İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇME SULARINDAN FOSFOR GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar ÇETİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇME SULARINDA FOSFOR GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar ÇETİN
(509101071)

Kimya Anabilim Dalı
Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101071 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Pınar ÇETİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"İÇME SULARINDAN FOSFOR GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Birsen DEMİRATA** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Erol ERÇAĞ** .....
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **6 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresinde bana destek olan, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK'e, yüksek lisans çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm öğretim görevlisi ve başta Ayça ÖZDEMİR olmak üzere araştırma görevlisi hocalarıma, her zaman manevi desteğini hissettiğim sevgili ailem ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler. Esra AKPINAR, Damla ZEYDANLI, Fulya AKINCI, M. Ceren CANGÖZ ve Nil ÖZBEK' e de teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Pınar ÇETİN
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
KISALTMALAR ..... **iix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. FOSFOR VE FOSFOR HAKKINDA KAYNAK ÖZETLERİ **3**
2.1 Fosfor Hakkında Genel Bilgi 3
2.2 Fosfor Kaynakları 5
2.3 Fosforun Su İçerisinde Dağılımı 5
2.3.1 İçme ve kullanma sularında fosfor 6
2.3.2 Atık sularda fosfor 7
2.4 Fosforun Önemi 8
2.4.1 Fosforun biyolojik önemi 8
2.4.2 Fosforun çevre için önemi 9
2.4.2.1 Fosfor döngüsü 10
2.4.2.2 Ötrafikasyon 11
2.5 Fosforun Giderilmesi 12
3. ADSORPSİYON **13**
3.1 Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler 15
3.2 Adsorpsiyon İzotermleri 16
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **19**
5. DENEYSEL KISIM **23**
5.1 Kullanılan Cihazlar 23
5.2 Kullanılan Kimyasallar 23
5.2.1 Fosfor stok çözeltileri 23
5.2.2 0,02 M molibdenyum (IV) çözeltisi 24
5.2.3 1,8 M H_2SO_4 çözeltisi 24
5.2.4 5,7 x 10^{-2} M askorbik asit çözeltisi 24
5.2.5 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi 24
5.2.6 0,1 M NaOH çözeltisi 24
5.2.7 0,1 M HCl çözeltisi 24
5.2.8 1 M HCI çözeltisi 24
5.2.9 % 10'luk NaOH çözeltisi 24
5.2.10 0,5 M $FeCI_3$ çözeltisi 25
5.3 Deneysel Çalışmalar 25
5.3.1 Melamin formaldehit üre reçinesinin sentezi 25
5.3.2 Melamin formaldehit üre reçinesine $FeCI_3$ immobilizasyonu 25
5.3.3 UV-görünür bölge spektroskopisi ile yapılan deneysel çalışmalar 26

5.3.3.1 Absorpsiyon spektrumu ve maksimum absorpsiyon dalgaboyunun belirlenmesi 26
5.3.3.2 Kalibrasyon grafiği 28
5.3.3.3 Adsorplanan forfor miktarının hesaplanması 29
5.3.3.4 Optimizasyon çalışmaları 29
Farklı başlangıç ph değerlerinin fosfor giderimine etkisi 30
Reçine miktarının fosfor giderimine etkisi 31
Çalkalama süresinin fosfor giderimi üzerine etkisi 33
5.3.3.5 İzoterm çalışmaları 34
5.3.3.6 Elüsyon çalışmaları (desorpsiyon ve reçinenin rejenerasyon çalışmaları) 40
5.3.3.7 Kolon çalışmaları 41
Gerçek örneklerden kolon çalışması ile fosfor giderimi. 41
Zenginleştirme çalışmaları. 42
5.3.4 Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile yapılan deneysel çalışmalar 45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 49
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ADP : Adenozin Difosfat
AMD : Asit Maden Dranajı
ATP : Adenozin Trifosfat
BPR : Biological Phosphate Removal
DNA : Deoksiribo Nükleik Asit
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
MFU : Melamin Formaldehit Üre
P_i : İnorganik Fosfat
SRP : Çözülebilir Reaktif Fosfat
TP : Toplam Fosfat
UV-VIS : Ultraviolet Görünür Bölge Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Fosfor izotopları, yarılanma süreleri, bozunma modelleri ve enerjileri 3
Çizelge 3.1 : R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği 17
Çizelge 5.1 : Konsantrasyonu bilinen standart çözeltilerin 826 nm dalgaboyunda okunan absorbans değerleri 28
Çizelge 5.2 : Farklı pH değerlerinde fosfor adsorpsiyon yüzde değerleri (Oda sıcaklığında, Çözelti Hacmi : 25 mL, MFU Reçine miktarı : 0,1 g, Çalkalama süresi : 120 dk) 30
Çizelge 5.3 : Farklı miktardaki reçine ile muame edilen fosfor çözeltilerinin absorbans değerleri (A), konsantrasyonları ($mgP.L^{-1}$) ve % adsorpsiyon değerleri 32
Çizelge 5.4 : Farklı sürelerde reçine ile muamele edilen fosfor çözeltilerinin farklı temas sürelerinde ölçülen absorbans değerleri, konsantrasyon ve % adsorpsiyon değerleri 33
Çizelge 5.5 : Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin çözümlenebilmesi için gerekli veriler 35
Çizelge 5.6 : Langmuir izoterm modeli ile oluşturulan deneysel veriler 36
Çizelge 5.7 : Langmuir izoterm verileri 37
Çizelge 5.8 : Freundlich izoterm modeli ile oluşturulan deneysel veriler 38
Çizelge 5.9 : Freundlich izoterm verileri 39
Çizelge 5.10 : Farklı konsantrasyonlarda ve farklı elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri 41
Çizelge 5.11 : 10 gerçek örneğin fosfor giderim işlemleri sonucunda elde edilen deneysel verileri ve örneklerden % adsorpsiyon miktarı 42
Çizelge 5.12 : 826 nm dalgaboyunda elde edilen zenginleştirme verileri 44
Çizelge 5.13 : Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi çalışma koşulları 45
Çizelge 5.14 : AAS ve UV görünür bölge spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçümler sonucunda gerçek örneklerden elde edilen fosfor adsorpsiyon miktarlarının değerleri 47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Fosfor döngüsü 10
Şekil 5.1 : Melamin Formaldehit Üre reçinesi 25
Şekil 5.2 : $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesi 26
Şekil 5.3 : 0,2 - 1,2 mg $P.L^{-1}$ konsantrasyon aralığındaki çözeltilerin 400 nm ile 900 nm dalgaboyları aralığında çizilen spektrum grafiği 27
Şekil 5.4 : Kalibrasyon grafiği 28
Şekil 5.5 : Farklı başlangıç pH değerlerinde bulunan fosfor çözeltilerinin % adsorpsiyon değerleri 31
Şekil 5.6 : MFU reçine miktarının fosfor giderimi üzerindeki etkisi..... 32
Şekil 5.7 : MFU reçinesi ile fosfor gideriminde çalkama süresinin adsorpsiyona etkisi 34
Şekil 5.8 : Langmuir izotermi 36
Şekil 5.9 : Langmuir doğrusal izotermi 37
Şekil 5.10 : Freundlich izotermi 39
Şekil 5.11 : Zenginleştirme işlemi sonucu elde edilen çözeltilerin 400 ile 900 nm dalgaboyları arasında absorbans değerleri ile elde edilen spektrum grafiği 43
Şekil 5.12 : Atomik absorpsiyon spektrometrisi kalibrasyon grafiği 46

İÇME SULARINDAN FOSFOR GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Fosfor, temel besin maddelerinden biri olması nedeniyle canlı hayatında büyük önem taşımaktadır. Fosfor, canlılar için temel madde olarak ATP ve DNA'nın yapısında, hücre zarında, kemiklerin yapısında bulunmaktadır ve ayrıca bitki gelişimi ve modern tarım teknikleri için mutlaka gerekli olan temel bir elementtir. Ancak oldukça toksik olarak bilinen kimyasal savaş maddesi ve pestisitte fosfor bulunmaktadır. Ayrıca insan etkisiyle fosfor döngüsüne müdahale edilmesi, döngünün bozulmasına yol açmaktadır.

Su yüzeyinde fosfor ve azot miktarının artması, ötrofikasyonun temel nedenidir. Yüksek fosfor konsantrasyonu, genellikle siyano bakterilerin yetişmesiyle ilişkilidir.

Yüzeyinde serbest fosfat bulunan sular, suda yaşayan mikro ve makro organizmaların gelişmesini önemli ölçüde teşvik eder. Aşırısı ise durgun sularda ötrofikasyona neden olmaktadır. Göl ve koy gibi kapalı sulardaki organik kirlilik ötrofikasyonu arttırmaktadır. Besin tuzlarının sulardan alınması ötrofikasyonu kontrol edebilmek için önemli bir düşüncedir.

Topraktan fosforun serbest kalması, göl ve nehirlerde ötrofikasyona neden olduğundan su kalitesini düşürmektedir. Ötrofikasyon bölgelerinin, besin ve ekolojik durumla karmaşık bir ilişkisi vardır. Bu ilişkinin sonucu olarak alglerin ve su bitkilerinin gelişmesini hızlandırır. Alglerin varlığı, endüstriyel ve günlük kullanım yanında içme sularının kullanımını ve balıkçılığı da önemli derecede kısıtlamaktadır. Ötrofikasyon nedeniyle deniz yosunlarının fazla olması güneş ışığının geçişini engellemekte, fotosentezin durmasıyla sıvıdaki oksijen azalmakta ve bunun sonucu pek çok omurgasız tür ve balık çeşitleri yok olmaktadır.

Fosfor tayini, birçok ürünün kalite kontrolü ve bazı çevresel çalışmalar için çok önemlidir. Fosforun tayin edilmesinde oldukça usandırıcı ve zaman alıcı prosedürler kullanılabilmektedir.

Fosfat gideriminde kimyasal ve biyolojik yöntemler başarıyla uygulanmıştır. Giderim için bu yöntemlerden adsorpsiyon, diğerlerine kıyasla çok daha başarılı ve ekonomiktir. Son yıllarda, düşük maliyetli uygulamalar ve kolay ulaşılabilen materyal ile atık suların arındırılması üzerinde durulmaktadır. Fosfat giderimi için genellikle kimyasal arıtım kullanılmaktadır.

Fosforun analitik kimyası üzerine yaygın olarak çalışılmıştır. Bir çok prosedür fosforu tayin edebilmek için ortofosfata gereksinim duymaktadır. Genellikle kullanılan yöntem, amonyum fosfomolibdat ya da magnezyum amonyum fosfat olarak gravimetrik çöktürmedir; titrimetrik prosedürler redoks, kompleksometrik ve nötrleştirme reaksiyonları gerektirmektedir; spektrometrik yöntemler kolorimetri, alevemisyon spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemlerini içermektedir.

Fosfor giderimi için en çok kullanılan yöntem ise UV-Görünür Bölge Spektroskopisi'dir. Bu yöntemde fosfor ortofosfata dönüştürülerek molibdenyum ile reaksiyon vermesi sağlanır.

Forfor giderimi için uygulanan diğer yöntemler ise atomik absorbsiyon spektroskopi, titrimetri, volumetri, akış enjeksiyon spektrofotometri, HPLC, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopi ve spektrofotometri şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemlerin arasından amonyum molibdat ve molibdovanadatile gerçekleştirilen spektroskopik yöntem en yaygın kullanım alanına sahip olanlarıdır.

Bu çalışmada, Melamin Formaldehit Üre (MFU) reçinesi sentezlendi. Sentezlenen reçine, kurutulup öğütüldükten sonra $FeCl_3$ ile çalkalanarak Fe^{+3} parçacıkları, sentezlenen reçineye immobilize edildi ve maksimum fosfor giderimini sağlayabilmek amacıyla optimum koşullar belirlendi (pH değeri, reçine miktarı, süre). Reçine kapasitesini belirleyebilmek amacıyla izoterm eğrileri çizildi ve literatürle kıyaslanarak metodun geçerliliği belirlendi. Optimum koşullar belirlendikten sonra Fe^{+3} immobilize edilmiş reçine ile gerçek örneklerden fosfor giderimi sağlandı ve zenginleştirme çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, reçineyle muamele edilen ve edilmeyen paralel örneklerden fosfomolibden mavisi kompleksi oluşturularak UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile absorbans değerleri ölçüldü. Farklı eluentlerin, değişen konsantrasyonlarıyla elüsyon çalışmaları yapıldı. Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek amacıyla Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

Bu geliştirilen yöntem ile fosfor tayini ve fosfor giderimi, ekonomik ve kolay bir şekilde yapılabileceği ortaya kondu.

DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR PHOSPHORUS ANALYSIS IN DRINKING WATER

SUMMARY

Phosphorus is an important constituent in all tissues of organisms. The total amount of phosphorus constitutes about one percent of the body weight and found more than calcium in human body. In bones the proportion of calcium to phosphorus is much higher than that of calcium. Most of this phosphorus is in organic combinations.

Phosphorus compounds play a crucial role in life processes, forming part of the 'stuff of life', DNA, and being involved in metabolic energy transfer as ATP and related compounds. Phosphorus is best known as a nutrient for its part in the creation of bones and teeth. It helps the body absorb and make use of calcium, and with the mineral magnesium, Vitamin D, and Vitamin C, it serves in the formation of the hard surfaces of bones and teeth. It has a role also in the working of the body's muscular system and is therefore important heart beat. It is specifically associated with the smooth and regular contraction of the body's muscles, as well as with the nerves and their ability to communicate.

When plant materials and waste products decay through bacterial action, the phosphate is released and returned to the environment for reuse.

Much of the phosphate eventually is washed into the water from erosion and leaching. Again water plants and algae utilize the phosphate as a nutrient. Studies have shown that phosphate is the limiting agent in the growth of plants and algae. Lack of phosphate causesslow growth or stunning in plants while excess amount causes over-growing, particularly in algae.

A large percentage of the phosphate in water is precipitated from the water as iron phosphate which is insoluble. If the phosphate is in shallow sediments, it may be readily recycled back into the water for further reuse. In deeper sediments in water, it is available for use only as part of a general uplifting of rock formations for the cycle to repeat itself.

Phosphorus which is both hero and villain in the history of earth, forms some of the most toxic chemicals known, organophosphates, which have been used in applications as diverse as pesticides and nerve agents, and which have left a legacy of severe contamination. In between these extreme situations, lie a whole host of others applications of phosphorus, from fertilisers and foodstuffs to detergents, catalysts, biomaterials, medicines, fire retardansts, stabilisers, radioactive element hosts and more. Futhermore phosphorus is an essential element for plant growth and considered necessary for modern agricultural techniques.

Phosphorus is present in low concentrations in wastewater but its release to a receiving water body is of environmental significance because it is an essential, often limiting nutrient for plants and microorganisms, and is therefore a cause of eutro-phication.

Eutrophication is defined by Pierzynski et. al. (2002) as 'An increase in the fertility status of natural waters that causes accelerated growth of algae or water plants'. Therefore, the over enrichment of surface water with nutrients (phosphorus and nitrogen) is the major cause of eutrophication. Also the feature of accelerated eutrophication is lead to extensive de-oxygenation of the water, and reduced species diversity of aquatic flora and fauna.

The negative effects of eutrophication include increased plant growth, shifts in phytoplankton species, water transparency loss, problems with taste and odor, oxygen depletion, increase of winterkills, and losses in biodiversity. The increase in plant growth is due primarily to the increase of the limiting nutrients of P and N. The rapid influx of nutrients allows free-floating phytoplankton and other plants to easily asorb the high demand nutrients that are suspended throughout the water column, supporting plant growth. The rapid increase in nutrients can lead to a shift in phytoplankton species. In many lakes, cyanobacteria or blue green algae is the kind of algae that becomes dominant in eutrophic lakes. The increase and presence of eutrophication causes loss of water quality.

Organic pollution in closed water bodies such as bays and lakes has been increasing by eutrophication, and removal of nutrient salts from the receiving water is an important consideration to control eutrophication.

Phosphorus removal from wastewater is a complex process due to diferences in its forms and in the composition of wastewater. The amount of phosphorus in typical raw domestic sewage is also highly variable, but the approximate concentrations of the various forms have been estimated as orthophosphate (5 mg PL^{-1}), tripolyphosphate (3 mg P L^{-1}), pyropho-sphate (1 mg P L^{-1}), and organic phosphates (1 mg P L^{-1}). Apart from the organic phosphorus species, other organic constituents, both soluble and in solid form, span a wide range of chemical structures and molar masses. A considerable amount of general information is available, related to the classification of dissolved organic matter in wastewater.

The control and prevention of eutrophication from nonpoint pollution by agriculture is a tough and difficult task. Every water system is different and combining the right set of natural and anthropogenic methods will take time and practice to achieve success. Artificial means are often necessary in many water systems because eutrophication is too late of a stage for it to be naturally corrected. However, there are natural methods available, and along with changes in economic, societal, agricultural practices, and governmental policies nonpoint pollution and eutrophication can be control and prevented.

In wastewater treatment technology, various techniques have been used for phosphate removal. Various methods, including biological processes, ion-exchange, tertiary filtration, chemical precipitation, electrocoagulation, crystallization, and adsorption, have been applied to remove phosphorus from water and wastewater. Phosphate removal is currently achieved largely by chemical precipitation, which is expensive and causes an increase of sludge volume by up to 40 %. An alternative is the biological phosphate removal (BPR). Adsorption is one of the other techniques, which is an attractive method for removal of phosphorus because of its high removal efficiency, relatively simplicity, economy in application and straightforward operation. Adsorption and membrane-filtration processes are widely used as physical methods. Adsorption is a well known equilibrium separation process and an effective

method for water decontamination applications. The application oflow cost and easily available adsorbents in wastewater treatment has been widely investigated.

Some of the most commonly used solid phase adsorbents are hydrotalcites, allophane and imogolite, iron and iron oxides, aluminium and aluminium oxides, activated aluminia, red mud, fly ash, expanded clay aggregates, blast furnace slag, rare earth modified clays, carbonates, soils, sands and gravels etc. The effectiveness of each class of adsorbent as measured by its adsorption capacitiy and relative cost, cover a wide range in most instances and there are considerable overlaps between the different classes. In addtion, there are substantial diffenrences in sensitivity of adsorbents to changes in ph and redox conditions. To provide some structure to a rational approach for selecting the optimum adsorbent for a particular application, it is helpful to consider several different model cases, and to look at some of the constraints which apply to different adsorbents.

In subject of this study, phosphate removal, preconcentration and elution from environmental and potable water were investigated. Methylene blue which is also known as tetramethyl thionine was used as a model dye to obtain the optimal conditions for the adsorptive treatment process. Parameters as granule size, pH, contact time, quantitative of resin, elution process were studied by batch and column respectively.

