



## DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORPLAYICILAR KULLANILARAK SULU ORTAMLARDAN FOSFAT GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Müjgan Okur<sup>1</sup>, İlknur Kayacan Karadağlı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Institut für Materialphysik im Weltraum, DLR (German Aerospace Center),  
Porz-Wahnheide, Linder Höhe, 51147 Cologne, Germany.

mtelli@gazi.edu.tr, Ilknur.Karadagli@dlr.de

(Geliş/Received: 15.08.2013; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.02.2014)

**ÖZET:** Bu çalışmada düşük maliyetli farklı atık maddeler kullanılarak atıksulardaki fosfatın giderimi kesikli bir sistemde incelenmiştir. Fosfat giderimine adsorplayıcı derişimi ve fosfat derişiminin etkisi yüksek fosfat giderimi sebebiyle yumurta kabukları ve ponza taşı kullanılarak araştırılmıştır. Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat adsorpsiyonu mekanizması için deneysel verilere Langmuir ve Freundlich modeli uygulanmıştır. Her iki modelin deneysel verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Langmuir modeli ile yumurta kabukları ve ponza taşı için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) sırası ile 19,23 mg/g ( $R^2=0,943$ ) ve 32,26 mg/g'dır ( $R^2=0,894$ ). Freundlich modeli ile elde edilen heterojenlik faktörü ( $1/n$ ) değeri yumurta kabukları için 0,245, ponza taşı için 0,383 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler : Atıksu, yumurta kabuğu, ponza taşı, fosfat, adsorpsiyon

## INVESTIGATION OF REMOVAL OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS MEDIA USING LOW COST ADSORBENT

**ABSTRACT:** In this study, removal of phosphate from waste aqueous solutions was examined in a batch wise system using low cost waste materials. The effects of adsorbent dosage and phosphate concentration on the phosphate removal have been studied by using eggshells and pumice due to high removal of phosphate. The experimental data were applied to the Langmuir and Freundlich isotherm models for determination of adsorption of phosphate mechanism onto waste eggshells and pumice. The results indicate that both models fitted very well the experimental data. According to the Langmuir isotherm studies, the maximum sorption capacity ( $q_{max}$ ) of the waste eggshell and pumice were evaluated as 19.23 mg/g ( $R^2=0.943$ ) and 32.26 mg/g ( $R^2=0.894$ ). The heterogeneity factor ( $1/n$ ) of the Freundlich isotherm model was calculated as 0.245 for the waste eggshells, 0.383 for the pumice, respectively.

Keywords: Wastewater, eggshell, pumice, phosphate, adsorption

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fosfat sudaki alglerin ve diğer biyolojik organizmaların üremeleri için gerekli bir besindir (Zhao ve diğ., 2009, Zhao ve diğ., 2011). Fakat sulardaki fosfatın aşırı ötrofikasyona neden olmaktadır (Xiong ve diğ., 2011, Liu ve diğ., 2007, Xu ve diğ., 2010). Ötrofikasyon su kaynaklarında

azot ve fosfor gibi besleyici elementlerin zenginleşmesi sonucu ortamda alg ve çeşitli bitkilerin aşırı çoğalarak ekolojik dengenin bozulması olayıdır (Minareci ve diğ., 2008). Ötrofikasyon su ortamlarında aşırı oksijen harcanmasına neden olur ve belli bir süre sonra sudaki oksijen derişimi birçok canlı yaşamı için sınır değerinin altına düşer (Ekici Suda, 2007).

Böyle bir ortamda oksijenin azalması, renk değişimi, bulanıklık, ipte aşırı birikimler, canlı türü sayısında azalmalar, bozunma, kokuşma gözlenmekte ve ortam giderek kullanılamaz hale gelmektedir (Minareci ve diğ., 2008). Ötrofikasyon balık ve diğer sucul yaşama olumsuz etki ederek, canlıların yaşama ve üremesini yavaşlatarak biyoçeşitliliği azaltmaktadır (Zhao ve diğ., 2011). Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre, toplam fosfor derişimi göller, göletler, bataklıklar ve barajların ötrofikasyon kontrolü sınır değerleri, doğal koruma alanı ve rekreasyon bölgeleri için 0,005 mg/L, diğer kullanımlar için 0,1 mg/L'dir (Resmi Gazete, 2004). Atık sularda fosfor genellikle ortofosfat ( $PO_4^{3-}$ ) ve organik fosfat şeklinde bulunmaktadır (Yalvac Can ve Yıldız, 2006). Evsel ve endüstriyel atık sular ile tarımsal alanlardan gelen yağmur suları, su kaynaklarındaki fosfat miktarının artmasına neden olabilmektedir (Balkaya, 2003).

