiminin değişmediği, dengeye ulaştığı görülmüştür. Fosfat derişimlerinin arıtma tesisi çıkış suyu standartlarının altına indirilmesi için 25 g/L adsorban kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir. Literatür çalışmaları ile kıyaslandığı zaman Yang ve diğ. (2006) tarafından alüm çamuru ile yapılan çalışmada $10 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$ içeren atıksu için 20 g/L adsorban ile yeterli çıkış suyu verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu doğrultuda sonucumuzun Yang ve diğ. (2006) ile yapılan çalışmaya benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır.

Farklı başlangıç derişimlerindeki fosfat çözeltilerinden temas süresine bağlı olarak fosfat gideriminin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, 25 g/L adsorban miktarı kullanıldığında evsel atıksu arıtma tesisinde ortalama fosfat derişimi olan 5-10

mg/L PO_4^{3-} için 30-60 dk temas süresi sonunda istenilen deşarj standartlarının sağlandığı gözlenmiştir. Yang ve diğ. (2006) tarafından gerçekleştirilen alüm çamuru ile fosfat gideriminde 10 mg/L başlangıç derişimi için 1 saatlik temas süresinin yeterli olacağı belirlenmiştir. Bu doğrultuda çalışma verilerimiz Yang ve diğ. (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Temas süresine bağlı olarak çözeltinin pH'sının artması ile alüm çamurundan çözeltiliye OH^- iyonlarının salınması söz konusu olup, çözeltide bulunan fosfat iyonlarının yüzey kompleksleşmesi ile adsorplanmasını sağlamaktadır. Örneğin PO_4^{3-} (çözeltide) ve OH^- (alüm çamuru yüzeyindeki) arasındaki ligand değişimi olmaktadır. Ligand değişimini sağlayan OH^- iyonları, hem içmesuyu arıtımında alüm çamurunun oluşumu hem de hidroliz prosesinin oluşumu sırasında ortaya çıkan OH^- iyonlarıdır (Yang ve diğ., 2006). Adsorpsiyon prosesi aşığıdaki gibi yazılabilir.



Eğer OH^- ligand değişimi tek adsorpsiyon mekanizması olsaydı, çözeltiliye OH^- salıverilmesinin pH'ı 5,98'den 10,2'ye arttıracacağı söylenebilirdi. Oysa, Tablo 4.4'de görüleceği gibi pH'da sınırlı artış vardır ve bu da fosfat adsorpsiyonunda bazı diğer mekanizmaların katkısı olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2006). Bunun yanı sıra fosfat-alüm oluşumundaki farklı komplekslerin katkılarından dolayı, fosfat adsorpsiyonunun kompleks bir proses olduğu da ifade edilebilir.

Sıcaklığın alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonuna etkisinin araştırılması için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen veriler incelendiğinde, 40 $^{\circ}\text{C}$ 'de en yüksek giderim verimine ulaştıkları görülmüştür. Yapılan çalışma aralığında 10 $^{\circ}\text{C}$ 'den 40 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar giderim verimi artmış 40 $^{\circ}\text{C}$ sonrasında düşüş gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça fosfat adsorpsiyonunun artması reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

Termodinamik çalışmalarında hesaplanan ΔG , ΔS , ΔH değerlerinden görüldüğü üzere ΔH 'in pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğu anlamına gelmektedir. ΔS , değerinin pozitif olması ise katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon işleminin rastlantısal olduğunun artışı göstermektedir (Nollet, 2003). ΔS , değerinin pozitif olması organik içerikli adsorbanlarda genellikle adsorban ile sıvı arasında yapısal değişikliklerin

olduğunu göstermektedir (Kertmen 2006). ΔH değerleri eğer; 2.1-20.9 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon fiziksel, 20.9 – 418.4 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon kimyasal olarak tanımlanır (Kahyaoğlu, 2012). Yapılan adsorpsiyon işleminde ΔH değeri 17.1kJ/mol olduğundan adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğu söylenebilir. Fakat üst sınıra yakın olmasından dolayı fiziksel, kimyasal eğilimli olarak tanımlamak daha doğru olacaktır.

pH'in adsorpsiyon işlemine etkisi, adsorbanın cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous, 1991). Farklı başlangıç pH değerlerinin fosfat adsorpsiyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmalar sonucunda en yüksek giderim veriminin pH 5-6 aralığında alındığı belirlenmiştir (Yang, 2008).