In order to remove phosphorus from water, the melamine-formaldehyde-urea (MFU) resin was synthesized in the mole ratio of 1 : 3 : 1, respectively, using the procedure of Wohnsiedler[1]; pH value for synthesis was maintained by NaOH addition. The synthesized resin was then washed with 1 M HCl, 1 M NaOH and sufficient water to obtain neutral pH in the filtrate, dried, grounded and screened to the desired particle size. A melamine-formaldehyde-urea (MFU) resin was used as adsorbent to clean wastewater containing phosphorus. White-colored resin was agitated with 0,5 M $FeCI_3$ to remove the maximum quantity of phosphorus. In consequence of process, $FeCI_3$ was immobilized on MFU resin and the white color of the resin turned into orange. Throughout the phosphorus removal, high efficiency was achieved due to the immobilization of $FeCI_3$. The pH value for efficient removal was maintained as 2 for all adsorption process and minimum resin quantity of 0,5 g and 60 minutes contact time were determined as optimum conditions for the samples. At the end of the adsorption process, the concentration of residual methylene blue remaining in solution (C_e) was determined spectrophotometrically. The measurements were made at the wavelength 826 nm which corresponds to maximum absorbance. Solutions containing no methylene blue were used as blank. The amounts of methylene blue adsorbed and the resin capacity were calculated with the aid of the concentrations of the solutions before and after the adsorption process.

HCI, NaOH, NaCI, KCI solutions at different concentrations and distilled water were tested for elution process. 0,5 M HCI was decided as elution solution to get maximum efficiency and in behalf of ease of the process. Genuine samples provided 69,00 % phosphorus removal during column study. Reduction of the percentage was caused by adsorption of anionic ions within the real water samples. Moreover enrichment studies represented 90,23 % efficiency.

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry was used to control the results. A new, accurate practical and low cost phosphorus determination removal method has been developed.

1. GİRİŞ

Su yaşamın temel öğelerinden biridir. Su, bir besin maddesi olmasının yanında, içerisinde bulundurduğu mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde inanılmaz derecede etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin korunmasından başlayarak, hücrelerdeki moleküllere ve organellere dağılma ortamı oluşturmasına; besinlerin, artık maddelerin ilgili yerlere taşınmasına kadar pek çok görev alır. Bunun yanında su, canlılar için bir yaşam ortamıdır. Bu nedenle susuz bir yaşam düşünülemez [2].

Dünya yüzeyinin % 70'ini ve bedenimizin de önemli bir kısmını su oluşturur. Toplam su kütlesinin % 98'i okyanuslarda ve iç denizlerde bulunur; ancak yüksek tuz içeriği nedeniyle içme suyu olarak kullanıma, tarımsal sulamaya ve endüstriyel kullanıma uygun değildir. Yeryüzündeki su kaynaklarının ancak % 0,3'ü kadarı kullanılabilir ve içilebilir özelliktedir [Url-1].

Günümüz teknolojik ve ekonomik koşulları çerçevesinde çeşitli amaçlara yönelik tüketilebilecek yüzey suyu potansiyeli, ülke içindeki akarsulardan 95 milyar m^3 su ve komşu ülkelerden ülkemize gelen 3 milyar m^3 suyla toplam 98 milyar m^3'ü bulmaktadır. Yapılan teknik hesaplara göre, çeşitli şekillerde yerüstüne çıkarılabilen su miktarı 14 milyar m^3 civarındadır. Çalışmalar ve etütler, günümüz şartlarında yurdumuzun tüketilebilir yüzey ve yeraltı suyu potansiyelinin yılda ortalama 112 milyar m^3 (98+14) olduğunu göstermektedir [2].

Günümüzde, sanayideki gelişmeler, tarımsal üretimdeki artışlar, insan nüfusundaki artış ve kentlerin büyümesi gibi doğrudan ve dolaylı etkenlere bağlı olarak su tüketimi önemli ölçüde artış göstermekte ve bununla beraber su kirliliği de gündeme gelmektedir.

2004 yılında Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde su kirliliği, "Su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta,

su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılması" şeklinde tanımlanmaktadır.

Su kirliliğinde öne çıkan sorunlardan biri de ötrafikasyondur. Yüzeyinde serbest fosfat bulunan sular, suda yaşayan mikro ve makro organizmaların gelişmesini önemli ölçüde teşvik eder ve fosforun aşırısı ise durgun sularda ötrofikasyona neden olmaktadır. Ötrofikasyonun, yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı ve yüksek asitide nedeniyle su kalitesini düşürmesinin yanı sıra besin ve ekolojik durumla karmaşık bir ilişkisi de vardır. Alglerin varlığı, endüstriyel ve günlük kullanım yanında içme sularının kullanımını ve balıkçılığı da önemli derecede kısıtlamaktadır [4]. Ötrofikasyon nedeniyle deniz yosunlarının fazla olması güneş ışığının geçişini engellemekte, fotosentezin durmasıyla sıvıdaki oksijen azalmakta ve bunun sonucu pek çok omurgasız tür ve balık çeşitleri yok olmaktadır [5].

Atık sulara fosfor girdisini sınırlama çabaları, girdi sağlayan kaynakların çeşitliliği nedeniyle çok başarılı sonuçlar vermemiştir. Fosfor girdilerinin azaltılmasında başka bir yaklaşım da atıksuların ileri düzeyde arıtımıdır [6]. 1960'ların sonlarından beri atıksudan fosfor gideriminde önemli aşamalar kat edilmiştir [7].

Fosforun ekonomik ve teknik yönden tutarlı teknolojilerle giderilebilmesi için yapılan araştırmalar devam etmektedir. Ancak hâlihazırda fosforun giderimi ile birlikte geri kazanabilen ve uygulanabilirliği yüksek bir teknoloji mevcut değildir [8].

Bu çalışmada, melamin-formaldehit-üre reçinesi sentezleyerek çevresel sulardan ve içme sularından fosfor giderimi üzerindeki yeterliliği ve verimi araştırılmıştır. Reçine ile adsorplanan fosforun geri kazanımı ve zenginleştirme çalışmaları yapılarak fosfor tayini için kolay, ucuz ve hassas bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede: içme sularının ve her türlü yerleşim biriminin atık sularının ekonomik bir şekilde fosfor giderimini gerçekleştirebilmek amacıyla kurulan sistemlerde alt yapı oluşturabilir ve gelişimine katkı sağlayabilmektir.

2. FOSFOR VE FOSFOR HAKKINDA KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fosfor Hakkında Genel Bilgi

Kimyasal sembolü P olan fosfor elementi adını yunanca Venüs gezegenin eskiden güneş doğmadan önceki görünüşünü ifade 'light-bearing' kelimesinden almaktadır. Fosforun, Henning Brandt tarafından idrarın damıtılması sırasında 1669 yılında keşfedilmiştir. 100 yıl sonra fosfor (P) konsantrasyonunun dişlerde ve kemiklerde yüksek miktarda olduğu bulunmuştur. Günümüzde maden yataklarından ve kalsiyum fosfat, silis ve kömür karışımının fırınlanmasıyla elde edilmektedir.

Fosforun atom numarası 15 ve atomik ağırlığı 30,97376 g/mol 'dür. Evrende var olan fosfor atomu miktarının, hidrojen atomuna oranı 3.2 x 10^{-7}'dir. Yeryüzünde kayalarda bolluk açısından ise 11. elementtir. Fosfor, 7 izotopik formda bulunabilmektedir ancak, diğer izotoplarının kısa yarılanma sürelerinden dolayı doğada sadece $_{15}P^{31}$ bulunmaktadır [4]. Fosfor izotopları, yarılanma süreleri, bozunma modelleri ve enerjileri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 : Fosfor izotopları, yarılanma süreleri, bozunma modelleri ve enerjileri.

İzotop	Yarılanma Süresi	Bozunma Tipi	Bozunma Enerjisi (MeV)
$_{15}P^{28}$	0.28 s	β^+	13.8
$_{15}P^{29}$	4.4 s	β^+	4.95
$_{15}P^{30}$	2.5 min	β^+	4.24
$_{15}P^{31}$	-		
$_{15}P^{32}$	14.3 d	β^-	1.71
$_{15}P^{33}$	25 d	β^-	0.248
$_{15}P^{34}$	12.4 s	β^-	5.1

P atomunun elektronik konfigürasyonu $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^3$ dur. Elektronik yapısını bir sonraki soygaza benzetmek için 3 elektron alması gerekmektedir. Bu üç elektronu alabilmek için çok yüksek enerji gerekmektedir (1450 $kJ.mol^{-1}$), bu nedenle iyonik bileşikler P^{-3} iyonunu nadir içerirler. Doğada bileşiklerinin büyük çoğunluğu kovalent bağ içermektedir.

Günümüzde bilinen 100,000'i aşkın fosfor bileşiği bulunmaktadır ve bunların büyük çoğunluğu kovalent karakter göstermektedir. İyonik bileşikleri (örneğin Na_3P) P atomundan P^{+3} iyonuna dönüşebilmek için yüksek enerji gerektirdiğinden oldukça azdır [9].

Fosfor bileşiklerinin büyük çoğunluğu oksijenle, karbonla, nitrojenle ve metalle olan bileşikleridir. Önemli bir azınlık ise borla, silisyumla, sülfürle ve halojenlerle yaptığı bileşiklerdir. Doğada ise sadece P-O ve P=O bağlarını içeren fosfat şeklinde bulunur.

Elementel fosforun 4 tane allotropik formu bulunmaktadır: beyaz (ya da sarı), kırmızı ve siyah (ya da mor). Tabii fosfor, saf iken renksiz ve şeffaf olan çok reaktif beyaz fosfordur. Bu suyun altında çözünmez fakat karbon disülfürün altında çözünmektedir. Hava ile temas ettiğinde pentaoksit kendiliğinden yanmaktadır ve oldukça zehirlidir. Havada maruz görülen maksimum konsantrasyonu 0,1 $mg.m^{3'}$dür. Bu nedenle beyaz fosfor su altında saklanmalı, maşa ile tutulmalı ve cilt ile temas ettirilmemelidir. Güneş ışığına maruz kaldığında ya da kendi buharında 250 °C'ye kadar ısıtıldığında kırmızı fosfora dönüşür.

Kırmızı fosfor, beyaz fosfor gibi kendiliğinden tutuşmaz ve beyaz fosfor kadar tehlikeli değildir. Fakat belli koşullarda beyaz fosfora dönüştüğü için 200 °C'de tutuşabilir ve ısıtıldığında oksit fosforların oldukça toksik dumanlarını yayar. Oldukça kararlı olmasına rağmen şaşırtıcı şekilde 1 atm basınçta ve 417 °C sıcaklıkta buharlaşır. Pestisitlerde, yakıcı maddelerde, sis bombalarında, mermilerde vs. kullanılmaktadır.

Siyah fosfor ise, beyaz fosforun yüksek basınç altında bekletilmesiyle ya da 8 gün cıva katalisti varlığında siyah kristaller oluşmaya başlamasıyla meydana gelir. Fosforun en az reaktif olan türüdür ve çok zor tutuşur, yarı iletkendir [4].

2.2 Fosfor Kaynakları

Fosfor doğada elementel P halinde değil, en basitten en kompleks bileşiğe kadar bir çok yapıda bulunabilen fosfat halinde bulunmaktadır. Fosfor yeryüzünde bolluk ve bulunabilirlik açısından 11. elementtir ve birçok kayanın yapısında bulunur, ancak bu yapılardaki fosfor konsantrasyonu çok düşüktür. Fosforun doğadaki en büyük rezervi, yer kabuğundaki fosfatlı kayaçlar; ikinci büyük rezervi ise su kaynaklarıdır. Fosfor, kayaçların içerisinde bağlı fosfat halinde bulunur. Yeterli saflık ve miktarda fosfor minerali içeren kayaçlara "fosfat" ya da "fosfat kayası-kaya fosfat" denilmektedir. Genel bir terim olan kaya-fosfat ibaresi, doğada yüksek miktarda fosfor elementi içeren mineraller ile birlikte, fosfat-kayası ve yoğunlaştırılmış ürünleri de kapsamaktadır. Ticari olarak P ihtiyacı bu alanlardan giderilmektedir [Url-2].

P kaynaklarının geri kazanımı; tarımsal alanlarda organik gübre, hayvansal yemler ve deterjan yapımında kullanımı sayesinde gerçekleşmektedir. Gübre üretimi fosforik asitin, öğütülen fosfat kayasıyla ya da amonyakla muamelesiyle yapılmaktadır. Dünya yüzeyinde fosfat kayaçlarının % 85'lik kısmı gübre üretiminde, % 15'lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalürjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi, harp sanayi ve kimya sanayinde kullanılmaktadır [Url-3].

2.3 Fosforun Su İçerisinde Dağılımı

Fosfor, doğada mineral halde ($Ca_3(PO_4)_2$, Al ve Fe fosfatlar vb.) veya organik bağlı halde (nükleik asitler, ATP, fosfolipidler vb.) bulunur. Organik bağlı fosforlar biyolojik aktivitelerle parçalanarak orto-fosfat ($PO_{4^{-3}}$) iyonu halinde serbest hale geçerler. Bu fosfatlar, ya doğada ortamlarda birikir ya da organizmalar tarafından sindirilir.

Su ve atıksularda toplam fosfor miktarı orto-fosfat, poli-fosfat ve organik bağlı fosfor biçiminde gruplandırılabilir. Poli-fosfatlar da kendi içinde piro-fosfat ve tripoli-fosfat olmak üzere ikiye ayrılır.

Fosfat iyonik grubunda fosfor atomu iyonik tetrahedron yapının merkezinde; oksijen atomları ise köşelerinde yer alır. Genel olarak atıksularda toplam fosforun % 70-90' i civarında değişen miktarlarında orto-fosfat formu baskındır.

Poli-fosfatlar birden fazla orto-fosfat gurubunun birleşmesiyle oluşurlar ve tipik P-O-P bağları içerirler. Poli-fosfatlar zincir yapısında moleküllerdir ve birden fazla orto-fosfat molekülünden su uzaklaşması ile elde edilen dehidrate şekiller olduklarından su ortamında zamanla hidrolize uğrarlar ve orto-fosfat hallerine geri dönerler. Bu dönüşüm olayının hızı, sıcaklığın bir fonksiyonudur ve sıcaklık kaynama noktasına yaklaştıkça hız artar. Hidroliz hızı, aynı zamanda pH değerinin düşürülmesi ile arttırılabilir. Kompleks fosfatların hidrolizi aynı zamanda bakteriyel enzimlerle de olmaktadır. Bu nedenle temiz sularda dönüşüm hızı, atıksulara oranla daha yavaş olmaktadır.

Organik bağlı fosfor bileşikleri çok farklı formlarda bulunabilirler. Ham evsel atıksularda fosfor bileşiklerinin yaklaşık dağılımı, orto-fosfat 5 mg $P.L^{-1}$, tripolifosfat 3 mg $P.L^{-1}$, piro-fosfat 1 mg $P.L^{-1}$, organik fosfatlar 1 mg $P.L^{-1}$şeklindedir [12].

Doğal su ortamlarında ve atıksularda fosfatların en sık karşılaşılan türleri ortofosfatlar ($-PO_4$), pirofosfatlar ($-P_2O_7$) ve tripolifosfatlardır. Polifosfatlar da zamanla ortofosfatlara dönüşürler. Bu yüzden ortofosfat, sularda bulunan fosforu temsil edebilir ve alg büyümesi için kolayca elde edilebilirdir. Fosforik asit üç protonludur ve ard arda proton verme reaksiyonları için asitlik sabitleri $10^{-2,1}$, $10^{-7,2}$, $10^{-12,3}$'dür. Bu yüzden ortofosfatların dağılımı pH ile belirlenir. Dihidrojen fosfat ve monohidrojen fosfat iyonları ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}) pH değeri 5-9 aralığında su içerisinde baskın olan türlerdir. Poli-fosfatlar da aynı pH aralığında mevcut olabilirler; ancak tipik olarak orto-fosfatlardan daha düşük konsantrasyonlarda bulunurlar [13].

2.3.1 İçme ve kullanma sularında fosfor

Polifosfatlar, su kaynaklarında korozyonu önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Polifosfatlar, yumuşatılmış suların kalsiyum karbonat stabilizasyonunda yeniden karbonlama ihtiyacını gidermek için de kullanılırlar.

Bütün yüzey suları azda olsa sucul organizmaların büyümesine olanak sağlar. Yüzeyde yaşayan ve serbest yüzebilen organizmalar plankton olarak adlandırılır. Bunlar, çevre mühendisleri için büyük önem arz ederler. Planktonlar hayvan olarak sınıflandırılabilen zooplanktonlar ve bitki olarak sınıflandırılabilen fitoplanktonlardan oluşur. Fitoplanktonlar ağırlıklı olarak alg ve siyanobakterlerden ibaret olup, bu organizmalar klorofil taşıdıklarından büyümeleri sudaki temel besi

elementlerinin (azot ve fosfor) varlığına büyük oranda bağlıdır. Araştırmalar azot (N) ve fosforun her ikisinin de alg ve siyanobakterlerin büyümeleri için gerekli olduğunu ve bu elementlerin miktarındaki azalmayla birlikte bu organizmalarının büyüme hızlarının kontrol edilebildiğini ortaya koymuştur. Azot ve fosforun çok olduğu yerlerde rahatsız edici ortam şartlarına yol açacak alg patlamaları meydana gelir. Azot ya da fosforun, ya da her ikisinin birden çok kısıtlı miktarlarda bulunması durumunda, alg patlamalarının görülmediği tecrübeyle sabittir. Sucul ortamlarda inorganik fosfor için belirlenen kritik konsantrasyon yaz aylarında 5 $\mu g.L^{-1}$' dir [14].

2.3.2 Atık sularda fosfor

Evsel atıksu, fosfor bileşikleri bakımından zengindir. Sentetik deterjanların banyolara/mutfaklara girmesinden önce, evsel atıksudaki inorganik fosfor konsantrasyonu genellikle 2 ile 3 $mg.L^{-1}$ ve organik fosfor konsantrasyonu ise 0,5 ile 1,0 $mg.L^{-1}$ arasında bulunmaktaydı. Atıksudaki insan kaynaklı inorganik fosforun çoğu, insan atığındaki proteinlerin metabolik olarak parçalanmasından kaynaklanmaktadır. İnsanlar tarafından atılan fosfor miktarı, proteinli gıda alınmasına bağlı olarak değişmekle beraber, kişi başına ortalama 1,5 gr/gün'dür.

Hane temizliği için tasarlanan sentetik deterjanların çoğu, ucuz dolgu malzemesi ve kireç bağlayıcı olarak büyük miktarlarda polifosfat içerirler. Bunların çoğu yapılarında yaklaşık % 12–13 fosfor ya da % 50'nin üzerinde polifosfat bulundururlar. Bu tip maddelerin sabuna bir alternatif olarak kullanımının artması, evsel atıksulardaki fosfor miktarının büyük oranda artmasına neden olmuştur. Sentetik deterjanların kullanılmaya başlanması ile sucul ortamlardaki fosfor konsantrasyonları 2 ila 3 kat arttığı tahmin edilmektedir.