Fosfat içeren atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Fiziksel yöntemler oldukça pahalıdır ve sulardan fosfat gideriminde etkili bir yöntem değildir. Biyolojik yöntemler düşük maliyetlidir, fakat yöntemin etkinliği, arıtım işleminin işletim koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Jeon ve Yeom, 2009). Kimyasal yöntemler fosfat gideriminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pıhtılaştırma ile fosfat giderim yüzdesi oldukça yüksektir (Zhao ve diğ., 2011). Bunun yanı sıra metal tuzları kullanılarak çöktürme ile fosfat giderimi de oldukça etkili bir yöntemdir, fakat bu yöntem çok fazla kimyasal kullanımı gerektirmekte ve çok miktarda atık çamur oluşumuna sebep olmaktadır (Jeon ve Yeom, 2009). Adsorpsiyon fosfat giderimi için uygulanan düşük maliyetli ve etkili bir yöntemdir. Fosfat adsorpsiyonu için literatürde kırmızı çamur (Liu ve diğ., 2007, Zhao ve diğ., 2009, Zhao ve diğ., 2011), midye kabukları (Xiong ve diğ., 2011), uçucu kül (Xu ve diğ., 2010, Lu ve diğ., 2009), Akdeniz kızıl toprağı (Balkaya, 2003), yengeç kabukları (Jeon ve Yeom, 2009), turba (Xiong ve Mahmood, 2010) ve hidrotalsit (Kuzawa ve diğ., 2006) kullanılmıştır.

Bu çalışmada ise yumurta kabukları yer fıstığı kabuğu, ponza taşı ve şeker pancarı küspesi kullanılarak sulardan fosfat giderimi incelenmiştir. Çalışmada yüksek fosfat giderimi elde edilmesi sebebi ile yumurta kabukları ve ponza taşı ile devam edilmiştir. Bir yumurta kabuğunda 7000-17000 arasında gözenek bulunmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda yumurta kabuklarının boyarmadde (Elkady ve diğ., 2011, Tsai ve diğ., 2008) ve bakır (Vijayaraghavan ve diğ., 2005) gideriminde kullanıldığı görülmüştür. Ponza taşı, hafif ve gözenekli bir volkanik taştır. Gözenekli bir yapıya ve geniş bir yüzey alanına sahiptir (Akbal, 2005). Bu çalışmada adsorbent (yumurta kabukları ve ponza taşı) miktarının ve fosfat derişiminin fosfat giderimine etkisi incelenmiştir. Yumurta kabukları ve ponza taşının fosfat adsorpsiyonu mekanizmasını belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden yararlanılmıştır.

## MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

### Adsorplayıcılar (Adsorbents)

Çalışmada öncelikle beyaz ve kahverengi yumurta kabuğu, yer fıstığı kabuğu, ponza taşı ve şeker pancarı küspesi adsorplayıcı olarak kullanılarak fosfatın sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Daha sonra yapılan ön çalışmalardan, yüksek fosfat giderimi elde edilmesi nedeniyle çalışmaya yumurta kabuğu ve ponza taşı kullanılarak devam edilmiştir. Çalışmada kullanılan adsorplayıcılar deneylerde kullanılmak üzere öncelikle saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan yumurta kabukları çekiçli değirmende öğütülerek boyutu küçültülmüş ve elenmiştir. Deneylerde kullanılan adsorplayıcılar 30-400 µm partikül boyutu aralığındadır.

### Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Fosfat giderimi 250 mL'lik erlenlerde 50 mL çözelti hacminde, 30 °C sıcaklıkta, 125 rpm (devir/dakika) karıştırma hızındaki çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 48 saat su banyosunda bekletilmiş, 48 saatin sonunda çözeltiler cam bir huni ve süzgeç kağıdı kullanılarak süzümüştür. Süzülen sıvı

çözeltilerdeki fosfat miktarı Ultraviyole spektrometre (UV) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Fosfat giderimi deneylerinde çözeltilerin pH'ı ayarlanmamıştır ve pH etkisi incelenmemiştir. Fosfat çözeltilerinin başlangıç pH değeri 5,12 olarak ölçülmüştür.

Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat adsorpsiyonuna adsorplayıcı derişimi 1-10 g/L, fosfat derişimi 50-150 mg/L aralığında değiştirilerek, bu parametrelerin fosfat giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Deneylerde adsorplanan fosfat yüzdesi Eşitlik 1 ile ve adsorplayıcının fosfat adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

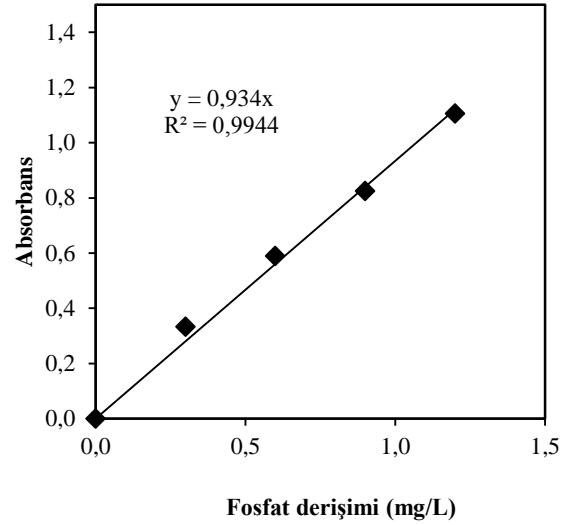
$$\text{Adsorplanan Fosfat Yüzdesi, \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi} = \frac{C_0 - C_e}{X} V \quad (2)$$

Bu eşitliklerde  $C_0$  ve  $C_e$  ortamda başlangıçtaki ve dengedeki fosfat derişimi (mg/L),  $X$  yumurta kabuğu miktarı (g) ve  $V$  çözelti hacmidir (L).