Güçlü asidik pH aralığında fosfat adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olması ve alkali pH aralığında fosfat adsorpsiyon kapasitesinin ise belli bir pH değerinden sonra tekrar düşüşe geçmesi, adsorpsiyon işleminde güçlü asidik pH'larda zayıf bir hidro-fosfor oluşumundan; alkali pH'larda ise hidroksil iyonları ile fosfatın rekabetinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yang ve diğ. (2008) tarafından alüm çamuru ile fosfat giderimi için yapılan çalışmada en yüksek adsorplama kapasitesine pH 4.3- 6.0 arasında ulaşıldığı belirlenmiş ve bu doğrultuda çalışma pH'mızın uygun olduğu desteklenmiştir. Özacar ve diğ. (2002) alünit ile yaptığı fosfat giderim çalışmalarında en yüksek giderim verime pH 5.5 da ulaşıldığını ifade etmişlerdir. Song ve diğ.(2011) tarafından kıvılcık çamur kullanılarak yapılan fosfat giderim çalışmasında da pH 5.5'de en yüksek giderim verimine ulaştığını tespit etmiştir.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen deneysel verilere Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine ilişkin korelasyon katsayıları incelendiğinde alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonunun en yüksek fosfat gideriminin sağlandığı sıcaklık olan 40 °C için Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta elde edilen $1/n$ değeri 0.384 olduğundan alüm çamuru yüzeyinin heterojen olduğu söylenebilir. Aynı sıcaklıkta Langmuir izotermi için ise, b 'nin 0.232 ve R_L 'nin 0.463 olduğu belirlenmiştir. R_L 'nin $0 < R_L < 1$ aralığında olması izoterm tipinin elverişli olduğu anlamına gelmektedir. q_{max} değerinin 0.76 mg PO_4^{3-}/g olduğu bulunmuştur. Literatür

çalışmalarına bakıldığında Yang ve diğ (2008) alüm çamuru kullanılarak atıksudan fosfat giderimi çalışmasında Langmuir izoterminin uygun olduğunu ($R^2 = 0.98-0.99$, $q_{\max} = 0.7-3.5 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g}$) bulmuşlardır. Aynı şekilde Gibbons ve diğ. (2009) arıtma tesisi çamurundan fosfat giderimi çalışmasında Langmuir izoterminin uygun olduğu ($R^2 = 0.97-0.99$, $q_{\max} = 1.1-2.9 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g}$) hesaplamışlardır.

Yapılan kinetik çalışmalarında alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Bu durum adsorban ile adsorbat arasındaki iyonların değişimi veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyon işlemini göstermektedir (Özacar, 2003).

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan adsorbanın yeniden kullanımı için yapılan desorpsiyon çalışmalarında 0.25 M derişimdeki NaOH ile temas ettirilen adsorbandan %61 oranında geri kazanım sağlanabileceği tespit edilmiştir. Desorpsiyon çalışması sonucunda alüm çamuru-fosfat arasındaki kimyasal bağların kuvvetli olmadığı, bu da kimyasal adsorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmektedir.

Optimum deneysel koşullarda saf su ile temas ettirilen adsorbandan saf suya geçen Al^{3+} derişimi belirlenmiş ve böylece alüm çamuru ile fosfat gideriminde çamurdaki alüm ile çökelmenin rolü araştırılmıştır. Bu kapsamda Al^{3+} derişimi 0.276 mg/L bulunmuş ve stokiyometrik hesaplamalar yapılarak 0.0971 mg/L PO_4^{3-} 'nin çökelme ile giderildiği tespit edilmiştir. Bu değer toplam giderilen miktardan çok küçük olduğu için ihmal edilebilirdir sonucuna varılmıştır.

Sentetik atıksu (fosfat içeren çözelti) ve gerçek atıksu ile gerçekleştirilen fosfat giderim çalışmalarında alüm çamurunun adsorpsiyondan önce ve sonraki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, sentetik atıksu ve gerçek atıksu ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu çalışmalarına ait alüm çamurunun SEM görüntülerinde adsorbanın yüzeyin tamamen dolduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde ham alüm çamurunun amorf bir yapıda olduğu görünmektedir. Bu yapı alümün suyun içine katıldığında $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ formunda yapılar almasından kaynaklanmaktadır (Yang ve diğ, 2006). Bu yapıların çekim gücü ile sentetik ve gerçek atıksuda bulunan PO_4^{3-} iyonlarının adsorban

yüzeyine yaklaşarak tüm yüzeyi kapattığı ve adsorbanın üzerinde film tabakasına benzer şekilde fiziksel bir tutunmaya işaret ettiği söylenebilir.