Atıksu arıtımının biyolojik proseslerinde rol oynayan bütün organizmalar üreme ve yeni hücrelerin sentezi için fosfora gereksinim duyarlar. Bu bakımdan, evsel atıksular içerdikleri organik maddenin stabilizasyonu için gerekli fosfor miktarından çok fazla miktarda fosfor içermektedirler. Bu durum, biyolojik atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularındaki fosfor miktarına bakılarak anlaşılabilir. Ne var ki birçok endüstriyel atıksu, arıtımda kullanılan mikroorganizmaların optimum büyüme şartlarını sağlayacak kadar fosfor içermemektedir yada hiç içermemektedir. Bu tarz durumlarda fosfor eksiği, atıksuya inorganik fosfor eklenmesi yoluyla giderilir [14].

2.4 Fosforun Önemi

Fosfor yeryüzünde çoğunlukla kayalarda, toprakta, sularda ve yaşayan organizmalarda bulunmasına rağmen gaz hali yoktur ve atmosferde fosfor bulunmaz. Birçok koşulda fosfor 4 oksijenle bağ yaparak fosfat oksianyonu haline dönüşmektedir. Fosforun elektron konfigürasyonundaki 3s ve 3p orbitallerindeki elektronların 3d orbitaline geçebilme özellikleri fosfata kimyasal esneklik ve reaktiflik kazandırmaktadır. Bu sayede yaşamsal faaliyetlerde farklı yapılarda ve görevlerde bulunabilmektedir. Kimyasal çeşitliliği sayesinde organizmalar için enerji akışı sağlar, bu anlamda da yaşam için temel elementtir [4].

2.4.1 Fosforun biyolojik önemi

Canlı sistemlerde sürekli madde ve enerji akışına ihtiyaç vardır. Madde, çevreden elde edilir ve metabolitlerin uygun konsantrasyonlarda kalması, molekülleri oluşturmak ve biyolojik işleyişi devam ettirmek için eski yapılarla yer değiştirip yeni yapılar oluşturur. Enerji 4 fizyolojik işlem ile tüketilir; fotosentez, glikoliz, hücre solunumu ve fermantasyon. Bunlar yaşamı başlatan ve devam ettiren biyokimyasal ve biyofiziksel işlemlerdir.

İnorganik fosfat (P_i) enerji metabolizmasında, nükleik asitlerinde biyozsentezinde ve zarın yapısında kilit bir rol oynamaktadır. Hayvanların kemik oluşumları, kan ve idrarda tampon etkisi, enzim hareketi, enerjinin depolanması, kas kasılması ve beynin işleyişi de inorganik fosfatın metabolik görevlerindendir [4].

Fosfor ayrıca vitaminlerin sindirilmesi ve besinlerin enerjiye dönüştürülmesinde de yardımcı rol oynar. Fosfatların birçok önemli reaksiyonları özellikle ATP, ADP ve fosfokreatinin işlevleri ile ilişkilidir.

Fosfatlar, pirofosfatlar ve ATP hücre içerisinde fosfor kaynağıdır. Özellikle hayvansal gıdalarda bulunur. Diyetle alınan fosfatların serbest formu ince bağırsaklardan emilir. Vücutta kemiklerde % 90 kalsiyum trifosfat, kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) ve hidroksiapatit kristalleri halinde; plazmada ise 0,03-0,04 mg inorganik halde bulunur. İdrarla inorganik fosfat halinde atılır. Günlük fosfor ihtiyacı 2 g P/kişi'dir [Url-4].

Fosfor birçok gıda grubunda fosfat olarak bulunmaktadır. Kırmızı et, balık, süt ve süt ürünleri, tahıllı ekmek bunlara örnek verilebilir. Fosforun vücudumuzda birçok

görevi bulunmasının yanı sıra fazlalığında ve eksikliğinde insanoğlu için zararlı hale gelebilmektedir.

Fosfor eksikliğinde karaciğer hastalıkları, vücutta mikroplanma gibi rahatsızlıklar görülür. Özellikle kasları ve kemikleri olumsuz yönde etkileyerek kas hücrelerinin zarar görmesine, kasların ve kemiklerin güçsüzleşmesine neden olur. Sinir – kas ilişkisinde ve beyin fonksiyonlarında aksaklıklara yol açar. Fosfor eksikliğinin en önemli nedenleri yetersiz beslenme, fosforun bağırsaklardan yeterince emilememesi, alkol kullanımı ve idrar söktürücü ilaçlardır.

Fosfor eksikliği gibi fosfor fazlalığı da sağlık açısından zararlıdır. Fosfor fazlalığı, kalsiyum dengesini bozarak kalsiyum dengesizliğinden kaynaklanan sorunlara neden olur ve kemik yoğunluğunun ve gücünün azalmasına yol açar. Bunun neticesinde kemikler direncini yitirir ve kolay kırılır. Fosfor fazlalığı, tansiyonu da yükseltir. Ayrıca, çeşitli tarım ilaçları gibi aşırı fosfor içeren maddelerin içilmesi ya da bu maddelerle temas edilmesi halinde fosfor zehirlenmesi meydana gelebilir [Url-6].

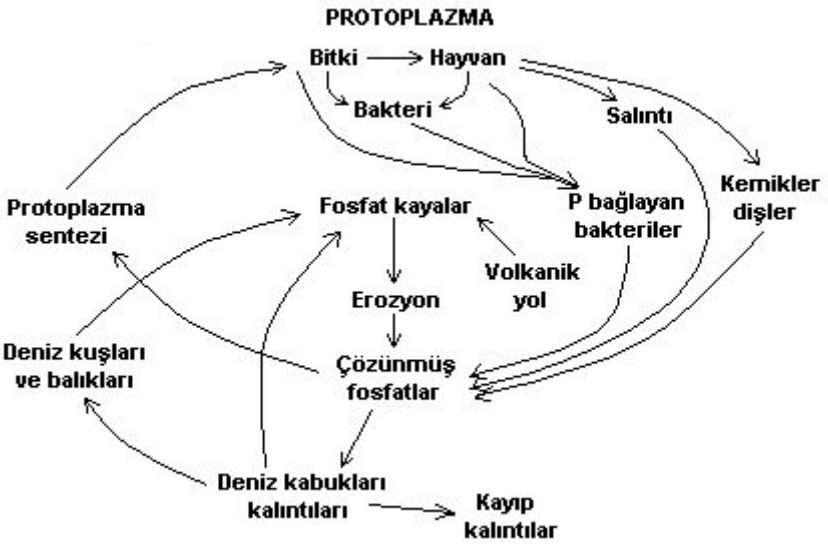
2.4.2 Fosforun çevre için önemi

Her ne kadar fosfat doğada geniş miktarda mevcut ise de oksijene olan büyük ilgisinden dolayı asla serbest halde bulunmaz, bileşik halde bulunur. Yeryüzünde yaşayan bütün canlıların hava, su ve besin maddelerini mutlak suretle ihtiyaçları vardır. Toprak üzerinde yaşayan bitkilerin, toprağa kök salarak tutunabilmesinden büyüyüp gelişmesine ve ürün verebilmesine kadar, topraktaki besin maddelerinden faydalanmaları gereklidir ve bu besin maddelerinin en önemlisi fosfor ve fosforlu bileşiklerdir [17].

Fosfor doğada, bitki ve özellikle hayvanların gövde yapısında (hücre ve dokular) bulunan önemli bir elementtir. Su ekosistemindeki fosfor ise biyokimyasal ve kimyasal dengenin anahtar elemanlarından biridir. Sularda fosfor çeşitli fosfor bileşikleri şeklinde bulunur ve gerek doğal su ortamında gerekse atık su ortamında gerçekleşen pek çok reaksiyona girer. Göl sularında bulunan fosforun büyük bir kısmı (% 90) organik fosfor olarak canlıların hücre yapısında ve ölü organik maddeler içerisinde bulunur [18].

2.4.2.1 Fosfor döngüsü

Fosfor bütün yaşayan organizmalar için temel element olmasının yanı sıra dünyada yaşayan ve yaşamayan varlıklar arasında önemli bir bağlantı noktasıdır. Bu yaşayan ve yaşamayan varlıklar arasında bağlantı kurma noktasında doğal mikrop kümelerinin rolü büyüktür. Fosfor döngüsü, diğer döngülerden (Oksijen, Azot, Sülfür...) farklıdır. Bunun nedeni uçucu olmadığı için atmosfere geçmemesidir. Doğal bir fosfor döngüsü Şekil 2.1' de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. : Fosfor döngüsü.

Fosfor döngüsü inorganik ve organik olmak üzere iki kategoride ele alınabilir: Birinci döngü uzun süreli olan inorganik döngü, ikincisi ise kısa süreli olan ekolojik döngüdür.

İnorganik döngü, fosforun karalardan denizlere ve denizlerden de yeniden karalara taşınmasıyla olur. Fosforun birincil kaynağı kayaçlardır. Fosfor, kayaçların yapısında fosfat olarak bulunur. Kayaların aşınması ve erozyon gibi süreçlerle fosfat havzalardan akarsulara ve buradan da okyanuslara taşınır ve diğer minerallerle birlikte milyonlarca yıl süren devrelerde birikir ve tortulaşır. Kabuk çarpışmaları sırasında deniz tabanının bir kısmı yüzeye çıkar ve karasal yapı oluşturur. 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.

Fosforun ekosistemlerdeki döngüsü ise daha hızlıdır. Tüm canlılar eser miktarda fosfora gereksinim duyarlar. Bitkiler, fosforun çözünüp iyonlaşmış formu olan orto-fosfatları kullanırlar ve yüksek hızda tüketirler. Otçul hayvanlar için fosforun tek kaynağı bitkilerdir. Etçil hayvanlar ise otçul hayvanları yiyerek fosfor gereksinimlerini karşılarlar. Hayvanlar, fosforun bir kısmını dışkı ve idrar yoluyla atarlar. Ölü canlıların çürümesiyle de bir kısım fosfor toprağa taşınır. Toprağa karışan fosfor, buradan yine bitkiler tarafından alınarak döngüye katılır. Bunların yanı sıra volkanik faaliyetler sonucunda magma tabakasından da yeryüzüne fosfat kazandırılabilir. Fosfor, özellikle sucul ekosistemde bitki büyümesinde sınırlayıcı nütriyenttir. Fosforun ana kaynağı kayaçlar olmasına karşın, ticari gübrelerle döngüye daha fazla fosfor katılır [19].

2.4.2.2 Ötrofikasyon

Dünyanın en büyük besin kaynağı habitatı durumunda bulunan deniz, akarsu ve göllerin kirlenmesi sonucu canlıların hayatı olumsuz yönde etkilendiğinden ya da yok olma riskiyle karşı karşıya kaldığından besin zincirinin döngüsünde sorunlarla karşılaşılması kaçınılmaz gözükmektedir. Haliçler, göl ve göletler gibi kapalı su havzalarında karşılaşılan çevre problemlerinden birisi de ötrofikasyondur.

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 2004 yılında yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre ötrofikasyon: "Göl veya su hareketleri kısıtlı olan kapalı veya yarı kapalı koy, körfez, haliç, lagün, ve benzeri su ortamlarına özellikle karbon, azot ve fosfor gibi besin maddelerinin taşınması ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesi" biçiminde tanımlanmaktadır.

Ötrafikasyon zengin içerikli maddelerin (fosfor ve azot) durgun sularda fazla miktarda bulunması sonucu oluşur. Bu da fitoplanktonların büyümesine neden olur ve bu sebeplerle nehirler zehirli birer balçık haline gelirler.

Bitkilerin aşırı büyümesi, fitoplankton türlerinin artması ve türlerin arasında geçiş, suyun berraklığını kaybetmesi, tadı ve kokusuyla ilgili problemler, oksijenin azalması, winterkillin artması ve biyolojik çeşitliliğin azalmasıdır. Bitkilerin aşırı büyümesi de dolaylı yoldan fosfor ve azotun artmasına sebep olur. Fosfor ve azotun hızla birikmesi fitoplanktonların da artmasını ve akışlarını hızlandırır ve bunun etkisiyle de diğer bitkilerin bu besinleri emmesi kolaylaşır. Birçok gölde bulunan

siyanobakterileri ve mavi yeşil algler ötrofik göllerde baskın alg türüdür. Ötrofikasyonun artması su kalitesini düşüren etmenlerdendir.

Ötrofikasyonun kontrol altına alınabilmesi ve önlenebilmesi zordur. Her su sistemi birbirinden farklı olduğu için doğal veya antrofojenik yöntemlerden doğru olanı seçmek, uygulamak ve başarılı sonuç almak zaman alır. Ötrofikasyonun düzeltilmesi için birçok alanda geç kalındığı için yapay maddeler birçok su sistemi için artık bir gereksinim haline gelmiştir. Ancak yine de doğal yöntemler de mümkündür. Ekonomik, sosyal, tarımsal ve hükümet politikalarında yapılacak birkaç değişiklikle ötrofikasyon kontrol altına alınabilir veya önlenebilir [20].

2.5 Fosforun Giderilmesi

Fosfor yüzey sularında özellikle sucul bitkiler için çoğunlukla büyümeyi sınırlandırıcı başlıca faktördür. Sucul bitkilerin büyümesini hızlandıran bu elementin su içerisinde kritik konsantrasyonu çözünmüş fosfor için 0,01 $mg.L^{-1}$ ve toplam fosfor için 0,02 $mg.L^{-1}$ düzeyindedir [20,21]. Bununla birlikte konulmuş olan fosfor deşarj standartları alıcı sucul ortamın özelliklerine bağlı olarak bölgeler arasında farklılıklar gösterebilmektedir. Ülkemizde ise kentsel atıksu arıtımı yönetmeliğine göre su sirkülasyonunun düşük olduğu hassas su kütlelerine yapılacak deşarjlarda toplam fosforun en az % 80 düzeyinde giderilmesi istenmektedir [Url-6].

Bir arıtma tesisinde doğal halinde giderilecek fosfor miktarı, başlıca atıksuyun karakterinden etkilenir. Örneğin kırsal, kentsel ve tarımsal atık sular yapılan etkin faaliyetlere göre yüksek bir aralıkta (15 ~ 2000 mg $P.L^{-1}$) fosfor içerebilirler [24, 25].

Fosfor giderimi için en uygun adsorbentin seçimi adsorbentin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine, fosforu adsorbe ve desorbe edebilme yeteneğine, maliyet ve temininindeki kolaylığa (yerel olarak elde edilebilirliğine) bağlıdır. Adsorbentler aşınmaya karşı yüksek mukavemet gösterebilme özelliği taşımalıdır. Ayrıca rejenerasyon sonrasında, sorbsiyon özelliklerini yüksek düzeyde koruyabilmelidir. Adsorbentler doğal materyallerden temin edilebileceği gibi yapay olarak da üretilebilirler. Bazı endüstriyel atıklar ya da yan ürünler de adsorbent olarak uygunluk gösterebilmektedirler. Atıksulardan fosfor gideriminde maliyetli düşük ve temini kolay materyallerin kullanımının test edilmesi çalışması süregelmektedir [26].

3. ADSORPSİYON

Sorpsiyon terimi gözenekli yapıya sahip katıların ya da sıvıların iç yüzeylerinde hem de katıların, sıvıların ya da mesomorphların dış yüzeylerinde bir maddenin tutulmasının her tipini tanımlamada kullanılmıştır.

Adsorpsiyon, sorpsiyonun bir kategorisidir ve çoğunlukla atom, iyon ya da moleküllerin gözenekli bir katının yüzeyinde birikmesi ve derişik hale gelmesini ifade eder. Genelde adsorpsiyonda adsorblayıcı katı "adsorbent", katı yüzeyde biriken madde de "adsorbat" olarak adlandırılır. Tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılması süreci de "desorpsiyon" olarak adlandırılır. Adsorpsiyon mekanizması,

a) *Fiziksel Adsorpsiyon:* Fiziksel adsorpsiyonda elektron alış verişi gerçekleşmez. Bu yüzden mevcut moleküllerin elektron yükü özelliklerinden bağımsız olarak uygun enerji tarafları arasında moleküller arası etkileşimler meydana gelir. Fiziksel sorpsiyon sıvılarda buharlaşma ısısı ile, gazlar da ise yoğunlaşma ile karşılaştırılabilir ve etkileşim enerjileri ile karakterize edilebilmektedir. Adsorplanan madde nispeten zayıf Van Der Waals bağları ile yüzeyde tutulur ve yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon ısısı ile çoklu tabakalar halinde gerçekleşir [27].

b) *Kimyasal Adsorpsiyon:* Spesifik yüzey tarafları ve çözücü molekülleri arasında bir elektron alışverişini içerir ve sonuç olarak bir kimyasal bağ oluşur. Kimyasal adsorpsiyon adsorblayanın yüzeyi ve adsorblanan arasında etkin kimyasal bağların gücüne bağlı olarak meydana gelir ve etkileşimde bulunan enerjinin büyüklüğüyle karakterize edilir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olabilir [26].

Bir solüsyondan bir maddenin adsorpsiyonu hem fiziksel hem de kimyasal etkilere bağlı olabilir. Fiziksel etkiler elektrostatik dış-küre yüzey komplekslerini (örneğin iyon değişimi) ve Van Der Waals kuvvetlerini içerir. Kimyasal etkiler ise iç-küre yüzey komplekslerinin içerdiği kısa mesafeli etkileşimler sonucu oluşan iyonik grup (ligand) değişimini, kovalent bağlanmayı veya hidrojen bağlanmayı kapsar.

Katılardaki yüzey fonksiyonel grupları adsorpsiyonda önemli rol oynarlar. Yüzey fonksiyonel grupları sırasıyla aşağıda gösterildiği gibi H^+ ve OH^-'ın adsorbsiyonu ile proton alabilir ya da verebilirler [28].

$$S\text{-}OH + H+ \leftrightarrow S\text{-}OH^{2+} \quad \textbf{(3.1)}$$

$$S\text{-}OH \leftrightarrow S\text{-}O^- + H^+ \quad \textbf{(3.2)}$$

Burada Lewis asitleri S ile sembolize edilmiştir ve proton veren yüzey hidroksilleri Lewis bazlarıdır. Su molekülü kararsızdır ve solüsyondaki inorganik ya da organik anyonla yer değiştirebilir. Böylece anyon, metal katyona bağlanabilir. Bu proses ligand değişimi olarak adlandırılır. Lewis asit tarafları kil minerallerinin kenar yüzeyleri üzerinde mevcut olabilir. Ayrıca kil minerallerinin kenar yüzeyleri üzerinde sıralı biçimde dizilmiş OH grupları da vardır. Bu kenar yüzeyi OH grupları silanol (SiOH) ve aluminol (AlOH) olarak adlandırılır. Bir yüzey fonksiyonel grubu ile katı çözeltisinde mevcut bir iyon ya da molekül arasında bir etkileşim olduğunda kararlı bir yüzey kompleksi oluşur. Gerçekleşen bu reaksiyonun tümü yüzey kompleksleşmesi olarak adlandırılır [28]. Yüzey kompleksleri iki yapısal konfigürasyonda mevcut olabilir:

1.*İç-Küre Yüzey Kompleksleri:* Yüzey fonksiyonel grupları ve adsorplanan iyon ya da molekül arasında su molekülleri mevcut değilse bu bir iç-küre yüzey kompleksidir. İç-küre yüzey kompleksleri monodentate (tek bir oksijenle bağlı), bidentate (iki oksijenle bağlı) ve tek çekirdekli ya da çift çekirdekli olabilir. Bu kompleksler hem iyonik hem de kovalent bağlar içerebilen güçlü komplekslerdir [28].