#### Fosfat Analizi (Phosphate Analysis)

Deneylerde kullanılan standart fosfat çözeltisi, potasyum di hidrojen fosfat ( $KH_2PO_4$ ) kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyler sırasında alınan örneklerdeki fosfat derişimi amonyum molibdat belirteci ile UV spektrometresinde belirlenmiştir. Seyreltik orta fosfat çözeltisi asidik ortamda amonyum molibdat ile reaksiyona girerek amonyumfosfomolibdat kompleksini oluşturmaktadır. Bu kompleks kalay klorür ile indirgendiğinde "molibden mavisi" rengini vermektedir. Bu mavi rengin 690 nm dalga boyunda UV spektrometrede (şahit olarak saf su kullanılarak) absorbansı okunarak çözeltideki fosfat miktarı belirlenmiştir. Standart fosfat çözeltisi kullanılarak 0,3; 0,6; 0,9 ve 1,2 mg/L fosfat derişimlerinde 4 farklı çözelti hazırlanmış ve UV spektrometrede absorbans değerleri okunmuştur. Absorbans değerine karşı fosfat derişimi grafiğe geçirilerek (Şekil 1) fosfat derişimi ve absorbans arasında bir bağıntı bulunmuştur. Fosfat miktarının belirlenmesinde bu bağıntı kullanılmıştır.



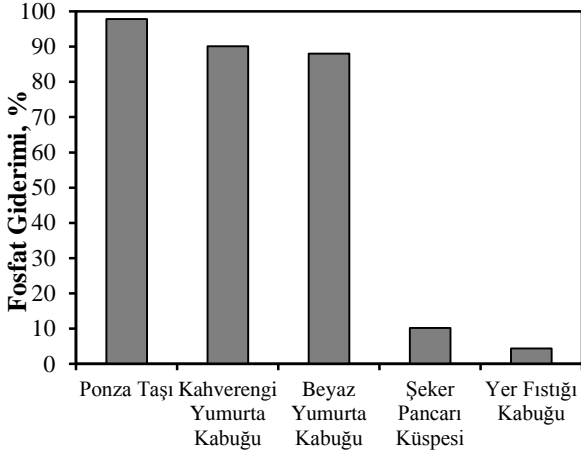
Şekil 1. Kalibrasyon doğrusu (Calibration curve)

## BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS AND DISCUSSION)

### Fosfat adsorpsiyonuna farklı adsorplayıcıların etkisi (Effects of different adsorbents on phosphate adsorption)

Çalışmada beş farklı adsorplayıcı kullanılarak fosfat giderimi için hangi sorbentin kullanılmasının daha uygun olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kullanılan adsorplayıcılar beyaz yumurta kabuğu, kahverengi yumurta kabuğu, yer fıstığı kabuğu, ponza taşı ve şeker pancarı küspesidir. Fosfat gideriminde, en uygun sorbentin belirlenmesi için 50 mg/L derişiminde fosfat içeren ortamda, 5 g/L derişiminde adsorplayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çözeltilerinin pH'ı ayarlanmamıştır. 48 saat süren adsorpsiyon işleminin sonunda farklı adsorplayıcılar ile elde edilen fosfat giderim yüzdeleri Şekil 2'de gösterilmiştir. En yüksek fosfat giderimi ponza taşı ile elde edilmiştir. Beyaz ve kahverengi yumurta kabuğu ile sırası ile % 88 ve % 90'lık fosfat giderimi elde edilmiştir. Bu yüzdelere birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle deneylerin devam eden kısmında kahverengi ve beyaz yumurta kabukları kütlece eşit miktarda karıştırılarak kullanılmıştır. Ayrıca çalışılan koşullarda şeker pancarı küspesi ve yer fıstığı kabuğu ile fosfat giderim kapasitesi oldukça düşük bulunmuştur. Ponza taşının ve yumurta kabuklarının fosfat giderim kapasitesi sırası ile

9,79 ve 8,90 mg/g'dır. Şeker pancarı küspesi ve yer fıstığı kabuğunun fosfat giderim kapasitesi ise 1,02 ve 0,44 mg/g'dır. Fosfat giderimi için yumurta kabuğu ve ponza taşı kullanıldığı durumda oldukça iyi sonuçlar elde edildiğinden çalışmanın ilerleyen aşamalarında ponza taşı ve yumurta kabukları kullanılmıştır.