Alüm çamurunun adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra (sentetik, gerçek atıksu ile) yüzeyindeki elementel kompozisyonu tanımlamak için EDS analizi yapılmıştır. Bu analiz yüzeyde yüksek oranda alüminyum olduğunu göstermiştir. Sentetik ve gerçek atıksu ile muamele ettirilen adsorbanda ise, adsorpsiyondan önce %0.16 olan yüzeydeki fosfor miktarının adsorpsiyon sonrası %0.24'e arttığı belirlenmiştir. Bu artış yüzdesinin çok yüksek olmamasının sebebi ise, birim yüzeyde adsorplanan fosfat miktarının da düşük olmasındandır.

Ham, sentetik ve gerçek atıksu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait FTIR analizi sonuçları incelendiğinde, bilindiği üzere Al, Fe, Ca, Mg gibi anorganik türlerin karakteristik FTIR pikleri 400-900 cm^{-1} bölgesinde, Si oksit türleri 400-1000 cm^{-1} . SO_4^{2-} anyonları 1000-1200 cm^{-1} . hümik asit türleri 1400 ve 1600 cm^{-1} . bağlı su ve nem 1600 cm^{-1} bölgesinde izlenmektedir (Bellamy, 1975). Şekil 4.9'de verilen, adsorban olarak kullanılan içme suyu arıtma çamuruna ait FTIR spektrumu incelendiğinde; tepe noktaları 708, 636 ve 536 cm^{-1} olan ve çamurun yapısında bulunan Al, Fe, Ca ve Mg gibi anorganik türlerin toplu titreşimine bağlı olarak 865-450 cm^{-1} bölgesini kaplayan geniş bir adsorpsiyon bandı gözlenmiştir. Benzer olarak tepe noktası 1064 cm^{-1} de görülen ve 855-1320 cm^{-1} bölgesini kaplayan geniş adsorpsiyon bandı ise çamur yapısında bulunan Si, SO_4^{2-} , hümik asit yapısındaki C-H, gruplarının karakteristik titreşimlerinin topluca görülmesinde kaynaklanmaktadır. Tepe noktası 1415 cm^{-1} de görülen adsorpsiyon bandı ise hümik asitteki C=O titreşimleri olarak düşünülmektedir.

Yine, tepe noktası 1654 cm^{-1} de olan ve 1510-1930 cm^{-1} bölgesini kaplayan geniş adsorpsiyon bandı ise yapıda bulunan su ve hümik asitte bulunan C=O grubu titreşimlerinin sonucu gözlemlenmektedir.

PO_4^{3-} adsorpsiyonunun, adsorbana ait FTIR spektrumundaki karakteristik piklerinin değişimini incelemek için adsorpsiyon prosesi sonrası FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.10'da verilmiştir. PO_4^{3-} anyonu karakteristik FTIR titreşimleri literatürde 380-415 cm^{-1} , 540-580 cm^{-1} , 900-1000 cm^{-1} ve 1000-1180 cm^{-1} bölgelerinde verilmektedir.

Sentetik olarak hazırlanmış fosfat içeren su ile gerçek atıksu (evsel atıksu) örnekleri için adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen FTIR spektrumları; incelendiğinde yüzeyde adsorplanmış PO_4^{3-} türlerine bağlı olarak $855\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş adsorpsiyon bandının şiddetindeki değişme dışında, 910 cm^{-1} de omuz şeklinde yeni bir adsorpsiyon bandı gözlenmektedir. Yine benzer olarak $450\text{-}865$ bölgesindeki adsorpsiyon bandında da değişiklikler gözlenmektedir. İfade edilen bu değişimler adsorban yüzeyinde adsorplanmış PO_4^{3-} türlerine bağlı olarak gözlemlenmektedir (Socrates, 2001).