2. *Dış-Küre Yüzey Kompleksleri:* Yüzey fonksiyonel grupları ve adsorplanan iyon ya da molekül arasında en az bir su molekülü içeren komplekslerdir. Dış-küre yüzey kompleksleri elektrostatik kulombik etkileşimler içerirler ve bu yüzden iyonik ya da kovalent bağlar içeren iç-küre yüzey komplekslerine kıyasla zayıftırlar. Dış-küre yüzey kompleksleşmesi genellikle hızlı bir prosestir ve tersinirdir. Adsorpsiyon sadece adsorplanan madde ile zıt yüklü yüzey üzerinde meydana gelir [28].

İç-küre yüzey kompleksleşmesi genellikle dış-küre yüzey komplekslerinden daha yavaştır ve sıklıkla tersinmezdir. İç küre kompleksleşmesi orijinal yükten bağımsız olarak adsorblayıcı üzerindeki yükü nötralize edebilir, azaltır, arttırır ya da tersine çevirebilir. İç-küre yüzey kompleksleşmesi yoluyla iyonların adsorpsiyonu yüzey yükünden bağımsız olarak meydana gelebilir. Genellikle dış ve iç-küre yüzey kompleksleşmeleri eş zamanlı olabilmektedir [28]. Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir. Konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak cereyan eden bu difüzyon süreci film ve gözenek difüzyonu olmak üzere iki yol takip eder:

1. Film difüzyonu akışkan fazda bulunan adsorplanacak maddelerin adsorplayıcının yüzeyinde bulunan sıvı filmi geçerek adsorplayıcının yüzeyine ulaşmasıdır.

2. Gözenek difüzyonu ise akışkan fazında bulunan adsorplanacak maddelerin etkin çaplarına, konsantrasyonlarına ve diğer özelliklerine bağlı olarak adsorplayıcının gözeneklerinin içerisine doğru yayılımıdır.

Difüzyon mekanizması dışında, adhezyon ve kohezyon kuvvetlerinin de adsorpsiyon sürecinde etkisi vardır. Adhezyon, maddenin molekülleri ile temas halinde olduğu diğer bir madde arasındaki çekim kuvvetidir. Kohezyon ise maddenin kendi moleküllerinin birbirini çekim kuvvetidir. Eğer bir akışkan ortamda adsorplanacak bir madde için kohezyon kuvvetleri adhezyon kuvvetlerinden yüksek ise bir adsorplayıcının yüzeyine tutunması küçük mertebede gerçekleşir. Sonuç olarak adsorpsiyon sürecinde film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon etkisi belirleyici olmaktadır.

3.1 Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

pH değeri, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplanabilirler. Bu yüzden diğer iyonların adsorpsiyon düzeyleri sulu çözeltinin pH'ından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorpsiyon pH'ı sadece solüsyondaki iyonların durumunu değil, adsorplayıcının yüzey özelliklerini (yüzey elektriksel yükünü ve yüzeydeki fonksiyonel grupların serbest hale geçmesini) de etkiler. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu

nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı genellikle yoğuşma veya kristalizasyon ısısı mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olur. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcının spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktifleştirme işlemi uygulanır.

Adsorplanan maddenin zerrecik hacmi, çözücüye karşı elektron ilgisi ve polaritesi (yükü) adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Mikro gözenekli katıların gözeneklerinin, adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olması halinde adsorpsiyon etkinliği azalır.

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorplanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorbat-çözücü bağının 15 kuvvetli olması anlamına gelir. Bu durum da adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olur.

Adsorpsiyon hızı akışkan ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında adsorplayıcı etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım sağlandığında ise adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör gözenek difüzyonu olur.

3.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit bir sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, belli başlangıç miktarlarında adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin denge halinde dağılımını göstermektedir. Deneysel denge verilerini değerlendirmek için araştırmacılar pek çok izoterm modelleri önermişlerdir. Langmuir eşitliği en yaygın bir biçimde kabul gören adsorpsiyon modellerinden biridir. Düzlemsel bir yüzey üzerinde gaz moleküllerinin adsorpsiyonunu modellemek için 1918 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Langmuir izotermi, adsorbentin yüzeyinde alıcı uçların bulunduğu esasına dayanır. Her alıcı ucun sadece bir zerrecik adsorplayacağı

kabul edilir. Bu biçimde oluşan tabakanın bir zerrecik kalınlığında olması beklenir. Ayrıca, adsorbentin tüm uçları adsorplanan zerreciklere eşit çekim kuvveti uygular ve adsorbe olan bir zerrecik adsorbent üzerinde başka bir zerrecik ile etkileşimde bulunmaz. Langmuir adsorpsiyon izotermi denklem **(3.3)**'de verildiği gibidir [29].

$$q_d = \frac{Q_{max}\, K_L\, C_d}{1 + K_L\, C_d} \qquad \textbf{(3.3)}$$

q_d, denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g); q_{max}, maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g); K_L, adsorpsiyon enerjisiyle ilgili model sabitini (L/mg) ve C_d, dengede sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunu (mg/L) gösterir. Langmuir modelinde K_L, Langmuir sabitini yorumlamak için ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresi önerilmiştir. R_L değerleri adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. R_L ve K_L arasındaki ilişki denklem **(3.4)** eşitliğinde gösterilmektedir.

$$R_L = 1\,(1 + K_L\, C_O)^{-1} \qquad \textbf{(3.4)}$$

C_0, adsorbatın çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu gösterir (mg/L).

R_L değerlerine göre absorpsiyonun özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. : R_L değerine göre adsorbsiyonun özelliği.

R_L Değerleri	Adsorpsiyonun Özellikleri
$R_L > 1$	Uygun Değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Geri Dönüşsüz

Freundlich izotermi adsorpsiyonu tersinir tanımlar ve adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı değildir. Freundlich eşitliğinin en önemli dezavantajlarından birisi, maksimum bir adsorpsiyonun tahmin edilemeyişidir. Heterojen sistemler için daha uygun olan bu modelde, 1/n heterojenlik faktörü olarak karakterize edilebilir [30]. Bu model, denklem **(3.5)** eşitliğinde gösterildiği gibi açıklanır.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad \textbf{(3.5)}$$

q_d, denge halinde katı fazda adsorplanmış adsorbat miktarını (mg/g); C_d, denge halinde sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunu (mg/L); K_F, Freundlich model sabitini (L/g), 1/n sabiti ise heterojenliği gösterir. Genelde yüksek K_F değeri, yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterir. n>1 durumu ise adsorbatın adsorbent üzerine adsorpsiyonunun lehte olduğu anlamına gelir ve daha yüksek n değerlerinde adsorpsiyon yoğunluğu daha güçlüdür [31].

Yukarıda bahsedilen iki parametreli izoterm modelleri bazı araştırmacılar tarafından geliştirilerek üç parametreli izoterm modellerine dönüştürülmüştür. Üç parametreli izoterm modelleri, genellikle iki parametreli izoterm modellerinin modifiye edilmiş halleridirler ve çoğunlukla geliştirildikleri ilkel modele uyum gösterirler.

4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Biplob K. B. ve arkadaşları portakal atıklarının oldukça yaygın atıklar olması ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle, zirkonyum (IV) immobilize ederek sulu ortamlardan fosfat giderimi üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmada kinetik hesaplamalar, pH değerinin ve diğer anyonların etkileri ve adsorpsiyon hesaplamaları yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izotermine göre 57 mg P/g olduğu belirlenmiş ve ticari olarak yaygın kullanılan zirkonyum ferrit ve MUROMAC XMC 3614 maddeleri ile karşılaştırılmıştır. Portakal atıklarından elde edilen jelin zirkonyum ferrite göre fosfat giderimi için dört kat daha uygun bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, düşük pH değerlerinde çalışıldığında fosfat adsorpyionun yüksek verimle gerçekleştiği, yüksek pH değerlerinde çalışıldığında ise fosfat gideriminin bastırıldığı belirlenmiştir. Fakat pH değeri, 9'un üzerine çıktığında fosfat gideriminde % 85 oranlarına kadar ulaşıldığı gözlenmiştir. Elüsyon çalışmalarında NaOH çözetisi kullanmışladır. Böylece inorganik fosfat gideriminde oldukça yüksek verim elde edilebilecek Zr(IV) immobilize edilmiş SOW jelin etkinliğini kanıtlanmışlardır [32].

Philip L. Sibrell ve arkadaşları tarımsal atıksulardan fosfat gideriminde adsorbent olarak asit maden dranajı (AMD) çamurunu kullanmışlardır. AMD çamuru, asit madenlerinin dranajlarının nötralizasyonu sırasında açığa çıkan bir atık üründür ve içerisinde birçok metal oksit olduğundan fosfor gideriminde kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu çalışmada 6 farklı AMD çamuru karşılaştırılmış ve P sorpsiyon kapasitesi, kinetiği ve fiziksel özellikleri gösterilmektedir. Fe ve Al içeren çamur karışımdan, diğer karışımlara daha göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek bulunmuştur. Konsantrasyon 1 $mg.L^{-1}$ P iken adsorpsiyon kapasitesi 20,000 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Kinetik hesaplamalarda ise 5 dakikadan daha kısa bir sürede konsantrasyona bağlı olarak % 60–90 oranlarında fosfor giderimi gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir [33].

Zeng L. ve arkadaşları bir endüstriyel atık olan ve % 30'dan fazla demir oksit içeriğine sahip demir oksit posası kullanımı ile çözeltilerden fosfat giderimini test etmişlerdir.

Yüksek giderim verimi elde edilen bu çalışmada başlangıç pH değerinin artışı ile fosfat adsorbsiyonunda azalma gözlenmiştir (10 mg P/g'lık bir başlangıç konsantrasyonunda ve pH değeri 3,2'de adsorplanan fosfat miktarı 8,6 mg P/g iken pH değeri 9,5 olduğunda 4,6 mg P/g değerine düşmüştür). Desorpsiyon çalışmalarında ise demir oksit posası ile adsorplanan fosfatın yaklaşık % 13-14 civarında desorbe edilebildiğini belirlemişlerdir. Fosfatın desorpsiyonunun bu denli güç olması fosfat ile demir oksit arasında güçlü bir bağlanma olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, izoterm çalışmalarında 5 farklı adsorpsiyon izoterm modelini non-lineer yöntemlerle çözümlemiş ve üç parametreli eşitliklerin (Redlich-Peterson ve Langmuir-Freundlich) iki parametreli eşitliklere (Freundlich, Langmuir ve Temkin) göre daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda demir oksit posası üzerine fosfatın adsorbsiyonunun reaksiyon başlangıcında hızlı bir şekilde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir [34].

Aimin Z. ve arkadaşları bu çalışmada kirlilik oluşturan fosfor çökeltilerinden fosfor adsorpsiyonunu klasik Langmuir İzoterm eşitliği ile açıklamışlardır. Kısa süreli izoterm toplu deneyleri ile Chinese Taihu Lake gölünden alınan altı çökelti örneğinin P adsorpsiyon karakterleri üzerinde çalışılmıştır. P adsorpsiyon kapasitesi ve P'ye bağlı enerji sabiti Langmuir izoterm modeli ile hesaplanmıştır. PAC, NAP, EPC0 ve k hesaplanmıştır. Bölünme katsayısı K_p ve PAC'ın değerlerinin önemli ölçüde Fe ve Al miktarlarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Çok geniş oranlarda pH değerinin etkisi üzerinde incelenmiş ve H_2SO_4 ün adsorpsiyon sürecinde en etkili tür olduğu belirlenmiştir [35].

Salah J. ve arkadaşları fosfat madeni atıkları üzerindeki sulu çözeltilerden fosfor adsorpsiyon özellikleri, temel parametreler ve etkileyen mekanizmalar üzerine çalışmışlardır. Araştırmada P gideriminin, ilk fosfor çözeltisinin konsantrasyonunun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın artmasıyla arttığı belirlenirken pH değerleri arttıkça P gideriminin azaldığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon veri kinetik modellemesi, EDS ve FTIR ile PMS üzerindeki fosforun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası analizler göstermektedir ki enerji dağılımı hem klor ve sülfür ile yapılan iyon değişimi hem de hidroksil, karboksilik ve asit halidler grupları gibi bazı fonksiyonel gruplar ile kompleksleştirme arasındadır ve kimyasal bir proses olduğunu göstermektedir. İyon değişim prosesi esas prosesdir. Ayrıca sonuçlar göstermektedir ki bu yöntem ile fosfor miktarı % 43 oranında azaltılarak elde edilen madde gübre olarak kullanılabileceği görüşündelerdir.

Araştırmada, fosfat maden balçıklarının etkili bir doğal adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmaktadır [36].

Xu D. ve arkadaşları bentonit, fırın cürufu, uçucu kül, dört tip kum ve iki tip toprağın her birinden yaklaşık 2 g alarak hazırladıkları karışımlar ile fosfat adsorpsiyonunu farklı başlangıç fosfat konsantrasyonlarında test etmişler ve maksimum adsorplanan fosfat miktarını Langmuir İzoterm modelini kullanarak belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada en yüksek fosfat sorpsiyon kapasitesi 8,89 g P/kg olarak fırın cürufundan elde edilmiştir. Bentonit için ise maksimum fosfat sorpsiyon kapasitesini pH değeri 3,03 iken 0,93 g P/kg olarak gözlemişlerdir. Araştırmacılar bentonitin fosfat adsorplama kapasitesinde nispeten yüksek kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum içeriğinin etkisinin olduğunu ileri sürmüşlerdir [37].

Bahsi geçen çalışmalar dışında farklı adsorbentler de kullanılarak fosfor giderimi amaçlı birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle kullanılan katı adsorbentler topraktan meydana gelmiş doğal mineral olan demir oksit ve oksihidroksitler (e.g. Fe-oxides/oxyhyroxides – barrow,1999, allophane – wada, 1989), mineral yataklarından elde edilen kalsiyum silikat (e.g. wollastonite – brooks et al., 2000, degens et al., 2000), polimerik hidrojeller (e.g. polymeric hydrogels – kofinas and kioussis, 2003; hydrotalcites –shin et al., 1996), şişirilmiş kil (e.g. zhu et al., 1997), kırmızı çamur (akay vd.,1998; pradhan vd., 1998), Hydrotalcite (amin and jayson, 1996; misra and perrotta, 1992; miyata, 1980; seida and nakano, 2000; shine et al., 1996), demir ve demir oksitler (Huang, 2004; Elzinga ve Sparks, 2007), alüminyum ve alüminyum oksitler (Galarnaeau ve Gehr, 1997; Tang vd., 1997; Johnson vd., 2002), yakma fırın cürufu (jahansson ve gustafsson, 2000) ve daha bir çok kullanım alanı bulmuş katı adsorbent mevcuttur.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Türkiye'deki çeşitli içme sularından ve çevresel sulardan fosfor giderimi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile yapılan analizler, UV-Visible PG T80+ Spectrophotometer marka cihaz kullanılarak; Grafit fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile yapılan çalışmalar Varian AA 280Z Zeeman Atomic Absorpition Spectrometer marka cihaz ile gerçekleştirildi.

pH değerlerinin ölçümlerinde 766 Knick pH-meter markalı pH metre, çalkalama işlemlerinde ise Edmind Buhler 7400 Tubingen shaker marka çalkama cihazı kullanıldı.

UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile yapılan analizlerin tamamında ve gerekli tüm çözeltilerin hazırlanması sırasında Nüve marka NS 112 model distilasyon cihazı ile temin edilen saf su kullanıldı.

5.2 Kullanılan Kimyasallar

5.2.1 Fosfor stok çözeltileri

Forforca 1000 $mg.L^{-1}$ konsantrasyonunda fosfor stok çözeltisi hazırlamak amacı ile, 1,0985 g potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) alınarak destile su ile 250 mL'ye tamamlanması ile hazırlandı.

100 $mgP.L^{-1}$ ve 10 $mgP.L^{-1}$ konsantrasyonlarında fosfor ara stok çözeltileri günlük periyotlar ile, 1000 $mgP.L^{-1}$ fosfor stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak ve destile su ile seyreltilerek hazırlandı.

Hazırlanan stok ve ara stok çözeltileri, çalışmalar sırasında istenilen konsantrasyonlara, destile su ile uygun bir şekilde seyreltilerek kullanıldı.

5.2.2 0,02 M molibdenyum (IV) çözeltisi

6,1779 g olarak tartılan Amonyum Molibdat Tetrahidrat [$(NH_4)Mo_7O_{24}.4H_2O$] destile su ile 250 mL'ye tamamlanarak 0,02 M derişiminde Molibdenyum (IV) çözelti hazırlandı.

5.2.3 1,8 M H_2SO_4 çözeltisi

1,8 M derişiminde H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak amacıyla yoğunluğu 1,84 g/mL olan ve % 98'lik H_2SO_4 çözeltisinden 24,456 mL alınarak destile su ile 250 mL'ye tamamlandı.

5.2.4 5,7 x 10^{-2} M askorbik asit çözeltisi

1 g askorbik asit alınarak ve destile su ile 100 mL hacmine tamamlanarak 5,7 x 10^{-2} M derişiminde askorbik asit çözeltisi hazırlandı. Askorbik asit çözeltisi çalışmalar sırasında günlük periyodlarla hazırlanarak kullanıldı.

5.2.5 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi

0,5 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak amacı ile, 1,8 M H_2SO_4 çözeltisinden 13,9 mL alınarak destile su ile 50 mL hacmine tamamlandı.

5.2.6 0,1 M NaOH çözeltisi

1 g NaOH, destile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlandı ve böylece 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlandı.

5.2.7 0,1 M HCl çözeltisi

12,06 M (% 37'lik) HCl çözeltisinden 2 mL hacminde alındı ve destile su ile 250 mL'ye tamamlanarak 0,1 M HCl çözeltisi hazırlandı.

5.2.8 1 M HCI çözeltisi

12,06 M (% 37'lik) HCI çözeltisinden 20,73 mL alınarak destile su ile 250 mL'ye tamamlandı ve 1 M HCl çözeltisi hazırlandı.

5.2.9 % 10'luk NaOH çözeltisi

10 g NaOH, destile su ile çözülerek 100 mL hacmine tamamlandı ve böylece % 10'luk NaOH çözeltisi hazırlandı.

5.2.10 0,5 M $FeCI_3$ çözeltisi

3,378 g $FeCI_3$, destile su ile 25 mL hacmine tamamlanarak 0,5 M $FeCl_3$ çözeltisi hazırlandı.