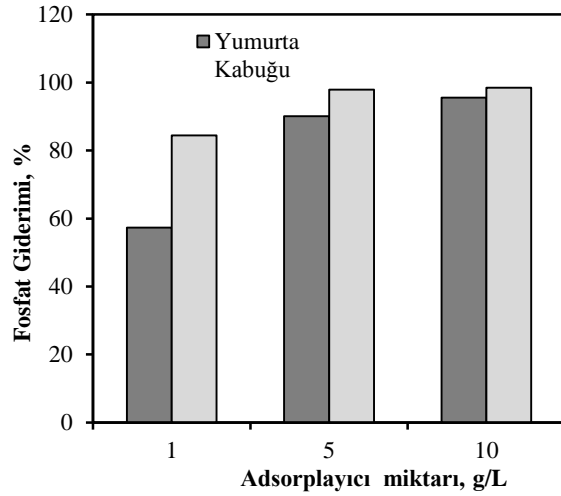


Şekil 2. Farklı adsorplayıcıların fosfat giderimine etkisi (The effect of different adsorbents on phosphate adsorption)

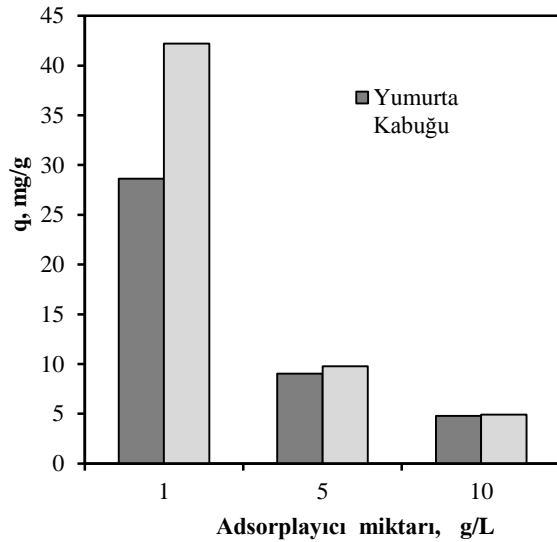
#### Adsorplayıcı miktarının etkisi (Effects of adsorbent dosage)

Adsorplayıcı miktarının fosfat giderimine etkisini belirlemek için ponza taşı ve yumurta kabuklarının miktarı 1, 5 ve 10 g/L olarak seçilmiştir. Adsorplayıcı miktarı 1 g/L'den 10 g/L'ye arttıkça fosfat giderimi yumurta kabukları için % 57,3'ten % 95,54'e, ponza taşı için % 84,4'ten % 98,5'e artmıştır (Şekil 3). Adsorplayıcı miktarının artması ile çözelti ortamındaki toplam adsorplayıcı yüzey alanı artmakta ve daha fazla adsorplayıcı bölgeler oluşmaktadır, böylece fosfat giderim yüzdesi artmaktadır (Elkady ve diğ., 2011). Diğer yandan adsorplayıcı miktarının artması ile birim kütle adsorplayıcı başına tutulan fosfat miktarı düşmektedir. Her iki adsorplayıcı ile fosfat gideriminde, adsorplayıcı miktarı 1 g/L'den 10 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyon kapasitesi yumurta kabukları için 28,64 mg/g'dan 4,78 mg/g'a, ponza taşı için 42,21'den 4,92 mg/g'a düşmüştür. Bu düşüş adsorplayıcıların aktif bölgelerinin doldurulamaması nedeniyle olmaktadır (Şekil 4). Bu nedenle optimum adsorplayıcı miktarı olarak 5 g/L seçilmiştir. Elkady ve diğ. (2011)

yumurta kabukları ile reaktif red boyarmaddesinin giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada optimum adsorplayıcı miktarı 10 g/L ve bu miktara karşılık gelen adsorplayıcı kapasitesi yaklaşık 3 mg/g olarak bulunmuştur. Benzer şekilde Köse ve Kıvanç (2011) kalsine yumurta kabukları ile fosfat gideriminde optimum adsorplayıcı derişimini 2 g/L (0,1 g/50mL) olarak belirlemişlerdir.



Şekil 3. Fosfat giderimine adsorplayıcı miktarının etkisi (Effects of adsorbent dosage on percent phosphate removal)



Şekil 4. Fosfat giderim kapasitesine (q) adsorplayıcı miktarının etkisi (Effects of adsorbent dosage on phosphate removal capacity)

### Adsorpsiyon izotermeleri (Adsorption isotherms)

Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat adsorpsiyonu mekanizmasının belirlenmesi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu modelin uygulanması sırasında kullanılan adsorplayıcı derişimi 5g/L'dir.