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda alüm çamuru ile fosfat adsorpsiyonu için optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve bu deneysel koşullarda gerçek atıksu ile de fosfat giderim çalışmaları yapılmıştır. Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin giriş suyundan alınan ve $4.90\text{ mg/L PO}_4^{3-}$ içeren 24 saatlik kompozit numunenin (gerçek atıksu) optimum deneysel koşullarda (25 g/L adsorban dozu, 30 dk temas süresi, $25\text{ }^\circ\text{C}$ ortam sıcaklığı, 5.6 pH) alüm çamuru ile adsorpsiyonunda atıksuyun PO_4^{3-} derişiminin 0.86 mg/L 'ye düştüğü belirlenmiştir. Yukarıda belirtilen optimum deneysel koşullar uygulandığında alüm çamurunun kullanımı ile evsel nitelikli atıksudan yüksek fosfat giderim verimleri elde edildiği ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete) fosfat için belirtilen deşarj limitlerinin sağlandığı görülmüştür. Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin giriş suyundan alınan 24 saatlik kompozit numune (gerçek atıksu) ile optimum şartlarda içmesuyu arıtma tesisi çamuru kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonrasında atıksuyun KOİ , BOİ ve $\text{NH}_3\text{-N}$ derişimlerinde herhangi bir değişme olmadığı, AKM miktarında %12 azalma görüldüğü de tespit edilmiştir.

Böylece bertarafı sorun olan alüm çamurunun, atıksudan fosfat gideriminde kullanılabileceği, biyolojik arıtma ve kimyasal çöktürme yöntemlerine göre uygulama kolaylığı ve maliyet açısından daha avantajlı olabileceği, bunun yanı sıra evsel atıksu arıtma tesislerinin ön arıtma kısmında uygulandığında tesisin AKM yükünü de oranında azaltacağı sonucuna varılmıştır.

Bu yöntemin kullanımı ile içmesuyu arıtma tesisinde oluşan çamurun depolama sahalarına gitmeden önce atıksudan fosfat gideriminde kullanılabileceği böylece atıksu arıtma tesisinin yükünün de azaltılacağı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- AHMAD, A.L., CHAN, C.Y., ABD SHUKOR, S.R., MASHITAH, M.D., 2008, Adsorption Kinetics And Thermodynamics Of B-Carotene On Silica-Based Adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 148, 378-384.
- AHMEDI, H.S., 2003, *Phosphate Adsorption On Novel Solid Sorbents*, Doctorate Thesis, University Of Delaware.
- AKSU, Z., 2001. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7:79-84.
- ALDEEB, A., Qasim, S., Puppala, A., Anderson, C.F., 2003, Physical And Engineering Properties Of Treatment Plant Residuals And Disposal, *AWWA J.*, 95 (8), 127-137.
- ALY, O.M., FAUST, S.D., FAUST, D.F., 1998, *Chemistry Of Water Treatment*, CRC Press, Newyork.
- ALY, O.M., FAUST, S.D., FAUST, D.F., 1998, *Chemistry Of Water Treatment*, CRC Press, 600p. New York.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, American Water Works Association, 1997, *Water Treatment Plant Design*, Mcgraw-Hill Book Co., Blacklick, 489p., Ohio, U.S.A
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, American Water Works Association, 1996, *Technology Transfer Handbook: Management Of Water Treatment Plant Residuals*, ASCE Publications, 88, 294p., U.S.A.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1997, *Water Treatment Plant Design*, Mcgraw-Hill Book Co., Blacklick, 489p., Ohio, U.S.A.
- APHA, AWWA, WCPF , 2005, *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 21th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- ARAS, E., 2010, *SulardaNikelAdsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- AYAR, E., 2009, *Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- AYAR, E., 2009, *Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 107.
- AYTAN, N., 2010, Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı*,
- BABATUNDE, A.O., ZHAO Y. Q., 2010, Equilibrium And Kinetic Analysis Of Phosphorus Adsorption From Aqueous Solution Using Waste Alum Sludge, *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 746–752
- BALKAYA, N., 2003, Akdeniz Kıyılı Toprağı Kullanılarak Atıksudan Fosfat Adsorpsiyonu, *Ekoloji Dergisi*, 13(49), 6-11.
- BALKAYA N., CESUR H., 2007, Adsorption Of Cadmium From Aqueous Solution By Phosphogypsum, *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 247–254
- BAŞER, K., 2006, *Sazlıdere Barajı'nın Azot Ve Fosfor Kirliliğinin İzlenmesi Ve Etkisinin İrdelenmesi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C. F., 2003, An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
- BELLAMY, L.J., 1975, *The Infra-Red Spectra Of Complex Molecules*, Chapman And Hall, London.
- BENJAMİN, M.M., 2002, *Water Chemistry*, McGraw-Hill, Boston.
- BİO-MİNERAL TIMES, 2009, What Is Alum Sludge? Can It Be Considered A Resource? What Is It Good For? Erisim: [http://www.Nviro.Com/Research%20reports /Bmt/Alum.Htm](http://www.Nviro.Com/Research%20reports/Bmt/Alum.Htm). [Ziyaret Tarihi: 12 Ekim 2011].
- BOUJELBEN, N., BOUZID, J., ELOUEAR, Z., FEKI, M., JAMOUSSE, F., MONTIEL, A., 2008, Phosphorus Removal From Aqueous Solution Using Iron Coated Natural And Engineered Sorbents, *Journal Of Hazardous Materials*, 151. 103-110.
- BUGENYI, F.W.B., 1993, Some Considerations On The Functioning Of Tropical Riparian Ecotones, *Hydrobiologia*, 251 (1-3), 33-38.
- CHEN, L., GAO, X., 2009, Thermodynamic Study Of Th(IV) Sorption On Attapulgite, *Applied Radiation And Isotopes*, 67, 1-6.
- CHU, H. C., CHEN, K. M., 2002, Reuse Of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes For The Adsorption Of Basic Dyes On Biomass, *Process Bio.*, 37 : 1129-1134.

