T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE FOSFAT GİDERİMİ

ZEYNEP HALICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE FOSFAT GİDERİMİ

Zeynep HALICI tarafından hazırlanan tez çalışması 28.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK

Yalova Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana yardım eden, fikirleriyle beni yönlendiren ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a,

Lisans ve Lisansüstü eğitimimi yaptığım Kimya Mühendisliği Bölümümüzün tüm saygıdeğer Öğretim Üyelerine,

Lisansüstü eğitimim sırasında beni maddi açıdan destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne,

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve beni destekleyen aileme ve tüm sevdiklerime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2016

Zeynep HALICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiv

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Orijinal Katkı 2

BÖLÜM 2

FOSFAT 3

2.1 Tabiatta Bulunuşu ve Elde Edilişi 4
2.2 Fosfatın Kullanım Alanları 6
2.3 Fosfatın Çevre Sağlığına Etkisi 7

BÖLÜM 3

SULU ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT GİDERİM UYGULAMALARI 10

3.1 Atıksu Arıtma Tesislerinde Fosfat Giderimi 12
3.2 Biyolojik Metot 13
3.3 Kimyasal Metot 14
3.4 Fiziksel Yöntem 16

BÖLÜM 4

ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR 17

4.1 Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler 17
4.1.1 Madencilik Endüstrisi 17
4.1.2 Tekstil Endüstrisi 18
4.1.3 Kağıt Endüstrisi 18
4.2 Atık Su Arıtımı 19
4.2.1 Fiziksel Arıtma 19
4.2.2 Kimyasal Arıtma 23
4.2.2 Biyolojik Arıtma 23
4.2.3 İleri Arıtma 25

BÖLÜM 5

ADSORPSİYON 26

5.1 Adsorpsiyon Çeşitleri 26
5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon 26
5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 27
5.1.3 İyon Değişimi Adsorpsiyon 27
5.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon(Biyosorpsiyon) 28
5.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 28
5.3 Adsorbanlar 29
5.3.1 Aktif Karbon 30
5.3.2 Kil 30
5.3.3 Zeolitler 31
5.3.4 Kitosan 31
5.3.5 Çürümüş Bitki Turbası 31
5.3.6 Endüstriyel Atıklar 32
5.3.7 Tarımsal Atıklar 33
5.4 Adsorpsiyon İzotermleri 33
Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 35
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 37
Temkin Adsorpsiyon İzotermi 39
BET Adsorpsiyon İzotermi 39
5.5 Adsorpsiyon Kinetiği 40

BÖLÜM 6

DENEYSEL TASARIM 44

6.1 Deney ve Deneysel Hatanın Önemi 44
6.2 Deney Tasarımının Tarihçesi 45
6.3 Deney Tasarımının Gelişimi ve Amacı 46
6.4 Deney Tasarım Stratejileri 47
6.5 Deneysel Tasarımda Kullanılan Yöntemler 48
6.5.1 Klasik Metodoloji İle Deney Tasarımı 48
6.5.2 İstatistiksel Metodoloji İle Deney Tasarımı 49

BÖLÜM 7

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 56

BÖLÜM 8

MATERYAL VE YÖNTEM 61
8.1 Kullanılan Cihazlar 61
8.1.1 pH Metre 61
8.1.2 Terazi 62
8.1.3 Etüv 62
8.1.4 Orbital Çalkalayıcı 63
8.1.5 Mikro Santrifüj 63
8.1.6 UV Spektrofotometre 64
8.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler 64
8.3 Kullanılan Adsorbanlar 64
8.4 Fosfat Çözeltilerinin Hazırlanması 65
8.5 Deneylerin Yapılışı 65
8.6 Deneysel Çalışmaların Planlanması 66
8.7 Fosfat Analizi 66
8.8 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması 66
8.9 Hesaplamalar 68

BÖLÜM 9

ARAŞTIRMA BULGULARI 70
9.1 Fosfat Adsorpsiyonu Çalışmaları İçin Deneysel Tasarımın Uygulanması 70
9.2 Adsorpsiyon İzotermleri 82
9.3 Adsorpsiyon Kinetikleri 87

BÖLÜM 10

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91
KAYNAKLAR 94
ÖZGEÇMİŞ 98

SİMGE LİSTESİ

qe	Dengede birim adsorban tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı, mg/g
Ce	Dengede çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, mg/L
Qmax	Birim adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
b	Langmuir izotermi sabiti, L/mg
K_F	Freundlich sabiti, mg1-1/n L1/n g^{-1}
n	Adsorpsiyon yoğunluğunu veren Freunclich sabiti
R^2	Regresyon katsayısı
C_0	Başlangıçta çözeltideki adsorban konsantrasyonu, mg/L
V	Çözelti hacmi, mL
σ	Standart sapma
k_1	1. derece hız sabiti, dak^{-1}
k_2	2. derece hız sabiti, g mg^{-1} dak^{-1}
Ce	Adsorbatın denge konsantrasyonu, mg/L
b_T	Adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabiti, J/mol
A_T	Temkin izoterm sabiti, L/g
α	Elovich kinetik modelinde adsorpsiyon hızını ifade eden sabit, mg g^{-1} dak
β	Elovich kinetik modelinde yüzey kaplama derecesi ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit, g mg^{-1}
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti, mg g^{-1} dak^{-2}
C_i	Partikül içi difüzyon modelinde adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit, mg g^{-1}

KISALTMA LİSTESİ

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EPA	Uluslararası Koruma Örgütü
EBPR	Enhanced Biological Phosphorus Removal
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
WHO	World Health Organisation

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Ötrofikasyon Oluşumu 8
Şekil 3. 1 Biyolojik arıtma ünitelerinin basitleştirilmiş akım diyagramı 13
Şekil 4. 1 Mekanik Izgara 21
Şekil 4. 2 Kum Tutucu 21
Şekil 4. 3 Çökeltme Tankı 22
Şekil 4. 4 Dengeleme Havuzu Örneği 22
Şekil 4. 5 Aktif Çamur Örneği 24
Şekil 5. 1 Aktif karbonun gözenek yapısı 30
Şekil 5. 2 Atık su arıtımında kullanılan adsorbentlerin fiyatları 32
Şekil 5. 3 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi 35
Şekil 5. 4 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı 36
Şekil 5. 5 Langmuir izotermi 37
Şekil 5. 6 Freundlich izotermi 38
Şekil 6. 1 Bir sistem ya da sürecin genel modeli 47
Şekil 6. 2 Klasik metodoloji ile yapılan deney tasarımı ve ölçümü 49
Şekil 6. 3 Deneysel tasarım yöntemlerinden bazılarının kübik formda gösterimi 49
Şekil 6. 4 2^k Faktöriyel tasarım ve cevap yüzey yöntemlerinde önerilen deney planlarının kübik formda gösterimi 50
Şekil 6. 5 Deneysel tasarım yöntemlerinden bazılarının kübik formda gösterimi 55
Şekil 8. 1 pH metre 62
Şekil 8. 2 Terazi 63
Şekil 8. 3 Etüv 63
Şekil 8. 4 Orbital Çalkalayıcı 64
Şekil 8. 5 Mikro Santrifüj 65
Şekil 8. 6 UV Spektrofotometre 64
Şekil 8. 7 Ön işlem sonrası kullanıma hazır olan adsorbanlar 66
Şekil 8. 8 Fosfat çözeltisinin kalibrasyon verileri 69
Şekil 9. 1 Susam küspesine ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması 75
Şekil 9. 2 Susam küspesi numunesine ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 76

Şekil 9. 3 Susam küspesi numunesine ait başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarı tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 77
Şekil 9. 4 Susam küspesi numunesine ait pH ve başlangıç konsantrasyonu tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 77
Şekil 9. 5 Çay numunesine ait deneysel ve teorik deneylerin karşılaştırılması ……80
Şekil 9. 6 Çay numunesine ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 81
Şekil 9. 7 Çay numunesine ait adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 82
Şekil 9. 8 Çay numunesine ait pH ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 82
Şekil 9. 9 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu-Langmuir izotermi 83
Şekil 9. 10 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Freundlich izotermi .. 83
Şekil 9. 11 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Temkin izotermi..... 84
Şekil 9. 12 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Langmuir izotermi 85
Şekil 9. 13 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Freundlich izotermi 86
Şekil 9. 14 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Temkin izotermi 86
Şekil 9. 15 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1. Derece Kinetik modellemesi..... 87
Şekil 9. 16 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2. Derece Kinetik modellemesi..... 88
Şekil 9. 17 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi..... 88
Şekil 9. 18 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi..... 89
Şekil 9. 19 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1.derece kinetik modellemesi..... 90
Şekil 9. 20 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2.Derece kinetik modellemesi 90
Şekil 9. 21 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi 91
Şekil 9. 22 Çay numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin partikül içi difüzyon kinetik modellemesi 91

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 Çeşitli proseslerin Fosfor Giderimine Etkileri 11
Çizelge 3. 2 Atıksu Arıtımında Kullanılan Kimyasallar 15
Çizelge 4. 1 Temel Kirleticileri Uzaklaştırmak İçin Uygulanan Arıtma Prosesleri 20
Çizelge 4. 2 Bazı Arıtma Proseslerinin İşletme Karakteristikleri 25
Çizelge 5. 1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Kaşılaştırılması 27
Çizelge 5. 2 Zeolitin Kimyasal Yapısı 31
Çizelge 5. 3 R_L değerleri ve izoterm elverişliliği ilişkisi 37
Çizelge 6. 1 Deneysel tasarım ile elde edilen modelin ANOVA analizi 52
Çizelge 7. 1 Farklı malzemelerle gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonları 60
Çizelge 8. 1 Deney Parametreleri 67
Çizelge 8. 2 Kalibrasyon Eğrisi Verileri 68
Çizelge 9. 1 Deneysel tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri 69
Çizelge 9. 2 Susam küspesine ait deneysel veriler 70
Çizelge 9. 3 Susam küspesine ait ANOVA analiz sonuçları 72
Çizelge 9. 4 Susam küspesine ait optimum koşullar 62
Çizelge 9. 5 Çay numunesine ANOVA analiz sonuçları 76
Çizelge 9. 6 Çay numunesine ait deneysel veriler 65
Çizelge 9. 7 Çay numunesine ait optimum koşullar 66
Çizelge 8. 2 Kalibrasyon Eğrisi Verileri 56
Çizelge 9. 1 Deneysel tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri 72
Çizelge 9. 2 Susam küspesine ait deneysel veriler 73
Çizelge 9. 3 Susam küspesine ait ANOVA analiz sonuçları 74
Çizelge 9. 4 Susam küspesine ait optimum koşullar 75
Çizelge 9. 5 Çay numunesine ANOVA analiz sonuçları 78
Çizelge 9. 6 Çay numunesine ait deneysel veriler 79
Çizelge 9. 7 Çay numunesine ait optimum koşullar 81
Çizelge 9. 8 Susam küspesi numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri 84
Çizelge 9. 9 Çay atığı numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri 87
Çizelge 9. 10 Susam küspesi numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri 89

Çizelge 9. 11 Çay atığı numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri 92

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE FOSFAT GİDERİMİ

Zeynep HALICI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Günümüzde ekolojik dengenin bozulması ile oluşan çevre kirliliğinin nedenleri ve bunların giderim yöntemleri konularının sosyal ve ekonomik açıdan giderek önemi artmaktadır. Fosfatın suda neden olduğu en önemli kirlenme çeşitlerinden biri aşırı üretim anlamına gelen ötrifikasyondur. Atıksularda bulunan fosfat; kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemlerle giderilebilmektedir. Bu yöntemler arasında basit işleme kolaylığı, düşük maliyet ve çok düşük derişimlerde bile etkili olan adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntemdir.

Bu çalışmanın amacı, tarımsal atık olan ucuz maliyetli biosorbentlerin (çay atığı ve susam küspesi) sulu çözeltilerden fosfat giderim kapasitelerinin deneysel tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmasıdır. pH, biosorbent miktarı ve başlangıç konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin fosfat adsorpsiyonuna etkileri Design Expert 10.0 programı kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, deneylerden elde edilen veriler dikkate alınarak kullanılan her bir biosorbent için en uygun adsorpsiyon izoterm modelleri ve kinetik modeller belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfat giderimi, tarımsal atıklar, adsorpsiyon, deneysel tasarım ve optimizasyon, izoterm model, kinetik model

ABSTRACT

REMOVAL OF PHOSPHATE FROM AQUEOS SOLUTIONS BY ADSORPTION

Zeynep HALICI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Today, the causes of environmental pollution caused by the disruption of the ecological balance and their removal methods are becoming increasingly important in terms of social and economic issues. One of the most important types of pollution caused by phosphate is water eutrophication, which means overproduction. Phosphate in waste water; can be removed by chemical, biological and physical methods. Among these methods adsorption is the most preferred method because of its simple ease of processing, low cost and effectiveness even at low concentrations.

The aim of the present study is to investigate phosphate adsorption performance of biosorbents which basically available as agricultural residues. For this purpose; sesame seed cake and tea waste were used as biosorbents which are eco-friendly, alternative, non-conventional materials for investigation of heavy metal removal. The effects of process parameters such as pH, biosorbent dose and contact time were investigated using Design Expert 10.0 software. Besides, the most suitable adsorption isotherm models and kinetic models were examined according to the data obtained from the adsorption experiments for each biosorbent used.

Keywords: Phosphate removal, agricultural residues, adsorption, experimental design and optimisation, isotherm model, kinetic model

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, en önemli konulardan biri su kaynaklarının etkin kullanımıdır. Bunun sebebi; su kullanımının, su kaynaklarını doğrudan etkilemesidir. Etkin kullanım ise, su kalite ve miktarının aynı anda yönetilmesini gerektirmektedir. Dünyada henüz su kaynaklarının etkin kullanımı sağlanamamıştır. Türkiye'de de bu durum söz konudur. Ekonomik kalkınmada, su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi oldukça önemli bir yer teşkil eder. Bu açıdan, su kaynaklarının kirlilik açısından ele alınması, mevcut durumun değerlendirilmesinin yanı sıra, devamlı ve etkin su kullanımının sağlanması ile ilgili problemlerin ortaya konulması, çözümler açısından önemlidir.

Su kirliliği ile alakalı problemlerin en önemlilerinden biri göl ve nehir gibi su ortamlarının gerek endüstriyel gerekse evsel atıksular tarafından kirletilmesidir. Bu alanlarda bulunan fosfatın en önemli etkisi ötrofikasyondur. Aslında fosfat sudaki alg ve diğer biyolojik organizmaların devamlılığı için gereklidir[1]. Fakat bununla birlikte fosfatın aşırısı ötrofikasyona sebep olur [2]. Ötrofikasyon ise, su kaynaklarında azot ve fosfor benzeri elementlerin fazlalaşması sonucu ortamda alg ve çeşitli bitkilerin aşırı artarak ekolojik dengeyi bozması olayıdır[3]. Ötrofikasyon, su ortamlarında birçok canlının aşırı artmasına sebep olduğu için aşırı oksijen harcanmasına yol açar ve böylece sudaki oksijen seviyesi sınır değerin altına düşerek birçok canlı için yaşanamaz duruma gelir [4].

Bu durumda oksijen azalması, bulanıklılık, canlı çeşitliliğinde azalma ve suyun kokması durumu gözlenir ve sucul ortam giderek kullanılamaz olur. Ötrofikasyon balıklara ve diğer canlı varlıklara olumsuz etki eder, biyolojik çeşitilikte azalmaya sebep olur.

Su kirliliği kontrolü yönetmeliği gereğince, toplam fosfor miktarı göller, bataklıklar ve barajların ötrofikasyon sınır değeri, doğal koruma alanı için 0.005 mg/L, diğer kullanımlar için 0.1 mg/L değerindedir. Genel olarak atık sularda fosfor ortofosfat (PO_4^{-3}) ve organik fosfat olarak bulunur. Tarımsal atıklar, evsel ve endüstriyel atık sulardan gelen su, su kaynaklarındaki fosfat derişiminin artmasına neden olan önemli etkenlerdendir [5].

İçeriğinde fosfat bulunan atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç yöntemle arıtılabilmektedir. Bu yöntemlerden en etkili olan, basit işlem kolaylığı, ekonomik ve çok düşük derişimlerde bile verim elde edilen adsorpsiyon, günümüzde en çok tercih edilen yöntemdir. Fosfat adsorpsiyonu için literatürde turba, kırmızı çamur, uçucu kül, Akdeniz kızıl toprağı gibi adsorbanlar kullanılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, çeşitli adsorbanlar denenerek fosfat adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği incelenecektir. Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri farklı pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarında gerçekleştirilecektir. Bunun üzerine çeşitli adsorbanlar üzerine fosfat adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlenecektir. Bunu gerçekleşştirmek için Design Expert 10.0 programı kullanılacaktır. Farklı pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarında adsorbanlar üzerine fosfat adsorpsiyonunun kinetiği incelenecek ve en uygun olan kinetik belirlenecektir.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışma kapsamında, siyah çay atıkları ve susam küspesinin sulu çözeltilerden fosfat giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş, deneylerin planlanması ve optimize edilmesi aşamasında Design Expert 10.0 programı kullanılmıştır. Deneysel tasarım yönteminin uygulanması ile minimum enerji ve işgücü kullanımı, kısa sürede sonuca ulaşabilme ve hammadde kaybının önlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, atık olarak kabul edilen siyah çay atıkları ve susam küspesinin sulu çözeltilerden fosfat gideriminde etkin oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm ve kinetik model denklemlerinin geliştirilmesi ve optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi ile bilime katkı sağlanmıştır.

BÖLÜM 2

FOSFAT

Periyodik tablonun 5. grubunda bulunan, atom numarası 15, atom ağırlığı 30.97 olan "fosfor", oksijene olan çekiminin çok yüksek olması nedeniyle litofil yani oksijene duyarlı bir elementtir. Canlılarda hücre yapısında yapı elementi olması sebebiyle biyolojik olarak da önemli bir elementtir.

Fosfor, pek çok molekül ve membranda bulunan bir elementtir. Bunun yanında hayvanlar için kabuk ve kemiklerde fosfora gereksinim vardır. Fosfor, gaz halinde bulunmaz, fakat karada fosfor bileşikleri halinde bulunur. Fosfor, kayaların aşınması sonucu, fosfat halinde toprağa geçer ve böylece bitkilere ulaşır. Az miktarda fosfat tuzu suda çözünemedikleri için deniz dibine çökerler. Denizlerdeki verimliliğin düşük olmasının nedeni fosfor eksikliğidir.

Fosforun canlı hücresinin yapısı açısından önemini anlamak için bir bakteri hücresinin temel kimyasal formülüne bakılabilir: $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ [6]. Bu kimyasal formüle göre bir bakteri hücresinin bileşiminde %4 civarında fosfor içerdiği görülmektedir. Su ortamlarına deşarj edilen atık sulardan fosfor gideriminin önemini anlamak için fosfatın sınırlayıcı element olduğunun bilmek gerekir. Aslında, atıksulardaki fosforun karbon ve azota göre deişimi daha düşük kalmaktadr. Ancak mikroorganizma gelişiminde fosfor sınırlayıcı bir element olduğu için, bir su kütlesinde, mikroorganizmaların büyümesini kontrol altına almak için sınırlayıcı element olan fosforun kontrolü gerekmektedir.

Belirli seviyede kalmakla birlikte doğal sularda mikroorganizmaların ve alglerin çoğalabilmesi için fosfor önemli bir etkendir.

2.1 Tabiatta Bulunuşu ve Elde Edilişi

Fosforun; karbon, hidrojen, oksijen, azot gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı elementi olması nedeniyle, biyolojik önemi vardır. Bu nedenle, fosforik asidin tuzu ve esterleri halinde bulunan fosfar, doğada serbest halde bulunmaz.

Fosfat içeren kayalar, fosilleşmiş bitki ve hayvan kalıntıları tabiatta bulunan başlıca fosfor kaynaklarındandır. Aşınma, erime, madencilik faaliyetleri gibi yollarla serbest hale geçen fosforun bir kısmı fosfat halinde toprağa karışır ve bitkiler aracılığı ile ekosistemin canlı öğelerinin yapısına katılır. Fosfat büyük oranda yıkama veya madencilik faaliyetleri sonrasında denizlere taşınmış olur. Daha sonra sığ ya da derin deniz tabakaları içine depo edilir. Bu şekilde dikey veya yatay olarak kıyılara ve denizin üst kısımlarına dönerek ortaya çıkar.

Fosfat, fosforik asidin (H_3PO_4) tuzudur. Yeterli saflık ve miktarda fosfatlı minerallar içeren kayalara "fosfat" denmektedir.

Doğada mineral şekilde bulunan fosfat, ($Ca(PO_4)^2$ vb.) organik bağlı halde (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) de bulunabilir. Doğada biriken fosfat organik bağlı fosforların biyolojik yöntemlerle parçalanması sonrasında orto-fosfat (PO_4^{3-}) iyonu şeklinde serbest hale geçmesiyle oluşur. Kimi zaman serbest hale geçen fosfat iyonu doğadaki organizmalar tarafından kullanılmaktadır. Su ve atıksularda total fosfor, orto-fosfat, poli-fosfat ve organik bağlı fosfor şeklinde gruplandırılabilir. Poli-fosfatlar da piro-fosfat ve tripoli-fosfat olmak üzere kendi içlerinde ayrılır; Atıksularda genelde fosforun %70-90' ı orto-fosfat biçimindedir.

Arıtılmamış evsel atıksularda fosfor bileşiklerinin genel dağılımı; Orto-fosfat 5 g P/m^3, Tripoli-fosfat 3 g P/m^3, Piro-fosfat 1 g P/m^3, Organik fosfatlar 1 g P/m^3 şeklinde görülür. Biyolojik olarak arıtılmış atıksularda bulunan fosfor hidrolize olur ve poli-fosfatlar dönüşere orto-fosfatlara haline gelirler. Örneğin tri-polifosfatların hidrolizi;

$$HP_3O_{10}^{4-} + 2\ H_2O \rightarrow 3HPO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (2.1)$$

tepkimesiyle oluşur. Bu reaksiyonda oluşan H^+, aynı zamanda katalizör görevindedir.

Orto-fosfat varlığını pH değeriniden faydalanılarak çıkarmak mümkündür. Bunun yanında atıksularda orto-fosfatlar tripoli-fosfatlara oranla daha fazla miktarda

bulunurlar. Su içerisinde baskın olarak di-hidrojen fosfat ve mono-hidrojen fosfat iyonları pH 5-9 aralığında bulunurlar. Aynı şekilde poli-fosfatlar da pH 5-9 aralığında bulunabilirler. Bu noktada ph aralığının yardımı ortaya çıkmaktadır.

Fosfor tutulması biyolojik olarak iki biçimde gerçekleşir. İlk olarak fosfat bazı organizmaların yapısına dâhil olur (nükleik asit, fosfolipid, ATP vb.) ve ikinci yol ise bazı organizmalar (Acinobacter) fosfatı polifosfat halinde hücre içinde tutar. Bu iki biyolojil olay canlılar için enerji kaynağı teşkil etmektedir ve bu duruma "Aşırı fosfat tutulması" olarak isim verilir[8].

Fosforun bilindiği gibi genetik bilginin nesillere aktarılmasında da rolü vardır. Genetik bilgilerin aktarılmasında etkin rolü bulunan DNA ve RNA'nın yapısına katılan fosforun önemi ortaya çıkmaktadır.

Fosfor, doğada doğal sularda veya atık sularda çoğu zaman inorganik formu olan fosfatlar şeklinde bulunur. Atıksulardaki C/N/P oranı bitki büyümesi gelişimi için istenen düzeyde olmadığından besleyici takviyesi şarttır. Çünkü Bitki büyümesi için gerekli olan C_7/N/P oranı 06/16/1'dir.

Sular doğadaki ikinci en zengin fosfor kaynağıdır. Fosforun doğadaki temel deposu ise yer kabuğundaki fosfatlı kayalardır. Sulardaki fosfor zenginliğinin bir bölümü yine fosfatlı kayalardan oluşmaktadır. Bu durum erozyon ile yerkabuğundaki fosfatlı kayalardaki fosforun sulara taşınır. Suya taşınan bu fosfat inorganik yapıdadır. Suda çözünmüş biçimde ortofosfat olarak bulunan fosfat bitkiler tarafından alınıp hücresel/dokusal faaliyetler sonucunda organik yapıya kavuşturulur. Besin zincirinin doğal bir sonucu olarak organik fosfat otçul ve etçil hayvanlara geçmiş olur. Hayvanların ölümü sonucu veya bitki atıklarından ayrıştırıcı mikroorganizmalar tarafından biyolojik işlemlerle tekrar inorganik şekle dönüştürülerek toprağa karışır. Ancak bu döngü içerisinde bulunan fosfat miktarı fosfatlı kayalar veya sularda bulunan fosfat miktarı yanında oldukça küçük miktardadır [9].

Fosforun inorganik döngüsü çeşitli olaylarla karalardan denizlere ve daha sonra denizlerden de yeniden karalara taşınmasıyla olur. Fosforun birincil kaynağı yani en zengin biçimde bulunduğu yer kayaçlardır ve kayaçların yapısında fosfat olarak bulunur. Kayaların aşınması veya erozyon gibi doğal süreçlerle fosfat havzalardan akarsulara ve

buradan da denizlere, okyanuslara taşınır. Diğer minerallerle birlikte milyonlarca yıl süren devrelerde birikir ve tortulaşır. Kabuk çarpışmaları sırasında deniz tabanının bir kısmı yüzeye çıkar ve karasal yapı oluşturur. Kayaçların 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 [10].

2.2 Fosfatın Kullanım Alanları

Fosfat, yem, gıda ve gübreleme gibi tarımsal ürünlerde sıklıkla kullanılmaktadır.%90 oranında kullanılmakta olduğu düşünülen fosfatın, endüstride %10 oranında kullanıldığı tahmin edilmektedir. Deterjanlar ve diş macunları başlıca faydalanılan endüstriyel ürünlerdir.