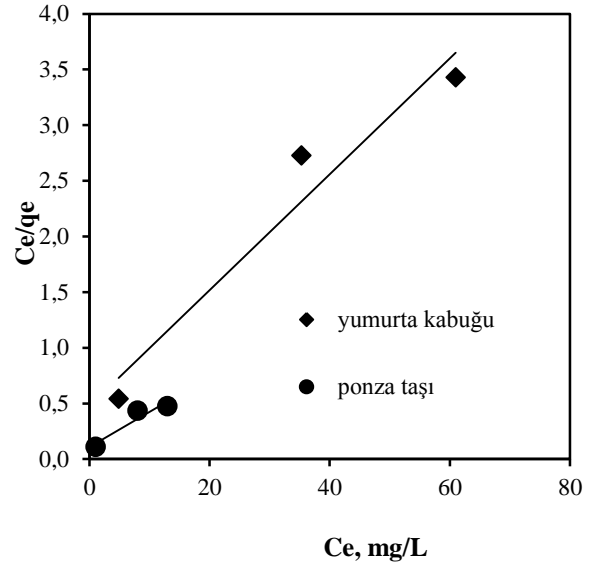
Langmuir izoterm modeli homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Langmuir eşitliği ve doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3 ve 4 ile ifade edilmektedir (Elkady ve diğ., 2011).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

Bu eşitlikte  $q_e$  : birim adsorplayıcı başına adsorplanan fosfat miktarını (mg/g),  $C_e$ : Denge ortamındaki fosfat derişimini (mg/L),  $q_{max}$  : En yüksek adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $K_L$ : Adsorpsiyon denge sabitini ifade etmekte olup adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilgiyi ifade etmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine doğrusallaştırılmış eşitliğinde (Eş.4)  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilmiştir (Şekil 5).

Bu doğrunun eğiminden  $q_{max}$ , y eksenini kesim noktasından ise  $K_L$  hesaplanmıştır. Yumurta kabukları ve ponza taşının fosfat adsorpsiyonuna ait elde edilen Langmuir izoterm ( $q_{max}$  ve  $K_L$ ) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 5'te yumurta kabukları ve ponza taşı ile aynı başlangıç fosfat derişimi ile (50, 100, 150 mg/L) adsorpsiyon gerçekleştirilmesine rağmen, adsorpsiyon sonucu elde edilen  $C_e$  değerleri birbirinden farklılık göstermektedir. Bunun nedeni ortamdaki fosfat derişimi arttıkça her iki sorbent ile tutulan fosfat derişimi ve elde edilen fosfat giderim yüzdesinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5'te görüldüğü gibi ortamdaki başlangıç fosfat derişimi 50 mg/L'den 150 mg/L'ye arttırıldığında fosfat giderim yüzdesi ponza taşı ile % 97,8'den % 91,3'e düşerken yumurta kabukları ile % 90,13'ten % 59,3'e düşmüştür. Şekil 5 her iki adsorplayıcının, aynı başlangıç fosfat derişimindeki adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırması açısından oldukça önemlidir.



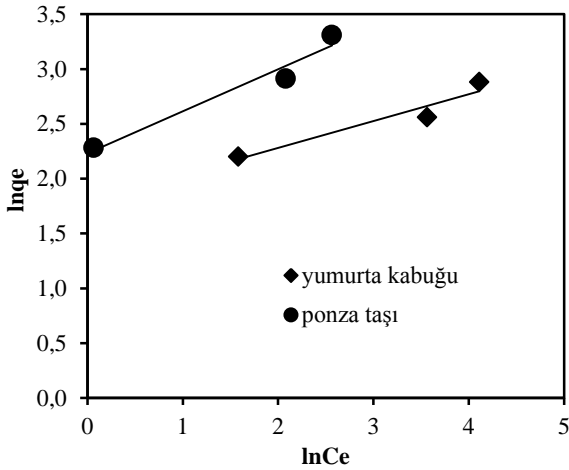
Şekil 5. Langmuir adsorpsiyon izotermeleri (The Langmuir adsorption isotherms)

Freundlich adsorpsiyon izotermi ise heterojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği ve doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 5 ve 6 ile ifade edilmiştir (Elkady ve diğ., 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6)$$

Bu eşitlikte  $q_e$  : birim adsorplayıcı başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg/g),  $C_e$ : Denge sıvı ortamdaki boyarmadde derişimini (mg/L),  $K_F$ : Freundlich adsorpsiyon sabitini,  $n$  : Freundlich adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.  $1/n$  heterojenlik faktörünü ifade etmekle birlikte 0-1 arasında değer almakta ve bu değer sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. Freundlich sabitlerini bulabilmek için, doğrusallaştırılmış eşitlikte (Eşitlik 6)  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  grafiğe geçirildiğinde (Şekil 6) elde edilen doğrunun eğiminden  $n$ , y eksenini kesim noktasından  $K_F$  değeri hesaplanmaktadır. Her iki adsorplayıcı için hesaplanan  $n$  ve  $K_F$  sabitleri Çizelge 1'de verilmiştir.