- COŞKUN, S., 2008, *Evsel Atıksulardan Partikül Kirliliği Gideriminde Alüm Çamurunun Koagülant Olarak Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri
- ÇAKMAK, E., Adsorpsiyon Teorisi, Erişim: <http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>, [Ziyaret tarihi: 10 Temmuz 2012].
- ÇOLUK, Ö., 2007, *Karadeniz Bölgesinden Alınan Bazı Topraklarda Fosfor Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DAĞLI, S., 2006, *Evsel Atıksulardan Yapay Sulak Alan Sistemleriyle Fosfor Gideriminin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DAKIKY, M., KHAMIS, M., MANASSRA, A., MER'EB, M., 2002, Selective Adsorption Of Chromium(VI) İn Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances İn Environ. Res.*, 6:533-540.
- DEMİRAL, H.,DEMİRAL, İ., TÜRSEK, D., KARABACAĞOĞLU, B., 2008, Adsorption Of Chromium(VI)From Aqueous Solution By Activated Carbon Derived From Olive Bagasse And ApplicabilityOf Different Adsorption Models, *Chemical Engineering Journal*,144, 188–196p.
- DEMİRBAŞ, Ö., 2012, Adsorpsiyon Teorisi Ders Notları, Erişim: w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon01.pps[Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2013].
- DENİZ, C., 2010,*Ağır Metal Ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DRAPER, H.M., 2004, *Section And Dutt On Water Treatment Plant Expansion Jackson County*, Environmental Assessment, Alabama.
- DUNBABIN, J.S., BROWNER, K.H., 1992, Potential Use Of Constructed Wetland For Treatment Of Industrial Waste Waters Containing Metals,*Science Total Environment*, 11. 151–168.
- EDZWALD, J.K., TOENSING, D.C., LEUNG, M.C.Y., 1976, Phosphate Adsorption Reactions With Clay Minerals, *Environmental Science Technology*, 10 (5), 485-490.
- EKICI,H.S., 2007, *Kayıcı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- ENGINEER MANUALS, 2011, *Water Treatment Plant Wastes*, Em 1110-3-162. Erisim:<http://Www.USace.Army.Mil/Publications/Eng-Manuals/Em1110-3-162/C-6.Pdf>. [Ziyaret tarihi: 08 Ekim 2011].
- ENVIRONMENTAL PROTECTION REGULATION, 1998, Australian Capital Territory. Erisim:<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch01/> [Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2011].
- ESTEVEINHO, B.N., RIBEIRO, E., SANTOS, A.A., 2008, A Preliminary Feasibility Study For Pentachlorophenol Column Sorption By Almond Shell Residues, *Chemical Enginner Journal*, 136 / 188–194.
- FIRAT, B., 2007, *Atık Sulardan Kurşun (II) Ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması Ve Optimum Koşulların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- GEORGE, D.B., BECK, S.G., ADAMS, V.D., MORGAN, E.L., ROBERTS, R.O., HOLLOWAY, C., LOTT, R.C., HOLT, L.K., 1991. *Alum Sludge In The Aquatic Environment*, AWWA Research Foundation And The American Waterworks Association.
- GIBBONS, M. K., MORTULA, M., GAGNON G. A., 2009, Phosphorus Adsorption On Water Treatment Residual Solids, *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 58.1
- HO, Y.S., MCKAY, G., 1999, Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34:451-465. [Http://Www.USace.Army.Mil/Publications/Eng-Manuals/Em1110-3-162/C-6.Pdf](http://Www.USace.Army.Mil/Publications/Eng-Manuals/Em1110-3-162/C-6.Pdf).
- İSKİ, 2011 Faaliyet Raporu, Erisim: http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/faaliyet_raporu2008/faaliyetraporu2011.pdf [Ziyaret tarihi: 05 Ekim 2012].
- İLHAN, F., YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı Fosfor Tayini, Erişim:<http://www.yildiz.edu.tr/~filhan/Fosfor.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 10 Aralık 2012].
- KAHYAOĞLU, H., ÖZTÜRK, A., 2012, Dichlorvos Biyosorpsiyonunun Termodinamik ve Kinetiği , *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 14(1) 70-76 / 70
- KALAT, D., 2002, *Yağ Sanayi Atık Sularının Arıtılmasında İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurlarının Koagülant Olarak Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D. R., 1999, Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus Niger*, *Bioresource Techno.*, 70:95-104.
- KARAGEORGIU, K., PASCHALIS, M., ANASTASSAKIS, G.N., 2005, Removal Of Phosphate Species From Solution By Adsorption On To Calcite Used As