Fosfor canlı hücrelerin yapılarında bulunan önemli bir karakterisiktir ve bu nedenle de fosfor bileşikleri hücre bölünmeleriyle ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla canlı yapıların atıklarını işleyen endüstrilerin atıksuları fosfor yönünden zengindir. Evsel ve endüstriyel deterjanlar ürün etkinliğini arttırmak için sıklıkla fosfat içerirler ve evsel atıksuyun fosfor içeriği kabaca aynı oranla insan atıklarından ve deterjanlardan kaynaklanır [11].

Deterjanlar geniş kitlelere ulaşmadan evvel, evsel atıksularda anorganik fosfor 2-3 mg/L, organik fosfor 0.5-1.0 mg/L mertebesinde idi. İnsan metabolizmasında proteinlerin parçalanması sonucu oluşan anorganik fosforun büyük kısmı boşaltım sistemi yardımıyla idrarla 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 [12]. Genellikle evsel atıksularda 4-15 mg/L civarında fosfor bulunmaktadır [13].

Bazı endüstriyel atıklarının su ortamları fosfor açısından zengindir. Bu sektörlerin başında özellike fosfat ve fosforik asit üreten gübre endüstrisi ve metal kullanan endüstriler yer almaktadır. Atıksularda bulunan fosfor bileşikleri temelde üç çeşittir. Bunlar ortofosfat, polifosfat ve organik fosfor bileşikleridir. Polifosfatlar deterjanlarda bulunurlar ve canlı organizmalarca da 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.

Gübre üretimi dünyada fosfat kayasının %85'lik kullanım alanını oluşturmaktadır. Kalan %15'lik kısım ise yem, deterjan, alaşım metalurjisi, gıda, kâğıt, savunma sanayi ve kimya sanayi ile kibrit, su tasfiyesinde yer bulmaktadır. Bu oranlar özellikle %15'lik kısmın kullanım yaygınlığı veya oranı ülkenin gelişmişliği ile doğru orantılıdır. Bu oran gelişmiş ülkelerde %15 bandına yaklaşmışken, az gelişmiş ülkelerde bu oran %0-4 düzeyindedir. Ülkemizde net oran bilinmemekle birlike çok düşük olduğu tahmin edilmektedir [14].

2.3 Fosfatın Çevre Sağlığına Etkisi

21. yüzyılın temel çevresel problemleri genel olarak atıklardan ileri gelmektedir. Çerçeve olarak atıklar ve kimyasal gübre, pestisit ve sulama sularının kullanımının artışı çevresel kirliliğe nedenler olarak sayılabilir. Bahsedilen etkenler, toprak ve su kaynakları üzerinde olumsuz etkide bulundular. Fosfatlar ve nitratlar gübre gibi atıksu kanalları gibi alanlarda yoğun biçimde bulunurlar. Bu maddelerin fazlalaşması su bitkilerinin ve alglerin aşırı gelişmesi ve büyümesi anlamına gelir. Su yolunun tıkanması, güneş ışığının su altlarına ulaşmasını engelleyecek tabakaların oluşmasına neden olması ve bu nedenle bazı balıkların ve diğer canlıların solunum kabiliyetlerinin olumsuz etkilenmesi gibi olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir. Göller, nehirler ve diğer su kaynakları, suyun içerisini yavaşça bu kalıntıların ve organik bileşenlerin doldurmasıyla, doğal durumda yaşlanma süreci olan ötrofikasyona uğrarlar.

Su altında oksijen seviyesi 2-5 ppm seviyesine indiğinde ise birçok balık türü ve dipte yaşayan hayvanlar kurtulamazlar. Görüldüğü gibi fosfat ve nitrat miktarının aşırı miktarda artış göstermesi gerek atıksularda gerekse doğal yaşamda birçok olumsuz etkiyi barındırmaktadır. Öyle ki en nihayetinde bu durum çok fazla miktarda canlının ölümü meydana geldiğinden besin zincirinde bozulma meydana gelir [9]. Dahası çeşitlilik azalır ve doğadaki egemen güçler arasında dengesizlik ortaya çıkar, bazıcanlı türleri tükenebilir. Sonuç olarak kullanma suyu üretimi zorlaşır ve giderilemeyen koku ve tat oluşabilir. Su sağlığa zararlı hale gelebilir, su ulaşımı güçleşebilir.

Uluslararası Koruma Örgütü (EPA)'ya göre, sudaki fosfat konsantrasyonu seviyesi en fazla 0.1 mg/L olmalıdır. Bundan dolayı, ötrofikasyonun kontrol altına alınabilmesi için fosfat iyonlarının atık sulardan geri dönüşümü ile ilgili verimli metotların geliştirilmesi gerekmektedir (Şekil 2.1) [15].



Şekil 2.1 Ötrofikasyon oluşumu [15]

Ötrofikasyon, özellikle göl ve körfezlerde su kalitesinin olumsuz yönde etkilenmesine ve doğal ekolojik dengeni bozulmasına neden olmaktadır [5]. Göllerde ve su dolaşımının kısıtlı olduğu körfezlerde besleyici tuzların fazla miktarda artmasıyla ortaya çıkan ötrofikasyon "fosfor kirlenmesi" olarak tanımlanabilir. Ancak fosfat, toksik maddeler tipinde bir kirletici olmayıp ötrofikasyon olayında ortaya çıkan bir kirletici durumundadır [4].

Deterjanların içinde bulunan ve "deterjan aktif maddesi" diye nitelenen fosfatlı madde içeriği % 30 dolayındadır ve çevre sorunu oluşturduğundan, bunun yerine geçebilecek ve sorun oluşturmayacak başka maddeler aranarak bu yüzdenin azaltılmasına çalışılmaktadır. Deterjan aktif maddesi deterjanın sert sularda bile köpürmesini sağlar ve

temizleme gücünü arttırır. Ama öte yandan deterjan aktif maddesi, göl ve denizleri çok olan ve kanalizasyonunu bu sulara boşaltan ülkelerde, sulardaki canlı dengesini bozmaktadır. Alglerin çoğalmasında fosfor, azot ve karbon, sınırlayıcı faktörler olup genellikle alg çoğalması, fosfor derişimi 0,01 mg P/L den ve azot derişimi de 0.2-0.3 mg N/ L den az olduğunda önlenmektedir [16].

Fosforun geri kazanımı çevre kirliliğinin önlenmesinde önemli rol oynarken gübre üretimi konusundaki faydası gözetidiğinde öneme sahiptir. Atıksuda biriken fosfor zehirli madde olarak kabul ediliyorsa da bahsedilen işlemlerle fayda sağlamaktadır [16].

BÖLÜM 3

SULU ÇÖZELTİLERDEN FOSFAT GİDERİM UYGULAMALARI

Evsel atıklardaki fosforun büyük miktardaki karşılığı deterjanlardan kaynaklanırken yaklaşık %30 ile %50'si evsel atıklar nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Fabrikal atıksulardan fosfatın uzaklaştırılması önemli bir çalışma alanı teşkil etmiştir. Bu doğrultuda birçok araştırma çalışma yapılmış belirli metotlar ortaya konmuş ve nihayetinde de atıksulardan fosfatın giderimi başarılmıştır. Bu yöntemler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir. Öte yandan günümüzde tasfiye görmüş atıksuların temizlenme/arıtma tesislerinde de aşırı alg üremesinin görülmesi, alg üremesine neden olan maddelerin atıksudan uzaklaştırılmasının önemi ortaya çıkartmıştır. Bunun için de ikinci tasfiye kademesinden sonra atıksuda geride kalan organik ve anorganik besin maddelerinin uzaklaştırılması için ileri tasfiye işlemlerinin uygulanması gereklidir. Çizelge 3.1'de çeşitli proseslerin fosfat gideriminde kullanımları ve etkileri verilmiştir.

Birçok bilim insanı su ve atık sularda fosfat giderimini araştırmış ve bu konuda farklı metotlar geliştirmişlerdir. Fiziksel metotlar, sulardan fosfat gideriminde etkili olmamasının yanında maliyet açısından da avantajlı değildirler. Biyolojik metotlar ise maliyet açısından avantajlıdır. Ancak metodun etkililiği, arıtım aşamasındaki çeşitli koşullara göre değişiklik gösterebilmektedir. Fosfat giderimi pıhtılaştırma ile yapıldığında, giderim oranını artırıcı etki doğurur. Fazla miktarda kimyasal madde kullanımı gerektirmesi ve çok fazla çamur atığı oluşumuna sebep olması göz ardı edildiğinde, fosfat gideriminin metal tuzları kullanılarak çöktürme yöntemiyle yapılması da oldukça etkili bir yöntemdir [45]. Fosfat giderimi için kullanılan ve düşük maliyetli bir

yöntem olan adsorpsiyon da etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon uygulanırken farklı araştırmacılar farklı maddeler kullanmışlardır. Bunlar; kırmızı çamur [1], midye kabukları [2], Akdeniz kızıl toprağı [5], yengeç kabukları [45] ve turbadır [2].

Çizelge 3.1 Çeşitli proseslerin fosfor giderimine etkileri[1]

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
BirleĢik 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
Ters osmoz	10 - 30

Fosfor yaşayan her canlı açısından vazgeçilmez bir makronütrienttir. Fosfor; ATP, nükleik asit ve hücre memranında fosfolipitlerin yapısında bulunur. Fosfor prokaryot ve ökaryot hücrelerde granül olarak depolanabilir.

• Göllerde alg büyümesi için sınırlı bir nütrienttir. Atıksularda ortalama toplam fosfor oranı 10-20 mg/L'dir.

• Mineralizasyon: bakterilerin ve fungusların organik fosforu ortofosfora dönüştürmesidir.

• Assimilasyon (hücre üretimi açısından): Mikroorganizmalar enzim ve hücre oluşumu için fosfora gereksinim duyarlar. Bunun yanında bazı mikroorganizmaları fosforu depolar. Bazı mikroorganizmaların bu özelliği atıksulardan fosfor gideriminde kullanılır.

• Fosforlu Bileşiklerin Çöktürülmesi: Fosfor Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3} ve Al^{+3} varlığında ve yüksek pH değerlerinde çöker. Ayrıca bazı kondisyonlarda, mikrobiyal aktivite sebebiyle çökmüş olan fosfat yeniden çözünmüş fosfora evrilebilir. Bu aşamada mikroorganizmaların CO_2, organik ve inorganik asit üretmesi suyun pH değerinin azalması sonucunu doğurur.

3.1 Atıksu Arıtma Tesislerinde Fosfat Giderimi

Atıksularda ortalama 10-20 mg/L oranında bulunan fosfor çoğunlukla ortofosfat (%50-70) ve organik fosfor şeklinde karşımıza çıkar. Ortofosfat oranı biyolojik metotlarla arıtılmış sularda hakim düzeydedir.

Alıcı ortamlarda ötröfikasyona sebep olan fosfor, deşarj edilmeden önce mutlaka giderilmelidir.

Fosfor giderimi kimyasal ya da biyolojik yöntemlerle yapılabilir:

1. Yüksek pH'a sahip ortamlarda Fe, Ca ve Al eklenmesiyle kimyasal çöktürme

2. Mikroorganizmaların fosforu hücre içerisine intikal ettirmesi (asimilasyon)

3. Fosforun ileri düzey biyolojik giderimi (enhanced biological phosphorus removal (EBPR))

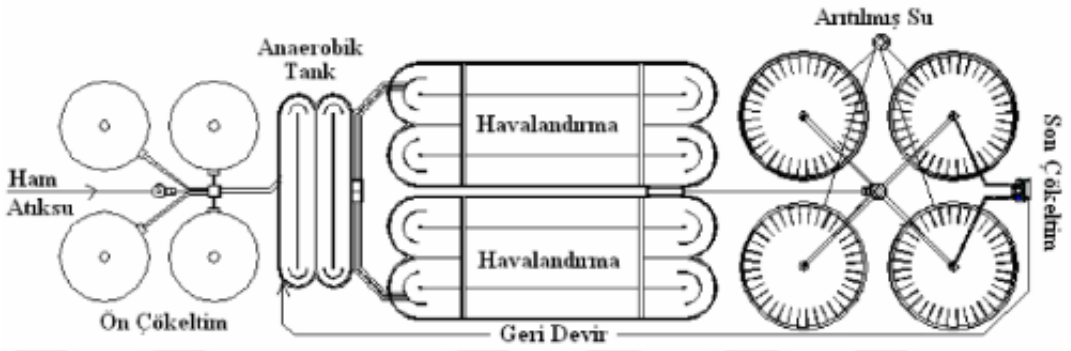
4. Mikroorganizmalar kullanılarak yapılan kimyasal çökeltim,

5. İyon değişimi ve Adsorpsiyon

Sulu çözeltilerden fosfat giderimi konusunda yapılan çalışmalardan bazıları; biyolojik metot, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektro-koagülasyon, kimyasal çöktürme ve membran prosestir.

3.2 Biyolojik Metot

Biyolojik yöntemle fosfat gideriminin temeli, ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosforun mikroorganizma hücre dokusu ile bağlanmasıdır. Giderilen toplam fosfor miktarı ortamda bulunan net çamur miktarıyla orantılıdır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Biyolojik arıtma ünitelerinin basitleştirilmiş akım diyagramı [17]

Fosforun mikroorganizma hücre yapısındaki oranı, azot oranının 1/5'idir. Fakat bu oran çevresel faktörlere de bağlı olarak 1/3 ile 1/7 arasında değişkenlik gösterebilmektedir. Fosfor giderimi biyolojik arıtım sırasında çıkartılan çamurla beraber ortalama %10 ila %30 arasında değişkenlik göstermektedir. Verimliliğin bu oranların üzerine çıkabilmesi için sistemsel iyileştirmeler yapılmasına bağlıdır. Mikroorganizmalar fosforun biyolojik metotlar ile gideriminde sırasıyla havanın olmadığı ve havanın bulunduğu koşullara maruz kalırlar. Değişen koşullar mikroorganizmalara baskı yapar ve mikroorganizmaların normalden fazla seviyede fosfor almasına sebep olur [3].

Fosfor hücre bakımı, hücre sentezi ve enerji iletiminin yanı sıra, ileriki safhalarda mikroorganizmaların kullanımı amacıyla depolanırlar.

Fosfat giderimi yapılan belirli biyolojik arıtım sistemleri;

- Anaerobik-Aerobik (A/O) prosesi,
- Phostrip prosesi,
- Ardışık kesikli reaktörler (AKR)

Ardışık kesikli reaktörler debisi yüksek atıksu tesisleri için uygun olmayıp düşük debili atıksularda daha verimlidir, aynı zamanda esnek işletme koşulu oluşturabilmek için de uygundur. Bu reaktörlerde fosfor ile birlikte azot giderimi yapılmış olur [4].

Arıtım tesislerinde, içerisinde fazla miktarda fosfor bulunan çamurun uzaklaştırılmasının sağlanması ile fosfor giderimi mümkün olur. Sistemde havalı ve havasız ortamlar oluşturulur. Bu da arıtım sisteminin içinde ana hatta ya da çamur geri devir hattında sağlanabilir.

Çamurun ortamdan uzaklaştırlıması ile aşırı fosfor giderilir. İşlem için gerekli faktörler şunlardır:

• Oksijenli ve oksijensiz bölgeler,

• Nitrat yokluğu,

• Yeteri kadar biyolojik parçalanabilen karbon.

Biyolojik yöntemlerle fosfat gideriminde nitrat derişimi olumsuz etki gösterir. Bunun nedeni anaerobik şartlarda giren elektron alıcısının heteretrofik organizmalar tarafından denitrifikasyonda kullanılması sonucu fosfat biriktirme yeteneği olan organizmalar tarafından fosfor salımı için kullanılacak olan substratın azalması ve anaerobik sartlarda fosfor salımının düşmesidir [17].

3.3 Kimyasal Metot

Kimyasal fosfat gideriminin temelinde de fosforun giderilmesi amaçlanır. Bu yöntemde çözünmüş haldeki fosfor moleküllerinin katı tanecik formuna dönüştürülmesini sağlayarak ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bunun bir yolu çökelmenin sağlanabilmesidir. Çeşitli birden fazla değerlikli metal iyonları İie kimyasal çöktürme yolu ile fosfat giderme yapılabilmektedir. Atıksu arıtımında çoğunlukla kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Kireç kullanılarak fosfat gidermenin kimyasal yapısı şap veya demir kullanılarak yapılacak fosfat gideriminden oldukça farklıdır. Çünkü kireç su ile temas ettiğinde öncelikle suda bulunan doğal bikarbonat alkalinitesi ile $CaCO_3$ çökeltisi oluşturmak üzere reaksiyon verir. Daha sonra aşırı kalsiyum iyonları, fosfat ile reaksiyona girerek hidroksilapatit

çökeltisini Caio $(PO4)_6$ $(OH)_2$ oluşturacaktır. Dolayısıyla ihtiyaç duyulan kireç miktarı mevcut fosfatın miktarından farklı olacak ve atık suyun alkalinitesine bağlı olacaktır.

Diğer taraftan, şap ve demir için ise, 1 mol iyon, 1 mol fosfatı çöktürecektir. Bu reaksiyonlar oldukça basittir ve alkalinite, pH, suda bulunan iz elementler ve ligandlar ile ilişkilidir.

Çizelge 3.2 Atıksu arıtımında kullanılan kimyasallar [18]

Kimyasal	Formül
Alum(şap)	$Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O (X.H_2O 13-18 arasında değişebilir)
Demir III klorür	$FeCl_3$
Demir III sülfat	Fe_2 $(SO_4)_3$ Fe_2 $(SO_4)^{3-}$ $3H_2O$
Demir II sülfat	$FeSO_4.7H_2O$
Kireç	$Ca(OH)_2$

Kimyasal madde tercihi fosfor gideriminde oldukça önemlidir ve aşağıda verilen faktörler göz önüne alınmalıdır;

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

Fosfor gideriminde tercih edşlen kimyasal çöktürme proseslerinden biri de MAP prosesi olarak bilinen magnezyum-amonyum-fosfat ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) çöktürmesidir. Bu proses iki açıdan daha uygun ve fonksiyonel olduğu söylenebilir. Öncelikle uygulaması

diğer yöntemlere oranla daha kolaydır, ikinci olarak da reaksiyon sonucunda meydana gelen çökelti gübre ve fosfat sanayisi için hammadde niteliğindedir.

3.4 Fiziksel Yöntem

Kimyasal ve biyolojik yöntemlerinden daha az maliyetli olan ve son yıllarda tercih edilmeye başlanan bir başka fosfat giderimi yöntemi fiziksel yöntemdir. Filtrasyon, iyon değişimi, ters ozmos, elektroliz ve adsorpsiyon araştırmacıların son dönemde geliştirmeye çalıştığı bazı yöntemlerdendir. Özellikle toz alüminyum oksit cüruf, yarı yakılmış dolomit, uçucu kül ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile yapılan çalışmalarda fosfat gideriminde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [18].

BÖLÜM 4

ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR

Endüstriyel nitelikli atık sular endüstriyel faaliyetler sonucunda açığa çıkar ve yıkama artığı olarak oluşan sular, da bu kapsamda değerlendirilir. Kirlilik niteliği barındıran atık suların bir şekilde çeşitli arınma işlemlerine tabi tutulmadan ortamlara verilmesi, su kirliliğine neden olur. Ayrıca kirlilik etkisi taşıyan maddeler suyun yapısında kimyasal değişikliklere neden olacaktır ki bu durum da atık suların hem canlılar için hem de doğadaki diğer verlıklar için tehlike arz ettiği anlamına gelir. Belirtilen durumlar toprak yapısını da olumsuz etkiler ve yetiştirilen bitki çeşitliliğini niteliğini ve niceliğini kısırlaştırıcı faktörler doğurur. Dolayısıyla ekonomik bir zarar da ortaya çıkar.[19].

4.1 Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler

Atık su oluşumunda birçok endüstriyel alan ve her alanda da çok çeşitli miktarlarda kimyasallar kullanılmakta ve bu kimyasallar da atık sulara karışmaktadır. Atık suya karışan endüstri kimyasalları canlı sağlığını tehlikeye sokmakta ve aynı zamanda çevreye de zarar vermektedir.

4.1.1 Madencilik Endüstrisi

Madencilik faaliyetleri atıksu oluşumuna sebep olan endüstriyel işlemlerdendir. Geçmiş dönemlerden beri tarih boyunca hemen her ülkenin uğraş verdiği alanlardandır. Bu çalışmalar sayesinde birçok ülke de hatırı sayılır biçimde zenginleşme sağlamış, bununla birlikte de refah seviyesine olumlu katkı sağlamıştır. Bu yönüyle “Madencilik” sektörü toplumsal hayatın da vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Madencilik, özellikle tarım ile

birlikte toplumların hammadde ihtiyaçlarını sağlayan iki temel üretim alanından birisi konumundadır [21] .

Madencilik işlemleri sonucunda ortaya çıkan suların, arıtma işlemlerinden geçirilerek zararlı maddelerin uzaklaştırılması atık maddelerin çevreye yaılmasını engellemek açısından önem verilmesi gereken bir husutur.

Dünya maden rezervleri gözönünde bulundurulduğunda 15.000.000 bin ton fosfat rezervi bulunduğunu görülmektedir. Ülkemizde ise bu miktar 70.500.000 ton, %19 oranında P_2O_5 içeren fosfat rezervi bulunmaktadır.

4.1.2 Tekstil Endüstrisi

Tekstil/dokumacılık dendiğinde ilk akla gelen madde kumaş veya kıfetlerimiz olmaktadır. Daha teknik yaklaşım sergilenecek olursa çeşitli lif türlerinden önce iplik elde edilmesi, ardından da bu iplerin belirli desenlerde ve renklerde birleştirilmesi sayesinde kumaş üretilmesi ve son olarak da ürün elde edilmesi aşamalarını barındıran üretim faaliyetidir [21] .

Tekstil endüstrisi dünyanın en eski sektörlerindendir. Endüstri dalları arasında da çevre kirliliğine sebep olan önemli bir endüstri alanıdır. Bunun sebebi ise, yukarıda bahsedilen aşamalarda yüksek miktarlarda atıksuyun ortaya çıkmasıdır. Özellikle boyama, yağlama gibi prosesler sonucunda suyun ışık geçirgenliğini azaltan ve biyolojik olarak parçalanması mümkün olmayan boyar maddelerinin toprağa karışması ekolojik dengeye zarar verir. Burada alınması gereken tedbir boyar maddelerinin adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ozonlama, membranla ayırma, bisorpsiyon ve biyolojik arıtım gibi yöntemlerle gideriminin sağlanmasıdır.

4.1.3 Kağıt Endüstrisi

Kâğıt endüstrisi üretim sırasında çevreye zararlı katı, sıvı ve gaz atıklar oluşmaktadır. Kağıt üretimi prosesleri sırasında ortaya çıkan zararlı maddeleri azaltmak adına son dönemlerde çevreye karşı duyarlı kimyasal maddeler tercih edilse de tatmin edici düzeyde bir fayda sağlanamamıştır. Klorlanmış organik maddeler, fenoller, furanlar ve dioksinler kağıt üretiminde orataya çıkan ve çevreye zarar veren maddelerdir [22].

Atık su debisinin yüksek olması ve farklı çeşitlerde maddelerin kullanılması kağıt endüstrisindeki atık su arıtılmasını zorlu bir sürece dönüştürmektedir. Koagülasyon, flotasyon, adsorpsiyon, sedimentasyon kağıt endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan arıtma yöntemlerinden bazılarıdır.

4.2 Atık Su Arıtımı

Suda bulunan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için yapılan fiziksel ve kimyasal proseslere atık su arıtımı denir. Temel kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanan arıtma prosesleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu işlemlerde üç seviye yöntem bulunur: birincil, ikincil ve ileri arıtma yöntemleri. Birincil arıtmada fiziksel olarak yapılan işlemleri kapsar, ikincil arıtmada, biyolojik ve kimyasal işlemler gerçekleştirilir, ileri arıtmada ise ikincil arıtmada temizlenemeyen atık suyun içerisinde kalmış olan maddelerin temizlenmesi hedeflenir.

4.2.1 Fiziksel Arıtma

Atıksudaki kirliliğe sebep olan maddelerin fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, vizkositesi ve özgül ağırlığı) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir. Bunlar;

- Izgaralar
- Kum tutucular
- Çökeltme tankları
- Dengeleme havuzlarıdır.

Çizelge 4.1 Temel kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanan arıtma prosesleri [28]

Kirletici	Arıtma Prosesi	Kirletici	Arıtma Prosesi
Askıda Katı Maddeler	Çöktürme Yüzdürme Filtrasyon Koagülasyon Çöktürme Arazide arıtma Fiziko-Kimyasal sistemler	Mikroorganizmalar Azot	Ultraviole Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon İyon Değiştirme Kırılma noktası klorlaması
Biyolojik olarak parçalanabilir (ayrışabilir) organik maddele	Aktif çamur varyasyonları		Olgunlaştırma havuzları
	Biyofilm prosesleri Stabilizasyon havuzları		Arazide arıtma
	Lagünler	Fosfor	Metal tuzları ilavesi ile çöktürme
	Anaerobik arıtma		Kireç koagülasyonu
	Arazide arıtma		Çöktürme
Patojenler (Zararlı)	Klorlama Ozon		Biyokimyasal olarak fosfor giderimi
Ağır Metaller	Kimyasal çöktürme İyon değişimi Arazide arıtma	Yağ ve Gres	Arazide arıtma Yüzdürme
Çözünmüş İnorganik Katılar	İyon değiştirme Ters ozmoz	Çökebilen katı maddeler	Izgara Kum tutucu

Izgaralar, koruyucu nitelikli ekipmanlardır. Çubuk ızgaralar, elekler ve öğütücüler olmak üzere üç çeşittir. Ön arıtma sisteminde kullanılan ızgaralar diğer arıtma ünitelerine düşen iş yükünü azaltırlar (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Mekanik ızgara[18]

Kum tutucular, kum, taş, yumurta kabukları tohumlar ve kemik parçaları gibi yoğunluğu organik maddelere kıyasla daha yüksek olan maddelerin tutulması için kullanılırlar (Şekil 4.2). Böylece hem kum sudan ayrılmış olur hem de proseste yer alan teçhizatların anorganik maddeler tarafından zarar görmesi engellenmiş olur.