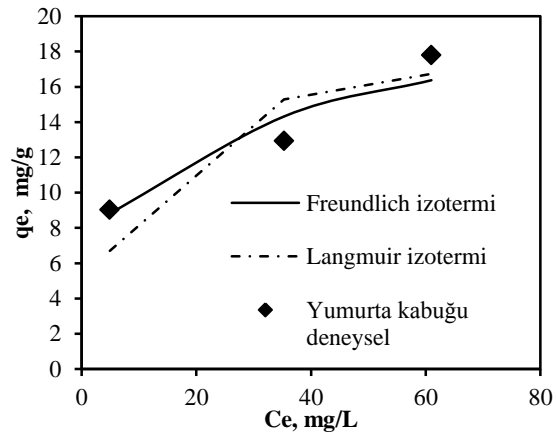
Şekil 6. Freundlich adsorpsiyon izotermi (The Freundlich adsorption isotherms)

Çizelge 1. Yumurta kabuğu ve ponza taşının adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri (Isotherm constants for the adsorption of eggshell and pumice)

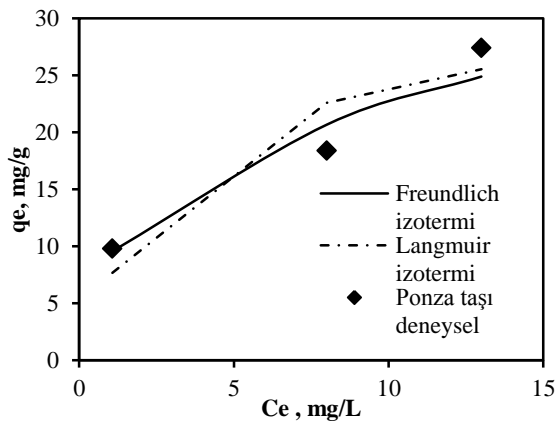
	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$n$	$R^2$
Yumurta kabuğu	19,23	0,11	0,943	5,98	0,245	4,08	0,923
Ponza taşı	32,26	0,292	0,894	9,32	0,383	2,61	0,956

Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat giderimine Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulandığında yüksek korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) elde edilmiştir. Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat giderimine Langmuir eşitliği uygulandığında elde edilen maksimum adsorplayıcı kapasitesi ( $q_{max}$ ) ve  $R^2$  değerleri sırasıyla 19,23 mg/g, 32,26 mg/g ve 0,943, 0,894'tür. Köse ve Kıvanç (2011) kalsine yumurta kabukları ile fosfat adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modelinin deneysel verilerle uyum sağlamadığı ancak deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ile oldukça iyi ifade edildiğini ve elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 23,02 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Zeng ve diğ. (2004) demir oksit cevheri ile fosfat giderimi üzerine yaptıkları çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu ve elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 8,21 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Ponza taşı ile elde edilen  $q_{max}$  değerleri yumurta kabuğu ile elde edilen  $q_{max}$ 'a göre oldukça yüksek bulunmuştur. Her iki

adsorplayıcı ile Freundlich izotermi uygulanması sonucu elde edilen heterojenlik faktörü ( $1/n$ ) değerleri sıfıra oldukça yakındır.  $1/n$  değerinin sıfıra yaklaşması ile yumurta kabukları ve ponza taşı ile adsorpsiyonda yüzeyin heterojenlik seviyesinin arttığı söylenebilir. Ayrıca Freundlich izotermi uygulanması ile elde edilen korelasyon katsayıları da yüksektir.



Şekil 7. Yumurta kabukları ile fosfat gideriminde Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel sonuçları karşılaştırılması (Comparison of the experimental results with respect to isotherms for the adsorption of phosphate onto eggshells)



Şekil 8. Ponza taşı ile fosfat gideriminde Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel sonuçları karşılaştırılması (Comparison of the experimental results with respect to isotherms for the adsorption of phosphate onto pumice)

Şekil 7 ve 8'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin deneysel verilerle uyumu gösterilmiştir. Yumurta kabuğu ve ponza taşı ile fosfat adsorpsiyonu uygulanan her iki adsorpsiyon modeli ile uyum içindedir.

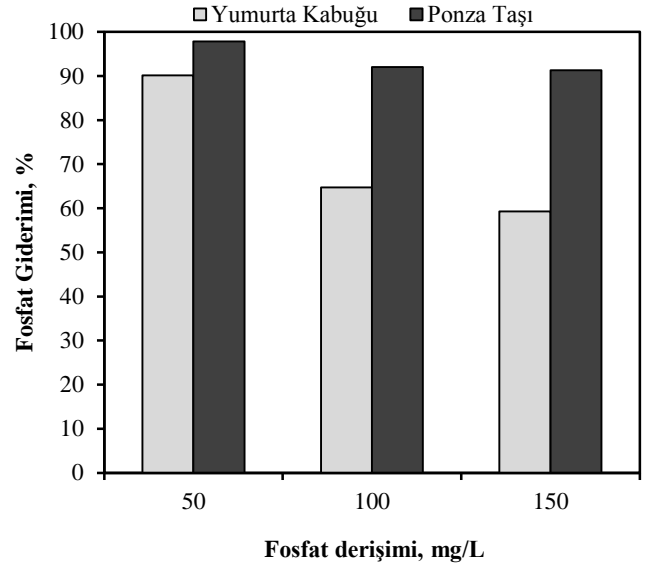
Elde edilen sonuçların literatürdeki bazı diğer çalışmalar ile karşılaştırılması Çizelge 2’de verilmiştir. Hiçbir ön işlem uygulamadan kullanılan yumurta kabukları ve ponza taşı ile 19,23 mg/g, 32,26 mg/g fosfat adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