Natural Adsorbent, *1st International Conference On Engineering For Waste Treatment-Beneficial Use Of Waste And By-Products*, France.

- KARAGEORGIU, K., PASCHALIS, M., ANASTASSAKIS, G.N., 2007, Removal Of Phosphate Species From Solution By Adsorption Onto Calcite Used As Natural Adsorbent, *Journal Of Hazardous Materials*, A139, 447-452.
- KAVAK, D., 2004, *Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin Ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- KELEŞ, E., 2008, *Kimyasal Bileşimi Farklı Üç Fosfat Kayası İle Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- KERTMEN, M., 2006, *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı.
- KESKİNKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2003, Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum Spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2):179-183.
- KIM, J., G., KIM, J., H., MOON, H., S., CHON., C., M., ANH, J., S., 2003, Removal Capacity Of Water Plant Alum Sludge For Phosphorus In Aqueous Solutions, *Chemical Speciation And Bioavailability*, 14 (0), 67-73.
- KIVANÇ, B., 2011. *Adsorpsiyon Ve İyon Değişimi İle Fosfat Giderimi Adsorpsiyon Ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KNOCKE, W.R., WAKELAND, D.L., 1983, Fundamental Characteristics Of Water Treatment Sludges, *Journal AWWA*, 75 (10), 516-523.
- KOOPAL L.K., 2001. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I*, Erisim: http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf [Ziyaret tarihi: 26 Mayıs 2013].
- KUMAR, K.V., KUMARAN. A., 2005, Removal Of Methylene Blue By Mango Seed Kernel Powder, *Biochem. Engineer Journal*, 27- 83-93.
- LAGERGREN S., 1989, About The Theory Of So-Called Adsorption Of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24/1-39.
- LİN, S.D.A., EVANS, R., 1987, Effects of Waste Discharges on Mississippi River Sediment. *Journal AWWA*, 79 (6), 26-32.