Şekil 4.2 Kum tutucu[18]

Çökeltme tankları; su içinde çökebilen ve yüzebilen katıların ayrılması için kullanılan tanklardır (Şekil 4.3). Bu tankların;

- Çökeltme ile sıvıdan katıları (çamur) ayrılması
- Yüzdürme ile sıvıdan katıların (köpük, yağ, yüzen birikintiler) ayrılması
- Katıların yoğunlaştırılması

şeklinde fonksiyonları vardır.



Şekil 4.3 Çökeltme tankı[18]

Dengeleme havuzları, atık sularda büyük ölçüde kirliliğin dengelenmesi ve çökeltme tanklarındaki hidrolik yükünü azaltmak amacıyla kullanılırlar. Dengeleme havuzu örneği Şekil 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.4 Dengeleme havuzu örneği[18]

4.2.2 Kimyasal Arıtma

Fiziksel yöntemlerle kirliliği uzaklaştırılamayan atıksuyun kimyasal arıtma yoluyla temizlenmesi hedeflenir. Burada amaç, atık sudaki kirleticilerin fiziksel formlarının değiştirilerek, kolloidal ve askıda katı maddelerin çökeltilmesini sağlamaktır.

Nötralizasyon; asidik veya bazik özellikteki atıksuyun kimyasal çöktürme prosesinde reaksiyonların gerçekleşeceği uygun pH değeri oluşturulması amacıyla uygun pH değerine ayarlanması işlemidir.

Koagülasyon (hızlı karıştırma işlemi); atıksuya kimyasal maddenin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için uygulanır. Bu aşamada genellikle yüksek hızlı karıştırıcılar tercih edilir. Bu işlemden sonra ise çökelmenin gerçekleşmesi için yumaklaştırma işlemi uygulanmalıdır.

Flokülasyon (yumaklaştırma) ; 15-60 dakika süresince bekletilerek atıksudaki askıda katı maddelerin kimyasallarla teması sağlanmış olur ve devamında ise çökeltme havuzu yardımıyla çökeltme işlemi sona ermiş olur.

4.2.2 Biyolojik Arıtma

Kimyasal arıtma yöntemiyle çökelmeyen katı maddeleri pıhtılaştırmak suretiyle gidererek organik maddelerin kararlı hale getirilmesini sağlamak amacıyla uygulanan arıtma yöntemidir.

Başta bakteriler olmak üzere çeşitli mikroorganizmalar arıtma yönteminde etkin rol oynar. Bu canlılar kolloidal ve çözünmüş karbonlu organik maddeleri çeşitli gazlara ve yeni hücrelere dönüştürerek atıksudaki BOI'nin giderimini, çökmeyen kolloidal katıların pıhtılaştırılmasını ve organik maddelerin kararlı hale gelmesini sağlarlar. Sonuç olarak, özgül ağırlığı sudan daha fazla olan hücre dokusu çökerek arıtılmış sudan ayrılır. Burada unutulmaması gereken; organik yapıda olan mikroorganizmalar atıksuda BOI veya KOI cinsinden ölçüldükleri ve suya bir miktar kirlilik verdikleri için mikrooganizmalar ortamdan ayırıldığında ancak arıtımın tamamlanmış olduğu söylenebilecektir [23].

Atık su proseslerinin temel uygulamaları;

- Atıksuda özellikle BOI, TOK (toplam organik karbon) veya KOI olarak ölçülen karbonlu organiklerin giderimi,
- Nitrifikasyon,
- Denitrifikasyon,
- Fosfor giderimi ve
- Atık stabilizasyonudur.

Biyolojik arıtma yöntemleri iki ana başlıkta toplanabilir;

- Aerobik
- Anaerobik

Arıtma sistemlerinin oksijenli ortamlarda gerçekleştirilmesi halinde aerobik bir yöntemden söz edilebilir. Bu durumun en yaygın örnekleri olarak, aktif çamur sistemleri, aerobik stabilizasyon havuzları ve damlalı filtrelergösterilebilir.

Aktif çamur sistemleri; temelini mikroorganizmalar oluşturur. Bu canlıların organik maddeleri parçalama görevi üstlendiği sistemlerdir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Aktif çamur sistemi[18]

Stabilizasyon havuzları; Kolay bir yöntemdir *ve* genel olarak düşük hacimde organik madde miktarına sahip 1.5 m'den sığ havuzlardır.

Damlalı filtreler; silindirik bir şekilde dizayn edilen yapıların bünyesine yerleştirilen dolgu malzemesinden meydana gelir. Aerobik arıtma proseslerinin işletme karakteristiklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Anaerobik sistemler ise oksijensiz ortamlarda arıtımın gerçekleştiği sistemlerdir.

Çizelge 4.2 Bazı arıtma proseslerinin işletme karakteristikleri [6]

Proses	**İşletme ve bakım kolaylığı**	**Enerji ihtiyacı**	**Arazi ihtiyacı**	**Sıcaklığa duyarlılığı**	**Şok yüklemelere dayanıklılığı**
Aktif çamur	Komplesk	yüksek	düşük	Orta derecede duyarlı	Hassas
Damlatmalı filtre	Orta	Orta	Düşük	Duyarlı	Orta derecede dayanıklı
Stabilizasyon havuzları	Basit	Yok	Çok büyük	Çok duyarlı	Dayanıklı

4.2.3 İleri Arıtma

Yukarıda detayları anlatılan biyolojik, kimyasl ve fiziksel arıtma aşamalarının ardından atıksuyun tamamen arındırılamaması halinde ileri arıtma tekniklerinden faydalanılır. Bahsedilen üç yöntemin atıksuya uygulanmasının ardından bakteri ve virüsler gibi maddelerin giderilmesi için kullanılan tekniklerdir. *Klorla dezenfeksiyon* atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılır. Bunun yanında ozon ve ultraviyole yöntemleri de tercih edilebilmektedir.

Azot giderme; atık sudaki amonyum iyonları, azot bakterileri tarafından nitrifikasyon kademesinden önce nitrite ardından nitrata dönüşür. Denitrifikasyon kademesinde anoksik şartlarda azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır.

Fosfor giderme; fosfor bileşiklerini sudan gidermek için kimyasal ve biyolojik teknikler uygulanmaktadır. Kimyasal arıtmada fosforun fosfat tuzları halinde yüksek pH değerinde çöktürülmesi sağlanır. Sonrasında da biyolojik olarak fosfatın mikroorganizmalar tarafından sudan uzaklaştırılması sağlanır.

BÖLÜM 5

ADSORPSİYON

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı madde yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı ayrıca bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanır. Adsorbat adsorplanan maddeye, adsorban ya da adsorbent ise adsorplayan katı maddeye denir. İki çeşit adsorpsiyon vardır. Bunlar Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyondur ve iki yöntem de yüzeyde gerçekleşir [24].

5.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi uygun ortam koşullarının bulunması gerekir. Adsorban yüzeyine transfer olan bileşenlerin, adsorban yüzeyine yönlendirecek şartların varlığı önemlidir. Bu ortam koşullarını sağlayan mekanizmalardan bazıları; vander waals etkileşimlerinin olduğu fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi adsorpsiyonudur. Yüzey alanı geniş olan maddelerin adsorban olarak tercih edilmesi adsorpsiyon derecesinin artırılması ile doğru orantılıdır.

5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküllerin van der walls bağlarıyla adsorban yüzeyine bağlanması söz konusudur. Van der Waals bağları zayıf etkileşimlidir. Kimyasal adsorpsiyondan farkı birden fazla katmanda gerçekleşmesidir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. İki yönlü adsorpsiyon dengesi olduğu için dengeye çabuk ulaşılır. Genelde çok tabakalı adsorpsiyon görülmektedir ve geri dönüşümlüdür.

Fiziksel adsorpsiyonda moleküller kendi kimliklerini kaybetmezler ve kendi kimlikleri ile adsorplanırlar. Çünkü giderek enerjisini kaybeden küçük enerjili molekül tutunma olarak tanımlanan yüzeye bağlanır ve düşük entalpi değişimi molekül arasındaki bağların koparılmasına yetmez.

5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal Adsorpsiyon molekül ya da atomlar arasında kovalent bağın oluşması sonucu gerçekleşir. Adsorpsiyon için belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirmediğinden, işlem zaman alır. Fiziksel adsorpsiyonun tersine tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması[19]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Düşük adsorpsiyon sıcaklığı	Yüksek adsorpsiyon sıcaklığı
Tek ya da çok tabakalı	Yalnızca tek tabakalı
Hızlı	Yavaş olabilir
İnaktif	Aktif
Tersinir	Tersinir değil
Elektron transferi yok	Elektron transferi var
Van der walls bağları	Kimyasal bağlar

5.1.3 İyon Değişimi Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde adsorban ile adsorbat arasında elektrostatik etkileşimler sayesinde adsorpsiyon gerçekleştirilir. Adsorpsiyon derecesi, adsorban ile adsorbat arasındaki yük farkı artması ve bunun yanında adsorbatın molekül çapı azalması ile doğrun orantılı biçimde artış gösterir [25].

5.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon(Biyosorpsiyon)

Atık sulardan metal iyonlarının arıtımında biyomateryal kullanımı sıkça görülen yöntemler arasındadır ve bu yönteme de biyolojik adsorpsiyon denir. Geniş manada metal iyonlarının biyolojik sistemler tarafından ortamdan uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında başlıca dört farklı yöntemin geçerli olduğu kabul edlmektedir: Fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşturma, biyolojik aktivasyon ve çökelme. Biyosorpsiyon için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar, çözünmüş maddeler adsorban olarak kullanılabilirken sınır ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma çeşidine göre yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur. Biyosorpsiyonun önemi, biyokimyasal mekanizmaların yüzey alanına bağlı olarak açıklanabilmesinde ortaya çıkmaktadır [26].

5.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon veriminde ortam koşulları ve kullanılan materyaller önemli parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıcaklık, ortamın pH değeri, adsorbanın molekül büyüklüğü, adsorbanın yüzey alanı ve temas süresi adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdir.

Sıcaklık: Ekzotermik (ısıveren) tepkimelerden olan adsorpsiyon tepkimelerinin verimi sıcaklıkla ters orantılıdır ve sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Tepkime esnasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondaki yoğuşma veya kristalizasyon, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı miktarındadır.

Endotermik tepkimelerde ise sıcaklık artışı adsorbantın por çapının büyümesini tetiklediğinden daha fazla yüzey oluşmasını sağlar ve bu durum da adsorpsiyon veriminin artışıyla sonuçlanır.

Ortamın pH değeri: pH değeri önemli bir ortam koşuludur ve adsorpsiyonu etkiler. Farklı pH değerlerine bağlı olarak adsorbanın yüzey yükü değişkenlik gösterir ve adsorpsiyon kapasitesi de değişir.

Adsorbantın molekül büyüklüğü: Adsorbatın molekül ağırlığı molekül büyüklüğünü belirler, molekül ağırlığı aynı zamanda molekülün hareket edebilme kabiliyetine tesir

etmektedir. Bu durum doğal olarak gözenek difüzyonu ile doğrudan ilişkilidir ve önemli etkiye sahiptir.

Adsorbanın yüzey alanı: Adsorpsiyon hızı ile kapasitesine, Adsorbent'in fizikokimyasal yapısının önemli etkilerinin olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon için uygun olan alana spesifik yüzey denir ki bu yüzey adsorpsiyonun kapasitesi ve hızı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, gibi ortam koşullarından etkilenirken organizmanın spesifik yüzey özellikleri de adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir.

Temas süresi: Adsorpsiyon hızı, adsorbant ile çözeltinin ilk temas anında yükselir ve zamanla azalır. Adsorpsiyonda optimum temas süresinin saptanması anılan adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtma tesislerinin de verimliliği açısından önemlidir.

5.3 Adsorbanlar

Adsorban, adsorpsiyon prosesinin verimi için en önemli parametredir. Çünkü seçilen adsorban adsorpsiyonun verimliliği üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Bu yüzden en uygun adsorbanın seçilmesi gerekir. Zehirsiz, çevre için zararsız, ucuz ve kolay elde edilebilir, suda çözünmeyen ve kolayca geri kazanılabilen adsorbanlar seçilmelidir. Birim kütlede yüzey alanını geniş olan bir adsorban iyi bir adsorban olarak tercih edilebilir.

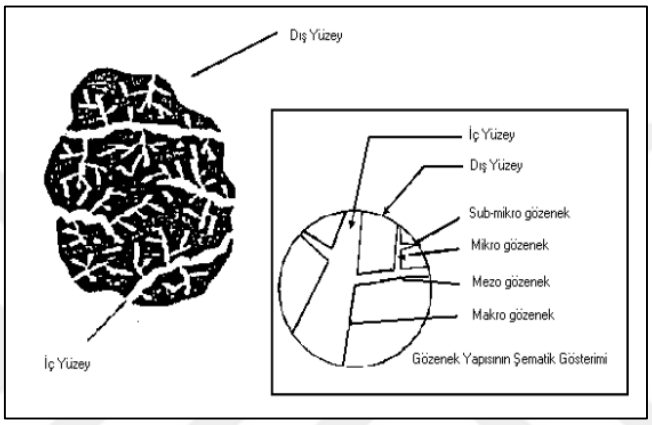
Adsorbanın yüzeyi adsorpsiyonun hızı ve miktarını belirleyen önemli bir faktördür. Bu nedenle, adsorban olarak kütlesi de göz önünde tutlarak yüzey alanı geniş olan maddeler tercih edilmelidir. Belirtilen hususlar ışığında en ideal adsorban aktif karbondur diyebiliriz. Her yıl dünyada üretilen aktif karbonun yaklaşık %80'i adsorban amaçlı kullanıma yönelik üretimlerdir.

Doğal ve yapay olmak üzere adsorbanlar iki kısma ayrılmaktadır. Kitosan ve zeolit doğal adsorban olarak başlıca kullanılan adsorbanlar. Yapay adsorbanlarda ise aktif karbon ve silika jellerdir. Doğal adsorbanların maliyeti düşüktür, elde edilmesi kolay maddelerdir, fazla atık çıkarmamamaları yönüyle de çevreye zararı azdır. Yapay adsorbanlarda ise durum tam aksidir ve sentetik olarak üretildikleri için maliyeti yüksektir, zehirli

olabilirler. Sağlığa zararlı yanları bulunabilir ve yapay olduklarından üretimi kolay değildir.

5.3.1 Aktif Karbon

İdeal adsorbanlardan aktif karbon, insan sağlığına zararsız ve yüksek gözenekliliktedir (Şekil 5.1). Çözeltiye içerisinde iç yüzeylerine rahatça molekül ve iyonları çekebilmeleri sayesinde adsor edilebilitesi olduğundan adsorban olarak isimlendirilirler. Bu özellikleriyle oldukça kullanışlı adsorbanlardır.



Şekil 5.1 Aktif karbonun gözenek yapısı

Aktif karbonun kullanım alanlarına bakıldığında, endüstriyel faaliyetlerde su arıtımında, solvent geri kazanımında, metal ve maden proseslerinde ve evsel uygulamalarda kullanıldığı görülür.

5.3.2 Kil

Doğadan bol miktarda temin edilebilen bir mineral olan kil kalker, silis, mika, demir oksit maddelerini barındırır. Genellkle boyutu 0.02 mm'den küçüktür. Fiziksel olarak yanıcı maddeler içeren kilin bu yapısı sarı, kırmızı, kahverengi tonlarında olması sonucunu doğurur. Su çekme özelliği yüksek olan kil, daima nemlidir.

Kilin bileşiminde bulunan maddeler; Al_2O_3, n SiO_2, p H_2O'dur. Kilin aşırı saf haline *kaolinir* adını alır. Kaolinitin kimyasal formülü ise, $Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$ şeklindedir. Kilin, endüstride genellikle ağır metal gideriminde ve su arıtımında kullanıldığı görülür.

5.3.3 Zeolitler

Zeolitler; iyon değişikliği yapabilirler. Açık renkli ve hafiftir ve küçük kristalimsi yapıları vardır. Gözeneklidir. Bu özellilkleri sayesinde zeolitlerin çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına imkan sağlamıştır. Zeolitin kullanım süresi 5 yıldır. Genel olarak zeolitin kimyasal yapısı Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Zeolitin kimyasal yapısı [20]

Kimyasal Yapısı	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	H_2O	CaO	MgO	Na_2O	Ti	Ag	B
%	71,29	13,55	1,15	-	3,5	1,96	0,7	0,6	0,02	0,04	30

Zeolitin yapısında bulunan kanallar, kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceği geniş alanlar sağlar. Zeolitlerin, iyonlar ya da gaz molekülleri gibi büyük miktarlarda maddeleri çekebilir ve tutabilir olması belirli iyonlar arasında değişim sağlamak amacıyla kullanabileceğimiz anlamına gelir. Saf haldeki zeolitler renksizdir. Ancak küçük miktardaki safsızlıklar mineralin rengini etkileyebilir. Eğer sentetik zeolitlerde bulunan alkali ve toprak alkalilerle geçiş metal iyonları değişirse, zeolit bir renge sahip olur.

5.3.4 Kitosan

Kitinin yapısı selülozun moleküler yapısına benzemektedir. Kitosanın hammaddesi olarak kitin, biyosorbentler arasında, çokça bulunan bir polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik gösteriyor olsa da, kitosan, ağır metalleri iyi bir tutucu özelliği vardır ve bu nedenle araştırmalarda da sıklıkla tercih edilmektedir. Kitosan ucuz adsorbentlerden biriolduğu için atık su arıtımında etkili malzemelerden biri haline gelmiştir.

5.3.5 Çürümüş Bitki Turbası

Turba oluşumu kömürleşmenin ilk adımıdır. Temel olarak lignin ve selülozdan oluşur ve kompleks bir yapıya sahiptir. Çürümüş bitki turbası geniş yüzey alanı (>200 m2 /g) ve gözenekli yapısı sayesinde ağır metal gideriminde fonksiyonel bir adsorbenttir. Öte yandan, temini daha az maliyetli olmasıyla endüstriyel atıksularının arıtılmasında da tercih edilebilmektedir.

5.3.6 Endüstriyel Atıklar

Endüstrilerde çeşitli faaliyet dallarının sonucunda ortaya çıkan bazı atıklar da atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanılabilmektedir. Bir sektörde yer alan proses hitamında ortaya çıkması nedeniyle adsorbent temini anlamında maliyeti diğer adsorbentlere kıyasla oldukça düşüktür. Bu adsorbentlerden bazıları; kül, lignin, cüruf, talaş ve atık çamurdur.

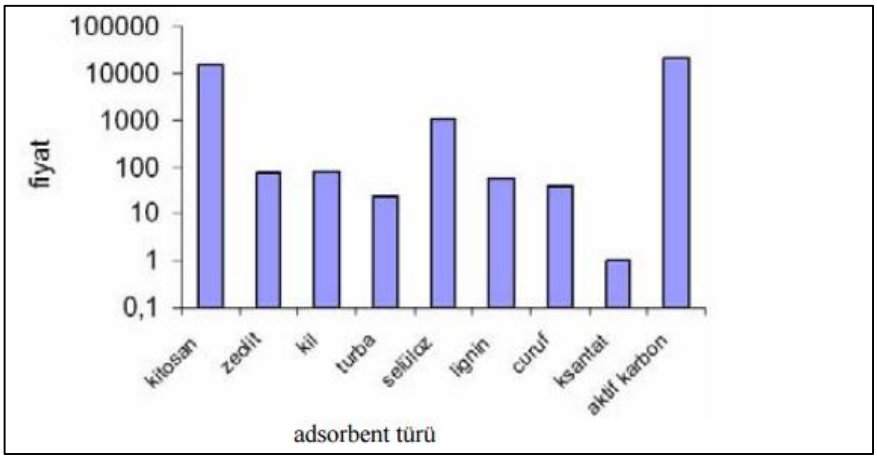
Kül; termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve ağır metaller (bakır iyonu gibi) için üstün giderim kapasiteli ucuz bir adsorbenttir. pH 8.0'da 1.39 mg/g Cu^{+2} adsorpsiyon gerçekleştirmiştir.

Atık Çamur; çelik üretiminde ortaya çıkmaktadır. Bakır, Nikel ve Çinko adsorpsiyonunda faydalıdır.

Lignin; kurşun ve çinko gideriminde faydalıdır. Adsorpsiyon kapasiteleri kurşun için 1865 mg/g iken, çinko için 95 mg/g olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir.

Talaş; bakır gideriminde kullanılan iyi bir adsorbenttir. Talaş için bakır adsorplama kapasitesi 13.80 mg/g olarak bulunmuştur.

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan çeşitli atıkların en önemli avantajı düşük maliyetli olmalarıdır. Şekil 5.2'de endüstriyel olarak nitelendirilen adsorbentlerin diğer adsorbentlerle maliyet karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5.2 Atık su arıtımında kullanılan adsorbentlerin fiyatları (ABD$/ton)[27]

5.3.7 Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar bir diğer adsorbent çeşididir. Zaman zaman doğrudan kullanılabilirken tarımsal atıklar kimi zaman da çeşitli işlemlerin ardından aktif karbona dönüştürülmesi neticesinde adsorpsiyonda kullanılabilir. Pirinç-saman kabukları, şeker kamışı posası, deniz ürünleri, mısır koçanı, zeytin küspesi, badem kabukları, deniz ürünleri, zeytin küspesi, mısır koçanı, şeker kamışı posası, Hindistan cevizi ve narenciye kabukları ve birçok bitkinin yaprak ve sapları, deniz ürünlerinden avlanma sonucu elde edilen kılçık ve kabukları, hayvancılık faaliyetleri sonucu ortaya çıkan hayvan kemikleri, gıda sanayinden atılan yumurta kabukları metal giderimi için en çok kullanılan tarımsal atıklar arasında yer almaktadır. Düşük maliyetleri ve işlem kolaylıkları ile tarımsal atıklar, aktif karbonun yerine kullanılabilen adsorbanlardır.

Pirinç kabuğu; sülfürik asitle karbonizasyon işlemi kullanılarak elde edilen aktif karbonla Cr^{+6} giderimi çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cr^{+6} için 45.60 mg /g olarak bulunmuştur.

Buğday kabuğu; Pb^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2} ve Ni^{+2} giderimi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2} ve Ni^{+2} için sırası ile, 49.97, 39.99, 33.81, 25.73 ve 19.56 mg/g buğday kabuğu olarak saptanmıştır.

Hindistan cevizi; elde edilen aktif karbon ile Cr^{+6} adsorpsiyonu gerçekleştirilebilmektedir. Optimum çalışmalar asidik ortamda gerçekleştirilmiştir.

Kakao kabuğu; asidk çözeltilerde ağır metal giderilebilmektedir. Pb^{+2} için maksimum adsorplama kapasitesi pH:2 'de ve 22 0C'de 6.20 mg/g olarak saptanmıştır.

Narenciye kabuğu; Ni^{+2} giderimi gerçekleşmektedir. pH:6'da maksimum Ni^{+2} giderimi 50 0C'de 158 mg/g olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmektedir. Narenciye kabuğunun adsorplama kapasitesi sıcaklık arttıkça artar.

5.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermleri bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak,

adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır [29].

Adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi:

1- Tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorbsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmaktadır ve doygunluk basıncında sabit değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denklemine uymaktadır.

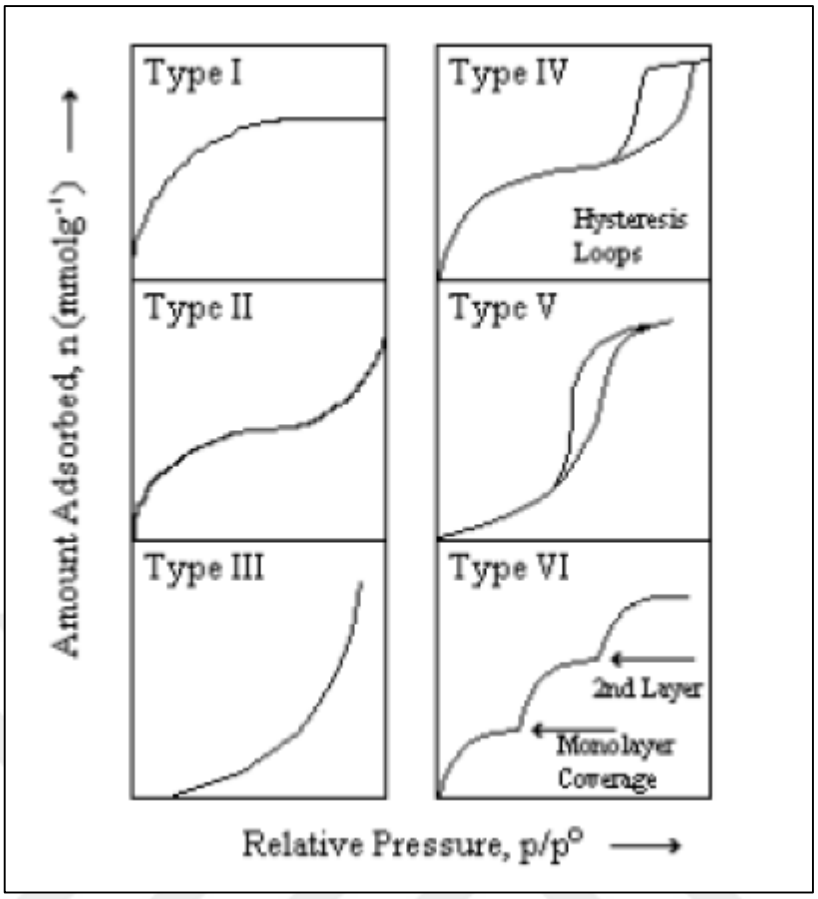
2- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az oldugu adsorbsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Eğrinin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorbsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorbsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil etmekte ve sık rastlanılan bir izotermdir.

3- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorbsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir.

4- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorbsiyon izotermleri bu ergiye benzemektedir. Şekilde görülen adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yolları izlemesi; dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan boşalmasıyla açıklanabilmektedir.

5- Adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından birinci tabakada daha küçük olan ve kapiler yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorbsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir. Adsorplama şiddeti düşük olan mezo (dairesel/silindirsel) gözenekli katılardaki adsorbsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır.

6- Aşamalı olan bu izoterm çeşidine nadir rastlanmaktadır. Mikro gözeneklerin yanı sıra çeşitli boyutlarda mezo(dairesel/silindirsel) gözenek grupları bulunduran katı maddelerdeki adsorbsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır [30].



Şekil 5.3 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi [29]

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterminde, adsorbanın yüzeyindeki alıcı yüzeyin sadece bir molekül adsorplama kapasitesinde olduğu kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığa sahip olur. Bunun yanında, bütün adsorpsiyon alanları adsorblanacak moleküllere eşit miktarda çekim uygular ve bu moleküllerden herhangi biri bitişiğindeki herhangi başka bir molekülle etkileşim gerçekleştirmez. Bütün adsorpsiyon süreci aynı mekanizma ile oluşur ve her adsorplanan kompleks aynı yapıda şeklinde kabul edilir [28].

Langmuir adsorpsiyon izotermi, diğer izotermlerle karşılaştırıldığında, katı yüzeyler üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun aktif adsorpsiyon alanlarında fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını daha iyi açıklar [30].

Langmuir adsorpsiyon izoterminde adsorbe olan miktar, adsorban konsantrasyonu ile lineer olarak artış gösterir (Şekil 5.4). Maksimum doyma noktasında yüzeey adsorbe olmuş adasorban miktarı sabit kalır ve yüzey tek kabaka ile kaplanmıştır (Şekil 5.4).

Langmuir adsorpsiyon izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek formdur. Adsorpsiyon hızını, adsorban konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları doğru orantılı olarak etkiler[30].



Şekil 5.4 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı [30]

Bu kabullerden yola çıkarak aşağıdaki Langmuir eşitliği bulunmuştur:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \times b} + \frac{C_e}{Q} \qquad (5.1)$$

Burada;

Q ve b: Langmuir izotermi sabiti

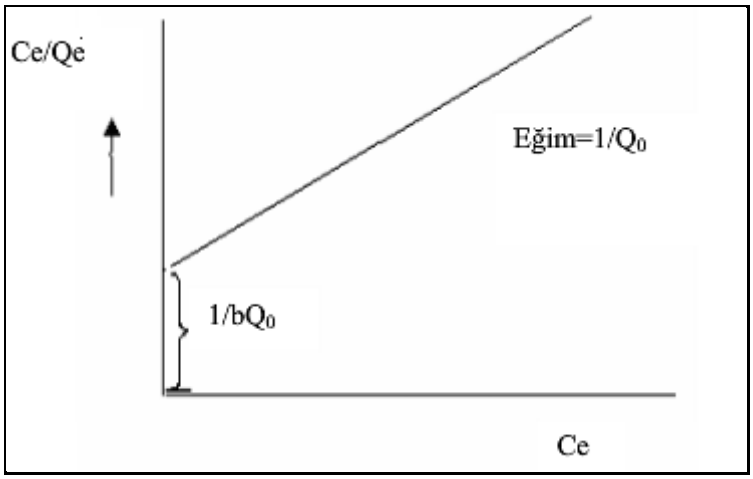
C_e : Adsorpsiyon bittiğinde çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim ağırlıkta gr adsorban başına tutulan maddenin mg cinsinden miktarı (mg/g)

C_e/q_e - C_e grafiği için;

Eğim = (1/Q)

Kayma (y eksenini kesme noktası) : (1/bQ) olan doğru elde edilir (Şekil 5.5) [30].



Şekil 5.5 Langmuir asdorpsiyon izotermi [31]

Adsorpsiyon verimini bulmak için, R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması, izotermin elverişli olup olmadığı durumunu belirtir. R_L değerleri ile izoterm elverişliliği ilişkisi Çizelge 5.3'te gösterilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \tag{5.2}$$

b : Langmuir izoterm sabiti

C_0: Adsorbat maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L veya mol/L).

Çizelge 5.3 R_L değerleri ile izoterm elverişliliği ilişkisi [31]

R_L Değerleri	**İzoterm Tipi**
$R_L>1$	Elverişli Olmayan
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L=0$	Tersinmez

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich, 1926'da adsorpsiyon prosesini anlatan bir denklem geliştirmiştir. Bu denkleme göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları farklı türlerden oluşan adsorpsiyon alanlarından meydana gelmiştir. Buna göre Freundlich izotermi şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = K \times C_e^{(1/n)} \quad (5.3)$$

q_e : Birim ağırlıkta gr adsorban başına tutulan maddenin mg cinsinden miktarı (mg/g)

K : Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti

C_e : Denge halindeki çözeltideki adsorbanın konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

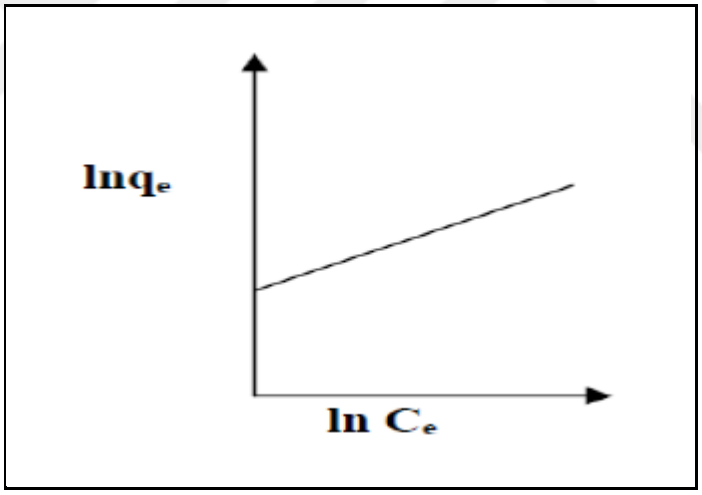
n : Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti

Eşitlik (5.3)'te her iki tarafın ln'i alınırsa;

$$\ln q_e = \ln K + (1/n)\ln C_e \quad (5.4)$$

şekline girer.

Böylece, eşitlik (5.4)'e göre oluşturulan izoterm eğer Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 5.6'deki gibi bir doğru elde edilir. Şekil (5.6)'de 1/n ve lnK sabitleri; sırasıyla doğrunun eğimi ile ekseni kesim noktalarından belirlenir.



Şekil 5.6 Freundlich izotermi [29]

Formülde 1/n heterojenliği belirtir faktördür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzeyin heterojenliği ile 1/n değeri arasında doğru orantı vardır. Freundlich izoterminin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemleri için Langmuir adsorpsiyon izotermine göre daha yüksektir.

Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi asidik çözeltilerde platin adsorbanı ile hidrojen adsorpsiyonunu modellemek amacıyla geliştirilmiş bir izotermdir. Temkin adsorpsiyon izotermi diğer modellerin yanında, adsorpsiyon ısısını da modelin içerisine dahil etmiştir. Bundan dolayı, adsorpsiyon prosesi süresince adsorpsiyon ısısının düşmesi yüzey adsorbat molekülleriyle kaplandığı süre boyunca beklenir. Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorplanan maddeler arasında oluşan etkileşimleri inceler. Bununla birlikte çözeltide bulunan moleküllerin adsorpsiyon entalpileri baz alınarak geliştirilmiştir. Temkin adsorpsiyon izotermi Eşitlik 5.5'te gösterildiği gibidir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \tag{5.5}$$

Bu denklemin doğrusal formu eşitlik (5.6)'da:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \tag{5.6}$$

şeklinde gösterilir. Bu denklemde,

C_e: Denge konsantrasyonu (mg/L);

b_T: Temkin izoterm sabiti (dm^3 /mg);

A_T: Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g);

R: Gaz sabiti (J/mol. K);

T: Sıcaklık (K) değerlerini gösterir.

BET Adsorpsiyon İzotermi

Brunaur, Emmett ve Teller, BET adsorpsiyon izotermini, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlı olması amacıyla geliştirmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakayı incelediğinden, geliştirilen BET adsorpsiyon izotermi ile biden çok tabakaya Langmuir uygulanarak çok tabakalı adsorpisyon izotermi geliştirilmiştir. BET denklemi eşitlik (5.7)'de gösterilmektedir:

$$qe = \frac{Qo \text{ x } B \text{ x } Ce}{(Cs-Ce)(1+\frac{(B-1)Ce}{Cs})} \quad (5.7)$$

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

C_s: Çözeltideki adsorplananın doygunluk derişimi (mg/L),

B: Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden bir sabit,

Q_o: Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktar (mg/g)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktar değerlerini göstermektedir.

Bu izotermelerin dışında özel durumlarda da kullanılabilen adsorpsiyonlar da mevcuttur. Bunlardan bazıları:

• Toth: heterojen sistemler için,

• Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlar için,

• Dubinin-Radushkevich: Adsorbanın gözenekli yüzeyine, karakteristik sorpsiyon eğrisinin bağlı olduğu sistemler için kullanılır [31].

5.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbat arasındaki temas süresi olan alıkonma süresini açıklayan değerdir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyona etki eden adsorpsiyon basamaklarının hızını anlamak için önemli bir değerdir [32].

Bir adsorpsiyon işleminde, adsorbanın adsorbatı adsorplama prosesi 4 aşamada gerçekleşir [32].

1. İlk aşamada adsorbat, adsorbanı da kapsayan bir film tabakaya yönelerek difüze olur. Bu basamak çoğunlukla ihmal edilir. Bunun sebebi, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketliliğin olmasıdır.

2. İkinci aşamada, adsorbat film tabakasına gelerek buradaki durgun kısımdan geçer ve adsorbanın gözeneklerine ilerler.

3. Üçüncü aşamada, adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eder ve adsorbsiyon prosesinin gerçekleşeceği yüzeye ilerler.

4. Dördünce ve son aşamada, adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığının azalmasından dolayı adsorpsiyon da daha hızlı gerçekleşecektir. Dördğncü ve son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşir dolayısıyla ilk basamağın da göz ardı edildiği düşünülürse, 2 ve 3. Basamaklar adsorpsiyon hızını belirleyen basamaklar oalcaktır [33]. Sınır tabakası difüzyonu yani adsorbatın henüz adsorbana doğru meyillenip difüze olduğu ilk birkaç dakikayı, parçacık içi difüzyonun ise geri kalan daha uzun süreli basamaklar olduğu düşünülürse; yine hızı belirleyen ana basamağın parçacık içi difüzyonu olduğu görülür [34].

Yalancı 1. Derece Kinetik modeli

Lagergren tarafından ortaya konan adsopsiyon denkleminin birinci Derece denklemi olduğu düşünülen reaksiyonlarda kullanılan kinetik modelidir. Yalancı birinci-Derece adsorpsiyon kinetiği denklemindeki t'ye karşı log($q_e - q_t$) grafiği çizilir. İlgili denklem Eşitlik (4.8)'de verilmiştir.

$$log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \left(\frac{k1}{2.303} * t\right) \quad (5.8)$$

Eşitlik (5.8)'de

q_t*:* farklı *t* zamanlarında adsorplanan madde miktarını (mg/g)

q_e: denge anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarlarını (mg/g)

k_1*:* adsorpsiyon prosesinin 1. derece hız sabitini (dak^{-1})

ifade etmektedir.

Yalancı 2. Derece Kinetik modeli

1995 yılında Ho tarafından ortaya konan yalancı ikinci Derece hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu, buna karşın katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağlı olduğunu göstermiştir. İlgili denklem Eşitlik (5.9)'da verilmiştir. Denklemindeki *t*'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $\frac{1}{q_2}$ ve ordinatı kesim noktası $\frac{1}{k_2 q_2 2}$ olan bir doğru elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_2 2}\right) + \frac{1}{q_2} t \qquad (5.9)$$

Eşitlik (5.9)'da,

q_t: farklı *t* zamanlarında adsorplanan madde miktarını (mg/g)

q_e: denge anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarlarını (mg/g)

k_2: yalancı-ikinci-Derece hız sabitini (g mol^{-1} dak^{-1})

ifade etmektedir.

Elovich Kinetik Modeli

Roginsky and Zeldovich tarafından ortaya atılan Elovich denklemi, heterojen katı yüzeylerde oluşan kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş olan kinetik modeldir. Elovich denklemi Eşitlik (5.10)'da ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\beta qt} \qquad (5.10)$$

Eşitlik (5.10)' ün integrasyonundan eşitlik (5.11) elde edilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta t} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \qquad (5.11)$$

Eşitlik (5.11)'e göre ln t - q_t doğrusunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla β ve α sabitleri bulunur.

q_t= farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

α = Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı (mg/g dak)

β = yüzey kaplama derecesi ve adsorpsiyon akticasyon enerjisi ile ilgili sabit (g/mg)

Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon kinetik modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve Eşitlik (5.12)'teki gibi ifade edilir [34].

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \qquad (5.12)$$

q_t: Herhangi bir t anında birim adsorban tarafından adsorbe edilmiş adsorbat miktarını (mg/g)

k_i :partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g . dak^2)

C: adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabiti(mg/g)

ifade eder.

Hız sabiti k_i, q_t'nin $t^{1/2}$'e karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanırken; C ise kesişim değerine eşittir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL TASARIM

6.1 Deney ve Deneysel Hatanın Önemi

Deney ve deneysel çalışma, bilim ve araştırma için çok önemli unsurlardır ancak nun yanında çok da zaman alan ve uğraş gerektiren uğraşlardır. Bu uzun uğraşları ve zamanı daha verimli hale getirip tasarruf sağlayabilmek için çeşitl deneysel tasarımlar geliştirilmiştir. Burada amaç, yapılan çalışmalarda doğru sonuca ulaşabilmek için doğru deney tasarımı gerçekleştirmek, değişkenleri doğru olarak belirlemek ve deney sonucundan beklenecekeleri doğru olarak belirlemektir. Doğru bir sonuca ulaşmak için geliştirilen deney tasarımında aynı numuneden veya aynı deney çalışmasından birden çok tekrar yapılması gerekebilir. Bu durum ise hem zaman, hem maliyet hem de harcanan efor kaybına sebep olur [36].

Deneysel tasarımın en önemli amaçlarından biri deneysel hataları en aza indirmektir. Deneyin gerçekleştirilmeden önce, yapılacakların yazılı olacağı bir kontrol listesinin oluşturulması gerekmektedir. Bir deney tasarımında bütün adımlar birbirine bağlıdır. Örnek bir deney tasarımı kontrol listesi şu şekildedir:

- Deneyin amaç ve hedeflerinin belirlenmesi
- Deneyin ölçü birimlerinin belirlenmesi
- Gözden geçirme ve revizyon
- Kontrol edilen faktörler
- Bloklama işlemleri

- Uygulamada deneyi kısımlara ayırmak için bir kural belirlenmesi
- Kontrol edilmeyen faktörler
- Pilot bir çalışma yapılması
- Pilot çalışmadan sonra bir model oluşturulması
- Analiz için bir sınır belirlenmesi
- Yapılacak gözlem miktarının belirlenmesi
- Deney üniteleri
- Bütün değişken özelliğe sahip kaynaklarının tanımlanması

Analiz sonucunun gerçek sonuca yakınlığını ifade eden "hata", ölçümlerin ortalamasının gerçek sonuca olan yakınlığıdır. Bunun yanında, elde edilen ölçümlerin birbirine yakınlığını ifade eden sapma terimi; aynı değeri yeniden bulma demektir. Deneyler yapıldıktan sonra eldeki verilerin güvenilirliği, bazı yöntemlerle test edilir. Sonucuna güveniliriliğini artırmak için bir deneyi en az 3 defa yapılması gerekmektedir.

Duyarlılığın ölçümü için en çok kullanılan yöntemlerden biri ise standart sapmadır. standart sapma; tüm ölçümlerin mutlak sapmalarının kareleri toplamının, toplam ölçüm sayısının bir eksiğine bölünüp karekökünün alınmasıyla elde edilir ve σ ile gösterilir (Eşitlik 6.1) [36].

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(Xi-X)2}{n-1}} \qquad (6.1)$$

Standart sapma, standart kayma olarak da ifade edilir. Bir veri dizisinde verinin ortalamadan uzaklığının standartlaştırılmış bir birimidir. İstatistiksel programlarda sonuçların en az %95 seviyesinde olması gereklidir.

6.2 Deney Tasarımının Tarihçesi

Deney tasarımı ilk olarak 1920 yıllarında, tarımda verimlilik sağlanması için Sir R.Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Deney tasarımı çalışmalarının tarihçesi 5 dönemde incelenir. Bu dönemler:

Birinci dönem - 1940 öncesi,

İkinci dönem - 1941- 1950,

Üçüncü dönem - 1951- 1970,

Dördüncü Dönem – 1971 – 1990,

Beşinci Dönem – 1990 ve sonrası şeklindedir.

Başlangıç döneminde tarım alanında; Sir R. Fisher tarafından yapılan çalışmalar kullanılmıştır. Bunun için, çeşitli gübre ve dozları, iklim koşullarının ve sulama düzeylerinin, ürünleri ne şekilde etkilediğini belirlemek üzere uygulanmıştır.

Deneysel tasarım, kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmıştır. İmalat alanında 1970 yıllarına kadar sınırlı kalmıştır. 1980 yıllarının başında, Amerika'daki imalat sektörü, Japon kalitesinin daha yüksek olmasının sebebinin deneysel tasarımda olduğunu farketmiştir. Bunun yanında Japonya'da yapılan çalışmalarla deneysel tasarımın üretimde yenilikler sağlaması ve imalat sektöründe kabul görmesi sağlanmıştır[37].

6.3 Deney Tasarımının Gelişimi ve Amacı

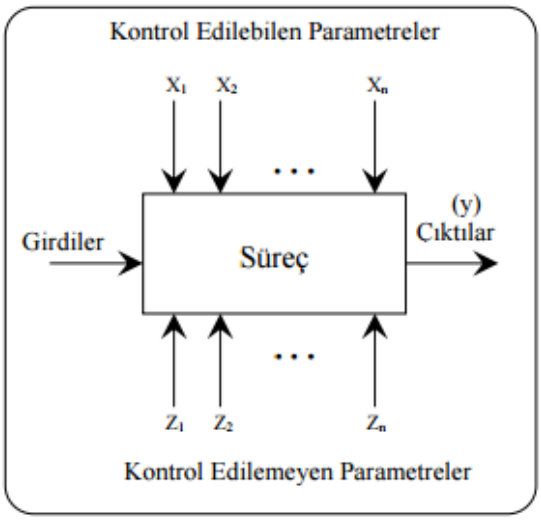
Deneyler, sistemin ya da sürecin performansını ölçmek için kullanılır. Deneyin gerçekleştirilmesinde, deneyde kullanılacak değişkenler girdi değerleridir. Bunlar makine, insan kaynakları gibi girdi türleri olabilir. Değişkenler iki şekilde deneye etki ederler;

Kullanıcı tarafından kontrol edilebilenler (sıcaklık vb.)

Kullanıcı tarafından kontrol edilemeyenler (nem değişimi vb.)

Şekil 6.1'de X1, X2, X3 kontrol edilebilen değişkenler ve Z1, Z2 ve Z3 ise kontrol edilemeyen değişkenlerdir. Deney sonucunda elde edilecek çıktılar(y) şu sorulara cevap vermelidir:

1. Y çıktısını en fazla hangi değişken etkiler?
2. Y çıktısı en az, ortalama ya da en yüksek değerde istendiği zaman, X değişkenlerinin konumları ve durumları nasıl olmalıdır?
3. Z1,Z2 ve Z3 kontrol edilmeyen değişkenleri azaltmak için kontrol edilebilen (X) değişkenlerin durumları ve konumları ne olmalıdır?



Şekil 6.1 Bir sistem ya da sürecin genel modeli [37]

Deneysel çalışmalarda çok fazla sayıda deneyler yapılır ve bunlar laboratuvar ortamı, klinik uygulama veya pilot uygulama olarak yapılabilir.

Deney tasarımında amaçlar:

- Toplam deney sayısını azaltmak
- Doğru bir deney stratejisi belirlemek.
- Formüle edilen etkinliği eş zamanlı olarak yürütebilmek

Mühendislik tasarımlarının hayata geçirilmesinde deneysel tasarım uygulaması oldukça önemlidir. Mühendislikte deneysel tasarım uygulamasının amaçları;

- Temel tasarım düzenlerinin değerlendirilmesi
- Alternatif olabilecek materyallerin incelenmesi
- Deney koşullarında oluşabilecek aksaklık ya da değişiklik durumunda dahi prosesin gerçekleşmesini sağlayabilecek optimum tasarım parametrelerinin belirlenmesi[38].

6.4 Deney Tasarım Stratejileri

Deneyin doğru bir şekilde tasarlanması için, en iyi sonuç elde edilmesi açısından verilerin çok doğru bir şekilde toparlanmış olması gerekir. Bunun için deney tasarımında öncelikle takip edilmesi gereken bir takım sorular bulunmaktadır. Bunlar;

1. Sonuçların ve değişkenlerin etkisi hesaplanabiliyor mu?

2. Sonucu kaç adet değişken etkiliyor?

3. Eş zamanlı olarak kaç adet değişken hesaba katılmalı?

4. Kaç adet deney tekrarının yapılması gerekmekte?

5. Ne çeşit bir veri analizi (regresyon, ANOVA) kullanılmak gerekir?

6. Hangi seviye farklılıkları etkiler üzerindeki ne kadar önemlidir?

Deneysel tasarım yardımıyla Kimya Mühendisliği alanında proses optimizasyonu için matematiksel programlama metotları (geometrik, doğrusal vb.), analitik metotlar (Lagrange çarpanları yöntemi vb.), model uyumlu istatistiksel metotlardan ve bilgisayar kontrollü optimizasyonlardan yararlanılmaktadır.

6.5 Deneysel Tasarımda Kullanılan Yöntemler

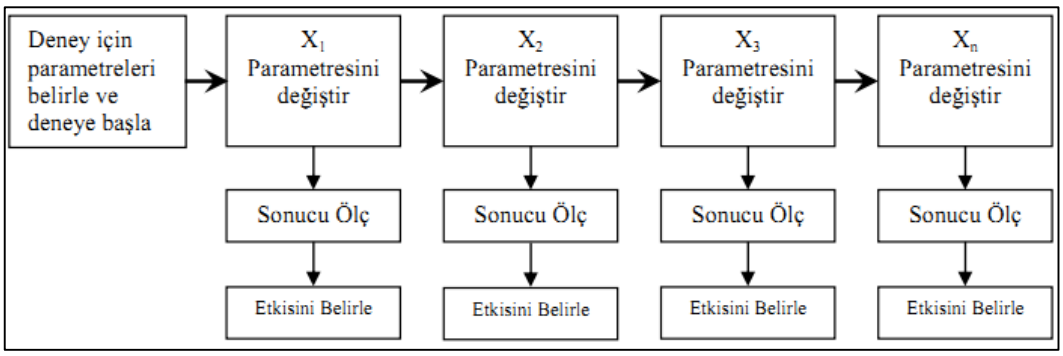
Deneysel Tasarımda kullanılan yöntemler iki ana grupta toplanır;

1. Klasik ya da pasif Yöntemler

2. Aktif ya da istatistiksel Yöntemler

6.5.1 Klasik Metodoloji İle Deney Tasarımı

Ürün geliştirmek için ya da ürün yöntemini çözmek için klasik metodoloji kullanılır. Bu yöntemde deneyi gerçekleştirmek için değişkenler belirlenir ve deneye başlanır. Deneyde diğer parametreler sabit tutularak X1 değişkeni değiştirilir ve sonuca bakılır. Böylece deneye etkisi gözlenmiş olur.

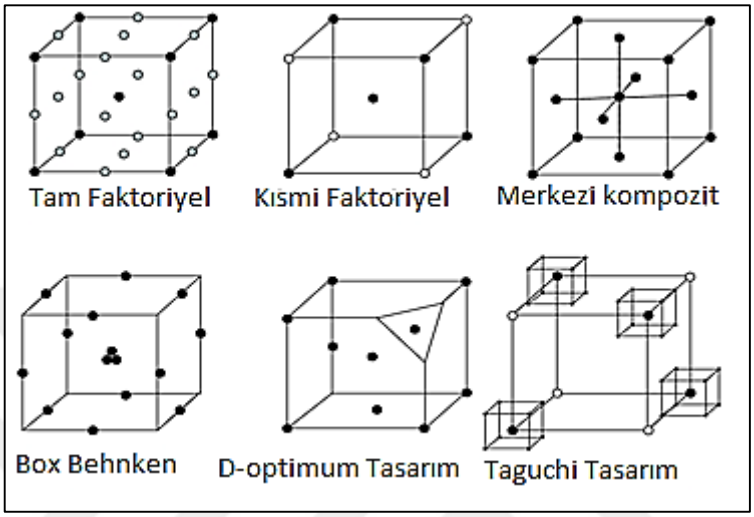


Şekil 6.2 Klasik yöntem ile gerçekleştirilen deney tasarımı ve ölçümü [37]

Klasik yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalarda parametreler arasındaki etkileşim göz ardı edilmektedir. Ayrıca çok zaman harcanmakta ve ekonomik olmamaktadır.