Çizelge 2. Farklı adsorbentlerle fosfat adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması (Comparison of the phosphate adsorption capacities with different adsorbents)

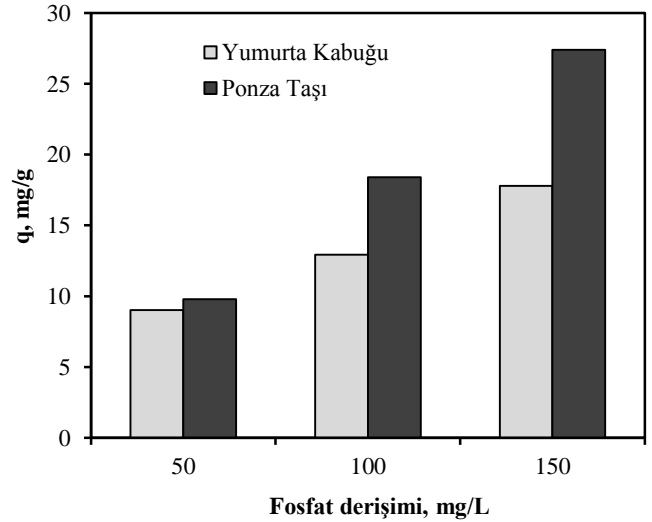
Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Kaynaklar
Kalsine yumurta kabukları	23,02	Köse ve Kıvanç(2011)
Demir oksit cevher artığı	8,21	Zeng ve diğ. (2004)
Yengeç kabukları	108,9	Jeon ve Yeom (2009)
Turba	8,91	Xiong ve Mahmood (2010)
Yumurta kabukları	19,23	Bu çalışma
Ponza taşı	32,26	Bu çalışma

**Fosfat derişiminin fosfat giderimine etkisi ( Effects of phosphate concentration on phosphate removal)**

Başlangıç fosfat derişiminin fosfat adsorpsiyonuna etkisi 5 g/L adsorplayıcı ve 50-150 mg/L başlangıç fosfat derişiminde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç fosfat derişiminin fosfat giderimine (%) ve fosfat giderim kapasitesine (q) etkisi Şekil 9 ve 10’da verilmiştir. Başlangıç fosfat derişimi arttırıldıkça fosfat giderim kapasitesi artmaktadır. Yüksek fosfat derişimlerinde, fosfat derişimi kütle transferinde yürütücü olarak etki etmekte (Yan ve diğ. 2014), fosfat ve adsorplayıcı arasındaki etkileşim artmakta, böylece adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Şekil 10). Diğer yandan başlangıç fosfat derişimi arttıkça fosfat giderim yüzdesi düşmektedir (Şekil 9). Ortamdaki başlangıç fosfat derişimi 50 mg/L’den 150 mg/L’ye arttırıldığında fosfat giderim yüzdesi ponza taşı ile % 97,8’den % 91,3’e, yumurta kabukları ile % 90,13’ten % 59,3’e düşmüştür.



Şekil 9. Başlangıç fosfat derişiminin fosfat giderimine etkisi (Effects of initial phosphate concentration on phosphate removal)



Şekil 10. Başlangıç fosfat derişiminin fosfat giderim kapasitesine etkisi (Effects of initial phosphate concentration on phosphate removal capacity)

Benzer şekilde ortamda başlangıç fosfat derişimi arttırıldığı zaman fosfat giderim kapasitesi yumurta kabuğu adsorpsiyonuyla 9,03-17,8 mg/L ve ponza taşı ile 9,79-27,4 mg/g arasında değişmektedir. Düşük fosfat derişimlerinde yüksek giderim ve düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, yüksek fosfat derişimlerinde bu durumun tam tersi olmaktadır. Düşük fosfat derişimlerinde adsorplayıcının aktif bölgeleri fosfat ile etkileşim halindedir ve fosfat giderim yüzdesi de yüksek olmaktadır. Yüksek fosfat derişimlerinde ise, adsorplayıcının aktif bölgeleri fosfat iyonları ile dolmakta ve adsorplayıcının

adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmaktadır. Ancak yüksek fosfat derişimlerinde adsorplayıcının aktif siteleri yeterince doyunluğa ulaştığından adsorpsiyon kapasitesi artarken, adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır (Elkady ve diğ., 2011). Bu durum özellikle yumurta kabukları ile fosfat adsorpsiyonunda gözlenmektedir.

#### SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada yumurta kabukları, yerfıstığı kabuğu, ponza taşı ve şeker pancarı küspesinin fosfat adsorplama kapasiteleri araştırılmış ve bunlardan sadece yumurta kabukları ile ponza taşının fosfat adsorpsiyonunda kullanılabileceği görülmüştür.