- MANAV, N., *Ardışık Kesikli Reaktör İle Evsel Atıksulardan Azot Ve Fosfor Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- METCALF VE EDDY, 2003, *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal And Reuse*, McGraw-Hill Inc., 1334.
- MEZENNER, Y.N., BENSMAILI, A., 2009, Kinetics And Thermodynamic Study Of Phosphate Adsorption On Iron Hydroxide-Eggshell Waste, *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
- MONTGOMERY, J.M., 1985, *Water treatment Principles and Design*, John Wiley and Sons., New York Inc., USA.
- MUSTAFAOĞLU, D., 2009, *Adsorpsiyon Ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- NAMASIVAYAM, C., PRATHAP, K., 2005, Recycling Fe(III)/Cr(III) Hydroxide, An Industrial Solid Waste For The Removal Of Phosphate From Water, *Journal Of Hazardous Materials*, B123, 127-134.
- NAMASIVAYAM, C., SANGEETHA, D., 2004, Equilibrium And Kinetic Studies Of Adsorption Of Phosphate Onto ZnCl₂ Activated Coir Pith Carbon, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 280, 359-365.
- NEVILLE, C.M., Lazerte, B.D., Ralston, J.G., 1988, *Scientific Criteria Document For Development Of Provincial Water Quality Guidelines: Aluminum, Water Resources Branch*, Ontario Ministry Of The Environment, 62 Pp. Toronto, Ontario.
- NOLLET, H., ROELS, M., LUTGEN, P., VAN DER MEEREN, P., VERSTRAETE, W., 2003, Removal Of Pcb's From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
- NOLLET, K.E., GOURNAIS, V., HOU, W., 1992, Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control, *Lewia Publishers*, 347 P.
- NOVAK, J.T., PRENVTEVILLE, J.F., SHERRARD, J.H., 1988, Mixing Intensity And Polymer Performance On Sludge Dewatering, *Journal Of Environment. Engineering, ASCE*, 114 (1), 190-198.
- OMOIKE, A.I., VANLOON, G.W., 1999, Removal Of Phosphorus And Organic Matter Removal By Alum During Wastewater Treatment, *Water Research*, 33 (17), 3617-3627.
- ÖZACAR, M., 2003, Adsorption Of Phosphate From Aqueous Solution Onto Alunite, *Chemosphere*, 51. 321-327.
- ÖZACAR, M., 2006, Contact Time Optimization Of Two-Stage Batch Adsorber Design Using Second-Order Kinetic Model For The Adsorption Of Phosphate Onto Alunite, *Journal Of Hazardous Materials*, 137, 218-225.

- ÖZTÜRK, N., KAVAK, D., 2005, Adsorption Of Boron From Aqueous Solutions Using Fly Ash: Batch And Column Studies, *Journal Of Hazardous Materials*, B127, 81-88p.
- ÖZTÜRK, İ., 2008, Atıksu Arıtımının Esasları, Erişim: <http://web.deu.edu.tr/atıksu/ana58/bolum01.pdf> [Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2011].
- PARK, W. H., POLPRASERT, C., 2008, Phosphorus Adsorption Characteristics Of Oyster Shells And Alum Sludge And Their Application For Nutrient Control In Constructed Wetland System, *Journal of Environmental Science and Health PartA*, 43, 511–517
- PING, N., HANS-JÖRG, B., BING, L., XIWU, L., YONG, Z., 2008, Phosphate Removal From Wastewater By Model-La(III) Zeolite Adsorbents, *Journal Of Environmental Sciences*, 20, 670-674.
- RUTHVEN, D.M., 1984, *Principles Of Adsorption And Adsorption Processes*, John Wiley And Sons, 464 P., USA.
- SAMSUNLU A., 1997, *Çevre Mühendisliği Kimyası*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 4.baskı.
- SARFERT, F., JEKEL, M., WICHMANN, K., 1994, Treatment And Utilization Of Waterworks Sludges In Germany, *Water Supply*, 12 (1/2), 3-8.
- SARIKAYA, Y., 2005, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 6.Baskı, 1151s.
- SAWYER, C. N., MCCARTY P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- SIZIRICI, B., 2002, *Alüm Çamurlarının Yogunlaştırılması Ve Susuzlaştırılmasında Kimyasal Sartlandırmanın Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- SOCRATES, G., 2001. *Infrared And Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley And Sons Ltd, West Sussex.
- SONG, X., PAN, Y., WU Y., CHENG Z., MA W., 2011. Phosphate Removal From Aqueous Solutions By Adsorption Using Ferric Sludge, *Desalination*, 280, 384–390
- SORAYA, H., KHAN, M.A., MALEKBALA, M.R., CHEAH, W., CHOONG, T.S.Y., 2011. Carbon Coated Monolith, A Mesoporous Material For Removal Of Methyl Orange From Aqueous Phase: Adsorption And Desorption Studies, *Chemical Eng. Journal*, 171. 1124-1131