6.5.2 İstatistiksel Metodoloji İle Deney Tasarımı

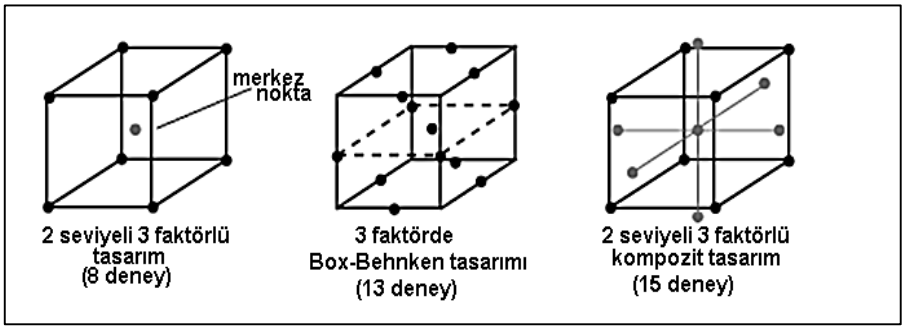
Hazırlanan paket programlar sayesinde günümüzde deneysel tasarım yöntemleri oldukça kolay kullanılabilir hale gelmiştir. Faktöriyel tasarımlar, cevap yüzey tasarımları, Latin kareler yöntemi, Taguchi yaklaşımı bu yöntemlerden bazılarıdır. Bazı deneysel tasarım yöntemlerinin kübik gösterimleri Şekil (6.3)'de verilmiştir.



Şekil 6.3 Deneysel tasarım yöntemlerinden bazılarının kübik formda gösterimi [37]

İki seviyeli (2^k) faktöriyel tasarım yöntemleri

2^k faktöriyel tasarımlar, birden fazla cevap yüzeyini etkileyebilecek bağımsız değişkenin aynı modelde yer almasının gerektiği durumlarda kullanılabilir. Burada k, faktör sayısını, 2 ise deneme seviyelerini ifade etmektedir. Düşük olan parametre değeri -1, yüksek olan parametre değeri ise +1 olarak kodlanır. En yüksek ve en düşük noktalarda yapılacak olan deney sayısı 2^k formülü vasıtasıyla hesaplanır (Şekil 6.4) [36,37].



Şekil 6.4 2^k Faktöriyel tasarım ve cevap yüzey yöntemlerinde önerilen deney planlarının kübik formda gösterimi [36]

İki seviyeli faktöriyel denemelerde doğrusal bir dağılımın gerçekleşmesi öngörülür, ancak model parametreleri birbirleri arasında birinci Derece etkileşime sahipse dağılımda eğriselleşme görülebilmektedir. Merkez noktalarda yapılan tekrar deneylerinin sayıları arttırılarak, oluşan eğrisellik test edilebilir [36].

Cevap yüzey yöntemleri (RSM)

Cevap Yüzey Yöntemleri (RSM), çok sayıda parametrenin sistemin cevabı üzerinde etkili olduğu, parametrelerin birbirleriyle olan ikinci derece ve daha yüksek etkileşimlerini ortaya koymak üzere kullanılan öncelikli yöntemlerdendir. İlk olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında bir seri deneme metodu olarak tanımlanan bu yöntem, bazı istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin birlikte kullanılarak proseslerin geliştirilmesinin ve optimizasyonun sağlandığı bir yöntem olarak ifade edilebilir.

Cevap yüzey yöntemindeki temel amaç; birçok proses parametreleri tarafından etkilenen cevap yüzeyinin optimize edilmesidir. Bu teknik, eşzamanlı olarak kontrol edilebilir girdiler vasıtasıyla elde edilen cevap etkileşimini algılayabilmektedir.

Minumum sayıda deney sayısı ve verisi ile maksimum bilgi edinilebilmesi, zahmetsizce optimizasyon imkanı sağlaması, etkin parametreleri aynı anda değiştirebilme imkanı sunması, parametreler arası etkileşimlerin belirlenebilmesi, tasarım için etkili olduğu düşünülen parametrelerin saptanabilmesi gibi özelliklere sahip olması sebebiyle cevap yüzey yöntemi, diğer bir çok yönteme göre avantajlıdır. Bunun yanı sıra RSM ile yapılan tasarım sonucunda elde edilen model denklemlerin güvenirlik seviyelerinin öngörülmesine imkan vermektedir. Mühendislik ve bilim çalışmaları için çok yönlü avantaj sağlayan bu yöntem sıkça kullanılmaktadır [38].

RSM modelleri oluşturulurken bir parametrenin temel etkisinin diğer parametrelerle etkileşiminin, cevap değişkeni üzerindeki etkisinin ne derecede önemli olduğunu regresyon analizi vasıtasıyla, regresyon katsayıları incelenerek belirlenir. Cevap yüzeyi, prosesin cevabını etkileyecek parametreler için istenilen özellikte cevabı sağlayacak optimum bölgeyi ve koşulları öngörebilmek için oluşturulmaktadır. Proses cevabı ve parametreler arasındaki ilişki Eşitlik (6.2) ile açıklanmaktadır.

$$Y = f(X_1, X_2, \ldots . X_n) + \varepsilon \qquad (6.2)$$

Eşitlik (6.2)'de

Y: bağımlı değişkeni

F: gerçek yanıt fonksiyonunu

$X_1 \ldots X_n$: bağımsız değişkenlerini

ε: deneysel hata değerini

ifade etmektedir [79].

Sistemi açıklayan bağımsız değişkenlerin cevabı doğrusal ise 2^k faktöriyel tasarımlarda olduğu gibi fonksiyon birinci Derece verilir. Eşitlik (6.3)'de birinci derece fonksiyon eşitliği verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (6.3)$$

Eğer sistemde kavislenme mevcut ise birinci Derece model yanıt yüzeyindeki eğriliği öngörmede yetersiz kalabilir. Bu gibi durumlarda sistem tanımlama yüksek dereceli polinomiyal fonksiyon şeklinde yapılır. Polinomiyal fonksiyon denklemi Eşitlik (6.4)'de verilmiştir.

$$Y = \beta_o + \sum_{i=0}^{n} \beta_i X_i + \sum_{i=0}^{n} \beta_{ii} {X_{ii}}^2 + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (6.4)$$

Eşitlik (6.4)'de;

β_0: regresyon katsayısını

βi: doğrusal terimi

βii: ikinci derece terimi

βij: iç etkileşim terimini

ε: deneysel hatayı

ifade etmektedir.

Çok çeşitli formlarda çalışma imkanı sunarak yanıt fonksiyonunu tanımlamada avantaj sağlaması, en küçük kareler yöntemi vasıtasıyla katsayıların zahmetsizce hesaplanabilmesi ve optiumum noktanın matematiksel olarak belirlenebilmesi gibi özelliklerinden dolayı ikinci Derece polinomiyal modeller cevap yüzey yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Oluşturulan deneysel tasarım sonucunda, elde edilen model uygunluğunun test edilmesi için varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak sonuçlar yorumlanır. Deneysel tasarım ile elde edilen modelin ANOVA analizi ile istatistiksel olarak değerlendirilmesi Çizelge 6.1'de sunulmuştur.

Çizelge 6.1 Deneysel tasarım ile elde edilen modelin ANOVA analizi

	Serbestlik derecesi	**Karelerin toplamı**	**Karelerin oranı**	**F**
Model	f_3	$\sum(\hat{y}_1 - \bar{y})^2$	SSM/f_3	MSM/MSE
Hata	f_2	$\sum(y - \hat{y})^2$	SSE/f_2	
Toplam	f_1		SST/f_1	

SSM: modelin kareler toplamını,

SSE: hatanın kareler toplamını,

SST: model ve hatanın toplam kareler toplamını,

MSM: model karelerinin oranını (SSM/f3),

MSE: hata karelerinin oranını (SSE/f2) ifade etmektedir.

Bu aşamada F değerinin uygunluğu biometrika çizelgeleri vasıtasıyla incelenir ve kontrol edilir. Böylelikle kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilir. Sistemin güvenilirlik seviyesinin uygunluğunu belirlemede önemli olan bir diğer parametre ise p-değeridir. P-değerinin sıfıra yakın olması istenir. 0.05'ten büyük olan değerler model için uygun olmayan değerler olarak tanımlanır. İstatistiksel analiz çerçevesinde yorumlanan bir diğer parametre ise regresyon katsayısıdır.

Eşitlik (6.5)'de eşitliği verilen regresyon katsayısı modelde regresyon değişkenlerinin kullanılması ile cevap yüzeyinde oluşan azalmanın ölçüsüdür.

$$R^2 = \frac{SSM}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (6.5)$$

Analiz sonuçlarında yer alan adj-R^2 değeri ise denklem (6.6) ile hesaplanabilmektedir. R^2 ve adj-R^2 değerleri arasındaki farka göre modelde mevcut terimler hakkında yorum yapılabilmektedir. Bu değerler arasındaki farkın yüksek olması, modelde istatiksel olarak önemsiz terimlerin mevcut olduğunun göstergesidir. İstatistiksel olarak önemsiz terimlerin eklendiğinin göstergesidir [36,38].

$$\text{adj} - R^2 = \frac{1-SSM/f2}{1-SST/f1} = 1 - \frac{f1}{f2}(1 - R^2) \quad (6.6)$$

Elde edilen model denklemlerin uygunluğunun istatistiksel olarak test edilmesinin ardından model denklemler için, bir faktörün sabit tutulup diğer iki faktör arasındaki etkileşimleri ve cevap üzerine etkilerini grafiksel olarak incelemeye imkan sağlayan 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri oluşturulabilir. Böylelikle oluşturulan deneysel tasarım içerisinde sistemin davranışı hakkında çeşitli bilgiler edinilmektedir. Central Composite ve Box-Behnken tasarımları cevap yüzey yöntemleri arasında en çok tercih edilen metotlardır.

Merkezi kompozit tasarım

İkinci Derece cevap yüzeyi elde edebilmek için uygun olan Central Composite Tasarımlarda (CCD) modelde yer alan parametrelerin en az üç seviyeli olması gerekir. Yapılması gereken deney sayısı, 2^k tane faktöriyel, 2k tane merkez noktaya eşit uzaklıktaki eksenel nokta ve merkez noktada sistem ihtiyacı doğrultusunda isteğe bağlı sayıdaki deney tekrarlarından oluşur. 2^k tane faktöriyel denemeler ile parametrelerin temel etkileri ve birinci Derece etkileşimleri, 2k tane eksenel noktalarda gerçekleştirilen denemeler ile modeldeki küresel terimler yorumlanabilirken merkez noktada sayısı isteğe bağlı olan tekrar deneyleri ile eğrisellik kontrol altına alınarak hata oranı minumuma indirilebilmektedir.

Oluşturulan tasarımda yapılması gereken deney sayısı ise Eşitlik (6.7) ile hesaplanmaktadır. Burada k parametre sayısı, n_o, merkez noktada yapılan tekrar deneylerinin sayısını gösterir.

Eşitlik (6.7)'de,

k: parametre sayısını

n_o: merkez noktada yapılan tekrar deneylerinin sayısını

ifade etmektedir.

$$N = 2^k + 2k + n_o \tag{6.7}$$

Box-Behnken tasarımı (BBD)

Box-Behnken tasarımı, sistem tasarımının oluşturulabilmesi için az sayıda deney gerektirdiğinden ve optimum değerleri kolaylıkla elde etmeyi sağladığından, cevap yüzey tasarımlarında kullanılması en çok tercih edilen metotlardan biridir. Bu tasarımda faktörlerden birinin etkisi merkez noktada sabitlenirken diğer faktörlerin tüm seviyelerinde tüm kombinasyonlar denenmektedir. Ancak Box-Behnken tasarımının kullanılabilmesi için modelde yer alan parametrelerin en az 3 seviyeli olması gerekmektedir [38].

Bir merkez nokta ve köşelerin orta noktalarından oluşan küresel ve dönebilen bir tasarım olarak tanımlanan Box-Behnken tasarımı deney sayısı eşitliği Eşitlik (6.8)'de verilmiştir.

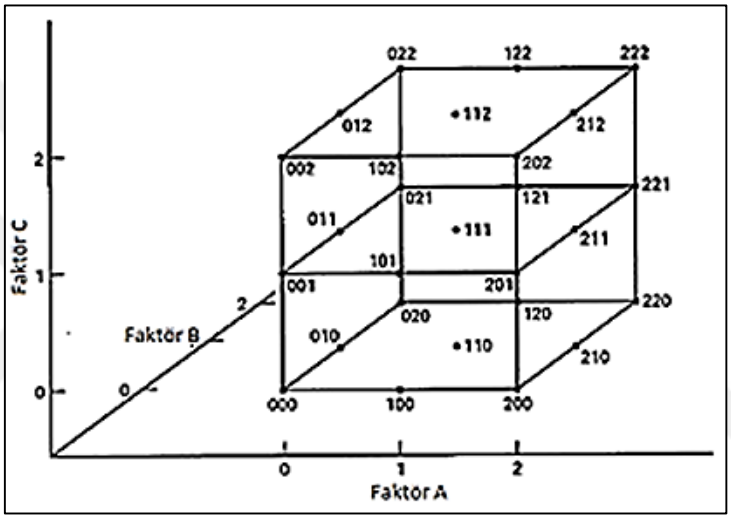
$$N = k^2 + k + n_0 \tag{6.8}$$

Üç seviyeli (3^k) faktöriyel tasarım yöntemleri

3^k faktöriyel tasarım yöntemi tasarımın oluşturulacağı sistemin üç seviyeli parametreye sahip olduğu durumlarda kullanılabilecek yöntemlerden biridir. 2^k Faktöriyel tasarım yönteminden ayrı olarak, bu yöntemde kantitatif olan parametre seviyeleri, düşük, orta ve yüksek şekilde -1, 0 ve 1 olarak kodlanır. 3^k faktöriyel tasarımı faktörler arasındaki ilişkiyi inceler ve quadratik olarak faktörleri modeller [38].

Cevap ile diğer faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimleri açıklayabilmesi açısından ve yüzey fonksiyonunda eğrilik potansiyelinin olduğu düşünülen sistemlerde bu tasarım yöntemi tercih sebebidir. Ancak, 3^k faktöriyel tasarım yöntemi tasarımı oluşturmak için çok sayıda deney, dolayısıyla yüksek maliyet ve uzun zaman gerektirdiğinden, çok sık tercih edilmemektedir. 3k Faktöriyel tasarım için Eşitlik (6.9)'da verildiği üzere birinci Derece kullanılır. 3 seviyeli (k=3) olan bir tasarım örneğinin oluşan deney kombinasyonu Şekil (6.5)'de verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_n X_n + \varepsilon \tag{6.9}$$



Şekil 6.5 3^k Seviyeli deney kombinasyonu tasarımı [38]

Deneysel tasarım yöntemleri çok yönlü ve çeşitlilik göstermektedir. Araştırmacı, sistem ve sistem için potansiyel parametrelerini belirleyip, bu doğrultuda tasarım yöntemini seçmeli ve sonuçları yorumlamalıdır. Deneysel tasarım için günümüzde birçok istatiksel program mevcuttur.

İstatistiksel olmayan deney tasarım yöntemleri kullanıldığında varyasyon ve regresyon analizi sonuçları işlemi belirlemeyebilir. Örneğin bir takım parametrelerin değiştirilmesiyle istatistiksel verilerde değişiklikler oluşabilir. İşte bu değişikliklerin giderilebilmesi için istatistiksel metodoloji ile deney tasarımına ihtiyaç vardır. Böylece bir yandan sapmalar giderilirken, diğer yandan klasik metodolojinin yetersizliği giderilmiş olur.

BÖLÜM 7

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda fosfatın canlıların sağlığında olumsuz etkilere neden olması nedeniyle atık sulardan fosfatın adsorpsiyon yöntemiyle giderimi önem kazanmıştır. Bu bölümde, adsorpsiyon proseslerinde kulanılan farklı adsorbanlar ile yapılmış fosfat giderimi çalışmaları özetlenmiştir. Ekonomik değeri olmayan kaynaklardan ya da çeşitli atıklardan elde edilmiş olmaları kullanılan adsorbanların ortak noktasıdır. Fosfat giderimi ilgili çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

Jung vd., (2016) [39] tarafından yapılan çalışmada, pirolize edilmiş içme suyu arıtma atıkları ile sulu çözeltilerden fosfat adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun yanında istatistik optimizasyon prosesi ve kinetik incelemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, farklı ortam sıcaklıklarında ve fosfat konsantrasyonlarında adsorpsiyon verimi araştırılmıştır. Bunun için, öncelikle PDWR adsorbanının piroliz ön işlemi gerekmektedir. 200, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C'de piroliz işlemi yapılan adsorban hazır hale getirilmiştir. 50 mL'lik 5-200 mg/ L arasında farklı fosfat konsantrasyonlarına 0.05 g adsorban muamelesiyle çalışılmıştır. pH 6.0 ve 20 °C ortam sıcaklığıyla gerçekleştirilen çalışmada, optimum koşullar: adsorban pirolizinin 300 °C'de yapıldığı ve fosfat konsantrasyonun 50 mg/L olduğu durumdur. Langmuir izoterm modeli deneysel sonuçlarıyla uyum içinde bulunmuştur ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 31.74 mg/g olarak bulunmuştur.

Wang vd., (2016) [40] tarfından yapılan çalışmada, lantan yüklü biyokömür adsorbanı ile fosfat adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon parametreleri, başlangıç fosfat konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık olmuştur. Fosfat adsorpsiyonu için

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli deneysel sonuçlarıyla uyum içinde bulunmuştur ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 46.37 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik inceleme sonucunda ise, adsorpsiyon prosesinin 2.derece kinetik modelle uyumlu olduğu bulunmuştur.

Song vd., (2015) [41] tarafından yapılan çalışmada, bir Cu(II) yüklü polietersülfon tipi metal ile fosfat adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada Cu(II), SO_4^{2-}, Mg(II), Cl^- içeren membran sistemlerden fosfat adsorpsiyonu incelenmiştir. Metal çekimli membranların çözeltilerden fosfat giderimini başarıyla gerçekleştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu yüzden, bu uygulamanın deniz sularından fosfat giderimi uygulamalarında potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Yuan vd., (2014) [42] tarafından yapılan çalışmada, düşük seviyeli demir cevherlerinin fosfatla birlikte kullanılarak sulu çözeltilerden giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada pH'ın fosfat giderimi üzerine önemli etkiye sahip olduğunu gördüler ve optimum pH 5.6 olarak bulundu. Bunun yanında fosfat konsantrayonun artması adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli deneysel sonuçlarıyla uyum içinde bulunmuştur ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 11.44 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmadan anlaşılmıştır ki düşük seviyeli demir cevheri fosfat adsorpsiyonu için kullanılabilir bir adsorbandır.

Okur ve Karadağlı (2014) [43] tarafından yapılan çalışmada, yumurta kabukları, yerfıstığı kabuğu, ponza taşı ve şeker pancarı küspesinin fosfat adsorplama kapasiteleri araştırılmış ve bunlardan sadece yumurta kabukları ve ponza taşının fosfat adsorpsiyonunda kullanılabileceğini görmüşlerdir. Her iki adsorplayıcı ile fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Her iki model deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Langmuir modeli ile yumurta kabukları ve ponza taşı için elde elden maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırası ile 19,23 ve 32,26 mg/g'dır. Kullanımından sonra atık durumunda olan yumurta kabukları ve ponza taşının fosfat gideriminde kullanılabileceği görülmüştür.

Loganathan vd.,(2014) [44] tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyon yöntemi kullanarak fosfatı atıksulardan gidermeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, bir takım

sorbentler yani emici maddeler kullanılarak fosfat giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bunlardan bazırları, inorganik olarak metal oksitler, kalsiyum- magnezyum karbonat iken, organik olarak da aktif karbon, çamdır. Araştırmaları sırasında çözünme ortamını ısıtmak ya da adsorbana yüzey simülasyonu uygulamak gibi çalışmalar yapmışlardır ancak bunun da maliyeti yükselttiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, pH 3-7 arasında fosfat gideriminin optimum olduğu incelenmiştir. Tüm adsorplayıcılar ile fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Her iki model deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Rout vd., (2014) [45] tarafından yapılan çalışmada, kırmızı toprağın, atıksulardan fosfat giderimine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada doğal atık olarak ele alınan kırmızı toprak 20 mg/L konsantrasyonda çalışılmıştır. Kesikli proseste 90 dakika çalışılan araştırmada fosfat giderim verimi % 96.47 olarak bulunmuştur. Bunun yanında içeriğinde 5 mg/L fosfat bulunan gerçek atıksu ile yapılan çalışmalarda da % 99.8 giderim verimi elde edilmiştir. Kırmızı toprak adsorbanı için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Her iki modelin de deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Chmielewska vd., (2013) [46] tarafından yapılan çalışmada, fosfat adsorpsiyonu üzerine doğal adsorban malzemelerin etkisini incelemişlerdir. Klinoptilolitle verim alınmış olsa da montmorillonite'nin az farkla klinoptilolitten daha yüksek giderim yaptığı bulunmuştur. Ayrıca film difüzyonun adsorpsiyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. Ek olarak sıcaklık uygulamaları sonucunda sıcaklığın adsorpsiyonu olumsuz etkilediği gözlenmiştir.

Ayar E., (2009) [47] tarafından yapılan çalışmada, bentonit kili adsorbanı ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle fosfor giderimi araştırılmıştır. Kesikli ve sürekli işletim koşullarında çalışılan deneylerde farklı çalışılmış, fosfat derişimlerinin artması ile bentonit üzerinde adsorplanan fosfat yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Farklı pH larda yapılan deneylerde ise maksimum giderimin pH=7.0 de olduğu gözlenmiştir. İzoterm modelleme çalışmasında Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon verilerine en iyi uyan model olduğu görülmüştür. Fosfat adsorpsiyon kinetiği verilerinin ise en iyi birinci derece modeline uyduğu görülmüştür.

Lu vd. (2009) [48] tarafından yapılan çalışmada, uçucu kül ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin olduğu, adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğunu ve fosfat giderim veriminin uçucu külün kalsiyum içeriğine bağlı olduğunu görmüşlerdir. Uçucu kül ile fosfat giderimini %30- 34 civarında bulmuşlardır.

Jeon ve Yeom (2009) [49] tarafından yapılan çalışmada, yengeç kabukları ile fosfat adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Sıcaklık, pH, tanecik boyutu ve fosfat derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, pH:4-10 %50-60, tanecik boyutu<1000 mikrometre olduğunda ise %85 giderim olduğu, maksimum fosfat gideriminin 108 mg/g olduğu ve Langmiur izotermine uyduğu bulunmuştur.

Çizelge 7.1 Farklı malzemelerle gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonları

Araştırmacılar	**Fosfat Derişimi**	**Adsorban Türü ve Derişimi**	**Deneysel Koşullar**	**İzoterm Modeli**	**Adsorpsiyon Kapasitesi (%)**
Jung vd., (2016) [39]	50 mg/L	Pirolize edilmiş içme suyu arıtma atıkları(PDWR) (300^{o}C/48 saat)	pH 6.0, 0.05 g adsorban 20 °C ortam sıcaklığı	Langmuir izotermi	63,5
Wang vd., (2016) [40]	1- 400 mg/L	Lantan yüklü biyokömür	pH 3.0-9.0 15,25,35,45 °C, 10dk-48 sa	Langmuir izotermi	46.4
Yuan vd., (2014) [42]	20mg P/L	Düşük seviyeli demir cevherler	pH 5.6, 25 °C, 1 sa	Langmuir izotermi	57.2

Çizelge 7.1 Farklı malzemelerle gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonları (devamı)

Araştırmacılar	Fosfat Derişimi	Adsorban Türü ve Derişimi	Deneysel Koşullar	İzoterm Modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi (%)
Okur ve Karadağlı (2014) [43]	50-150 mg/L	Yumurta, yerfıstığı kabuğu, ponza taşı, şeker pancarı küspesi	5.0 g adsorban, 48 sa,	Langmuir ve Freundlich	38.5, 1.0, 64.5, 2.0
Rout vd., (2014) [45]	5 mg/L	Kırmızı toprak	90 dakika	Langmuir ve Freundlich	96.47
Chmielewska vd., (2013) [46]	300 mg/L	Klinoptilolit, Montmorillonite	25 °C, 0.3 g adsorban, 4 sa	Sips nonlinear	20.0
Lu vd. (2009) [48]	10 mg/L	Uçucu kül	25 °C, 25 g adsorban, 24 sa	Freundlich	30- 34
Jeon ve Yeom (2009) [49]	4-15 mg/L	yengeç kabukları	pH: 4-10 tanecik boyutu<1000 mikrometre	Langmiur	50-60, 85

BÖLÜM 8

MATERYAL ve YÖNTEM

8.1 Kullanılan Cihazlar

8.1.1 pH Metre

Deneylerde çözeltilerin pH değerlerini kontrol etmek amacı ile WTW–pH 340 marka pH metre kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan pH metre Şekil 8.1'de verilmiştir.

pH aralığı: 0 -14 pH, Doğruluk : + 0.01 pH

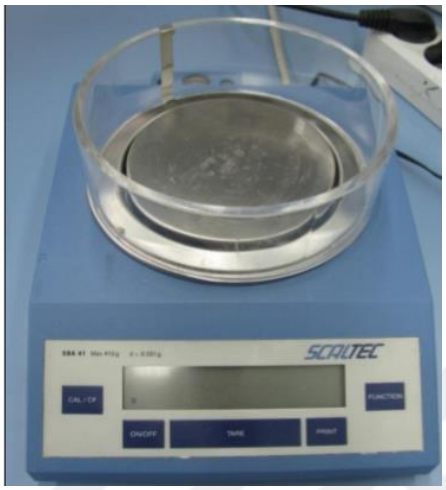
mV aralığı: -1000 -1000 mV, Doğruluk: + 1 mV



Şekil 8.1 pH metre

8.1.2 Terazi

Adsorpsiyon işlemi için fosfat içeren sulu çözelti ortamına ilave edilen adsorbanların tartımı için 0.001 g hassasiyete sahip, 0-410 g arası tartım kapasiteli SCALTEC SBA 41 markalı terazi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan hassas terazi Şekil 8.2'de verilmiştir.