Yumurta kabukları ve ponza taşı ile fosfat giderimine adsorbent miktarı ve fosfat derişiminin etkisi incelenmiştir. Her iki adsorbentle düşük adsorplayıcı derişiminde yüksek fosfat giderim kapasitesi elde edilmesine rağmen düşük giderim elde edilmiştir. Diğer yandan adsorplayıcı derişimi arttıkça giderim yüzdesi artmış, ancak giderim kapasitesi önemli ölçüde düşmüştür. Adsorplayıcı derişimi 1 g/L'den 10 g/L'ye arttırıldıkça giderim yüzdesi yumurta kabukları ile % 57'den % 95,54'e, ponza taşı ile % 84,4'ten % 98,5'e yükselmiştir. Bununla beraber adsorplayıcı miktarının artması ile adsorplayıcı kapasitesi düşmüştür. Bu nedenle

optimum adsorplayıcı miktarı olarak 5 g/L seçilmiştir.

Yumurta kabukları ile fosfat adsorpsiyonu, fosfat derişiminden önemli ölçüde etkilenmektedir. Yumurta kabukları ile fosfat adsorpsiyonunda birim adsorplayıcının tuttuğu fosfat miktarı artmasına rağmen giderim yüzdesi önemli ölçüde düşmüştür. Fosfat derişimi 50 mg/L'den 150 mg/L'ye arttırıldıkça yumurta kabukları ile fosfat giderim yüzdesi % 90,13'ten % 59,3'e düşmüştür. Yumurta kabukları tarafından tutulan fosfat derişimi ise 50 mg/L fosfat derişimi için 45,13mg/L ve 150 mg/L fosfat derişimi için 89 mg/L 'dir. Ponza taşı ile tutulan fosfat derişimi, 50 mg/L başlangıç fosfat derişimi için 48,93 mg/L ve 150 mg/L başlangıç fosfat derişimi için 137 mg/L olarak elde edilmiştir.

Her iki adsorplayıcı ile fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Her iki model deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Langmuir modeli ile yumurta kabukları ve ponza taşı için elde elden maksimum adsorpsiyon kapasitesi (qmax) sırası ile 19,23 ve 32,26 mg/g'dır. Kullanımından sonra atık durumunda olan yumurta kabukları ve ülkemizde bol miktarda bulunan ponza taşının fosfat gideriminde kullanılarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akbal, F., 2005, "Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder" *Journal of Colloid and Interace Sciences*, Cilt 286, 455-458.
- Balkaya, N., 2003, "Akdeniz kıvı topırağı kullanılarak atıksudan fosfat adsorpsiyonu", *Ekoloji*, Cilt 3, 6-11.
- Ekici Suda H., 2007, "Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) giderimi" Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 1-4.
- Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M., 2011, "Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads", *Desalination*, Cilt 278, 412-423.
- Jeon, D.J., Yeom, S.H., 2009, "Recycling wasted biomaterial, crab shells, asan adsorbent for the removal of high concentration of phosphate ", *Bioresource Technology*, Cilt 100, 2646-2649.
- Köse, T.E., Kıvanç, B., 2011, "Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell", *Chemical Engineering Journal*, Cilt178, 34-39.
- Kuzawa, K., Jung, Y.J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., Lee, T.G., 2006, "Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent", *Chemosphere*, Cilt 62, 45-52.



- Liu, C., Li, Y., Luan, Z., Chen, Z., Zhang, Z., Jia, Z., 2007, "Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud", *Journal of Environmental Sciences*, Cilt 19, 1166-1170.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., Zhu, L., Shan, H.D., 2009, "Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 161, 95-101.
- Minareci, O., Öztürk, M., Egemen, Ö., Minareci, E., 2008, "Manisa Belediyesi evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularının, Gediz nehrine olan etkilerinin, anyonik deterjan ve fosfat parametreleri açısından değerlendirilmesi", *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, Cilt 3, 16-25.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004, *Resmi Gazete*, Sayı 25687, 31 Aralık Cuma.
- Tsai, W.T., Hsien, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., 2008, "Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution", *Bioresource Technology*, Cilt 99, 1623-1629.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2005, "Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column", *Minerals Engineering*, Cilt 18, 545-547.
- Xiong, J.B., Mahmood, Q., 2010, "Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat", *Desalination*, Cilt 259, 59-64.
- Xiong, J., Qin, Y., Islam, E., Yue, M., Wang, W., 2011, "Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells", *Desalination*, Cilt 276, 317-321.
- Xu, K., Deng, T., Liu, J., Peng, W., 2010, "Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash", *Fuel*, Cilt 89, 3668-3674.
- Yalvac Can, M., Yıldız, E., 2006, "Phosphate removal from water by fly ash: Factorial experimental design", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 135, 165-170.
- Yan, Y., Sun, X., Ma, F., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X., Wang, L., 2014, "Removal of phosphate from etching wastewater by calcined alkaline residue : Batch and column studies", *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Cilt (Baskıda)
- Zheng, L., Li, X., Liu, J., 2004, "Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings", *Water Research*, Cilt 38, 1318-1326.
- Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z., Shi, L., 2009, "Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 165, 1193-1199.
- Zhao, Y., Zhang, L., Ni, F., Xi, B., Xia, X., Peng, X., Luan, Z., 2011, "Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal", *Desalination*, Cilt 273, 414-420.