- SUJANA, M.G., THAKUR, R.S., RAO, S.B., 1998, Removal Of Fluoride From Aqueous Solution By Using Alum Sludge, *J. Colloid Interface Sci.*, 206(1), 94–101.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F.L., 1991. *Wastewater Engineering Treatment-Disposal- Reuse*, Third Edition, Mcgraw-Hill Inc, New York, USA.
- TOSUN, İ., 2009, *Alünit-Potasyum Klorür Karışımı Termal Bozunma Ürününün Sulu Çözeltilerinden Boya Ve Fosfat Gideriminde Kullanılabilirliği*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı.
- TÖZÜM, S., 2009, *Pomza İle Zeytin Atıksularında Adsorpsiyonla Kirlenici Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- TÜNAY, O., KABDAŞLI, I., 1996, *Fiziksel Kimya*, 1. Baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168.
- UNUABONAH, E.I., ADEBOWALE, K.O., OWOLABI, B.I., 2007, Kinetic And Thermodynamic Studies Of The Adsorption Of Lead (II) Ions Onto Phosphate-Modified Kaolinite Clay, *Journal Of Hazardous Materials*, 144, 386-395.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005, *Hazardous Waste Identification*, Solid Waste and Emergency Response (5305W) EPA530-K-05-012
- USLU, O., 1987, *Su Kirliliği ve Kontrolü 1.Cilt*, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 364s.
- Venturi-Aeration Inc., 1998, Water Treatment, Alum Sludge Residuals Dewatering, Erisim: <http://www.Venturi-Aeration.Com/Alumsludge.Htm> [Ziyaret tarihi: 10 Ekim 2011].
- VESILIND, P., 1980, *Treatment And Disposal Of Wastewater Sludges*, Ann Arbor Science Publishers Inc., 236 Pp., Michigan.
- WANG, S., ZHU Z.H., 2007, Effects Of Acidic Treatment Of Activated Carbons On Dye Adsorption, *Dyes Pigments* 75 / 306–314.
- WERLE, C.P., NOVAK, J.T., 1984, Mixing Intensity And Polymer Conditioning. *Journal Of Environment. Engineering, ASCE*, 110 (5), 919-934.
- WU, C.C., HUANG, C., LEE, D.J., 1997, Effects Of Polymer Dosage On Alum Sludge Dewatering Characteristics And Physical Properties, *Colloids Surf.*, 122, 89- 96.
- WU, C.C., WU, J.J., HUANG, R.Y., 2003, Floc Strength And Dewatering Efficiency Of Alum Sludge. *Advances In Environmental Research, Advances, Environmental. Research*, 7, 617–621.

- YANG, Y., TOMLINSON, D., KENNEDY, S., ZHAO, Y.Q., 2008, Dewatered Alum Sludge: A Potential Adsorbent For Phosphorus Removal, *Water Science & Technology*, Vol 54 No 5 pp 207–213
- YANG Y., ZHAO Y. Q., KEARNEY P., 2008, Influence Of Ageing On The Structure And Phosphate Adsorption Capacity Of Dewatered Alum Sludge, *Chemical Engineering Journal* 145/ 276–284
- YANG, Y., ZHAO, Y.Q., BABATUNDE, A.O., WANG, L., REN, Y.X., HAN, Y., 2006, Characteristics And Mechanisms Of Phosphate Adsorption On Dewatered Alum Sludge. *Separation and Purification Technology*,, 51. 193–200.
- ZENG L., LÌ X., LÌU J., 2004, Adsorptive Removal Of Phosphate From Aqueous Solutions Using Iron Oxide Tailings, *Water Research*, 38, 1318–1326

EKLER

EK 1. Kalibrasyon Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

02.06.1985 tarihinde İstanbul'da doğdu. 2002 yılında Bağcılar Lisesinden mezun oldu. 2003 yılında Lisans eğitimine başladığı Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl özel bir şirkette çalışmaya başladıktan sonra 2009 yılında ise Pendik Belediyesi'nde sözleşmeli memur olarak çalışmaya başladı. Halen Pendik Belediyesinde Çevre Koruma ve Kontrol Müdürlüğü'nde Müdür Yardımcılığı görevini yürütmektedir.

EK 1. Kalibrasyon Eğrisi