Şekil 8.2 Terazi

8.1.3 Etüv

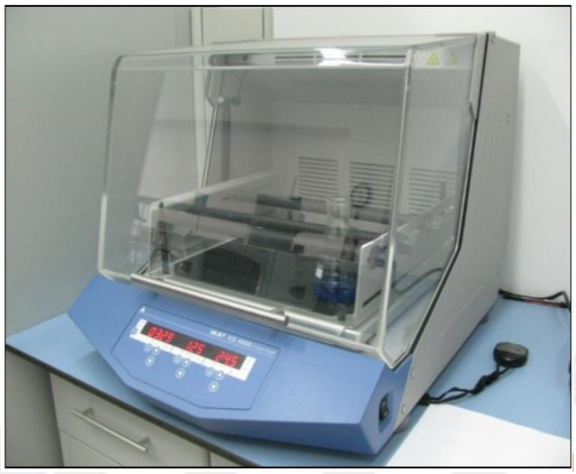
Adsorbanların adsorpsiyon işleminde kullanılmadan önce ön işlem uygulanması için Memmert UM 400 marka etüv kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan etüv Şekil 8.3 'de verilmiştir.



Şekil 8.3 Etüv

8.1.4 Orbital Çalkalayıcı

Deneylerde adsorpsiyon çözeltisinin çalkalanmasında IKA KS 4000 IC markalı, maksimum 500 rpm ve 80˚C'ye ayarlanabilir çalkalayıcı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çalkalayıcı Şekil 8.4 'de verilmiştir.



Şekil 8.4 Orbital Çalkalayıcı

8.1.5 Mikro Santrifüj

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan 1.0 mL hacmindeki fosfat çözeltilerini santrifüjlemek için, HETTICH marka, 12x2.2 mL (1.2 Kg/dm3) kapasiteli, 0-13000 devir/dakika aralığında ayarlanabilir dönüş hızına sahip bir santrifüj cihazı kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan santrifüj cihazı Şekil 8.5 'te gösterilmektedir.



Şekil 8.5 Mikro Santrifüj

8.1.6 UV Spektrofotometre

Örneklerin absorbans değerlerini okumak için Döteryum ve Wolfran lambalı, 200-1100 nm aralığında okuma yapabilen, Shimadzu marka UV-150-02 çift ışınlı spektrofotometre kullanılmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan spektrofotometre Şekil 8.6 'da gösterilmektedir.



Şekil 8.6 UV Spektrofotometre

8.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan stok fosfat çözeltisi konsantrasyon 20 mg/L olacak şekilde 358.14 g molar kütleye sahip $Na_2HPO_4.12H_2O$ (Merck Chemicals) kimyasalından 95.0 g tartılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen miktarlara uygun şekilde stok çözeltisinden seyreltilerek elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası fosfat içeren sulu çözeltide kalan fosfat konsantrasyonunu UV-spektrofotometre ile belirlemek için fosfat test kiti (Merck 0.0025 - 5.00 mg/l PO_4) kullanılmıştır.

8.3 Kullanılan Adsorbanlar

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çay, marketten temin edilmiştir. Susam küspesi ise Kimya Mühendisliği Laboratuvarından temin edilmiştir.

Marketten temin edilmiş olan çay, demlendikten sonra süzülmüş ve sonrasında etüvde 105°C'de 12 saat bekletilmiştir. Kurutulmuş çay atığı, toz haline getirilmiş ve -50+100 mesh (ASTM) boyutundaki eleklerden geçirilmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere çay atığı ve susam küspesi adsorbanları havasız, vakumlu kaplarda saklanmıştır.

Uygulanan ön işlem sonrası deneylerde kullanıma hazır hale gelen çay ve susam küspesi numuneleri Şekil 8.7 ’de verilmiştir.



Şekil 8.7 Ön işlem sonrası kullanıma hazır olan adsorbanlar

8.4 Fosfat Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan stok fosfat çözeltisi konsantrasyon 20 mg/L olacak şekilde 358.14 g molar kütleye sahip $Na_2HPO_4.12H_2O$ (Merck Chemicals) kimyasalından 95 g tartılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen miktarlara uygun şekilde stok çözeltisinden seyreltilerek elde edilmiştir.

8.5 Deneylerin Yapılışı

Adsorpsiyon işlemi için 250 mL’lik erlen içerisine 100 mL fosfat sulu çözeltisi ilave edilerek orbital çalkalayıcıya konulmuş ve proses parametreleri istenen değerlere geldiğinde çözeltiye belirlenen miktarda adsorban ilave edilerek deney başlatılmıştır. Numuneler, orbital çalkalayıcıda 170 rpm karıştırma hızında çalkalanmaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 25°C sabit sıcaklıkta, belirlenen pH ve temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın çözeltiye eklendiği an, t=0 anı olarak alınmıştır. t=0 anından itibaren belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak, mikrosantrifüjde 13000 rpm hızında 5 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenmiş numunelerde, adsorplanmadan geriye kalan fosfat miktarı analizleri yapılmıştır.

Numunelerin, fosfat kiti ile muamele edildikten sonra spektrofotometrik yöntem ile absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri kullanılarak konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

8.6 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Adsorpsiyon deneyleri deneysel tasarım yöntemi kullanılarak planlanmıştır. Bu amaç için Design Expert 10.0 programı kullanılmıştır. Deneyleri bu tasarım yöntemiyle gerçekleştirebilmek için, yapılan literatür araştırmaları dikkate alınarak kullanılan adsorbanlar ve giderilmesi istenen fosfat için uygun olan ve adsorpsiyon üzerinde etkisinin incelenmesi istenen birbirine eşit uzaklıktaki faktörler seçilmiştir. Bu doğrultuda belirlenen deney parametreleri Çizelge 8.1 'de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Deney Parametreleri

pH	2	4	6
Adsorban miktarı (g/100 mL)	1	3	5
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/L)	5	10	15

Çizelge 8.1'de adsorpsiyon prosesi için deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri 17 tane farklı kombinasyonlarda deneyler her bir adsorban için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

8.7 Fosfat Analizi

Adsorpsiyon deneyi süresince adsorplanmadan ortamda kalan fosfat miktarı, kullanılan fosfat kiti (merck) vasıtasıyla spektrofotometrik olarak 675 nm'de adsorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. UV analizleri, SHIMADZU marka UV-150 02 çift ışınlı spektrofotometre ile yapılmıştır.

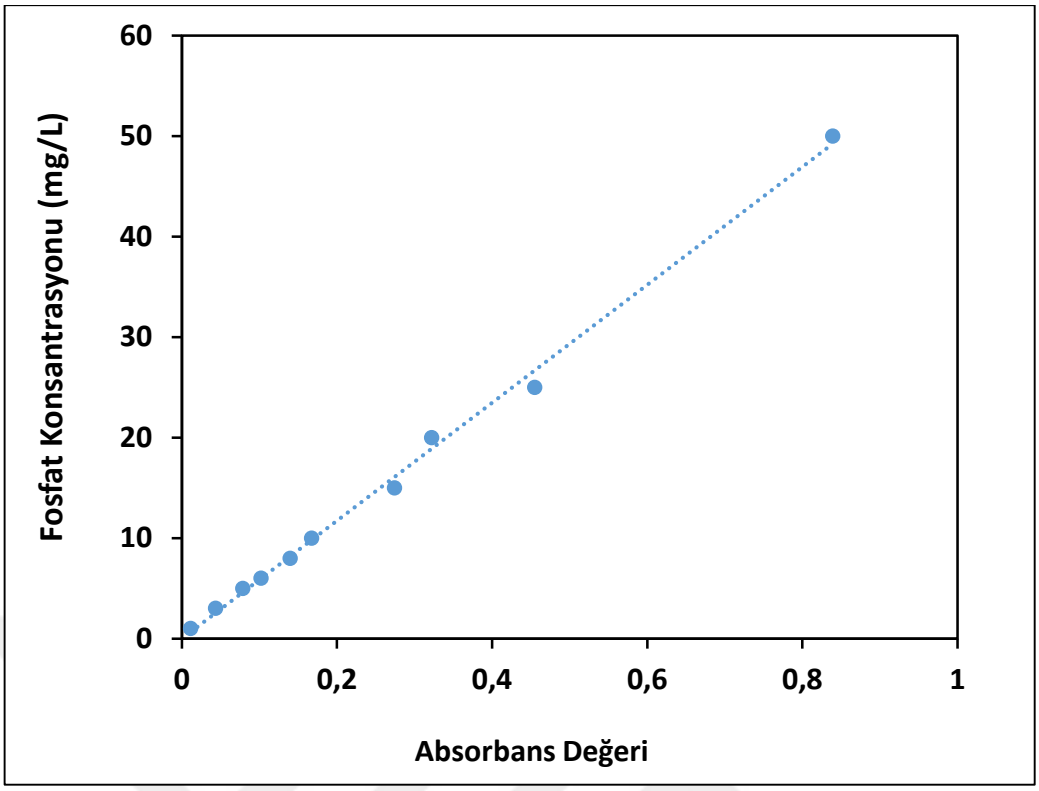
8.8 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Adsorplanan fosfat konsantrasyonunun tayini için fosfat çözeltisinden belirli hacimlerde örnek alınmış ve destile su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan fosfat çözeltilerinin absorbans değerleri UV-spektrofotometrede 675 nm dalga boyunda okunmuştur. Çizelge 8.2 ’de kalibrasyon eğrisini oluşturmak için kullanılan fosfat çözeltilerinin konsantrasyonları ve ortalama adsorbans değerleri verilmiştir. Elde edilen veriler, Şekil 8.8 ’de grafiksel olarak sunulmuştur.

Çizelge 8.2 Kalibrasyon Eğrisi Verileri

PO_4^{3-} Konsantrasyonu (mg/L)	Absorbans Değerleri
1	0.011
3	0.043
5	0.078
6	0.102
8	0.134
10	0.167
15	0.274
20	0.322
25	0.455
50	0.839



Şekil 8.8 Fosfat çözeltisinin kalibrasyon verileri

8.9 Hesaplamalar

Analiz edilen örneklere ait fosfat konsantrasyon değerleri belirlenmiş olan örneklerin seyreltme faktörüde göz önünde bulundurularak fosfat % adsorpsiyon değerleri Eşitlik (8.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorplanan \% fosfat} = \left(\frac{C0-Ct}{C0}\right) * 100 \qquad (8.1)$$

Eşitlik (8.1)'de;

C_o: Fosfat baslangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L),

C_t: Herhangi bir t anında çözeltide kalan fosfat konsantrasyonunu (mg/L),

ifade etmektedir.

Herhangi bir t anında adsorplanan fosfat miktarı Eşitlik (8.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C0-Ct)xV}{M} \qquad (8.2)$$

Eşitlik (8.2)’de;

q_e: Adsorbanın birim kütlesi başına adsorpladığı fosfat miktarı (mg/g)

V: Çözelti hacmi (L)

M: Kullanılan adsorban kütlesi (g)

C_o: Fosfatın baslangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L)

C_t: Herhangi bir t anında çözeltide kalan fosfat konsantrasyonunu (mg/L)

ifade etmektedir.

BÖLÜM 9

ARAŞTIRMA BULGULARI

9.1 Fosfat Adsorpsiyonu Çalışmaları İçin Deneysel Tasarımın Uygulanması

Fosfatın susam küspesi ve çay atıkları ile adsoprsiyonu prosesine pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin etkilerinin eş zamanlı incelenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri, deneysel tasarım yöntemleri uygulanarak Design Expert 10.0 programının önerdiği deney planları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken tasarım metodu ile deneylerden elde edilen veriler istatistiksel olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden Design Expert 10.0 yardımı ile adsorpsiyon prosesleri için model denklemler geliştirilmiştir. Oluşturulan modellerin istatistiksel analizleri yapılmıştır. Böylece en uygun model denklemi seçilmiştir. Seçilen model için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuş ve proses parametrelerinin birbirleri arasındaki etkileşimleri ve cevap yüzeyi üzerindeki etkileşimleri yorumlanmıştır. Çizelge 9.1'de fosfat adsorpsiyonu prosesine uygulananan Box-Behnken tasarım yöntemi için incelenen faktörlerin seviye değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.1 Deneysel tasarım için incelenen Box-Behnken tasarmı için seviye değerleri

Seviye	pH	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
-1	2	1.00	5
0	4	3.00	10
+1	6	5.00	15

Susam küspesi numunesine ait sonuçlar

Susam küspesi numunesine ait Box-Behnken tasarım sonuçları

Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanarak, gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneyleri sonucunda elde edilen % adsorpsiyon değerleri Çizelge 9.2'de verilmiştir. Deneyler; farklı pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen 12 deney ve orta noktada 5 tekrar deneyinden oluşmaktadır. Çizelge 9.2'de görülen kodlar X_1, X_2 ve X_3 sırasıyla pH, adsorban miktarı (g) ve başlangıç konsantrasyonu (mg/L) parametrelerini ifade etmektedir.

Çizelge 9.2 incelendiğinde en yüksek % adsorpsiyon değerinin pH 2, 3.00 g adsorban miktarı, 5 mg/L başlangıç konsantrasyonu deney koşullarında %90.29 değerinde, en düşük % adsorpsiyon değerinin ise pH 6, 1.00 g adsorban miktarı, 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu deney koşullarında %21.14 değerinde elde edildiği görülmektedir. Orta noktalarda gerçekleştirilen 5 tekrar deneyi sonucu elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, deneysel hataların başarıyla indirgendiğini göstermektedir.

Çizelge 9.2 Susam küspesine ait deneysel veriler

Deney No	X_1	X_2	X_3	% Adsorpsiyon
1	4	1.00	5.00	59.50
2	6	1.00	10.00	21.14
3	4	3.00	10.00	63.61
4	4	5.00	15.00	53.85
5	6	5.00	10.00	47.29
6	4	3.00	10.00	64.27
7	6	3.00	15.00	39.23
8	4	3.00	10.00	62.43
9	2	3.00	5.00	90.29
10	6	3.00	5.00	41.66
11	4	5.00	5.00	53.16
12	4	3.00	10.00	64.47
13	2	3.00	15.00	73.19
14	2	5.00	10.00	78.24
15	4	1.00	15.00	40.37
16	2	1.00	10.00	80.04
17	4	3.00	10.00	66.27

Susam küspesi numunesine ait Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak model denklemin geliştirilmesi

Fosfat adsorpsiyon prosesi için Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak farklı pH, adsorban miktarı (g) ve başlangıç konsantrasyonu (mg/L) değerleri ile elde edilen deney verileri kullanılarak Design Expert 10.0 programı ile model denklemler geliştirilmiştir. Quadratik model seçilerek geliştirilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 9.3'de verilmiştir.

Quadratik model için önerilen denklemin prosesi ifade eden en uygun model denklem haline dönüşmesi için, güvenilirlik seviyesi %95'in altında olan terimler yani P değerinin 0.05'den fazla olduğu terimler model denklemden çıkarılmıştır.

Çizelge 9.3 Susam küspesine ait ANOVA analiz sonuçları

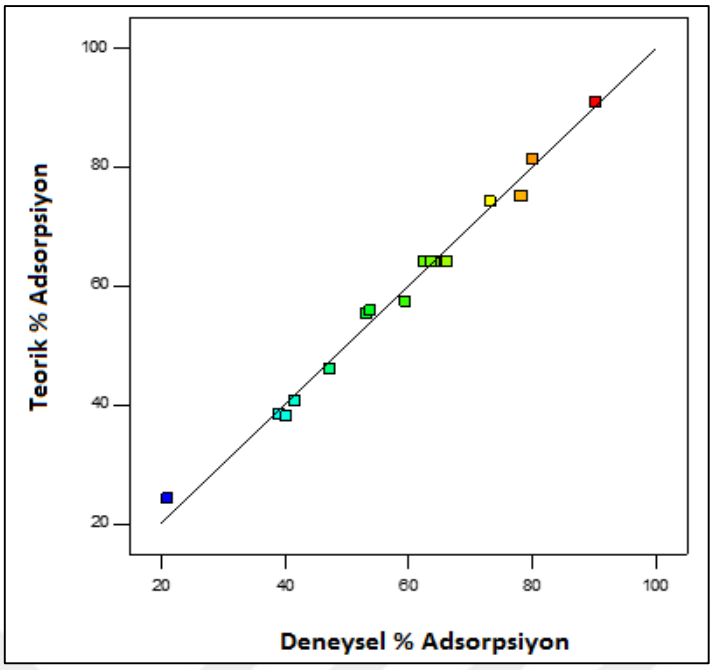
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik Derecesi**	**Karelerin Ortalaması**	**F-Değeri**	**P-Değeri**
Model	4754.29	9	528.25	71.66	< 0.0001
Kalan	51.60	7	7.37		
Toplam	4805.89	16			

$Y_{susam\ küspesi}$ =129.918-21.526*X_1+2.704*X_2-0.673*X_3+1.746*X_1*X_2
+0.367*X_1*X_3+0.496* X_2*X_3 – 2.113* X_2^2- 0.162* X_3^2 (9.1)

Eşitlik 9.1 incelendiğinde, pH ve başlangıç konsantarsyonu parametrelerinin azalmasının, adsorban miktarının ise artmasının adsorpsiyon prosesinde % adsorpsiyon değerini arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, denklem katsayıları incelendiğinde elde edilen % adsorpsiyon verilerinin (pH*adsorban miktarı), (pH*başlangıç konsantrasyonu), (adsorban miktarı*başlangıç konsantrasyonu) terimlerinin artması ile arttığı, diğer taraftan (adsorban miktarı*adsorban miktarı) ve (başlangıç konsantrasyonu*başlangıç konsantasyonu) terimlerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

Design Expert 10.0 programı ile elde edilen model denklemin güvenilirlik değeri, ANOVA analizi sonucu %99.99'un üzerinde bulunmuştur. 71.66 olarak hesaplanan F değerinin uygunluğu, 0.9893 olarak hesaplanan korelasyon katsayısının katsayısının 1'e olan yakınlığı model denklemin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri verilerinin, elde edilen model denklemden hesaplanan teorik % adsorpsiyon değerleri ile grafiksel karşılaştırılması karşılaştırılması Şekil 9.1'de verilmiştir.



Şekil 9.1 Susam küspesine ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması

Box-Behnken tasarımı uygulanarak susam küspesi ile fosfat adsorpsiyonu prosesinde, yapılan optimizasyon çalışması ile maksimum adsorpsiyon için Design Expert 10.0 programı tarafından yapılan belirlenen optimum koşullar ve maksimum % adsorpsiyon değeri ise Çizelge 9.4'de verilmiştir.

Çizelge 9.4 Susam küspesi numunesine ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri

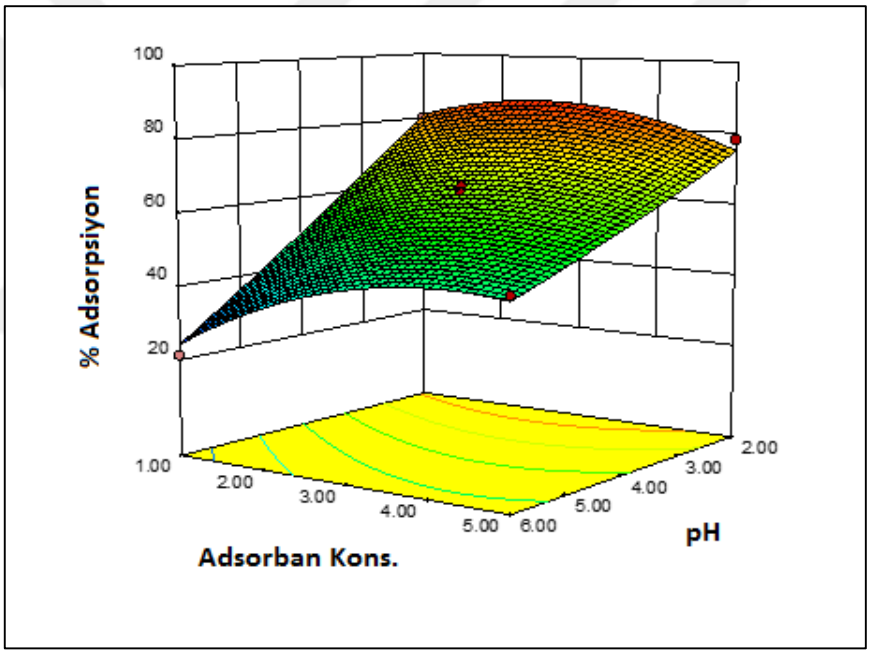
Parametre adı	**Parametre değeri**	**% Adsorpsiyon**
pH	2	90.29
Adsorban miktarı (g)	3.00	
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/L)	5.00	

Susam küspesi numunesine ait tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini

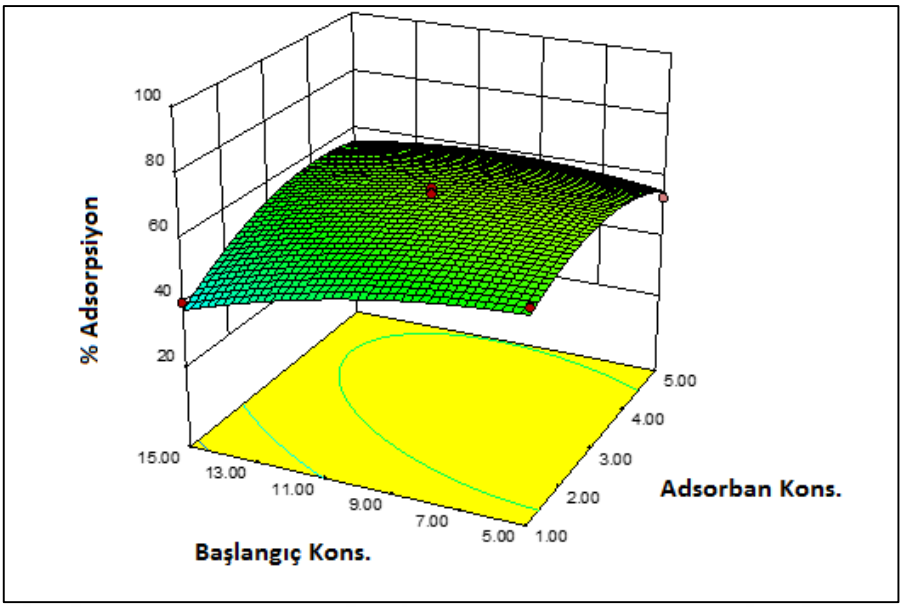
veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

Design Expert 10.0 deneysel tasarım programı vasıtasıyla fosfatın susam küspesi ile adsorpsiyonu prosesi için parametrelerin adsorpsiyon işleminin verime olan etkilerinin etkilerinin grafiksel olarak gözlemlenmesi ve yorumlanması amacıyla üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

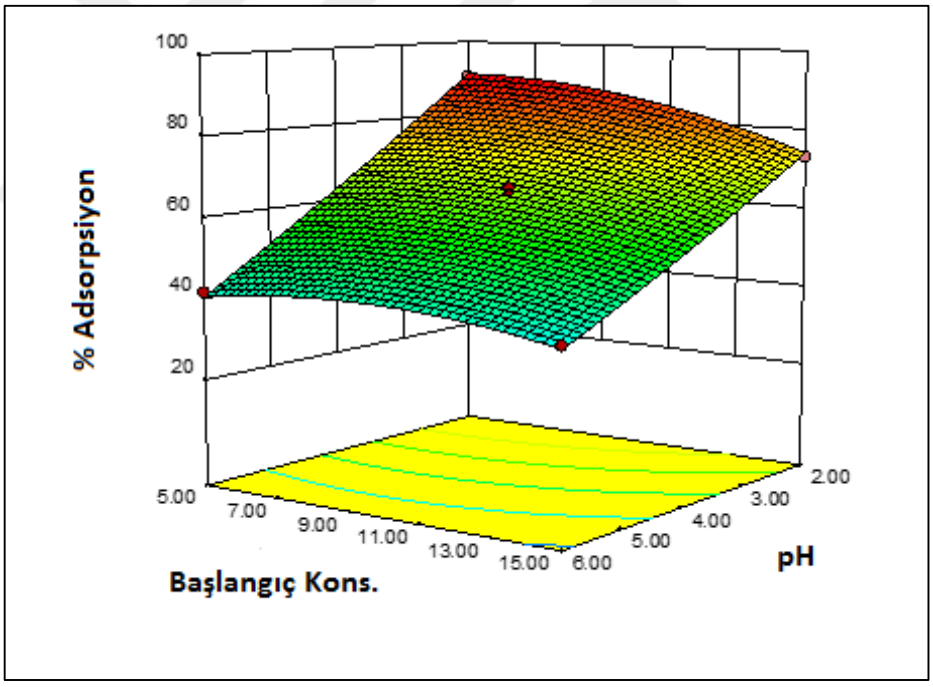
Gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi için, optimum değer olarak belirlenen parametrelerinin, % adsorpsiyon değeri ile etkileşimi Şekil 9.2-9.4'de gösterilmektedir. Susam küspesi ile fosfat giderimi adsorpsiyon prosesinde optimum parametre noktalarında %90'in üzerinde giderim gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 9.2 Susam küspesi numunesine ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 9.1 Susam küspesi numunesine ait başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarı tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 9.4 Susam küspesi numunesine ait pH ve başlangıç konsantrasyonu tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

Çay atığı numunesine ait sonuçlar

Çay atığı numunesine ait Box-Behnken tasarım sonuçları

Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanarak, gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneyleri sonucunda elde edilen % adsorpsiyon değerleri Çizelge 9.5'de verilmiştir. Deneyler; farklı pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen 12 deney ve orta noktada 5 tekrar deneyinden oluşmaktadır. Çizelge 9.5'de görülen kodlar X_1, X_2 ve X_3 sırasıyla pH, adsorban miktarı (g) ve başlangıç konsantrasyonu (mg/L) parametrelerini ifade etmektedir.

Çizelge 9.5 incelendiğinde en yüksek % adsorpsiyon değerinin pH 4, 5.00 g adsorban miktarı, 5 mg/L başlangıç konsantrasyonu deney koşullarında %77.96 değerinde, en düşük % adsorpsiyon değerinin ise pH 2, 1.00 g adsorban miktarı, 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu deney koşullarında %28.05 değerinde elde edildiği görülmektedir. Orta noktalarda gerçekleştirilen 5 tekrar deneyi sonucu elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, deneysel hataların başarıyla indirgendiğini göstermektedir.