5.3 Deneysel Çalışmalar

5.3.1 Melamin formaldehit üre reçinesinin sentezi

Melamin formaldehit üre (MFU) reçinesi Wohnsiedler[1]'de belirtilen prosedüre göre sentezlendi. MFU reçinesinin sentezinde melamin, üre ve formaldehit sırasıyla 1:1:3 mol oranında (12 g melamin, 6 g üre, 28 mL formaldehit) geri soğutucu altında 80 ºC sıcaklığa kadar manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen hale getirilerek ısıtıldı. pH değerinin ayarlanmasında NaOH çözeltisi kullanıldı. Isıtma işlemi sırasında şeffaflaşan karışıma, ısıtma işlemi devam ederken % 10'luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek ortamın bazikleşmesi sağlandı ve ortamın bazikleşmesi ile beyaz renkli reçine oluştu. Sentezlenen reçine, 1 M HCI ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yıkandıktan sonra nötral yıkama suyu elde edilene kadar saf su ile yıkandı. Kurutulan ve öğütülen reçineler 16-18 mesh olacak tanecik boyutuna getirildi. Öğütme ve eleme işlemlerinin ardından tekrar saf su ile yıkanarak 90 ºC sıcaklıkta etüv yardımı ile kurutuldu. Elde edilen MFU reçinesi Şekil 5.1'de gösterildi.

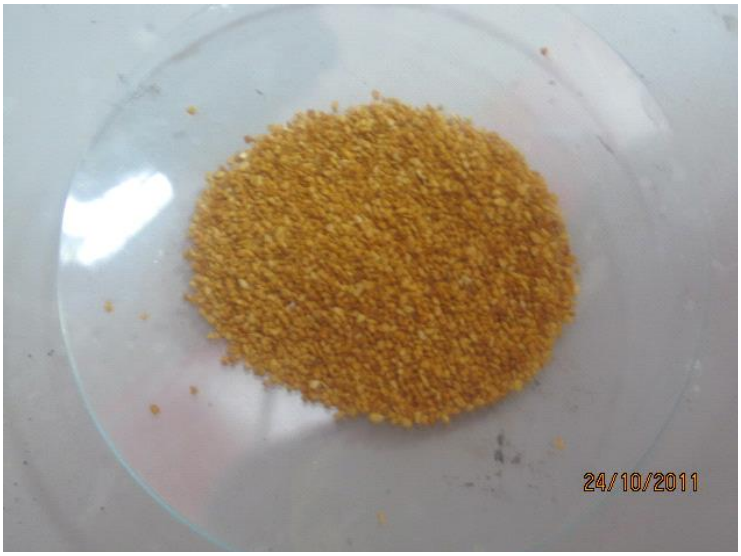


Şekil 5.1 : Melamin Formaldehit Üre reçinesi.

5.3.2 Melamin formaldehit üre reçinesine $FeCI_3$ immobilizasyonu

İçme ve çevresel sulardan fosfor giderimi sağlamak amacıyla, elde edilen reçinelere $FeCI_3$ immobilizasyonu sağlandı. Öğütülerek 16-18 mesh parçacık boyutuna

getirilen, yıkanıp kurutulan MFU reçinesinden 1 g alındı ve maksimum fosfor giderimini sağlamak amacıyla 0,5 M derişiminde $FeCI_3$ çözeltisi ile 300 rpm hızında 2 saat süresince çalkalama işlemine tabii tutuldu. Çalkalama işlemi sonunda reçineler filtrelenerek 1 M HCI ve 1 M NaOH çözeltileri ile yıkandı. Sonrasında nötral yıkama suyu elde edilene kadar saf su ile yıkanan ve etüvde kurutulan MFU reçinesi, $FeCI_3$ immobilize işleminden sonra turuncu-kırmızı bir renk aldı. MFU reçinesinin $FeCI_3$ immobilize işleminden sonrası görünümü Şekil 5.2'de verildi.



Şekil 5.2 : $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesi.

5.3.3 UV-görünür bölge spektroskopisi ile yapılan deneysel çalışmalar

5.3.3.1 Absorpsiyon spektrumu ve maksimum absorpsiyon dalga boyunun belirlenmesi

Askorbik asit varlığında fosfor çözeltisi ile hazırlanan fosfomolibden mavisi kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyunu belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda bir dizi fosfor standartı hazırlandı. 1000 mg $P.L^{-1}$ derişiminde fosfor stok çözeltisinden uygun seyreltmeler gerçekleştirilerek 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 ve 1,2 mg $P.L^{-1}$ derişimlerinde artan konsantrasyonlarda fosfor standart çözeltileri hazırlandı.

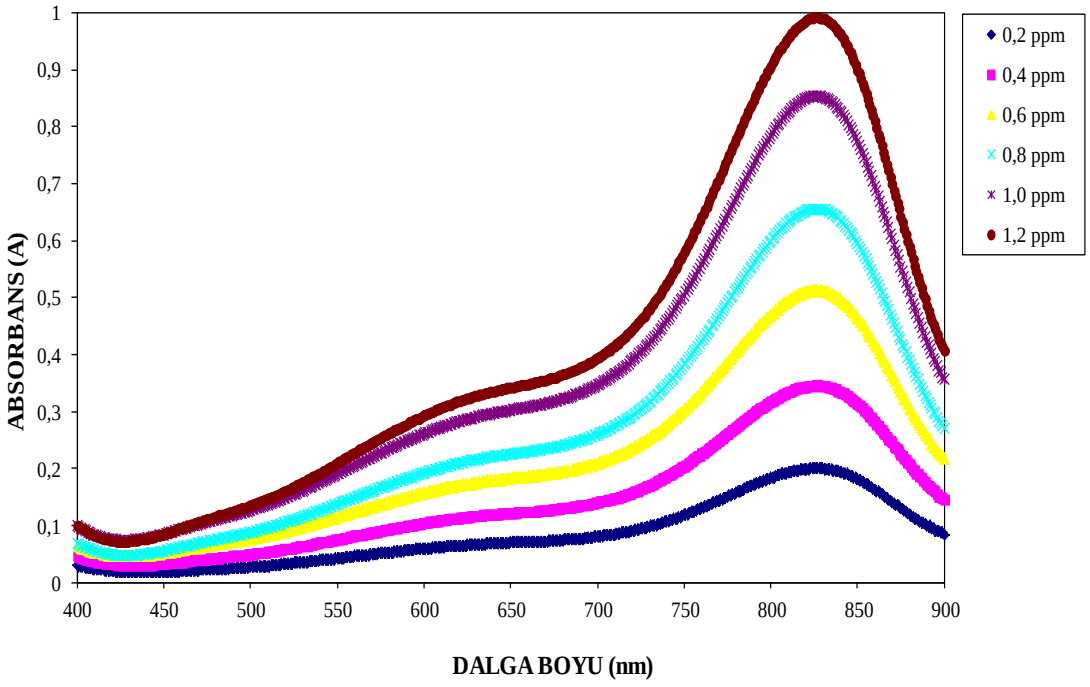
Askorbik asit varlığında fosfor çözeltisi ile hazırlanan fosfomolibden mavisi kompleksinin hazırlanma basamakları şu şekildedir:

1. Fosfor stok çözeltileri üzerine 1 mL hacminde 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi ve 2 mL hacminde 0,02 M Molibdenyum (IV) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 5 dakika bekletildi.

2. Bekleme işleminin ardından 4 mL, 1,8 M H_2SO_4 çözeltisi, 2 mL 5,7 x 10^{-2} M askorbik asit çözeltisi ve 10 mL destile su ilave edildi.

3. 90 ºC sıcaklıkta etüvde 5 dakika ısıtılan çözeltiler oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu.

4. Oda sıcaklığına gelen çözeltiler destile su ile 25 mL hacmine tamamlandı. Her bir standart çözeltinin, UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile 400 nm – 900 nm dalgaboyu aralığında spektrumları çizildi.



Şekil 5.3 : 0,2 - 1,2 mg $P.L^{-1}$ konsantrasyon aralığındaki çözeltilerin 400 nm ile 900 nm dalgaboyları aralığında çizilen spektrum grafiği.

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi çözeltilerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalgaboyu 826 nm olarak belirlendi. Bu veriler ışığında, çalışmaların devamında UV-Görünür Bölge Spektroskopisi kullanılarak yapılan absorbans ölçümleri 826 nm dalgaboyunda gerçekleştirildi.

5.3.3.2 Kalibrasyon grafiği

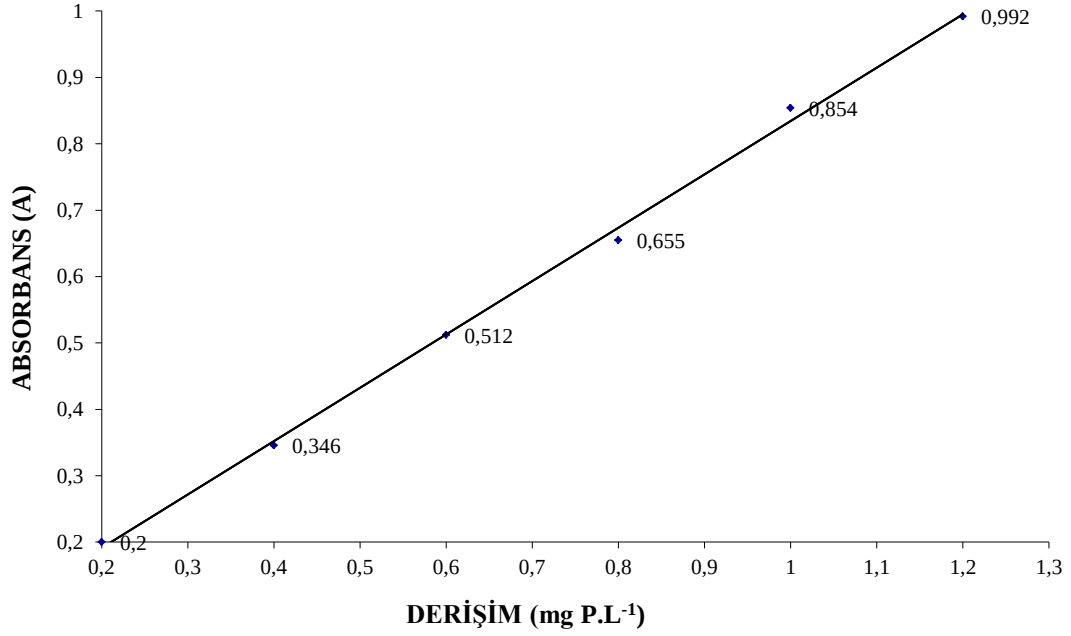
Konsantrasyonu bilinen fosfor standart çözeltilerinin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri ölçüldü. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltilerin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri Çizelge 5.1'de gösterildiği gibidir. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edildi.

Çizelge 5.1 : Konsantrasyonu bilinen standart çözeltilerin 826 nm dalgaboyunda okunan absorbans değerleri.

Çözelti Derişimi (mg P.L^{-1})	**Absorbans (λ=826 nm)**
0,2	0,200
0,4	0,346
0,6	0,512
0,8	0,655
1,0	0,854
1,2	0,992

Absorpsiyon spektrumunda 826 nm dalgaboyundaki konsantrasyonları bilinen çözeltilerin absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizildi.

Şekil 5.4 : Kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.4'te gösterilen kalibrasyon grafiği ile elde edilen birinci dereceden eşitlik denklem **(5.1)**'de olduğu gibidir:

$$y = 0{,}8039x + 0{,}0305 \qquad (R^2 = 0{,}9981) \qquad \textbf{(5.4)}$$

$$\varepsilon = 0{,}0305 \qquad \textbf{(5.5)}$$

$$m = 0{,}8039 \qquad \textbf{(5.3)}$$

A, spektrofotometrede ölçülen absorbans değerini; C_i fosfor konsantrasyonunu (mg $P.L^{-1}$); ε absorpsiyon katsayısını; m ise eğimi göstermektedir.

Konsantrasyonu bilinen numuneler kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, ölçülen absorbanslar denklem **(5.1)** kullanılarak konsantrasyona dönüştürülür.

5.3.3.3 Adsorplanan fosfor miktarının hesaplanması

Dengede $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesi üzerine adsorplanan fosfor miktarı, adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki fosfor konsantrasyonları, molibden mavisi kompleksi oluşturularak UV Görünür Bölge Spektroskopisi ile ölçüldü ve adsorplanan fosfor miktarları denklem **(5.4)** kullanılarak hesaplandı.

$$\mathbf{q_d = [V\,(C_o - C_d)].m^{-1}} \qquad \textbf{(5.4)}$$

V fosfat çözeltisi hacmi (L), C_0 ve C_d sırasıyla çözeltidekii fosforun başlangıç ve denge konsantrasyonları (mg $P.L^{-1}$) ve m ise $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin kuru kütlesidir (g).

5.3.3.4 Optimizasyon çalışmaları

İçme sularından MFU reçinesini kullanarak, maksimum fosfor giderimini sağlamak amacıyla optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu çalışmalarda hazırlanan fosfor standart çözeltileri, aynı koşullarda reçine ile muamele edilerek ve edilmeyerek paralel ölçümler gerçekleştirildi. Uygun eşitlikler kullanılarak absorbans değerleri konsantrasyona dönüştürülerek reçinenin % fosfor adsorplama değerleri ve diğer ilgili hesaplamalar gerçekleştirildi.

Hesaplamalarda seyreltme faktörü dikkate alınmıştır.

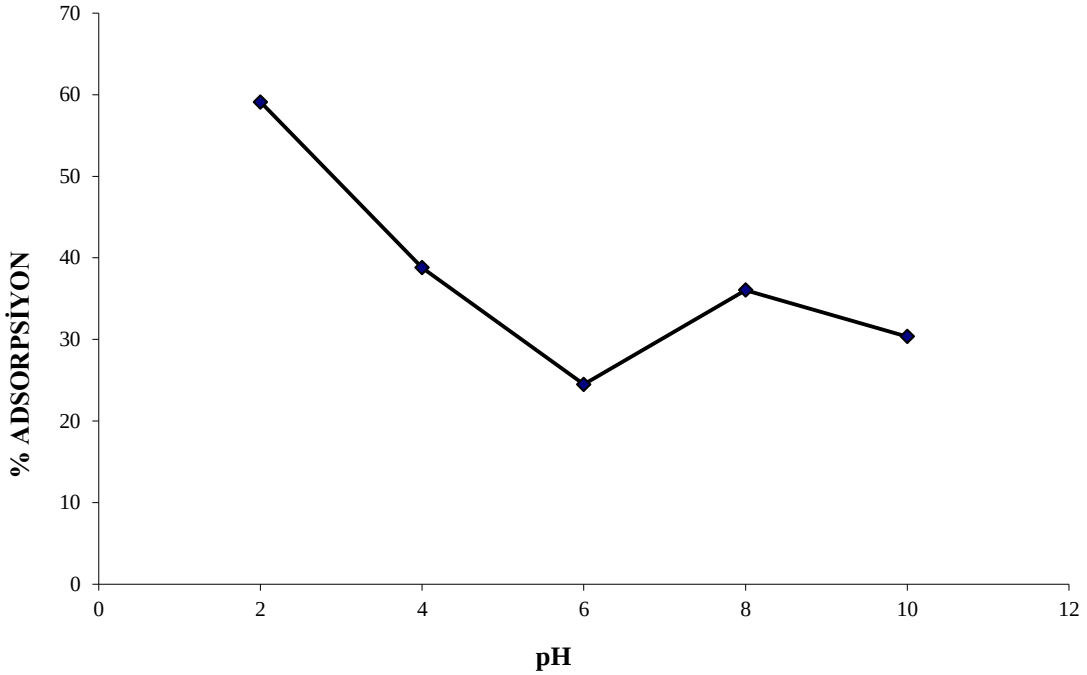
Farklı başlangıç pH değerlerinin fosfor giderimine etkisi

Adsorbent dozu, sıcaklık, konsantrasyon ve çalkalama hızı sabit tutularak farklı başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırıldı. 100 mg $P.L^{-1}$ stok fosfor çözeltisinden seyreltme işlemi gerçekleştirilerek 5 adet 25 mL hacminde 1 mg $P.L^{-1}$ konsantrasyonunda fosfor standart çözeltisi hazırlandı. 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlandı. Farklı pH değerlerinde bulunan çözeltilerden reçineler ile muamele edilmek üzere 10 mL hacminde miktarlar alındı ve her birine 0,1 g MFU reçinesi ilave edilerek 120 dakika boyunca çalkalama işlemine tabii tutuldu.

Reçine ile mualeme edilen ve edilmeyen 10 mL hacmindeki fosfor standart çözeltileri ile amonyum fosfomolibdat kompleksi oluşturularak UV Görünür Bölge Spektroskopisinde 826 nm dalgaboyunda absorbans değerleri belirlendi. Bu veriler kullanılarak, fosfor başlangıç ve denge konsantrasyon hesaplamaları yapıldı ve % Adsorpsiyon oranları belirlendi. Elde edilen değerler Çizelge 5.2'de ve Şekil 5.5'de gösterildi.

Çizelge 5.2 : Farklı pH değerlerinde fosfor adsorpsiyon yüzde değerleri (Oda sıcaklığında, Çözelti Hacmi : 25 mL, MFU Reçine miktarı : 0,1 g, Çalkalama süresi : 120 dk)

pH	% Adsorpsiyon
2	59,10
4	38,80
6	24,50
8	36,04
10	30,36



Şekil 5.5 : Farklı başlangıç pH değerlerinde bulunan fosfor çözeltilerinin % Adsorpsiyon değerleri.

Bu işlemler sonucunda elde edilen verilerden, en yüksek oranda fosfor gideriminin pH değeri 2 olduğunda gerçekleştiği gözlendi ve diğer fosfor giderim çalışmaları pH değeri 2 olarak ayarlanarak gerçekleştirildi.