Çizelge 9.5 Çay numunesine ait deneysel veriler

Deney No	**X_1**	**X_2**	**X_3**	**% Adsorpsiyon**
1	4	3.00	10.00	62.49
2	6	5.00	10.00	52.92
3	2	1.00	10.00	28.05
4	4	5.00	5.00	77.96
5	6	3.00	15.00	45.55
6	6	3.00	5.00	53.36
7	2	5.00	10.00	39.38
8	4	3.00	10.00	61.23
9	4	3.00	10.00	63.27
10	2	3.00	5.00	38.19
11	4	1.00	15.00	51.47
12	4	3.00	10.00	62.86
13	4	3.00	10.00	64.11
14	2	3.00	15.00	33.36
15	4	1.00	5.00	72.63
16	6	1.00	10.00	46.34
17	4	5.00	15.00	69.63

Çay atığı numunesine ait Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak model denklemin geliştirilmesi

Fosfat adsorpsiyon prosesi için Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak farklı pH, adsorban miktarı (g) ve başlangıç konsantrasyonu (mg/L) değerleri ile elde edilen deney verileri kullanılarak Design Expert 10.0 programı ile model denklemler geliştirilmiştir. Quadratik model seçilerek geliştirilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 9.6'da verilmiştir.

Quadratik model için önerilen denklemin prosesi ifade eden en uygun model denklem haline dönüşmesi için, güvenilirlik seviyesi %95'in altında olan terimler yani P değerinin 0.05'den fazla olduğu terimler model denklemden çıkarılmıştır.

Çizelge 9.6 Çay numunesine ANOVA analiz sonuçları

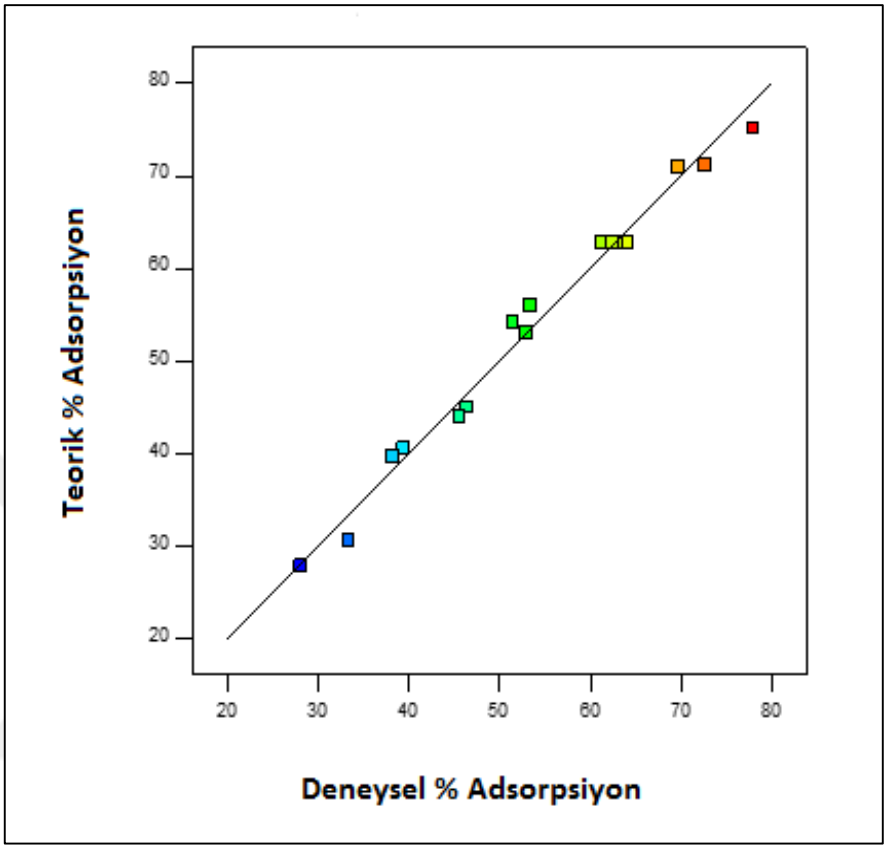
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik Derecesi**	**Karelerin Ortalaması**	**F-Değeri**	**P-Değeri**
Model	3209.88	9	356.65	53.83	< 0.0001
Kalan	46.38	7	6.63		
Toplam	3256.27	16			

$$Y_{çay\ atığı} = 51.762*X_1 - 2.574*X_2 - 4.147*X_3 - 0.297*X_1*X_2 - 0.074*X_1*X_3 + 0.321*X_2*X_3 - 5.803*X_1^2 + 0.1215*X_3^2 - 22.152 \quad (9.2)$$

Eşitlik 9.2 incelendiğinde, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin azalmasının, pH değerinin ise artmasının adsorpsiyon prosesinde % adsorpsiyon değerini arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, denklem katsayıları incelendiğinde elde edilen % adsorpsiyon verilerinin (pH*adsorban miktarı), (pH*başlangıç konsantrasyonu) ve (pH*pH) terimlerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

Design Expert 10.0 programı ile elde edilen model denklemin güvenilirlik değeri, ANOVA analizi sonucu %99.99'un üzerinde bulunmuştur. 53.83 olarak hesaplanan F değerinin uygunluğu, 0.9858 olarak hesaplanan korelasyon katsayısının katsayısının 1'e olan yakınlığı model denklemin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri verilerinin, elde edilen model denklemden hesaplanan teorik % adsorpsiyon değerleri ile grafiksel karşılaştırılması karşılaştırılması Şekil 9.5'de verilmiştir.



Şekil 9.5 Çay numunesine ait deneysel ve teorik deneylerin karşılaştırılması

Box-Behnken tasarımı uygulanarak susam küspesi ile fosfat adsorpsiyonu prosesinde, yapılan optimizasyon çalışması ile maksimum adsorpsiyon için Design Expert 10.0 programı tarafından yapılan belirlenen optimum koşullar ve maksimum % adsorpsiyon değeri ise Çizelge 9.7'de verilmiştir.

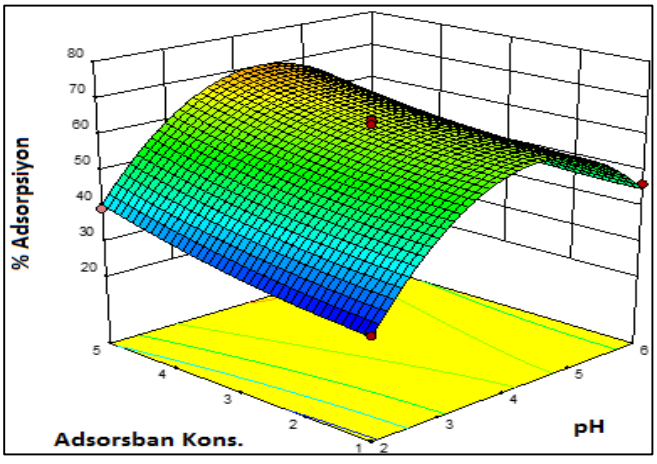
Çizelge 9.7 Çay atığı numunesine ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri

Parametre adı	**Parametre değeri**	**% Adsorpsiyon**
pH	4	77.96
Adsorban miktarı (g)	5.00	
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	5.00	

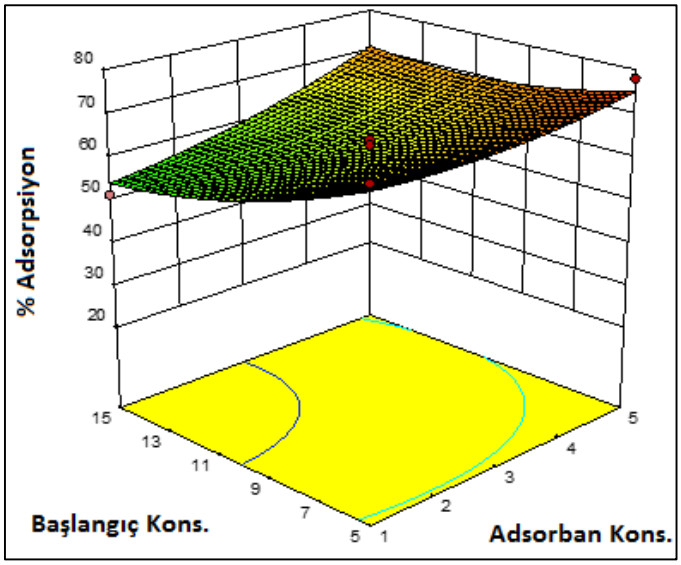
Çay atığı numunesine ait tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

Design Expert 10.0 deneysel tasarım programı vasıtasıyla fosfatın çay atığı ile adsorpsiyonu prosesi için parametrelerin adsorpsiyon işleminin verime olan etkilerinin etkilerinin grafiksel olarak gözlemlenmesi ve yorumlanması amacıyla üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

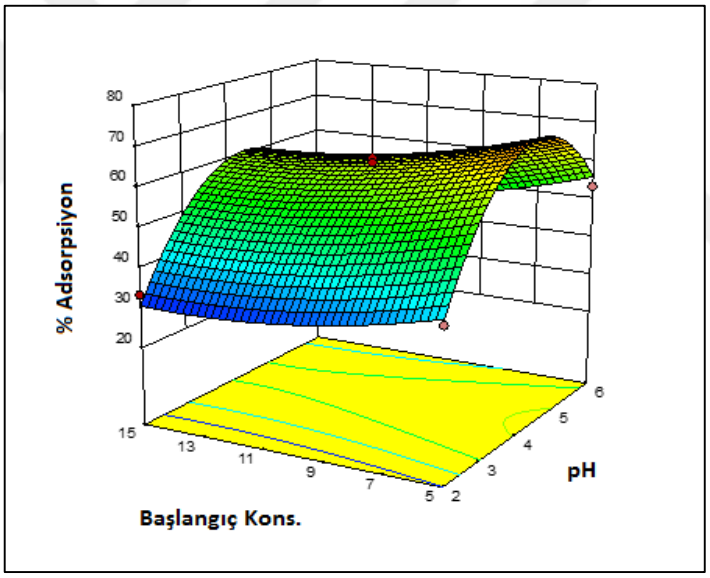
Gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi için, optimum değer olarak belirlenen parametrelerinin, % adsorpsiyon değeri ile etkileşimi Şekil 9.6-9.8'de gösterilmektedir. Çay atığı ile fosfat giderimi adsorpsiyon prosesinde optimum parametre noktalarında %75'in üzerinde giderim gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 9.6 Çay atığı numunesine ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 9.7 Çay atığı numunesine ait adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



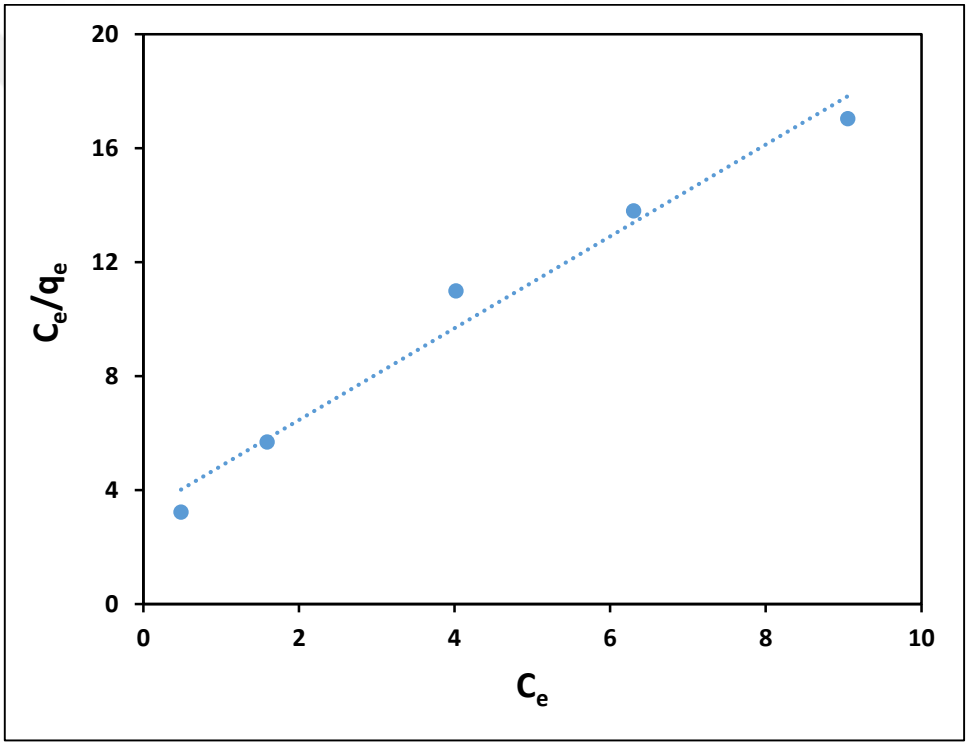
Şekil 9.8 Çay atığı numunesine ait pH ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

9.2 Adsorpsiyon İzotermleri

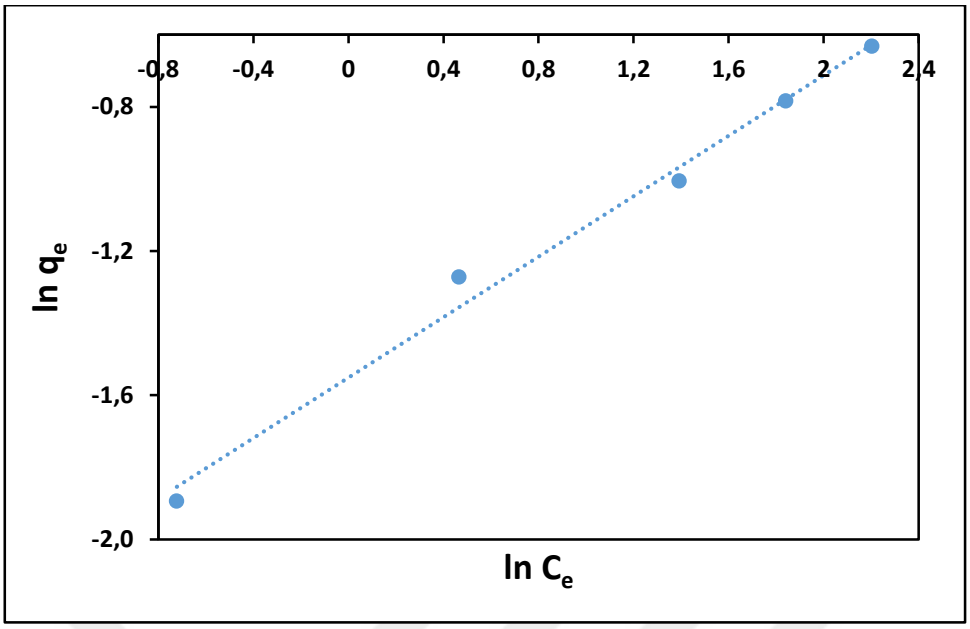
Susam küspesi numunesine ait adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Bu bölümde; susam küspesi numuneleri ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verileri ile oluşturulan izoterm modellerinden elde edilen veriler karşılaştırılmış ve deneysel verilerin izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

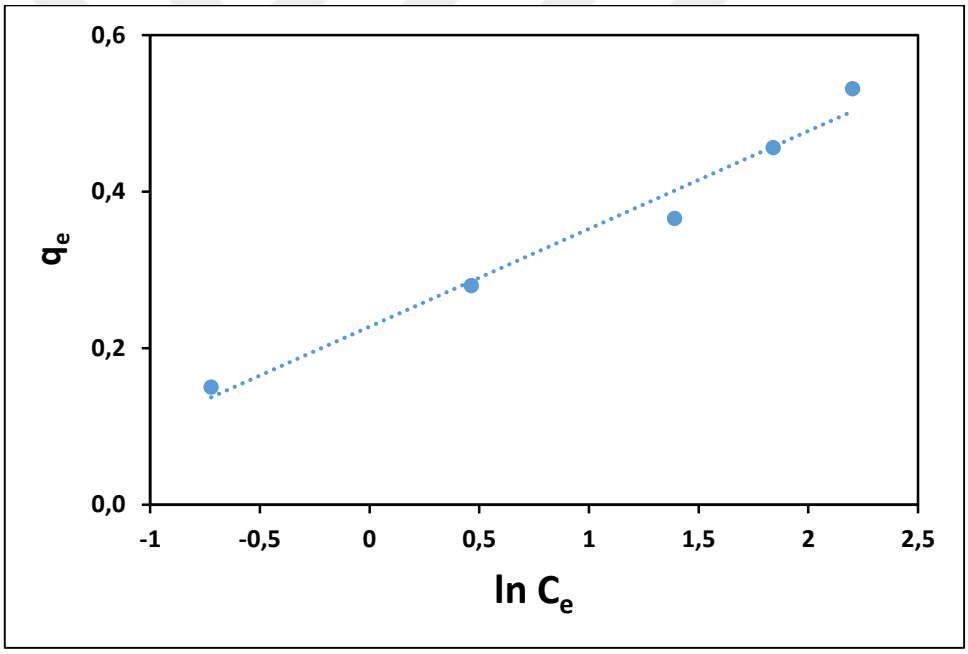
Fosfatın susam küspesi ile adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve ilgili sabitler hesaplanmıştır (Şekil 9.9-9.11). Fosfatın susam küspesi ile adsorpsiyonu prosesine uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayıları ve standart sapma (σ) değerleri Çizelge 9.8'de verilmiştir.



Şekil 9.9 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 9.10 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 9.11 Susam küspesi numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Temkin izotermi

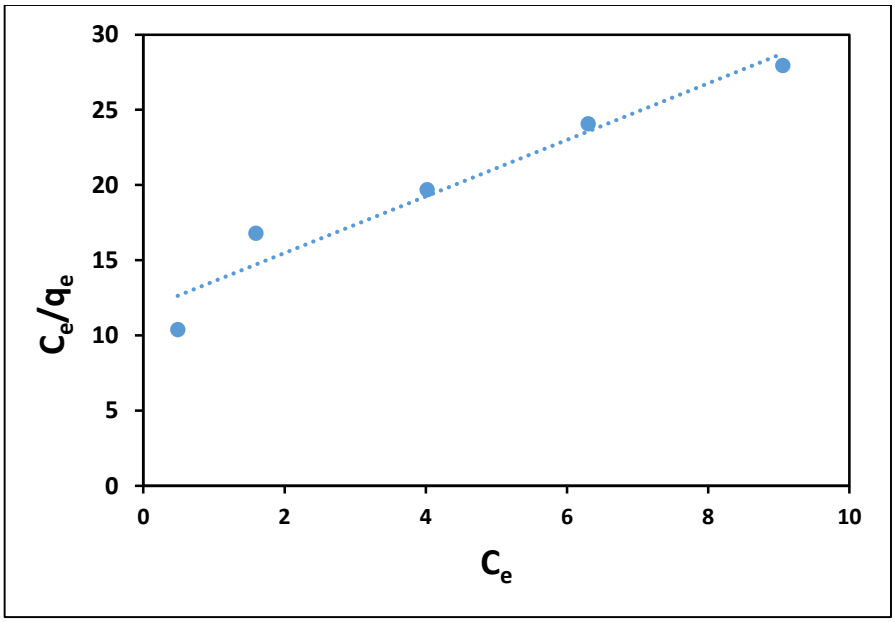
Çizelge 9.8'de verilen değerlerden, Freundlich izoterm modelinin regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Freundlich izoterm modelinin standart sapma (σ) değerlerinin küçük olması sebebiylede Freundlich izoterm modelinin fosfatın susam küspesi ile adsorpsiyonu prosesi için en uygun model olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.8 Susam küspesi numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri

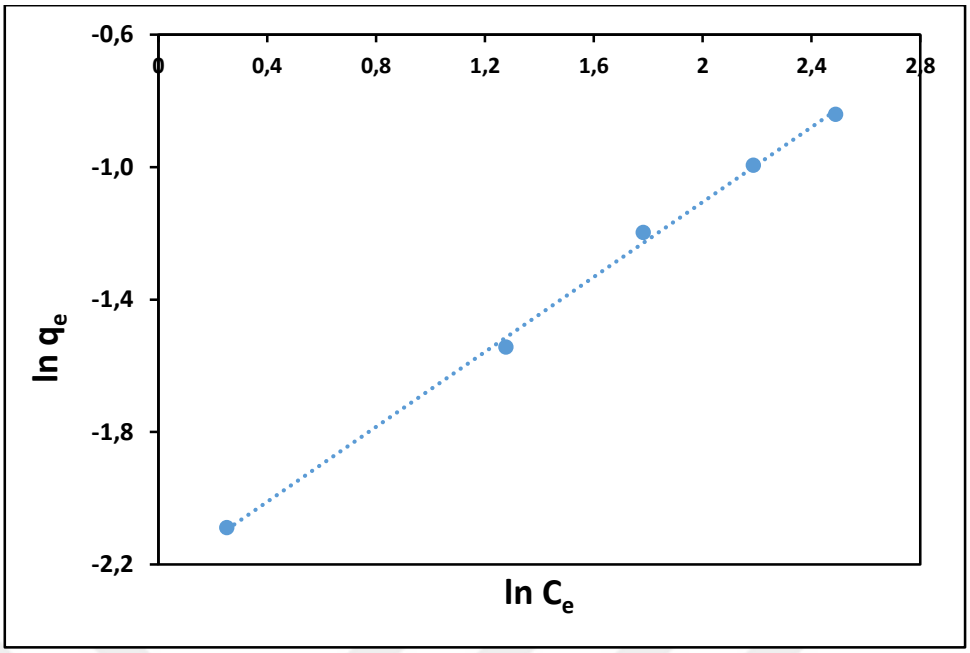
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
0.6201	0.4498	0.9881	1.0101
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
0.2156	2.4564	0.9961	0.0152
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
6.1858	$1.9x10^4$	0.9871	0.0276

Çay atığı numunesine ait adsorpsiyon izoterm çalışmaları

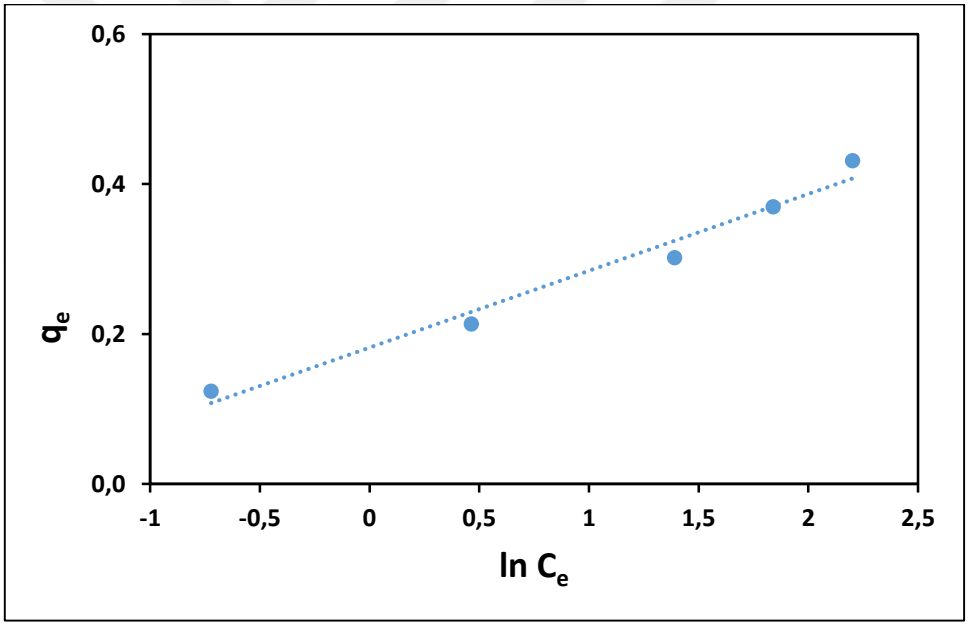
Bu bölümde; çay atığı numuneleri ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verileri ile oluşturulan izoterm modellerinden elde edilen veriler karşılaştırılmış ve deneysel verilerin izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. Fosfatın susam küspesi ile adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve ilgili sabitler hesaplanmıştır (Şekil 9.12-9.14). Fosfatın çay atığı ile adsorpsiyonu prosesine uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayıları ve standart sapma (σ) değerleri Çizelge 9.9'da verilmiştir.