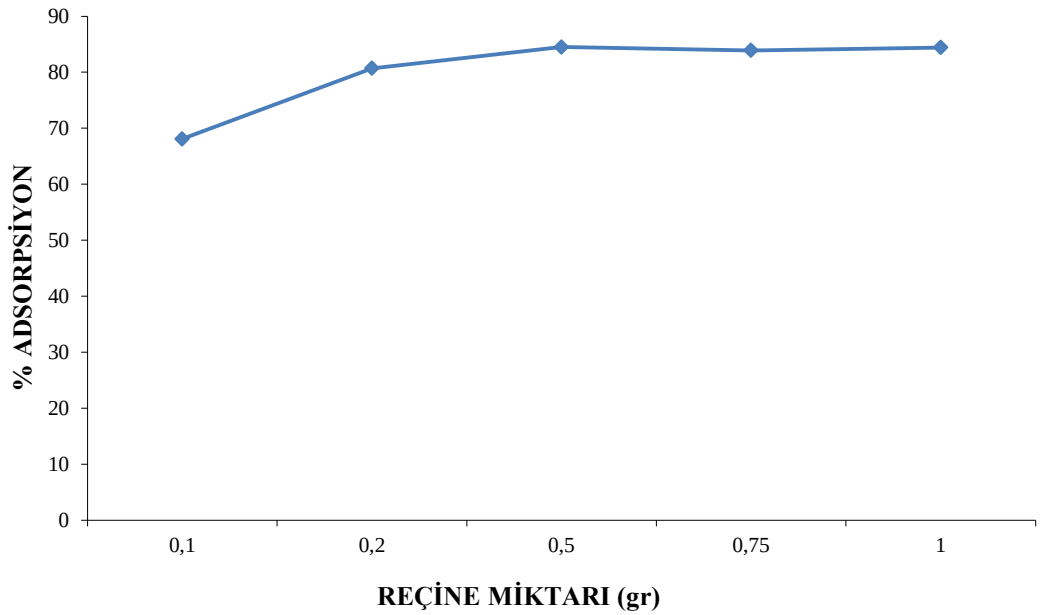
Reçine miktarının fosfor giderimine etkisi

Reçine miktarının fosfor giderimine etkisini gözlemlemek amacıyla 100 mg $P.L^{-1}$ fosfor stok çözeltisinden uygun miktarda alınarak ve seyreltilerek 100 mL hacminde 1 mg $P.L^{-1}$ derişiminde fosfor standart çözeltisi hazırlandı. 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltinin pH değeri 2'ye ayarlandı. Hazırlanan fosfor standart çözeltisinden 10 mL hacminde miktarlar kullanılarak denemeler gerçekleştirildi. 10 mL hacmindeki fosfor standart çözeltilerinden biri doğrudan fosfomolibden mavisi oluşturularak ölçüme hazırlanırken diğer standart çözeltilere sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 0,75 g ve 1,0 g olmak üzere artan miktarda reçine ilave edildi. Reçine ilave edilen standart çözeltiler, çalkalama metodu kullanılarak 120 dakika boyunca reçine ile muamele edildi. Reçine ile muamele edilen ve edilmeyen 10 mL hacmindeki fosfor standart çözeltileri, fosfomolibden mavisi oluşturarak UV

Görünür Dalgaboyu Spektroskopisinde 826 nm'de absorbans değerleri belirlendi ve ilgili hesaplamalarak yapılarak fosfor konsantrasyonları hesaplandı. Hesaplamalar neticesinde ulaşılan veriler Çizelge 5.3'de ve Şekil 5.6'da gösterildi.

Çizelge 5.3 : Farklı miktardaki reçine ile muame edilen fosfor çözeltilerinin adsorbans değerleri (A), konsantrasyonları (mg $P.L^{-1}$) ve % adsorpsiyon değerleri.

Reçine miktarı (g)	**A_i (λ=826 nm)**	**A_d (λ=826 nm)**	**C_i (mg $P.L^{-1}$)**	**C_d (mg $P.L^{-1}$)**	**% Adsorpsiyon**
0,10	0,4050	0,1497	0,885	0,282	68,1
0,20	0,4050	0,1030	0,885	0,171	80,7
0,50	0,4050	0,0885	0,885	0,137	84,5
0,75	0,4050	0,0905	0,885	0,142	83,9
1,00	0,4050	0,0890	0,885	0,138	84,4



Şekil 5.6 : MFU reçine miktarının fosfor giderimi üzerindeki etkisi.

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere MFU reçine miktarının fosfor giderimi üzerindeki etkisini araştırmak üzere yapılan işlemler sonucunda elde edilen verilerden maksimum fosfor giderimini sağlamak amacı ile gerekli minimum reçine miktarı 0,5

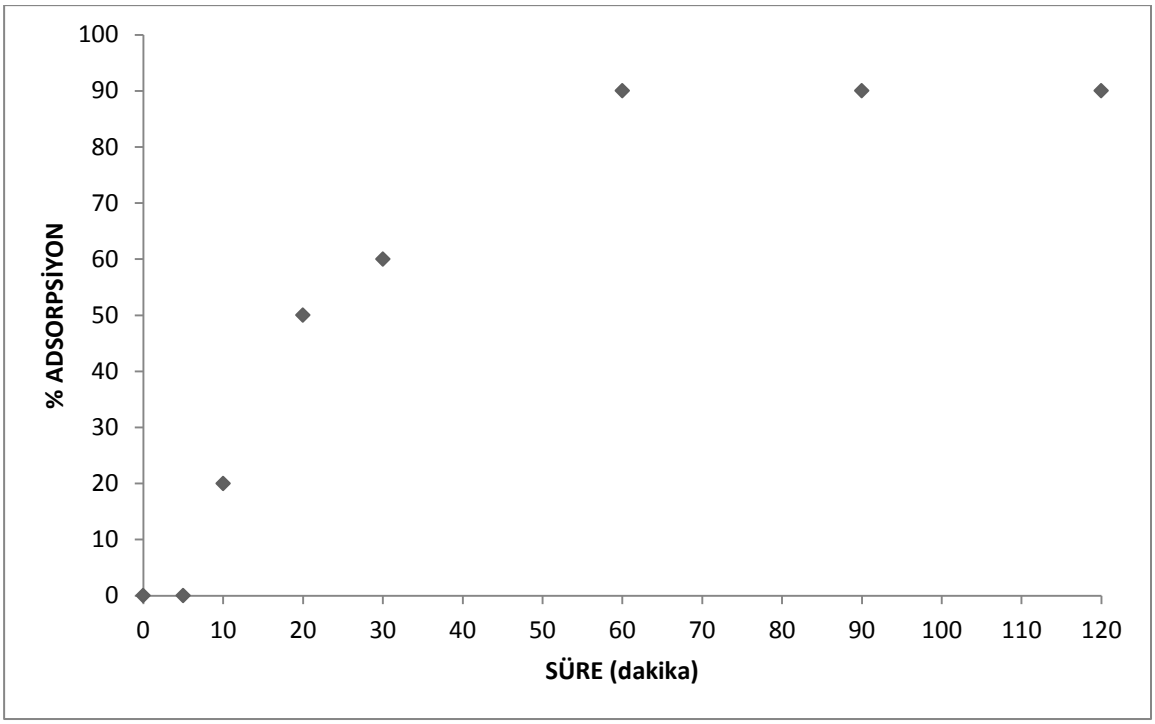
g olarak belirlendi. Bu netice doğrultusunda gerçekleştirilen diğer deneysel çalışmalarda 0,5 g miktarında MFU reçinesi kullanıldı.

Çalkalama süresinin fosfor giderimi üzerine etkisi

Fosfor çözeltisinden, Fe^{+3} immobilize edilmiş MFU reçine ile maksimum fosfor giderimi sağlamak amacıyla, adsorpsiyonun denge süresi belirlendi. Bu amaçla 25 mL hacminde 1 mg $P.L^{-1}$ fosfor çözeltisi hazırlandı. 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltinin pH değeri 2' ye ayarlandı. İçerisine 0,5 g reçine ilave edilerek 200 rpm çalkalama hızında test edildi. 0., 5., 10., 20., 30., 60. ve 120. dakikalık temas sürelerinde çözeltiden dikkatli bir şekilde 1 mL hacminde alınarak fosfomolibden mavisi oluşturuldu ve UV Görünür Dalgaboyu Spektroskopisi ile 826 nm dalga boyunda absorbans değerleri belirlendi. Ölçüm sonucunda elde edilen absorbans değerlerinden yararlanılarak ve ilgili eşitlikler kullanılarak fosfor denge konsantrasyonları ve adsorpsiyon yüzde değerleri hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 5.4'de ve Şekil 5.7'de gösterildi.

Çizelge 5.4 : Farklı sürelerde reçine ile muamele edilen fosfor çözeltilerinin farklı temas sürelerinde ölçülen absorbans değerleri, konsantrasyon ve % adsorpsiyon değerleri.

Temas Süresi (dk)	**A_i (λ=826 nm)**	**C_i (mg $P.L^{-1}$)**	**A_d (λ=826 nm)**	**C_d (mg $P.L^{-1}$)**	**% Adsorpsiyon**
0	0,1126	1,0	0,1126	1,0	0
5	0,1126	1,0	0,1121	1,0	0
10	0,1126	1,0	0,0934	0,8	20
20	0,1126	1,0	0,0737	0,5	50
30	0,1126	1,0	0,0631	0,4	60
60	0,1126	1,0	0,0400	0,1	90
120	0,1126	1,0	0,0420	0,1	90



Şekil 5.7 : MFU reçinesi ile fosfor gideriminde çalkama süresinin adsorpsiyona etkisi.

Şekil 5.7'de de görüldüğü üzere elde edilen verilerden, maksimum miktarda fosfor giderimi ve fosfor gideriminde adsorpsiyonun dengeye gelme süresi minimum 60 dakikadır. Bu netice sonrasında, çalkalama yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmalarda fosfor çözeltileri ile reçinelerin temas süresi 60 dakika olarak belirlendi.

5.3.3.5 İzoterm çalışmaları

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan ve dengeyi temsil eden yöntem izoterm eğrileridir ve denge izotermleri belirli bir sıcaklıkta denge durumunda adsorbent ve çözelti fazları arasında adsorblanan maddenin dağılımını temsil eder.

Fosfor izoterm çalışmalarında reçinenin kapasitesinin belirlenebilmesi için artan fosfor konsantrasyonlarında (0,8 mg $P.L^{-1}$, 1,0 mg $P.L^{-1}$, 1,2 mg $P.L^{-1}$, 1,4 mg $P.L^{-1}$, 1,6 mg $P.L^{-1}$, 1,8 mg $P.L^{-1}$, 2,0 mg $P.L^{-1}$ ve 2,2 mg $P.L^{-1}$) 50 mL hacimlerde fosfor standart çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 2'ye ayarlandı. 50 mL hacmindeki fosfor standart çözeltileri, reçine ile muamele edilen ve edilmeyen olmak üzere paralel ölçümlerin gerçekleştirilmesi amacıyla 20 mL hacminde olacak şekilde iki kısma ayrıldı. Reçine ile muamele edilecek 20 mL hacmindeki fosfor standart çözeltilerine 0,5 g reçine

ilave edildi ve 200 rpm hızında 60 dakika süresince çalkalama işlemi uygulandı. Reçine ile muamele edilen ve edilmeyen fosfor standart çözeltileri fosfomolibden mavisi oluşturularak UV Görünür Dalgaboyu Spektroskopisi ile 826 nm dalgaboyunda absorbans değerleri belirlendi. İlgili eşitlikler kullanılarak konsantrasyon ve izoterm parametreleri hesaplandı.

Testlerden elde edilen veriler ile iki parametreli izoterm modelleri olan Langmuir, Langmuir Doğrusal ve Freundlich İzoterm Modelleri oluşturuldu. Bu sayede fosfor adsorpsiyonunun izoterm modellerine uygunluğu belirlendi. İzoterm modelleri ile elde edilen veriler ile izoterm eğrileri oluşturularak mukayese yapıldı. Çizelge 5.5'de Langmuir ve Freundlich İzoterm modellemelerinin çözümlenebilmesi için gerekli veriler gösterildi.

Çizelge 5.5 : Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerinin çözümlenebilmesi için gerekli veriler.

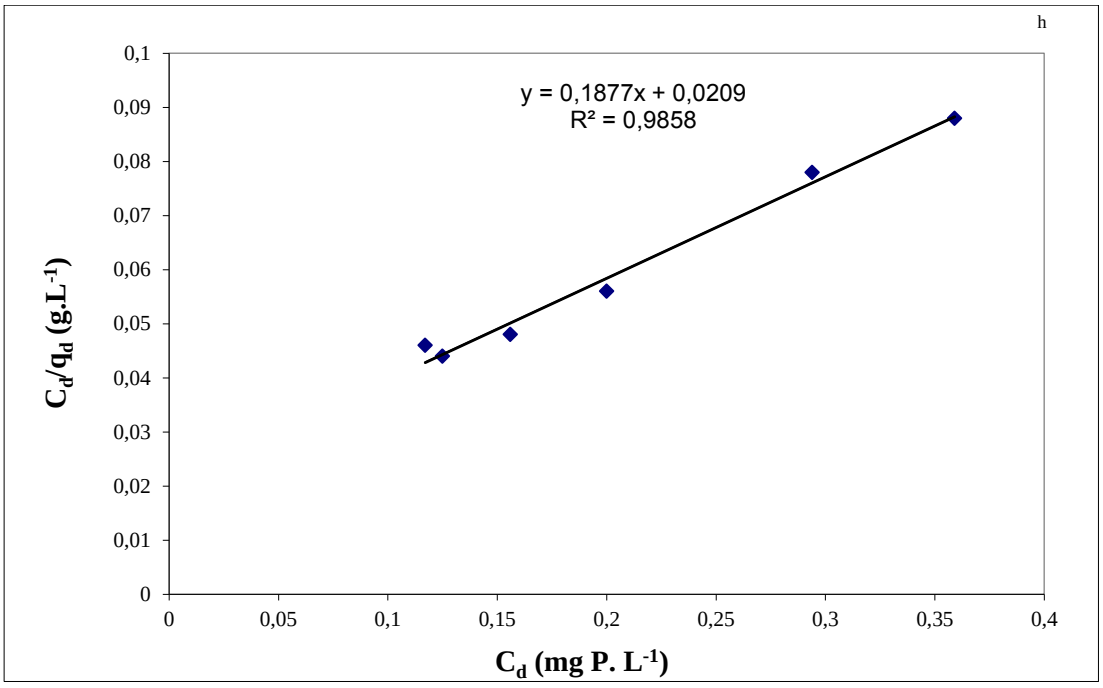
İki Parametreli İzotermler				
Langmuir İzoterm Sabitleri		**($R_L = 1 / (1 + K_L C_O)$)**		
		$(q_d = \frac{Q_{max} K_L C_d}{1 + K_L C_d})$		
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L (Ayrılma Faktörü)	R^2 (non-lineer)	Δ_q (%)
Freundlich İzoterm Sabitleri		**($q_d = K_F C_d^{1/n}$)**		
K_F (L/g)	N		R^2 (non-lineer)	Δ_q (%)

Langmuir İzoterm modeli ile ilgili hesaplanan parametreler Çizelge 5.6'da sunuldu.

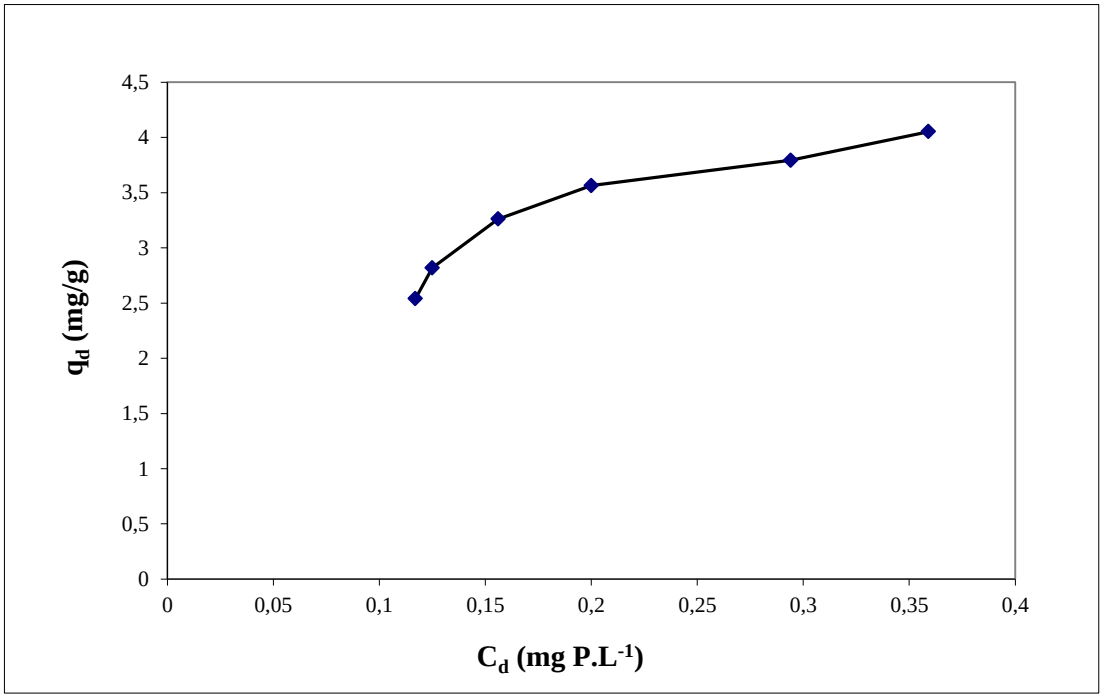
Çizelge 5.6 : Langmuir İzoterm modeli ile oluşturulan deneysel veriler.

C_i (mg $P.L^{-1}$)	C_d (mg $P.L^{-1}$)	q_d (mg/g)	C_d/q_d ($g.L^{-1}$)
0,857	0,067	1,580	0,0424
1,065	0,079	1,972	0,0401
1,260	0,101	2,318	0,0436
1,464	0,126	2,676	0,0471
1,663	1,165	2,996	0,0551
1,880	0,223	3,314	0,0673
2,135	0,290	3,690	0,0786
2,305	0,469	3,672	0,1277

Langmuir İzoterm modelinin çözümlenmesi için gerekli deneysel veriler oda sıcaklığında farklı başlangıç konsantrasyonlarında (0,8 - 2,2 mg $P.L^{-1}$ aralığında) yapılan adsorpsiyon testlerinden sağlanmıştır. Langmuir izoterm modellerinin deneysel verilerle uygunluk eğrileri Şekil 5.8 ve 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.8 : Langmuir İzotermi.



Şekil 5.9 : Langmuir Doğrusal İzotermi

Şekil 5.8'te gösterilen Langmuir izoterm eğrisi ile elde edilen birinci dereceden eşitlik denklem **(5.5)**'de gösterildiği gibidir:

$$y = 0{,}2152x + 0{,}0218 \qquad R^2 = 0{,}9858 \qquad \textbf{(5.5)}$$

$$q_{max} = 1/m = 1/0{,}2152 = 4{,}6468 \text{ mg/g} \qquad \textbf{(5.6)}$$

$$K_L = m/n = 0{,}2152 / 0{,}0218 = 9{,}8715 \text{ L/mg} \qquad \textbf{(5.7)}$$

$$R_L = 1 / 1 + K_L.C_0 \qquad \textbf{(5.8)}$$

Çizelge 5.7 : Langmuir izoterm verileri.

Langmuir İzoterm Verileri

q_{max}	K_L	R_L
4,6468 mg/g	9,8715 L/mg	0,1124 – 0,0440

q_{max} ve K_L Langmuir izoterm parametreleri, adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile ilişkili olarak reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Langmuir modelinden sağlanan R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması çalışılan koşullarda $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin üzerine fosfor adsorbsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca azalarak sıfıra yaklaşan R_L değerleri artan konsantrasyonların adsorbsiyonun lehine olduğunun bir göstergesidir.