Şekil 9.12 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 9.13 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 9.14 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu Temkin izotermi

Çizelge 9.9'da verilen değerlerden, Freundlich izoterm modelinin regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Freundlich izoterm modelinin standart sapma (σ) değerlerinin küçük olması sebebiylede Freundlich izoterm modelinin fosfatın çay atığı ile adsorpsiyonu prosesi için en uygun model olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.9 Çay atığı numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri

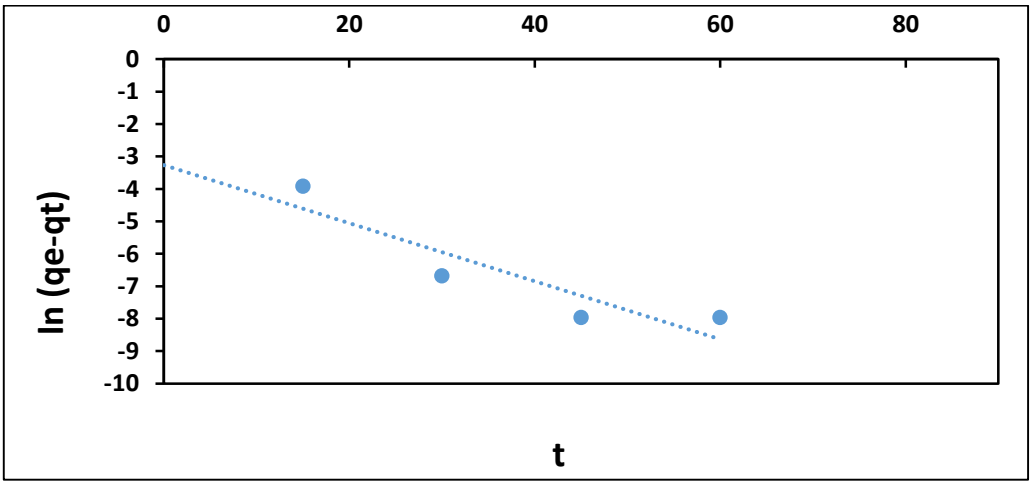
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
0.5317	0.1607	0.9711	1.8615
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
0.1080	1.7860	0.9989	0.0261
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
5.8981	$2.4x10^4$	0.9868	0.0229

9.3 Adsorpsiyon Kinetikleri

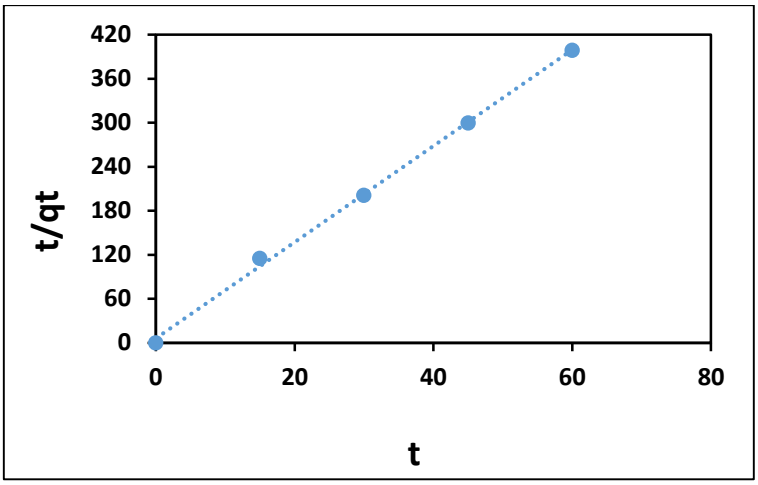
Susam küspesi numunesine ait adsorpsiyon kinetiği çalışmaları

Susam küspesi ile gerçekleştirilen kinetik çalışmalardan elde edilen verilerin modelleme aşaması için Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik modelleri kullanılmıştır. Susam küspesi örnekleri ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik model verileri graffiksel olarak Şekil 9.15-9.18'de verilmiştir.

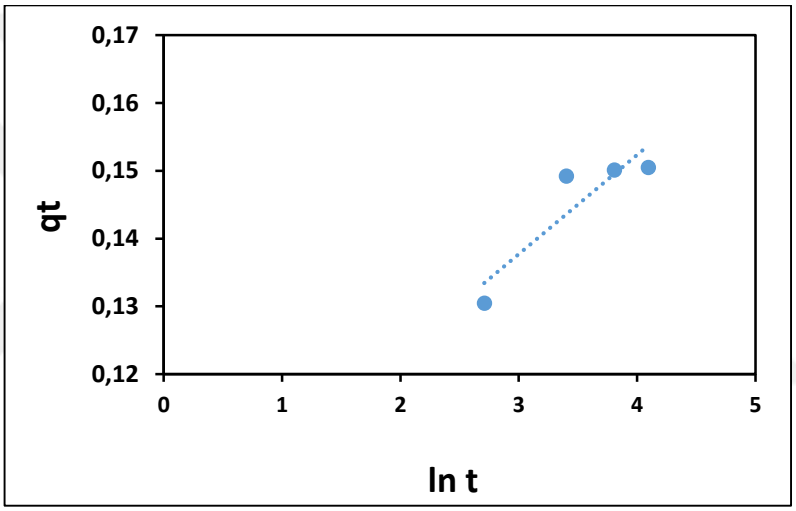
Uygulanan tüm modellere ilişkin veriler, Çizelge 9.10'da sunulmuştur. Çizelge 9.10 incelendiğinde, yüksek korelasyon (R^2) değeri ile bu adsorpsiyon prosesi için uygun kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



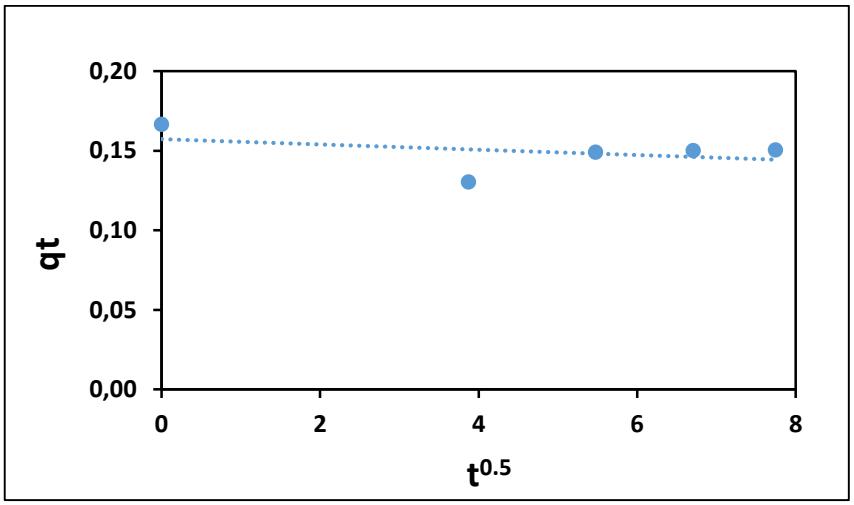
Şekil 9.15 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 9.16 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 9.17 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 9.18 Susam küspesi numunesi için gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi

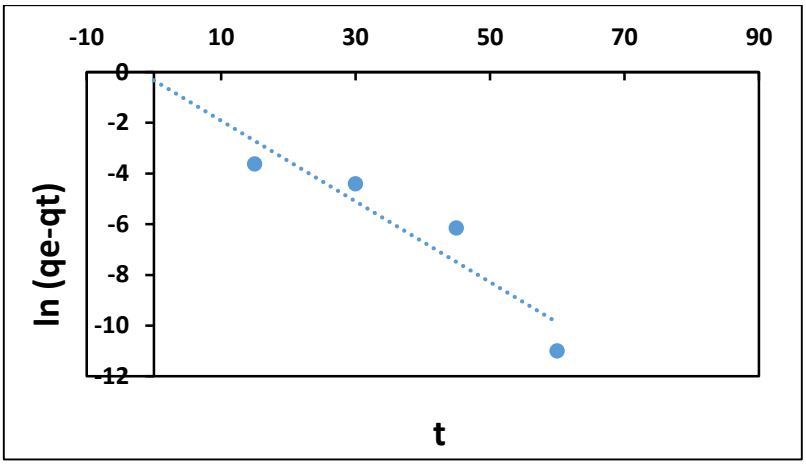
Çizelge 9.10 Susam küspesi numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dak)		**R^2**	**σ**
0.0894		0.9084	0.9765
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)		**R^2**	**σ**
6.6578		0.9992	7.1319
Elovich Kinetik Model			
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
8.7916	68.2314	0.9054	0.0051
Partikül İçi Kinetik Model			
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.0051	0.1152	0.8597	0.0061

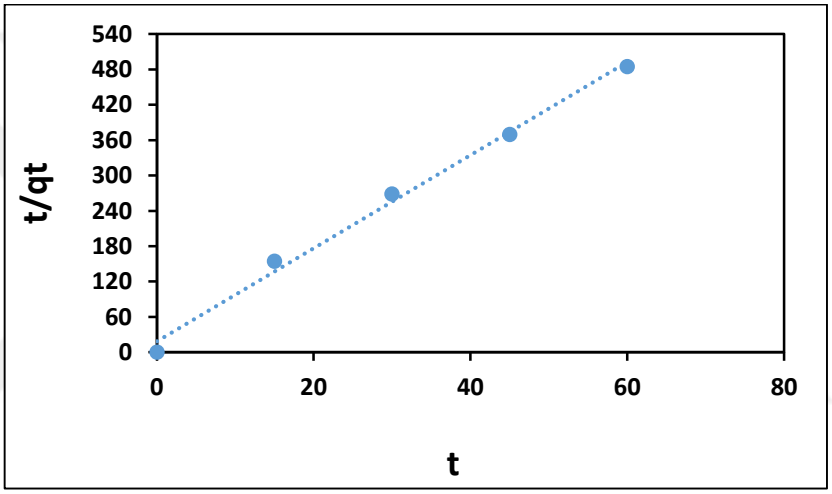
Çay atığı numunesine ait adsorpsiyon kinetiği çalışmaları

Susam küspesi ile gerçekleştirilen kinetik çalışmalardan elde edilen verilerin modelleme aşaması için Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik modelleri kullanılmıştır. Susam küspesi örnekleri ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik model verileri graffiksel olarak Şekil 9.19-9.22'de verilmiştir.

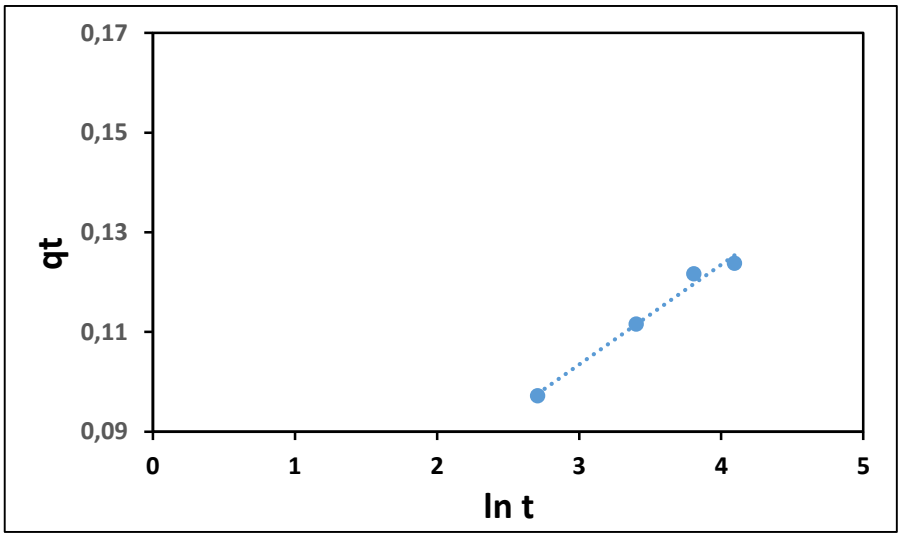
Uygulanan tüm modellere ilişkin veriler, Çizelge 9.11'de sunulmuştur. Çizelge 9.11 incelendiğinde, yüksek korelasyon (R^2) değeri ile bu adsorpsiyon prosesi için uygun kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



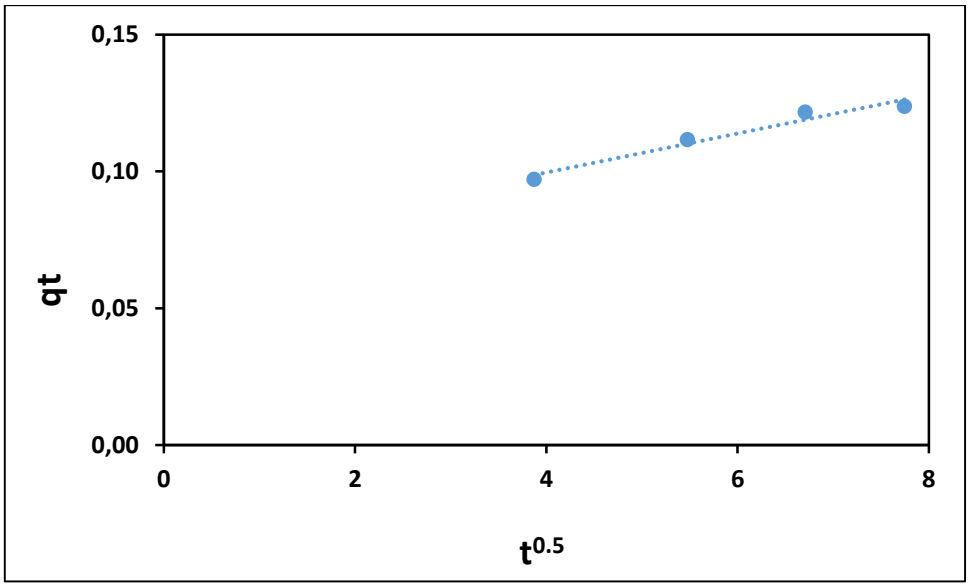
Şekil 9.19 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1.derece kinetik modellemesi



Şekil 9.20 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2.Derece kinetik modellemesi



Şekil 9.21 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 9.22 Çay atığı numunesine ait fosfat adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin partikül içi difüzyon kinetik modellemesi

Çizelge 9.11 Çay atığı numunesi ile gerçekleştirilen fosfat adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dak)		**R^2**	**σ**
0.1592		0.9313	1.4764
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)		**R^2**	**σ**
3.3604		0.9968	17.3169
Elovich Kinetik Model			
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.1733	49.75	0.9820	0.0019
Partikül İçi Kinetik Model			
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.0071	0.0711	0.6698	0.0030

BÖLÜM 10

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan metal giderimi için kullanılan diğer geleneksel metotlara nazaran daha ekonomik ve daha pratik ve daha çevre dostu bir yöntemdir. Bu çalışmada, atık sulardan, susam küspesi ve çay atığı kullanılarak fosfat giderimi incelenmiştir. Bu amaçla;

- Box-Behnken deneysel tasarım tasarım yöntemi uygulanarak, farklı pH (2, 4 ve 6), adsorban miktarı (1 g, 3 g ve 5 g) ve başlangıç konsantrasyonu (5 mg/L, 10 mg/L ve 15 mg/L) parametrelerinin fosfat adsorpsiyonu prosesi üzerine etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda;

- Box-Behnken tasarım metodunun, incelenen proses hakkında %95'in üzerinde güvenirlilik seviyesi ile yüksek korelasyon değeri ve düşük standart sapma değeri vermesinin yanı sıra tasarımın oluşturulması için yapılması gerekli olan deney sayısının az olması ile zaman ve maliyet tasarrufu açısından da avantajlı bir yöntem olduğu görülmüştür. Box-Behnken tasarım metodunun uygulanması sonucunda elde edilen model denklemler; susam küspesi ve çay atığı numuneleri için sırası ile aşağıda verilmiştir.

$$Y_{susam\ küspesi} = 129.918 - 21.526*X_1 + 2.704*X_2 - 0.673*X_3 + 1.746*X_1*X_2 + 0.367*X_1*X_3 + 0.496*X_2*X_3 - 2.113*X_2^2 - 0.162*X_3^2$$

$Y_{çay\ atığı}$ =51.762*X_1-2.574*X_2-4.147*X_3-0.297*X_1*X_2-0.074*X_1*X_3+0.321*X_2*X_3–5.803* X_1^2+ 0.1215* X_3^2-22.152

(X_1: pH, X_2: adsorban miktarı, g, X_3: başlangıç konsantrasyonu, mg/L)

- En etkilli parametrelerin;

  Susam küspesi için; pH 2, 3.0 gr adsorban miktarı ve başlangıç fosfat konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğu görülmüştür. Bu parametrelerde gözlenen adsorpsiyon %90.29 olmuştur.

  Çay atığı için; pH 4, 3.0 gr adsorban miktarı ve başlangıç fosfat konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğu görülmüştür. Bu parametrelerde gözlenen adsorpsiyon %77.96 olmuştur.

- Adsorpsiyon izotermlerini modelleme çalışması sonucunda, adsorplanan fosfat değerlerinin izoterm çalışmaları için Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeli ve Temkin izoterm modeli olmak üzere 3 farklı model kullanılmış ve bu izoterm modelleri arasında her iki adsorban için en yüksek korelasyon katsayısını (R^2) ve en düşük standart sapmayı (σ) veren modelin Freundlich izoterm modeli olduğu görülmüştür.
- Adsorpsiyon prosesine ait yapılan kinetik çalışmalar sonucunda; Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon Kinetiği modelleri olmak üzere 3 farklı adsorpsiyon kinetik modeli uygulanarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Uygulanan kinetik modeller arasında maksimum korelasyon katsayısını (R^2) ve en düşük standart sapmayı (σ) veren modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modelin olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; Fosfat adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırıldığında susam küspesi > çay atığı şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, adsorpsiyon prosesi için kullanılan tarımsal atıkların oldukça etkin oldukları görülmüş olup, ucuz maliyetli olmalarının yanısıra kolay bulunmaları açısından da avantaja sahip oldukları görülmüştür.

Öneriler;

Bundan sonraki çalışmalarda;

- ✓ Susam küspesi ve çay atığı tarımsal atıkları ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan ve çevre kirliğine sebebiyet veren diğer kirleticilerin sulu çözeltilerden giderim kapasiteleri araştırılabilir.
- ✓ Uygun koşullarda asit ile muamele veya ısı ile muameleleri sonucunda ön işlem görmüş tarımsal atıklar ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak kapasiteleri incelenebilir.
- ✓ Farklı tarımsal atıklar kullanılarak fosfat veya diğer kirleticilerin atık sulardan giderimi incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Zhao, Y., Zhang, L., Ni, F., Xi, B., Xia, X., Peng ve X., Luan, Z., (2011), "Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal ", Desalination**,** Elsevier, USA.

[2] Xiong, J., Qin, Y., Islam, E., Yue, M., Wang, W., (2011), Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells , Elsevier, USA.

[3] Minareci, O., Öztürk, M., Egemen, Ö. ve Minareci, E., (2008), Manisa Belediyesi evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularının, Gediz nehrine olan etkilerinin, anyonik deterjan ve fosfat parametreleri açısından değerlendirilmesi, SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Cilt 3, 16-25.

[4] Ekici Suda H., (2007), Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Elazığ, 1-4.

[5] Balkaya, N., (2003), "Akdeniz kızıl toprağı kullanılarak atıksudan fosfat adsorpsiyonu", Ekoloji, Cilt 3, 6- 11.

[6] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, ve H. D. Stensel, (2003), Wastewater Engineering: Treatment and Reuse,fourth edition, Metcalf & Eddy Inc., NY: McGraw-Hill, New York.

[7] MANAV,N., (2012), Ardışık Kesikli Reaktör İle Evsel Atıksulardan Azot Ve Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] ÇOLUK, Ö., (2007), Karadeniz Bölgesinden Alınan Bazı Topraklarda Fosfor Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[9] KARAGEORGIOU, K., PASCHALIS, M. ve 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, USA.

[10] AYAR, E., 2009, Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,Isparta.

[11] BAŞER, K., (2006), Sazlıdere Barajı'nın Azot ve Fosfor Kirliliğinin Izlenmesi Ve Etkisinin İrdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] SAMSUNLU A., (1997), Çevre Mühendisliği Kimyası, 4.baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul.

[13] ÖZTÜRK,İ., (2008), Atıksu Arıtımının Esasları,

http://web.deu.edu.tr/atiksu /ana58/bolum01.pdf, 21 Mart 2016.

[14] KELEŞ, E., (2008), Kimyasal Bileşimi Farklı Üç Fosfat Kayası İle Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[15] Blaylock, M.J. ve Huang J.W., (2000), Phytoextraction of Metals,In: I.Raskin and B.D.Ensley(Ed.) Phytoremediation of Toxic Metals : Using Plants to Clean Up The Environment, John Wiley and Sons,Inc,Toronto, Canada.

[16] Tez Z. ve Gümgüm B., (1996), Teknik alüminyumoksit yardımıyla atık sulardan fosfat giderilmesi ve geri kazanılması, si, Kimya Bölümü, Ekoloji Dergisi, Sayı:19, 15-18.

[17] Öztürk M., (2006), Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesi ile atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.

[18] KIVANÇ, B., (2011), Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[19] Evangelou, V. P., (1998), Environmental Soil and Water Chemistry, Principles and Applications, John Wiley&Sons, Inc, New York.

[20] Akçin,G., (2002), 'İyon Değiştiriciler Ders Notları', Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

[21] Ernst ve Young, Dünyada ve Türkiye'de Madencilik Sektörü,

http://www.fenimining.com/upload/dosyalar/m_rapor_1347711063.pdf, 5 Mart 2016

[22] ARUOBA Ç., (1999), Anadolu'da Hızla Sanayileşen Kentler: Kahramanmaraş Örneği, Türkiye Ekonomi Kurumu Yayını, 31-42.

[23] Uğurlu, M., (2004). "The Removal of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Model"

https://www.researchgate.net/publication/299159509_Removal_of_some_in organic_compounds_from_paper_mill_effluents_by_the_electrocoagulation_method, 10 Şubat 2016

[24] Syed R.Q., (1999), Wastewater Treatment Plants, Planning, Design, and Operation, Second Edition, Technomic Publication, Lancaster.

[25] Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J. J. ve Goncalves, I. (2004), "Adsorption of Acid Orange 7 Dye in Aqueous Solutions by Spent Brewery Grains", Separation and Purification Technology, 40(3):309-15.

[26] Hamutoğlu, R., Yılmaz, D., Cansaran Duman, D. ve Aras, S., (2012). "Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications", Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, Cilt 64(sayı: 12).

[27] Alyüz, B. ve Veli, S., (2005), "Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment ", Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 3.

[28] J. Hrenovic, Y. Orhan ve H. Büyükgüngör, (2003), "Characterization of Enhanced Biological Phosphorus Release and Removal by Activated Sludge", ACTA CHIM. SLOV., 50, 697-714.

[29] Kul, A.R., Koyuncu, H., Alacabey, İ. Ve Ceylan, H., (2006), "Sulu Ortamdaki Ağır Metal (Kobalt) İyonunun Çaldıran Diatomiti Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları", XIX. Ulusal(Uluslararası Katılımlı) Kimya Kongresi, 4-8 Eylül, Kayseri.

[30] ÇAKMAK, E.,(2008), Adsorpsiyon Teorisi,

http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf , 5 Şubat 2016.

[31] SARIKAYA, Y., (2005), Fizikokimya, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

[32] Rodrı´guez-Nogales, J., M., Ortega, N., Perez-Mateos, M., Busto ve M., D., (2007), "Deneyal design and response surface modeling applied for the optimisation of pectin hydrolysis by enzymes from A. Niger CECT 2088", Food Chemistry, 101:634-642.

[33] Bevilacqua, A., Corbo, M., R. ve Sinigaglia M., (2010). "Design of Deneys: A Powerful Tool in Food Microbiology", Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, 1419- 1429.

[34] Bakkal, C., (2012), Gıda Endüstrisi Atığından Üretilen Aktif Karbon ile Arsenik Adsorpsiyonunun Denge ve Kinetik Açıdan İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] BHATTACHARYYA, K. G. ve GUPTA, S. Sen, (2006), "Adsorption of chromium(VI) from water by clays", Industrial Engineering and Chemistry Research, vol. 45, (no. 21): 7232-7240.

[36] Karakoç, Ö., (2006), Deneylerin Faktöriyel Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[37] Mongomery, D., C., (2001) "Design and Analysis of Experiments", 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Arizona.

[38] Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., (2009). "Kalite için Deneysel tasarım", Electronic Journal of Machine Technologies, 6(1):71-83.

[39] Jung K., Hwang m., Kim K. ve Ahn K., (2016), "Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on to Pyrolyzed Drinking Water Treatment Residuals:

Statistical Process Optimization, Equilibrium, and Kinetic Analysis", Wiley Online Library, DOI 10.1002/ep.12319.

[40] Wang Z., Shen D., Shen F. ve Li T., (2016), Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar,

http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.004, 25 Ocak 2016.

[41] Song L., Huo J., Wang X., Yang F., He J. ve Li C., (2015), Phosphate Adsorption by a Cu(II)- loaded polyethersulphone-type metal affinity membrane with the presence of coexistent ions,

http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.146, 25 Ocak 2016

[42] Yuan X., Baia C., Xiab W.,Xiea B. ve Anb J., (2014), Phosphate adsorption characteristics of wasted low-grade iron ore with phosphorus used as natural adsorbent for aqueous solution.

http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.905974, 25 Ocak 2016

[43] Okur M. ve Karadağlı İ.,(2014), Düşük Maliyetli Adsorplayıcılar Kullanılarak Sulu Ortamlardan Fosfat Gideriminin Araştırılması, S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., c.2, (s.1).

[44] Loganathan P., Vignesvaran S., Kandasamy J. ve Bolan N., (2014), "Removal and Recovery of Phosphate From Using Sorption" Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44:847–907

[45] Routa P.,Bhuniaa P. ve Dasha R.,(2014), "A mechanistic approach to evaluate the effectiveness of red soil as a natural adsorbent for phosphate removal from wastewater", Desalination and Water Treatment, 54: 358–373

[46] Chmielewska E., Hodossyova R. ve Bujdos M., (2013) "Kinetic and Thermodynamic Studies for Phosphate Romoval Using Natural Adsorption Materials", Pol.J.Environ. Stud.Vol.22,(No 5):1307-1316

[47] Ayar, E., (2009), Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorbsiyon ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

[48] Lu S.G, Bai S.Q., Zhu L. ve Shan H.D., (2009), "Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash", Journal of Hazardous Materials, 161:95-101.

[49] Jeon, D.J. ve Yeom, S.H., (2009), "Recycling wasted biomaterial, crab shells, asan adsorbent for the removal of high concentration of phosphate", Bioresource Technology, Cilt 100: 2646-2649.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zeynep HALICI

Doğum Tarihi ve Yeri :01.01.1992 / SİİRT

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : zeynephalici56@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Özel Fatih Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2015	Pharmactive İlaç San. Tic. A.Ş	Teknoloji Transferi Uzman Yardımcısı

YAYINLARI

Bildiri

1. **Halıcı, Z. and Demirhan, E., 2015**, “An experimental study on phosphate adsorption in aqeous solutions by low cost adsorbent”, International Conference on Chemical, Civil and Environmental Engineering (CCEE-2015), 5-6 June, Istanbul, Türkiye, pp: 99.
2. **Demirhan E. and Halıcı Z., 2015,** “A study on removal of phosphate in aqueous solutions by clinoptilolite”, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10), 27 September-1 October, Nice, France, pp: 1122

Proje

1. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfat Giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2015–07–01-YL07.