Teorik olarak iki parametreli izoterm modeli olan Langmuir izoterminin eşitlikleri denklem **(5.9)**, denklem **(5.10)** ve denklem **(5.11)'**de gösterildiği gibidir. q_d ve C_d çözeltinin ve reçinenin denge konsantrasyonlarını göstermektedir.

$$q_d = (1/ q_{max} . C_d) + [(1/ q_{max}) / K_L] \quad \textbf{(5.9)}$$

$$q_d = (C_d / q_{max}) + (1/ q_{max}. K_L) \quad \textbf{(5.10)}$$

$$q_d = (K_L . C_d + 1) / (q_{max} . K_L) \quad \textbf{(5.11)}$$

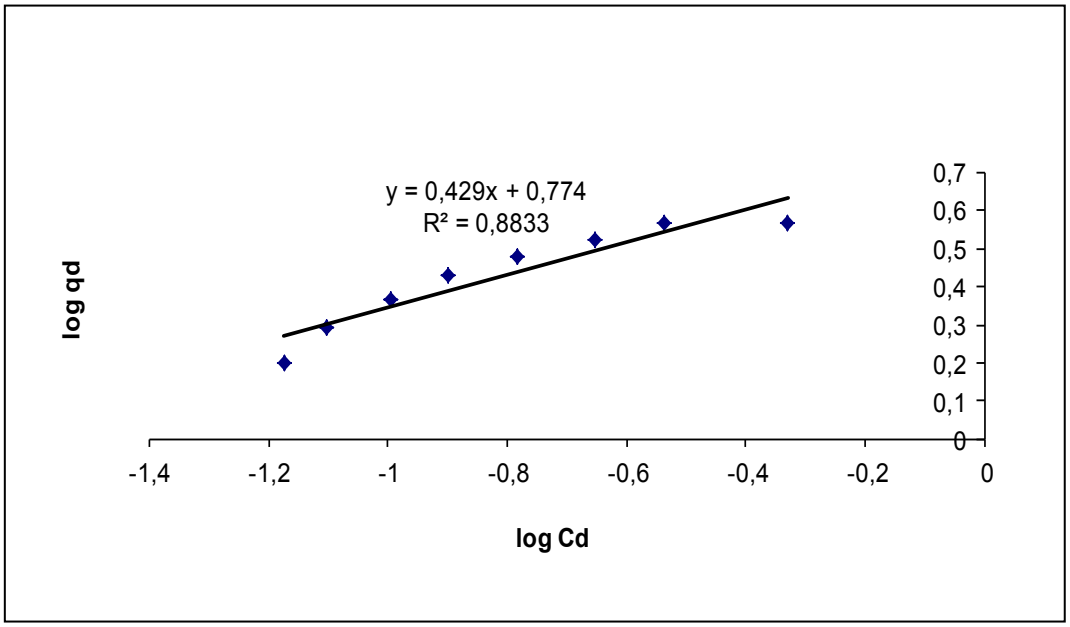
Freundlich İzoterm modeli ile ilgili hesaplanan parametreler Çizelge 5.8'de sunulmuştur.

Çizelge 5.8 : Freundlich İzoterm modeli ile oluşturulan deneysel veriler.

C_i (mgP.L^{-1})	C_d (mgP.L^{-1})	q_d (mg/g)	Log C_d	Log q_d
0,857	0,067	1,580	-1,174	0,199
1,065	0,079	1,972	-1,102	0,295
1,260	0,101	2,318	-0,996	0,365
1,464	0,126	2,676	-0,900	0,428
1,663	1,165	2,996	-0,782	0,477
1,880	0,223	3,314	-0,652	0,520
2,135	0,290	3,690	-0,538	0,567
2,305	0,469	3,672	-0,329	0,565

Freundlich İzoterm modelinin çözümlenmesi için gerekli deneysel veriler oda sıcaklığında farklı başlangıç konsantrasyonlarında (0,8-2,2 mgP.L^{-1} aralığında) yapılan adsorpsiyon testlerinden sağlanmıştır.

Freundlich izoterm modellerinin deneysel verilerle uygunluk eğrileri 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 : Freundlich İzotermi.

Şekil 5.10'da gösterilen Freundlich izoterm eğrisi ile elde edilen birinci dereceden eşitlik denklem **(5.12)**'de gösterildiği gibidir:

$$y = 0{,}429x + 0{,}774 \qquad R^2 = 0{,}8833 \qquad \textbf{(5.12)}$$

$$\log q_d = m.\ \mathrm{Log}\ C_d + b \qquad \textbf{(5.13)}$$

$$1/n = m \qquad \textbf{(5.14)}$$

$$n = 1/m = 1/0{,}429 = 2{,}331 \qquad \textbf{(5.15)}$$

$$K_F = \text{Antilog } 0{,}774 = 5{,}9429 \text{ L/g} \qquad \textbf{(5.16)}$$

Çizelge 5.9 : Freundlich İzoterm Verileri.

Freundlich İzoterm Verileri	
n	K_F
2,331	5,9429 L/g

Freundlich izoterm modelinden sağlanan "n" değerinin 1'den büyük olması çalışılan koşullarda $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin üzerine fosfat adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir.

5.3.3.6 Elüsyon çalışmaları (desorpsiyon ve reçinenin rejenerasyon çalışmaları)

Farklı elüsyon çözeltileri ile çalışılarak reçinenin yapısından sıvı faza fosfor salınımı olup olmadığı ve en fazla hangi çözelti ile maksimum fosfor geri kazanımı sağlandığı belirlendi. Farklı konsantrasyonlarda HCI, NaOH, NaCI, KCI çözeltileri ve saf su kullanılarak MFU reçinelerinin fosfor adsorplaması işleminin ardından aynı koşullar sağlanarak fosfor yüklü reçine ile elüsyon çözeltileri çalkalandı ve fosforun desorpsiyon oranı belirlendi. Böylece hem farklı çözelti ortamlarında desorpsiyon işleminin gerçekleşme miktarı hem de reçinenin rejenerasyonu için en uygun elüsyon çözelti belirlendi.

Fosfor desorpsiyonunu ve reçinenin rejenerasyonunu sağlamak amacıyla en uygun elüsyon çözeltisinin belirlenmesi işleminde saf su, 0,2 M NaOH, 0,1 M NaOH, 1 M NaOH, 0,1 M HCl, 0,5 M HCl, 0,1 M NaCl, 0,5 M NaCl, 0,05 M NaCl, 0,05 M KCl, 0,05 M KCl çözeltileri kullanıldı. Her bir elüsyon çalışmasında 5 mg $P.L^{-1}$ derişiminde başlangıç fosfor çözeltisi hazırlandı ve 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH değeri 2'ye ayarlandı. Belirlenen optimum koşullarda (pH : 2, Çalkalama süresi : 60 dakika, Reçine Miktarı : 0,5 g) fosfor çözeltileri ile muamele edilen reçineler, fosfor çözeltilerinden süzülüp ayrıldıktan sonra 20 mL hacmindeki elüsyon çözeltileri ile aynı koşullarda çalkalama işlemine tabii tutuldu. Reçineler süzülüp ayrılarak, elüsyon çözeltilerinin fosfor konsantrasyonları, fosfomolibden mavisi oluşturularak UV Görünür Dalgaboyu Spektroskopisinde 826 nm dalgaboyunda absorbans değerleri ölçülerek ve ilgili eşitlikler kullanılarak hesaplandı. Her bir elüsyon çözeltisi ile sağlanan % elüsyon değerleri Çizelge 5.10'da verildi.

Reçinenin rejenerasyonu için farklı konsantrasyonlarda farklı çözeltiler denenerek en uygun elüsyon çözeltisinin, % 90,00 oranında reçineden sıvı faza fosfor salınımı sağlayarak 0,5 M HCI çözeltisi olduğu belirlendi. 0,2 M NaOH çözeltisinin % 90, 32 oranında desorpsiyon sağladığı ancak bazik ortamda molibden mavisi kompleksi oluşturulduğunda beklenenden çok daha koyu bir renkte kompleks oluşturması, absorbans değerleri ölçümlerinde ve dolayısıyla konsantrasyon hesaplamalarında işlem hatalarına sebebiyet verebileceği düşüncesi ile kullanılmadı.

Çizelge 5.10 : Farklı konsantrasyonlarda ve farklı elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri.

Çözelti	% Elüsyon
Saf su	11,49
0,2M NaOH	90,32
0,1M NaOH	31,14
1M NaOH	79,09
0,1M HCI	39,51
0,1M NaCI	2,02
0,5M NaCI	8,64
0,05M NaCI	6,52
0,05M KCI	9,20
0,01M KCI	8,50
0,5M HCI	90,00

İşlem kolaylığı ve en yüksek oranda elüsyon sağlayan çözelti, 0,5 M HCI çözeltisi olarak belirlenerek fosfor desorpsiyon ve reçinenin rejenerasyon çalışmalarında 0,5 M derişiminde HCI çözeltisi kullanıldı.

5.3.3.7 Kolon çalışmaları

Gerçek örneklerden kolon çalışması ile fosfor giderimi

Gerçek örneklerden fosfor giderimini sağlamak amacıyla kolon çalışması yapıldı. Kolon çalışmaları sırasında 0,5 g reçine kullanılarak, 1 cm dolgu yüksekliğinde olacak şekilde kolon hazırlandı. Çeşitli içme ve çeşme suyu örneklerinden oluşan 10 farklı su örneği ile 5 kat seyreltme işlemi gerçekleştirilerek kolon çalışmaları yapıldı.

Gerçek örneklerden 5'er mL hacminde miktarlar alınarak doğrudan fosfomolibden mavisi oluşturuldu ve ilgili eşitlikler kullanılarak mevcut fosfor konsantrasyonları belirlendi. Kolon çalışması ile reçinenin fosfor adsorplama miktarını belirlemek

amacıyla gerçek örneklerden aynı hacimde (5 mL hacminde) alınarak, 1 mL/2 dk hızında olacak şekilde kolondan geçirildi ve fosfomolibden mavisi oluşturarak UV Görünür Bölge Spektroskopisinde 826 nm dalgaboyunda absorbans değerleri ölçüldü. İlgili eşitliklerden yararlanılarak denge fosfor konsantrasyonları hesaplandı ve bu veriler kullanılarak gerçek örneklerden kolan çalışması ile adsorpsiyon yüzde değerleri hesaplandı. Hesaplanan yüzde değerleri Çizelge 5.11'de gösterildi.

Çizelge 5.11 : 10 gerçek örneğin fosfor giderim işlemleri sonucunda elde edilen deneysel verileri ve örneklerden % adsorpsiyon miktarı.

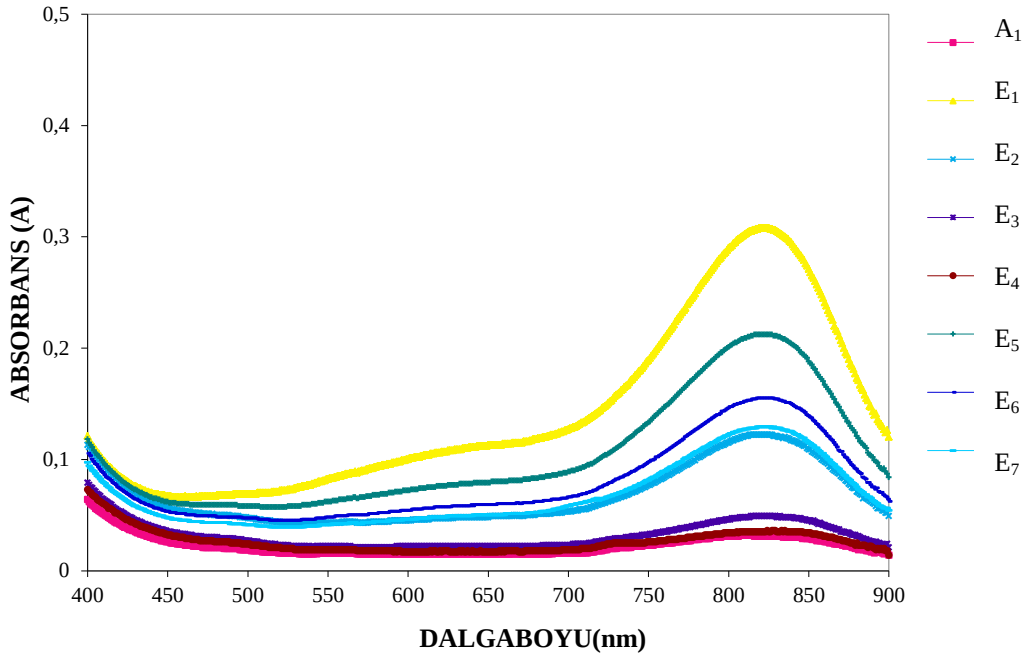
Örnek	A_i (λ=826 nm)	A_d (λ=826 nm)	C_i (mg $P.L^{-1}$)	C_d (mg $P.L^{-1}$)	% Adsorpsiyon
1.örnek	0,6727	0,5485	11,184	9,021	19,34
2.örnek	0,3749	0,3431	5,998	5,444	9,24
3.örnek	0,3833	0,1400	6,145	1,905	69,00
4.örnek	0,4512	0,2137	7.326	3,190	56,45
5.örnek	0,3512	0,1930	5,585	2,830	49,30
6.örnek	0,4174	0,2161	6,740	3,230	52,10
7.örnek	1,2125	0,5867	20,395	9,685	52,50
8.örnek	0,3695	0,1805	5,904	2,612	55,76
9.örnek	0,8084	0,4007	13,547	6,447	52,41
10.örnek	0,4743	0,2879	7,729	4,483	42,00

Çizelge 5.11'de görüldüğü gibi gerçek örnekler ile çalışıldığında, % adsorpsiyon miktarının fosfor standartları ile yapılan çalışmalar ile kıyasla daha düşük değerlerde olduğu gözlendi. % Adsorpsiyon miktarlarının, standartlar ile çalışıldığında elde edilen verilere göre daha düşük olmasının nedeni, gerçek örneklerin içerisinde fosfor dışında birçok anyonik iyonun bulunması olduğu düşünülmektedir. Reçinenin fosfor adsorplama kapasitesini diğer anyonik iyonların kısıtladığı belirlenmesine karşın % 69,00 adsorplama oranlarının elde edilebileceği gözlendi.

Zenginleştirme çalışmaları

Zenginleştirme çalışmaları için 0,1 mg $P.L^{-1}$ fosfor çözeltisi hazırlanarak pH değeri 2 olarak ayarlandı. UV Görünür Bölge Spektroskopisi ile ölçüm için amonyum

fosfomolibdat kompleksi oluşturuldu ve 200 - 900 nm dalgaboyları arasında spektrumları çizildi ve bir pik vermediği gözlendiği için zenginleştirme çalışmaları için uygun bulundu. 0,5 g reçine kullanılarak 1 cm dolgu yüksekliğinde kolon hazırlandı. 100 mL hacminde 0,1 mg $P.L^{-1}$ derişiminde fosfor çözeltisi hazırlanarak pH değeri 2 olarak ayarlandı ve kolondan, akış hızı 1 mL/2 dakika olacak şekilde geçirildi. Fosfor çözeltisinin kolondan geçirilmesinin ardından aynı kolondan 4 adet 5 mL hacminde 0,5M HCI çözeltisi, aynı akış hızında geçirildi. 4 adet 5 mL'lik eluentin ve bu eluentlerin sırasıyla 1. ve 2., 1.,2. ve 3., 1.,2.,3. ve 4. eluentlerin aynı oranda birleştirilmesiyle oluşan çözeltilerin UV Görünür Bölge Spektroskopisi ile ölçüm yapılması için fosfomolibden mavisi oluşturularak 400 ile 900 nm dalgaboyları arasında spektrumları çizildi. Elde edilen Spektrum Şekil 5.11'de ve her bir eluentin zenginleştirme yüzde oranları çizelge 5.12'de gösterildi.



Şekil 5.11 : Zenginleştirme işlemi sonucu elde edilen çözeltilerin 400 ile 900 nm dalgaboyları arasında absorbans değerleri ile elde edilen spektrum.

Çizelge 5.12 : 826 nm dalgaboyunda elde edilen zenginleştirme çalışmaları verileri.

	Absorbans değerleri (826 nm)	**% Zenginleştirme**
A_1	0,030	-
E_1	0,307	90,23
E_2	0,122	75,41
E_3	0,049	38,78
E_4	0,035	14,29
E_5 (E_1+E_2)	0,212	85,85
E_6 (E_1+E_2+E_3)	0,155	80,64
E_7 (E_1+E_2+E_3+E_4)	0,129	76,74

A_1, başlangıç standart çözeltisinin absorbans değerini; E_1, ilk 5 mL hacmindeki eluentin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_2, ikinci 5 mL hacmindeki eluentin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_3, üçüncü 5 mL hacmindeki eluentin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_4, dördüncü 5 mL hacmindeki eluentin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_5, birinci ve ikinci eluentlerin eşit oranlarda birleştirilmesi ile oluşan çözeltinin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_6, birinci, ikinci ve üçüncü eluentlerin eşit oranlarda birleştirilmesi ile oluşan çözeltinin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değeri; E_7, birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü eluentlerin eşit oranlarda birleştirilmesi ile oluşan çözeltinin 826 nm dalgaboyundaki absorbans değerini göstermektedir.

Çizelge 5.26'da görüldüğü üzere veriler incelendiğinde, 5 mL hacminde bulunan ilk eluent ile % 90 oranında zenginleştirme işlemi başarıyla gerçekleştirildi. 2., 3. ve 4. eluentlerde % zenginleştirme miktarının azalmasının nedeni ilk eluent ile zenginleştirme işleminin yüksek bir oranda gerçekleştirilmiş olmasıdır. Zenginleştirme yüzdesinin % 90 oranlarında olması, içme ve çevresel sularda büyük risk oluşturan fosforun reçine ile giderildiği durumlarda reçineden fosfor desorpsiyonu ve zenginleştirilmesi sağlanarak fosforun geri kazanımı ve kullanım alanlarında değerlendirilmesi sağalanabilir.

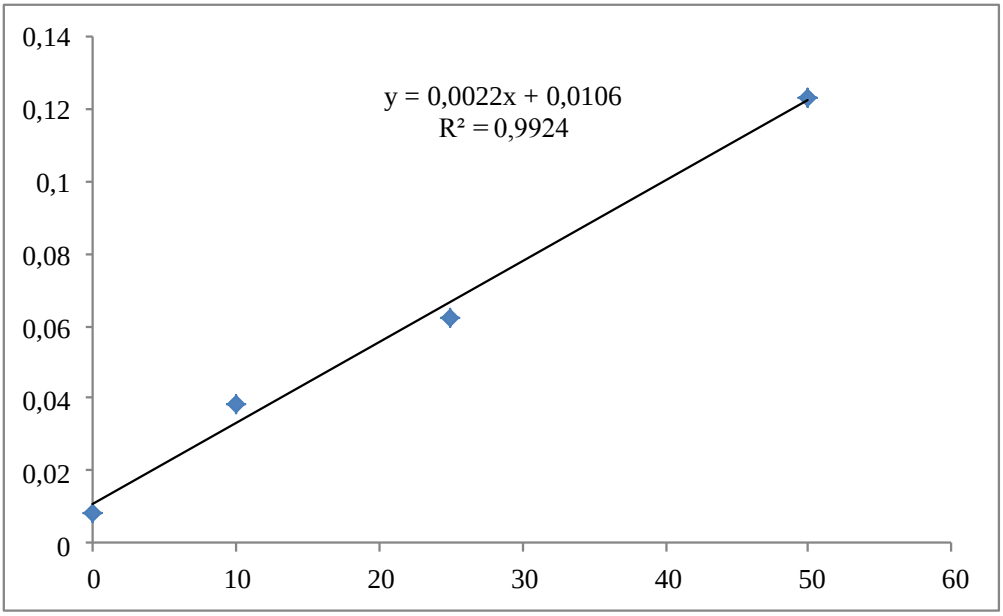
5.3.4 Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile yapılan deneysel çalışmalar

UV-Görünür Bölge Spektroskopisi yapılan çalışmalar ile Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile yapılan çalışmaların paralelliğini gözlemlemek amacıyla Çizelge 5.13'da belirtilen koşullarda Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile çalışılarak absorbans değerleri ve ilgili eşitliklerden yararlanılarak % fosfor adsorpsiyon değeleri hesaplandı. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile yapılan deneysel çalışmalar Çizelge 5.13'da belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.13 : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi çalışma koşulları.

Işık Kaynağı	Fosfor Lambası
Makeup Çözeltisi	Saf Su
Modifier	Nikel
Kül etme sıcaklığı	800 ^{o}C
Atomizasyon Sıcaklığı	2700 ^{o}C
Sürükleyici Gaz	Argon

Kalibrasyon eğirisinin çizilmesi amacıyla, 100 mg $P.L^{-1}$ derişiminde fosfor stok çözeltisi ultra saf su kullanılarak uygun seyreltmeler gerçekleştirilerek 10 mg $P.L^{-1}$, 25 mg $P.L^{-1}$ ve 50 mg $P.L^{-1}$ derişimlerinde fosfor standart çözeltileri hazırlandı ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (AAS) ile absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulan Kalibrasyon eğrisi Şekil 5.12'de gösterildi.



Şekil 5.12 : Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi Kalibrasyon Eğrisi.

Şekil 5.12'de Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile yapılan çalışmaların kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir. Şekil 5.12'de gösterilen kalibrasyon grafiği ile elde edilen birinci dereceden eşitlik denklem **(5.17)**'de olduğu gibidir:

$$y = 0,0022x + 0,0106 \quad \textbf{(5.17)}$$

$$R^2 = 0,9924 \quad \textbf{(5.18)}$$

Gerçek örnekler 5 kat seyreltildi ve 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH değerleri 2 olarak ayarlandı. Örnekler, kolon yüksekliği 1 cm olan kolondan 1 mL/2 dk olacak şekilde geçirildi. Çizelge 5.13'te gösterilen koşullarda, reçine ile muamele edilen ve edilmeyen paralel örnekler ile Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (AAS) işlemleri gerçekleştirildi. İlgili eşitlikler kullanılarak fosfor başlangıç konsantrasyonları, fosfor denge konsantrasyonları ve reçinenin gerçek örneklerden % adsorplama değerleri hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen % adsorplama değerleri, UV Görünür bölge spektroskopisi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen % adsorplama miktarları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.14'de verildi.

Çizelge 5.14 : AAS ve UV görünür bölge spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçümler sonucunda gerçek örneklerden elde edilen fosfor adsorpsiyon miktarlarının % değerleri.

Örnek	% Adsorpsiyon (UV Görünür Bölge Spektroskopisi)	% Adsorpsiyon (AAS)
1.örnek	19,34	17,91
2.örnek	9,24	7,57
3.örnek	69,00	70,73
4.örnek	56,45	39,39
5.örnek	49,30	48,23
6.örnek	52,10	63,36
7.örnek	52,50	58,33
8.örnek	55,76	64,99
9.örnek	52,41	41,89
10.örnek	42,00	56,76

Çizelge 5.14'de gösterildiği üzere UV görünür Bölge Spektroskopisi ile gerçek örnekler ile gerçekleştirilen % adsorpsiyon değerleri ile Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçüm sonuçları yüksek oranda paralellik göstermektedir. Bu paralellik $FeCl_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin fosfor adsorplama ile ilişkin olarak etkinliğini göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin fosfor adsorplama kabiliyeti ve değişen koşulların sürece etkisi üzerinde araştırmalar yapıldı ve reçinenin tekrar kullanılabilirliği için en uygun elüsyon çözeltisi belirlendi. Zenginleştirme çalışmaları yapılarak eser miktarda fosfor bulunan içme ve çevresel sulardan fosfor gideriminin münkünlüğü araştırıldı.

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

$FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin, fosfor adsorpsiyon denge süresi 1 saat olarak tespit edildi. Bunun yanı sıra adsorpsiyon işleminin, 20. ve 40. dakikalar arasında büyük ölçüde gerçekleştiği ve 60. dakikada dengeye geldiği belirlendi. 60. dakikadan geçen sürelerde küçük miktarlarda fosfor desorpsiyonunun da sürece dahil olduğu görüldü. 1 saatlik temas süresinin ardından, minimum düzeyde de olsa adsorpsiyon ve desorpsiyonun devam ettiği görüldü.

Fosfor adsorpsiyon mekanizması incelenirken üzerinde durulması gereken en önemli hususlardan birisi de ortofosfat türlerinin protonlaşma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar suyun pH değerlerine bağlıdır. Bu yüzden ortofosfatlar suyun pH değerlerine göre nicelik kazanırlar. Su içerisinde pH değeri 3-5 aralığında H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$ formları birlikte mevcutken pH değeri 4 civarında $H3PO_4$, $H_2PO_4^-$'e dönüşümünü neredeyse tamamlamıştır ve baskın olan fosfat formu $H_2PO_4^-$'dür. pH değeri 5-10 aralığında $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{-2} formları suda birlikte bulunurlar ve bu fosfat formlarından $H_2PO_4^-$ pH değeri 5-7 aralığında, HPO_4^{-2} ise pH değeri 7-10 aralığında diğerine göre daha baskındır. pH değeri 10 ve üzerinde ise suda mevcut fosfat formları HPO_4^{-2} ve PO_4^{-3}'dür. Bu fosfat formları arasında pH değeri 10-12

aralığında HPO_4^{-2} baskınken; 12'den daha yüksek pH'larda PO_4^{-3} diğerine göre baskın hale gelir.

Yapılan deneylerde farklı pH değerlerinin fosfor adsorpsiyon miktarına etkisi belirlendi. Elde edilen veriler incelnediğinde fosfor adsorpsiyonu içn MFU reçinesine en uygun pH değerinin 2 olduğu belirlendi. Alkali pH değerlerine doğru gidildikçe adsorpsiyonda azalmalar olduğu belirlendi. Yapılan pH denemelerinde asidik ortamda adsorpsiyonun en fazla olduğu, nötral ortamda ise adsorplama miktarının en düşük değerleri gösterdiği belirlenmiştir. Farklı malzemeler kullanılarak fosfor adsorpsiyonunun araştırıldığı literatür çalışmalarında da sürecin nasıl işlediğini anlamaya yönelik en çok incelenen parametrelerden biri pH olmuştur.

Adsorplama işleminin yapılması sırasında reçine miktarının belirlenmesi çalışmalarında fosfor konsantrasyonu sabit tutulduğunda minimum 0,5 g reçine kullanılmasının yeterli olduğu, fazlasında adsorplama yüzde değerlerinde bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Reçinenin rejenerasyon sonucunda yeniden kullanılabilirliğinin test edildiği çalışmalar sonucunda reçinenin aynı verimle adsorplamaya devam ettiği görüldü. Reçinenin rejenerasyonu için farklı konsantrasyonlarda farklı çözeltiler denenerek en uygun elüsyon çözeltisinin 0,5 M HCI olduğu belirlendi. 0,2 M NaOH çözeltisinin de aynı yüzdelerde desorpsiyon sağladığı ancak işlem kolaylığı ve değerlerin doğruluğu göz önünde bulundurularak 0,5 M HCI çözeltisi gerçekleştirilen deneysel işlemlerde elüsyon çözeltisi olarak kullanıldı. 0,2 M NaOH kullanıldığında molibden mavisi kompleksi oluşturulduğunda beklenenden çok daha koyu bir renkte kompleks oluşturması, absorbans değerleri ölçümlerinde ve dolayısıyla konsantrasyon hesaplamalarında işlem hatalarına sebebiyet verebileceği düşüncesi ile kullanılmadı. Rejenerasyon çalışmaları sonucunda, reçine tarafından adsorplanan fosfatın asidik koşullarda daha fazla miktarlarda desorbe olduğu tespit edilmiştir (0,5 M HCI ile % 90). Zenginleştirme çalışmaları ise 0,5 M HCI çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi ve % 90 oranlarında zenginleştirme işlemi yapılabileceği belirlendi.

Testlerden elde edilen veriler ile iki parametreli izoterm modelleri olan Langmuir, Langmuir Doğrusal ve Freundlich İzoterm Modelleri oluşturuldu. Bu sayede fosfor adsorpsiyonunun izoterm modellerine uygunluğu belirlendi. İzoterm modelleri ile elde edilen veriler ile izoterm eğrileri oluşturularak mukayese yapıldı.

Langmuir izoterm modelinde q_{max} ve K_L Langmuir izoterm parametreleri, adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile ilişkili olarak reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. q_{max} ve K_L Langmuir izoterm parametreleri sırasıyla 4,6468 mg/g ve 9, 8215 L/mg olarak hesaplandı. Langmuir modelinde K_L, Langmuir sabitini yorumlamak için ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresi önerilmiştir. R_L değerleri adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler sağlayabileceği için Langmuir modeli parametreleri kullanılarak R_L değerleri 0,1124 ile 0,0440 değerleri arasında hesaplandı. Langmuir modelinden sağlanan R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması çalışılan koşullarda $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin üzerine fosfor adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca azalarak sıfıra yaklaşan R_L değerleri artan konsantrasyonların adsorpsiyonun lehine olduğunun bir göstergesidir. Sonuç olarak reçine ile fosfat arasındaki bağlanma muhtemelen güçlü olduğu düşünülmektedir.

Gerçek örnekler ile fosfor giderim çalışmalarında fosfor standartları ile yapılan çalışmalara nazaran daha düşük oranlarda % adsorplama değerleri gözlendi. % Adsorpsiyon miktarlarının, standartlar ile çalışıldığında elde edilen verilere göre daha düşük olmasının nedeni, gerçek örneklerin içerisinde fosfor dışında birçok anyonik iyonun bulunması olduğu düşünülmektedir. Reçinenin fosfor adsorplama kapasitesini diğer anyonik iyonların kısıtladığı belirlenmesine karşın % 69,00 adsorplama oranlarının elde edilebileceği gözlendi.

Kolon çalışmaları, kesikli çalışmalara nazaran çok daha yüksek bir fosfor giderimi sağlamamıştır. Bunun nedeni kullanımdan önce reçinenin saf suyla daha fazla yıkanmış olması olabilir. MFU reçinesinin kolon malzemesi olarak fosfor gideriminde daha verimli kullanılabilmesini sağlamak için daha derinlemesine araştırmalara ihtiyaç vardır.

Zenginleştirme çalışmaları, kolon yöntemi uygulanarak ve gerçek örnekler 5 kat seyreltilerek çalışıldı. En uygun elüsyon çözeltisinin, 0,5 M HCl çözeltisi olarak belirlenmesi üzerene zenginleştirme çalışmalarında 20 mL hacminde elusyon çözeltileri kullanıldı ve 5 mL hacminde 4 eluent halinde uygulandı. Elde edilen veriler incelendiğinde 5 mL hacminde bulunan ilk eluent ile % 90 oranında zenginleştirme işlemi başarıyla gerçekleştirildi. 2., 3. ve 4. eluentlerde % zenginleştirme miktarının azalmasının nedeni ilk eluent ile zenginleştirme işleminin

yüksek bir oranda gerçekleştirilmiş olmasıdır. Zenginleştirme yüzdesinin % 90 oranlarında olması, içme ve çevresel sularda büyük risk oluşturan fosforun reçine ile giderildiği durumlarda reçineden fosfor desorpsiyonu ve zenginleştirilmesi sağlanarak fosforun geri kazanımı ve kullanım alanlarında değerlendirilmesi sağalanabileceği belirlendi.

UV-Görünür Bölge Spektroskopisi yapılan çalışmalar ile Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile yapılan çalışmaların paralelliğini gözlemlemek amacıyla yapılan çalışmalarda UV görünür Bölge Spektroskopisi ile gerçek örnekler ile gerçekleştirilen % adsorpsiyon değerleri, Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçüm sonuçları ile kıyaslandığında yüksek oranda paralellik gösterdiği belirlendi. Bu paralellik $FeCl_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin fosfor adsorplama ile ilişkin olarak etkinliğini göstermektedir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin üzerinde fosfor adsorbsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimleri bir arada içeren karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu düşünülmektedir. Ancak mekanizmanın daha net bir şekilde ortaya koyulabilmesi için ileri enstrümantal analizlerle inceleme yapılması gerekir.

Sonuç olarak fosfor giderimi su kalitesinin ve alıcı ortamlarda canlı popülasyonların korunması açısından oldukça önemlidir ve bu elementin deşarj edilen miktarları kontrol altında tutulmalıdır. $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin çok yüksek giderim kapasitesine sahip olması, düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir bir malzeme olmasından dolayı fosfor giderimi amaçlı değerlendirilebilir. $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin kullanımı klasik bir aktif çamur prosesinde son çökeltim aşamasından sonra kesikli ya da gerekli optimizasyon yapılırsa sürekli işletim koşullarında olabilir. Ayrıca $FeCI_3$ immobilize edilmiş MFU reçinesinin fosfor bağlama yeteneği çeşitli aktivasyon çalışmalarıyla arttırılabilir. Bunun için daha kapsamlı ve derinlemesine araştırmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

[1] Wohnsiedler, H. P. Ind Eng Chem (1952), 44, 2679.

[2] **Akın, M., Akın, G.** (2007). Suyun önemi, türkiye'de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği, *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47*,105-118.

[4] **Eugenia Valsami, J.** (2004). Phosphorus in Enviromental Technologies Prenciples and Applications. *IWA Publishing*. Integrated Enviromental Technology Series. UK ISBN 1 84339 001 9

[5] European Enviromental Agency – EEA (2006). Akdeniz bölgesi öncelikli çevre sorunları. Rapor No 4/2006 Luksemburg ISBN 978-92-9167-370-4

[6] **Clark, T., Stephenson, T., Pearse, P.A.**(1997). Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Water Research*, 31, 2557-2563.

[7] **Onar, N.A., Balkaya, N., Akyüz, T.**(1996). Phosphate removal by adsorption. *Environmental Technology*, 17, 207-213.

[8] **Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G.N**. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, A139, 447-452.

[9] **Kornblum, Z. C.** (2010). Phosphorus Compounds. *Encyclopedia Americana*. Retrieved July 24.

[12] **Samsunlu, A.**(1999). Çevre Mühendisliği Kimyası. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi, *Bizim Büro Basımevi*, 4. baskı, 394 s., İstanbul.

[13] **Ahmedi, H.S**. (2003). Phosphate adsorption on novel solid sorbents. University of Delaware, *UMI, doctorate thesis*, 251 p., USA.

[14] Ytü Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı.

[17] **Berker, E.** (2009). Fosfat Kimyası, Kullanılış Alanları ve Süperfosfat, *Madencilik*, 60-65.

[18] Elazığ Üniv. Çevre Mühendisliği Bölümü, "Fosfat Tayini" Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü, 2004.

[19] **Spellman, F.R.**(2003). Water and Wastewater Treatment Plant Operations. *Lewis Publishers*, Florida, 653 p., USA.

[20] **Gleisner, A**., Agliculter Nonpoint Pollution and Eutrophication: Control And Prevention, *Colloge of Saint Benedict.*

[21] **Daniel, T.C., Sharpley, A.N., Lemunyon, J.L.**(1998). Agricultural phosphorus and eutrophication: a symposium overview, *Journal of Environmental Quality*, 27, 251-257.

[22] **Moon, Y.H., Kim, J.G., Ahn, J.S., Lee b, G.H., Moon, Hi-S**.(2007). Phosphate removal using sludge from fuller‟s earth production, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 41-48.

[24] **Geary, P.M., Moore, J.A.**(1999). Suitability of a treatment wetland for dairy wastewaters, *Water Science Technology*, 40, 179-186.

[25] **Longhurts, R.D., Roberts, A.H.C., O"Connor, M.B**. (2000). Farm dairy effluent: A review of published data on chemical and physical characteristics in New Zealand, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 43, 7-14.

[26] **Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R.P., Comeau, Y.**(2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite, *Water Research*, 40, 1547-1554.

[27] **Inglezakis, V.J., Poulopoulos, S.G.**(2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis; Design of Operations and Environmental Applications. *Elsevier Science*, 614 p., Netherland.

[28] **Sparks, D.L.**(2002). Environmental Soil Chemistry. *Academic Press*, Second Edition, 350 p., USA.

[29] **Langmuir, I.**(1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

[30] **Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G., Kayalvizhi, K**.(2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 134-143.

[31] **Aksu, Z., Tatlı, A.İ., Tunç, Ö.**(2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, 142, 23-39.

[32] **Biswas K. B.,Inoue, K., Ghimire, N. K., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H.** (2008). Removal and recovery of phosphorus from water by meansof adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium, *Bioresource Technology*, 99, 8685–8690.

[33] **Sibrell, L. P., MontgomeryG. A., Ritenour, K. L., Tucker, W. T.** (2009). Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge, *Science Direct*, 43, 2240–2250.

[34] **Zeng, L., Li, X., Liu, J.**(2004). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions usingiron oxide tailings, *Water Research*, 38, 1318-1326.

[35] **Zhou, A., Tang, H., Wang D.** (2005). Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition, *Water Research*, 39, 1245–1254.

[36] **Jellali S., Wahab M. A., Hassine B. R., Hamzaoui A. B., Bousselmi L.** (2011). Adsorption characteristics of phosphorus from aqueous solutions onto phosphate mine wastes, *Water Research*, 169, 157–165.

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

Url-1 <*http://www.dsi.gov.tr/topraksu.ht*>, alındığı tarih: 29.06.2012.

Url-2 <*http://www.ekutup.dpt.gov.tr*>, alındığı tarih: 10.09.2011.

Url-3 <*http://www.ekutup.dpt.gov.tr*>, alındığı tarih: 10.09.2011.

Url-4 <*http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus*>, alındığı tarih: 10.09.2011.

Url-5 <*mydearbody.com*>, alındığı tarih: 09.10.2012.

Url-6 <*http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/yonetmelik* >, alındığı tarih: 02.08.2012.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Pınar Çetin

Doğum Yeri ve Tarihi: Düzce ve 22.08.1987

Adres: 4.Levent / İstanbul

E-Posta: pnrctn@gmail.com

Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü