

77626

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOKSİT KULLANILARAK SULARDAN FOSFAT GİDERİLMESİ

77626

H. Soner ALTUNDOĞAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Fikret TÜMEN

1998
ELAZIĞ

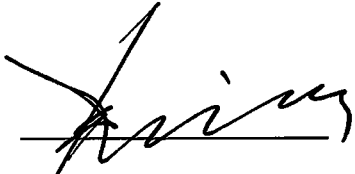
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOKSİT KULLANILARAK SULARDAN FOSFAT GİDERİLMESİ

H. Soner ALTUNDOĞAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez, 23.10.1998 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği ile Başarılı
Olarak Değerlendirilmiştir.

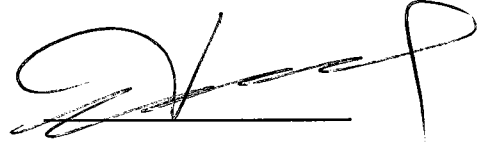


Danışman:

Prof. Dr. Fikret TÜMEN



Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL



Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÖZER

ÖZET

Doktora Tezi

Boksit Kullanılarak Sulardan Fosfat Giderilmesi

H. Soner ALTUNDOĞAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

1998, Sayfa: 302

Fosfatlar yüzey suları için önemli kirlilik potansiyeline sahip maddelerdir. Fosfor, tabii sularda meydana gelen ötrofikasyon olayının anahtar elementi olarak bilinir. Bu sebepten özellikle evsel atık sularda ve bazı endüstriyel atıklarda bulunabilen fosfatların giderilme zorunluluğu vardır. Fosfatlar, atık sularda inorganik (orto ve kondense) ve organik fosfat yapılarında bulunabilirler. Sulardan genellikle, biyolojik işlemler, kimyasal çöktürme ve bu ikisinin kombinasyonu olan yöntemlerle uzaklaştırılırlar. Ancak bu yöntemlerin bazı dezavantajları sebebiyle, son yıllarda adsorpsiyon teknikleriyle sulardan uzaklaştırılmaları da yoğun olarak araştırılmaktadır.

Bu çalışmada alüminyum üretiminin ham maddesi olan boksit kullanılarak sulu ortamdan fosfatların uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu amaçla orijinal ve 600 °C'de 2 saat ısıtılarak aktifleştirilmiş boksit ile, orto, kondense (tripoli fosfat) ve organik (glisero fosfat) fosfatların adsorpsiyonuna çeşitli faktörlerin etkileri araştırılmıştır. İki veya üç fosfat türünü içeren çözeltilerden fosfatların giderilmesine pH'nın etkisi incelenmiştir. Ayrıca her iki adsorbentle orto, tripoli ve glisero fosfatları adsorbe etmiş örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve bazı kinetik, termodinamik ve kütle transferi hesapları yapılmıştır. Son olarak fosfatların sürekli bir kolon sisteminde giderilmesini incelemek amacıyla -50+100 mesh fraksiyonundaki boksit örneği ile

farklı pH'lardaki orto, tripoli ve glisero fosfat çözeltilerinden fosfatın giderilmesi incelenmiştir.

Boksit ile fosfat adsorpsiyonu önemli ölçüde pH'ya bağlıdır. Orto, tripoli ve glisero fosfatın orijinal boksit ile adsorpsiyonu için en uygun pH değerleri sırasıyla 4.45, 5.40 ve 3.20 olarak belirlenirken, bu değerler aktif boksit durumunda 4.32, 5.81 ve 4.72 olarak belirlenmiştir. Bu pH'larda 100 ml 10 mg-P/l konsantrasyonuna ve 0.01 M NaCl içeriğine sahip orto, tripoli ve glisero fosfat çözeltilerinin 1 g orijinal boksit örnekleriyle 2 saat boyunca 25 °C'de temas ettirilmesiyle elde edilen giderme verimleri sırasıyla % 67.3, % 58.0 ve % 40 olarak gerçekleşmiştir. Aktif boksit durumunda optimum pH'larda elde edilen giderme verimleri sırasıyla % 73.8, % 76.7 ve % 71.1 olurken, bu giderme verimlerinin sağlanması için ihtiyaç duyulan doz orto fosfat için 2.5 g/l, tripoli ve glisero fosfat için ise 5 g/l olarak belirlenmiştir.

Orijinal ve aktif boksit ile üç fosfat türünün de adsorpsiyonu adsorbent yüzeyindeki adsorplanan maddenin konsantrasyon değişimini esas alan birinci derece kinetik ifadeler olan Lagergren, Modifiye Freundlich ve Elovich eşitliklerine uyum göstermektedir. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat için 25°C'deki Lagergren hız sabitleri 0.028, 0.009 ve 0.055 dk⁻¹; aktif boksit için ise 0.024, 0.014 ve 0.026 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca artan sıcaklık ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabitlerinin genel olarak arttığı belirlenmiştir.

Aktifleştirme sonrası boksitin adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artmaktadır. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu için belirlenen Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C'de 1.045, 0.787 ve 0.606 mg-P/g iken aktif boksit için bu değerler sırasıyla 4.129, 2.251 ve 2.227 mg-P/g'dır. Ayrıca artan sıcaklık ile bu adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve adsorpsiyon entalpi değişimlerinin endotermik olduğu belirlenmiştir. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu için entalpi değişimleri sırasıyla 14.68, 15.06 ve 8.17 kJ/gmol-P olurken, aktif boksit için bu değerler 25.36, 31.89 ve 34.89 kJ/gmol-P'dir.

İki veya üç fosfat türünü içeren karışımlarla yapılan deneyler, gerek orijinal gerekse aktif boksit durumunda farklı fosfat türlerinin adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olarak seçicilik arz ettiğini ve fosfat türlerinin birbirlerinin adsorpsiyon etkinliğini azalttığını göstermiştir.

Fosfatların desorpsiyonu önemli ölçüde pH'ya bağlı olup, kuvvetli asidik ve bazik ortamlarda desorpsiyon verimleri yüksektir. Her iki adsorbentle üç fosfat türü için de minimum desorpsiyon etkinlikleri, adsorpsiyonun maksimum olduğu pH'lar civarında gerçekleşmektedir.

Orijinal boksit ile başlangıç pH'sı 2.5 olan çözeltilerle yapılan kolon çalışmalarında orto, tripoli ve glisero fosfat için elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları 0.270, 0.163 ve 0.145 mg-P/g'dır. Elde edilen bu değerler kesikli çalışmalarda aynı boksit fraksiyonu için elde edilen değerlerden oldukça yüksektir.

Orijinal ve aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonunun bir ligand değişim mekanizmasıyla meydana geldiğine inanılmaktadır. Ligand değişiminde önemli rol oynayan boksitin yüzey hidroksil gruplarının miktarının aktifleştirmeye arttığı belirlenmiştir. Orijinal ve aktif boksitin yüzey hidroksil gruplarının miktarının potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak sırasıyla 3.51×10^{-4} and 7.19×10^{-4} mol OH/g olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Orto, kondense ve organik fosfat adsorpsiyonu, boksit, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi, desorpsiyon

SUMMARY

PhD Thesis

Phosphate Removal from Waters by Using Bauxite

H. Soner ALTUNDOĞAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

1998, Page: 302

Phosphates have a significant pollution potential for surface waters. Phosphorus has been regarded as a key element in the eutrophication of natural waters. For that reason, the removal of phosphate from the municipal and some industrial wastewater is absolutely necessary. The phosphates can occur in wastewater in the form of inorganic (ortho and condensed) and organic. The removal of phosphates from wastewater can be achieved either through biological treatment, chemical precipitation or combination of both. In recent years, phosphate removal by adsorption techniques are investigated because of the some disadvantages of conventional treatment techniques.

In this study, removal of phosphates from aqueous solutions was investigated by using bauxite which is a raw material for aluminium production. For this purpose, the effects of some adsorption parameters on the adsorption of ortho, condensed (tripoly phosphate) and organic (glycero phosphate) phosphates by using both original bauxite and activated bauxite which is obtained by heating original bauxite at 600°C for 2 hours. The effect of pH on the removal of phosphates from solutions containing two or three phosphate species mentioned above was examined. Also, the effect of pH on the desorption of phosphates from phosphate adsorbed original and activated bauxite was investigated. Data from adsorption experiments were applied adsorption isotherms and some kinetic, thermodynamic and mass transfer calculations were made. Finally, the

removal of phosphate from ortho, tripoly and glycerol phosphate solutions having different initial pH by using -50+100 mesh fraction of original bauxite were investigated in a continuous column system.

The removal efficiency of phosphates by original and activated bauxite is, to large extent, depending upon the pH of media. The optimum pHs for the ortho, tripoly and glycerol phosphates were determined as 4.45, 5.40 and 3.20 for original bauxite and 4.32, 5.81 and 4.72 for activated bauxite, respectively. The maximum removal percentages of ortho, tripoly and glycerol phosphates by original bauxite were found to be 67.3, 58.0 and 40.0, respectively, by contacting 100 ml phosphate solutions (10 mg-P/l and 0.01 M NaCl) with 1 g original bauxite for 2 hours at optimum pH and 25°C. In case of activated bauxite, the maximum removal percentages of same phosphate species were found to be 73.8, 76.7 and 71.1. While the maximum removal was obtained by using 2.5 g/l activated bauxite dosage for the adsorption of ortho phosphate, the activated bauxite dosage required for the other phosphate species is 5 g/l.

Adsorption of three phosphate species by original and activated bauxite follow Lagergren, Modified Freundlich and Elovich Equations which are first order kinetic expressions based on concentration change of adsorbate on the adsorbent surfaces. Lagergren rate constants at 25°C for ortho, tripoly and glycerol phosphate adsorption on original bauxite were calculated as 0.028, 0.009 and 0.055 min⁻¹, respectively. The corresponding values of the rate constants for activated bauxite are 0.024, 0.014 and 0.026 min⁻¹. The values of the rate constants increased by increasing temperature of mixture.

Phosphate adsorption capacity of bauxite increases by heat activation, significantly. The Langmuir adsorption capacities of original bauxite for ortho, tripoly and glycerol phosphates at 25 °C were calculated as 1.045, 0.787 and 0.606 mg-P/g, respectively. The adsorption capacities corresponding same phosphate species for activated bauxite were determined as 4.129, 2.251 and 2.227 mg-P/g. Also, the adsorption capacities increase for all adsorption processes by increasing temperature and it was determined that enthalpy changes were endothermic. The enthalpy changes for the adsorption processes of the phosphate species were calculated as 14.68, 15.06 and 8.17 kJ/mole-P for original bauxite and 25.36, 31.89 and 34.89 kJ/mole-P for activated bauxite.

In the adsorption experiments carried out by using mixed phosphate solutions, it was determined that the removal efficiency of different phosphates species showed a selectivity and each species reduced the adsorption efficiency of other species depending on pH of the solution.

Desorption yield of phosphate species is depending on pH and desorption efficiencies are quite high in strong acidic and basic media. Desorption yield of all phosphates from both adsorbents are minimum at around the maximum adsorption pH's.

In the continuous column studies, the obtained adsorption densities for ortho, tripoly and glycerol phosphates at initial pH of 2.5 were 0.270, 0.163 and 0.145 mg-P/g, respectively. These values are higher than that of the batch adsorption studies with same bauxite fraction.

It is believed that ortho, tripoly and glycerol phosphate adsorption by original and activated bauxite occurred by a ligand exchange mechanism. The amount of surface hydroxyl group of bauxite which plays an important role in ligand exchange increased by activation. The amount of surface hydroxyl group of original and activated bauxite by using potentiometric titration route were determined as 3.51×10^{-4} and 7.19×10^{-4} mol OH/g, respectively.

Key Words: Ortho, condensed and organic phosphate adsorption, bauxite, adsorption kinetic, adsorption isotherms, desorption.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca büyük yardımlarını gördüğüm, bana her konuda yol gösteren ve deneysel çalışmalarımda gerekli cihaz ve kimyasalların temini hususunda her türlü desteği sağlayan tez yöneticisi, sayın hocam Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen ve engin tecrübesinden faydalandığım sayın hocam Prof. Memnune BİLDİK'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca büyük yardımlarını gördüğüm sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında çeşitli vesilelerle yardımlarını gördüğüm Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmeleri Alümina Fabrikası mühendisleri Ethem GENÇER ve Ü. Yaşar ÖKE'ye, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyelerinden Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL'e ve F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Alaattin ÇUKUROVALI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve laboratuvar çalışmalarında değerli yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Uzmanları Faruk GÜR ve Ramazan ORHAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	IV
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	XII
TABLoların LİSTESİ	XVIII
SİMGELER.....	XXI
1. GİRİŞ.....	1
2. FOSFOR VE FOSFATLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Fosforun Kimyası.....	7
2.2. Fosfatlar Hakkında Bilgi	9
2.2.1. Ortofosfatlar	11
2.2.2. Kondense Fosfatlar	14
2.2.3. Organik Fosfatlar	17
2.3. Fosfatların Bazı Önemli Özellikleri.....	18
2.3.1. Fosfatların Hidrolizi (Hidrolitik Degradasyon)	18
2.3.2. Kompleks-iyon Oluşumu.....	21
2.3.3. Kolloidal Özellikler.....	23
2.4. Fosfat Metabolizması	23
2.5. Fosfatların Üretimi ve Kullanımı.....	25
3. YÜZEY SULARINDA FOSFATLAR.....	29
3.1. Fosfor Çevrimi	29
3.2. Sular İçin Fosfor Kaynakları.....	32
3.3. Fosfatların Sulardaki Etkileri.....	34
4. ATIKSULARDAN FOSFATLARIN UZAKLAŞTIRILMASI	38
4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	39
4.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	43
4.2.1. Kimyasal Çöktürme.....	43

4.2.2. İyon Değişirme.....	48
4.3. Kimyasal-Biyolojik Arıtma	50
4.4. Diğer Arıtma Yöntemleri.....	51
5. BOKSİT	53
5.1. Boksitin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri.....	54
5.2. Boksitin Fizikokimyasal Özellikleri	55
5.3. Boksitlerin Kullanım Alanları	57
6. ADSORPSİYON.....	58
6.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	61
6.1.1. Langmuir İzotermi.....	63
6.1.2. Freundlich İzotermi	65
6.1.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	66
6.1.4. Diğer Adsorpsiyon İzotermi	67
6.2. Sulu Çözeltide Adsorpsiyon	68
6.2.1. Yüzey Kompleksleşmesi ve Adsorpsiyon	68
6.2.2. Yüzey Yükleri	69
6.2.3. Sıfır Yük Noktaları.....	71
6.2.4. Anyon Adsorpsiyonu.....	71
6.2.5. Moleküler Adsorpsiyon Modelleri	73
7. FOSFAT ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	75
8. MATERYAL VE METOD.....	99
8.1. Boksitin Temini ve Hazırlanması	99
8.2. Boksitin Aktifleştirilmesi	99
8.3. Boksit Örneklerine Uygulanan Analizler.....	101
8.3.1. Kimyasal Analizler.....	101
8.3.2. Mineralojik Analizler	101
8.3.3. Partikül Boyut Dağılımı Tayinleri.....	102
8.3.4. Yüzey Alanı Tayinleri	102
8.3.5. Porozite ve Yoğunluk Tayinleri.....	103
8.3.6. Termal Analizler	103
8.3.7. Sıfır Net Proton Yükü Noktası (PZNPC) Tayinleri	103
8.3.8. IR Analizleri.....	104

8.4. Fosfat Çözeltilerinin Hazırlanması	105
8.5. Deneysel Çalışma.....	106
8.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	106
8.5.2. Sürekli Adsorpsiyon Deneyleri	110
8.5.3. Desorpsiyon Deneyleri	111
8.6. Fosfat Çözeltilerinin Analizi.....	112
8.6.1. Kolorimetrik Orto Fosfat Tayini	113
8.6.2. Kondense Fosfatlar İçin Asit Hidroliz Basamağı.....	114
8.6.3. Toplam Fosfor Tayini İçin Digestiyon İşlemi.....	115
8.7. Sonuçların Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı	116
9. SONUÇ VE TARTIŞMA	121
9.1. Boksitin Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu	121
9.2. Boksitin Fizikokimyasal Karakterizasyonu.....	124
9.3. Ön Denemeler	125
9.4. Orijinal Boksitle Fosfat Giderme Çalışmaları	126
9.4.1. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi	126
9.4.2. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Temas Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi	135
9.4.3. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	138
9.4.4. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Ortamın İyonik Gücünün Etkisi	140
9.4.5. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Partikül Büyüklüğünün Etkisi	141
9.4.6. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Boksit Dozunun Etkisi.....	142
9.5. Orijinal Boksit ile Karışık Çözeltilerden Fosfatların Adsorpsiyonu.....	143
9.6. Orijinal Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	148
9.7. Orijinal Boksit İçin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler	157
9.8. Orijinal Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Kütle Transfer Hesaplamaları	166
9.9. Aktifleştirme Çalışmaları	170

9.9.1 Aktifleşmenin Mekanizması	173
9.9.2. Aktif Yüzey Yoğunluğunun Belirlenmesi	179
9.10. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Çalışmaları	184
9.10.1. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi	185
9.10.2. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Temas Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi	189
9.10.3. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	191
9.10.4. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Ortamın İyonik Gücünün Etkisi	193
9.10.5. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Dozun Etkisi.....	195
9.11. Aktif Boksit ile Karışık Çözeltilerden Fosfatların Adsorpsiyonu.....	195
9.12. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	200
9.13. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler.....	205
9.14. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Kütle Transfer Hesaplamaları.....	211
9.15. Desorpsiyon Çalışmaları.....	214
9.16. Sürekli Adsorpsiyon Çalışmaları	220
9.17. Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası XRD ve IR Analizleri.....	224
10. SONUÇLAR	225
KAYNAKLAR	236
EKLER	245

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. İyonik orto fosforik asitin nötralizasyon eğrisi	13
Şekil 2.2. pH'nın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak tripoli fosfat iyonunun yarılanma ömrü	20
Şekil 2.3. Fosfat türlerinin 20°C'deki dağılımları.....	23
Şekil 2.4. Fosfat kayasından elde edilen ürünlerin kullanılması	26
Şekil 2.5. Fosforik asit ve türevlerinin özelliklerine göre kullanım alanları	28
Şekil 3.1. İnorganik fosfat çevrimi	29
Şekil 3.2. Kara esaslı fosfat çevrimi	30
Şekil 3.3. Su esaslı fosfor döngüsü	31
Şekil 4.1. Biyolojik fosfor uzaklaştırmanın temel prensibi	40
Şekil 4.2. Aktif çamur prosesi akım şeması.....	42
Şekil 4.3. İki kademeli kireçle çöktürme sistemi	46
Şekil 4.4. İyon değiştirme ile sulardan fosfat uzaklaştırılması	50
Şekil 4.5. Kimyasal-biyolojik arıtım için alternatif akım şemaları	52
Şekil 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri.....	60
Şekil 6.2. Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri	61
Şekil 6.3. Bazı yüzey kompleksi örnekleri	69
Şekil 6.4. Sulu fazda adsorpsiyon mekanizmaları	70
Şekil 6.5. Moleküler adsorpsiyon modelleri	74
Şekil 8.1. Sürekli kolon çalışmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	111
Şekil 8.2. Genel fosfat analiz prosedürü.....	112
Şekil 8.3. Hesaplamalarda kullanılan programa ait akış şeması	117
Şekil 9.1. Boksitin X-Işını difraktogramı	122
Şekil 9.2. Boksitin FTIR spektrumu.....	123
Şekil 9.3. Orijinal boksit ile orto fosfat giderilmesine pH'nın etkisi	126
Şekil 9.4. Orijinal boksit ile kondense fosfatların giderilmesine pH'nın Etkisi	130
Şekil 9.5. pH'ya bağlı olarak yapılan kondense fosfat adsorpsiyon deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerdeki orto fosfat konsantrasyonları	131
Şekil 9.6. Orijinal boksit ile organik fosfatların giderilmesine pH'nın etkisi	133

Şekil 9.7. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	136
Şekil 9.8. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	136
Şekil 9.9. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	137
Şekil 9.10. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	139
Şekil 9.11. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	139
Şekil 9.12. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	140
Şekil 9.13. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine iyonik gücün etkisi	141
Şekil 9.14. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine partikül boyutunun etkisi	142
Şekil 9.15. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine dozun etkisi	143
Şekil 9.16. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	144
Şekil 9.17. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-gliserofosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	145
Şekil 9.18. Orijinal boksit ile karışık tripoli fosfat-gliserofosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	146
Şekil 9.19. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat-gliserofosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	147
Şekil 9.20. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda orto fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	151

Şekil 9.21. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda tripoli fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	154
Şekil 9.22. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda glisero fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	156
Şekil 9.23. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için Arhenius grafikleri.....	158
Şekil 9.24. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler.	159
Şekil 9.25. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler	160
Şekil 9.26. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler	161
Şekil 9.27. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesi için $1/T-\ln b$ grafikleri.	163
Şekil 9.28. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri	167
Şekil 9.29. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri	168
Şekil 9.30. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri	168
Şekil 9.31. Farklı Konsantrasyonlarda HCl ile muamele edilerek aktifleştirilen boksit örnekleriyle pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon	170
Şekil 9.32. Farklı Sıcaklıklarda Isıtılarak aktifleştirilen boksit örnekleriyle pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	171
Şekil 9.33. 600 ve 800°C'de ısıtılarak elde edilmiş aktif boksit örnekleriyle 5 g/l dozda pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	172
Şekil 9.34. Boksitin termal analizleri sonucu elde edilen DTA ve TG eğrileri	176
Şekil 9.35. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan boksit örneklerine ait FTIR spektrumları...	178

Şekil 9.36. Orijinal ve aktif boksit için elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri	180
Şekil 9.37. Orijinal ve aktif boksit için elde edilen pH- σ eğrileri	181
Şekil 9.38. Orijinal ve aktif boksit için pH-log $ \sigma $ grafiklerinden faydalananarak yüzey türlerinin belirlenmesi	182
Şekil 9.39. Orijinal ve aktif boksit için pH'ya bağlı olarak hesaplanan yüzey türlerinin miktarları	184
Şekil 9.40. Aktif boksit ile orto fosfat giderilmesine pH'nın etkisi	186
Şekil 9.41. Aktif boksit ile tripoli fosfat giderilmesine pH'nın etkisi	187
Şekil 9.42. Aktif boksit ile glisero fosfat giderilmesine pH'nın etkisi	188
Şekil 9.43. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	190
Şekil 9.44. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	190
Şekil 9.45. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi	191
Şekil 9.46. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	192
Şekil 9.47. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	192
Şekil 9.48. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	193
Şekil 9.49. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine iyonik gücün etkisi	194
Şekil 9.50. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine dozun etkisi	196
Şekil 9.51. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	197
Şekil 9.52. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	198

Şekil 9.53. Aktif boksit ile karışık tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	199
Şekil 9.54. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları	199
Şekil 9.55. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda orto fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	201
Şekil 9.56. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda tripoli fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	202
Şekil 9.57. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda glisero fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi	203
Şekil 9.58. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri.....	204
Şekil 9.59. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler	207
Şekil 9.60. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler	208
Şekil 9.61. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler	209
Şekil 9.62. Aktif Boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesi için $1/T-\ln b$ grafikleri	210
Şekil 9.63. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri.....	212
Şekil 9.64. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri.	212
Şekil 9.65. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/1+mK_L)]$ grafikleri.	213
Şekil 9.66. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden orto fosfatın desorpsiyonuna pH'nın etkisi	214
Şekil 9.67. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi	216

Şekil 9.68. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden glisero fosfat desorpsiyonuna pH'nın etkisi	217
Şekil 9.69. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden orto fosfatın desorpsiyonuna pH'nın etkisi	218
Şekil 9.70. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi	219
Şekil 9.71. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden glisero fosfat desorpsiyonuna pH'nın etkisi	220
Şekil 9.72. Farklı pH'lardaki çözeltilerden orto fosfatın kolon sisteminde giderilmesi	221
Şekil 9.73. Farklı pH'lardaki çözeltilerden tripoli fosfatın kolon sisteminde giderilmesi	222
Şekil 9.74. Farklı pH'lardaki çözeltilerden glisero fosfatın kolon sisteminde giderilmesi	223

TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Fosforun Bazı Oksi Asitleri ve Kullanılan Genel Adlandırma	10
Tablo 2.2. Fosfatların Sınıflandırılması	12
Tablo 2.3. Kondense Fosfatların Hidrolizine Çeşitli Faktörlerin Etkisi	19
Tablo 2.4. Fosfatların Önemli Kompleks Oluşturma Reaksiyonları	22
Tablo 3.1. Sular İçin Fosfor Kaynakları	32
Tablo 3.2. Genel Fosfor Kirlilik Kaynakları ve Katkıları	33
Tablo 3.3. Tabii Sularda Bulunması Muhtemel Fosfor Bileşikleri	34
Tablo 3.4. Oligotrofik ve Ötrofik Göllerin Genel Karakteristikleri	36
Tablo 5.1. Boksitte Bulunan Ana Bileşenler ve Miktarları	55
Tablo 5.2. Bazı Boksitlerin Spesifik Yüzey alanları	56
Tablo 6.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri	59
Tablo 7.1. Sulu Ortamdan Fosfat Adsorpsiyon Çalışmalarının Özet Sonuçları	91
Tablo 9.1. Boksitin Kimyasal Bileşimi.....	121
Tablo 9.2. Boksitin Mineralojik Bileşimi	122
Tablo 9.3. Boksit Mineralleri İçin Karakteristik İnfrared Bandları	124
Tablo 9.4. Boksitin Fizikokimyasal Özellikleri	124
Tablo 9.5. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	152
Tablo 9.6. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	155
Tablo 9.7. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	157
Tablo 9.8. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermilere Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	162

Tablo 9.9. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	162
Tablo 9.10. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	163
Tablo 9.11. Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklarda Belirlenen Serbest Enerji ve Entropi Değişimleri...	164
Tablo 9.12. Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Adsorpsiyonu için Hesaplanan Kütle Transfer ve Por Diffüzyon Katsayıları.	169
Tablo 9.13. Asitle Aktifleştirilmesi Sonrası Meydana Gelen Ağırlık Kayıpları, Fe ve Al Çözünme Yüzdeleri.....	173
Tablo 9.14. Asitle aktifleştirilmiş Örneklerde XRD Analizleri Sonucu Belirlenen Mineral Fazları	175
Tablo 9.15. Isıtılarak Aktifleştirilmiş Örneklerin XRD Analizleri Sonucu Belirlenen Mineral Fazları	177
Tablo 9.16. Aktif Boksitin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri.....	180
Tablo 9.17. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	204
Tablo 9.18. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	205
Tablo 9.19. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.....	206
Tablo 9.20. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	207
Tablo 9.21. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	208

Tablo 9.22. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri	209
Tablo 9.23. Aktif Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklarda Belirlenen Serbest Enerji ve Entropi Değişimleri...	211
Tablo 9.24. Aktif boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Adsorpsiyonu için Hesaplanan Kütle Transfer ve Por Diffüzyon Katsayıları.	213



SİMGELER

A, B	: Frumkin izoterm sabitleri
a, b, c	: 6. Bölümde sabitler
A_a, A_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyondaki Arrhenius sabiti
b	: Langmuir eşitliğinde adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg-P)
b^o	: Adsorpsiyon enerjisi sabiti (l/mg-P)
C	: 6. Bölümde adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu
C_0, C, C_e	: Sırasıyla başlangıçtaki, herhangi bir andaki ve dengedeki fosfat konsantrasyonu (mg-P/l)
C_1, C_2	: 6. Bölümde sırasıyla 1. ve 2. tabakaların kapasitansı
C_i	: Analiz sonrası çözeltide belirlenen fosfat konsantrasyonu (mg-P/l)
C_s	: Eşitlik 9.20'de ara yüzey konsantrasyonu (mg-P/l)
D	: 6. Bölümde Etkileşim parametresi
D	: Por diffüzyon katsayısı (cm^2/dk)
d_p	: Ortalama partikül çapı (cm)
E_a, E_d	: Sırasıyla adsorpsiyonun ve desorpsiyonun aktivasyon enerjileri (kJ/mol)
k	: 6. Bölümde Boltzman sabiti
K, K_1, K_2	: 6. Bölümde sırasıyla tek tabakalı adsorpsiyon için, iki tabakalı adsorpsiyonda birinci ve ikinci tabakalar için adsorpsiyon denge sabiti
k_a, k_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri
k_d	: Por Diffüzyonu hız sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg-P/g)
K_L	: Langmuir Sabiti (cm^3/g)
k_{mf}	: Modifiye Freundlich eşitliğindeki hız sabiti
K_T	: Temkin izoterm sabiti
m	: Adsorbent dozu (g/l)
n, n_k, n_f	: 6. Bölümde sırasıyla adsorplanan toplam madde miktarı, kimyasal adsorpsiyonla ve fiziksel adsorpsiyonla tutulan madde miktarı
n_F, n_T	: Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri
n_m, n_{m1}, n_{m2}	: 6. Bölümde sırasıyla tek tabaka kapasitesi, birinci ve ikinci tabakaların kapasiteleri.

P	: Basınç
pH_b, pH_s	: Başlangıçtaki ve temas işlemi sonundaki ölçülen pH değeri
q, q_e	: Her hangi bir durumdaki ve dengedeki fosfat adsorpsiyon yoğunluğu (mg-P/g)
q_i	: 6. Bölümde yüzey tarafından kompleks bağlı i türünün mol sayısı
Q^o	: Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg-P/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol. K)
r_0	: Adsorbent partikülünün yarı çapı (cm)
r_a, r_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları
S_s	: Hacime dayalı özgül yüzey (cm ⁻¹)
t	: Süre (dk)
$t_{1/2}$	: Adsorpsiyon için yarılanma süresi (dk)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
V	: Çözelti hacmi (cm ³)
x	: Adsorplanan madde miktarı
W	: Adsorbentin ağırlığı (g)
Z	: Frekans faktörü
ΔG	: Adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Adsorpsiyonun entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Adsorpsiyonun entropi değişimi (kJ/mol K)
α	: Elovich Eşitliğindeki hız ile ilgili parametre
β	: Elovich Eşitliğindeki hız ile ilgili parametre
β_L	: Yüzey kütle transfer katsayısı (cm/dk)
ε	: Adsorbentin gözenekliliği
ε_i	: 6. Bölümde i tabakasının dielektrik sabiti
μ	: Gazın kimyasal potansiyel
ρ	: Adsorbentin yoğunluğu (g/cm ³)
σ	: Yüzey yükü
θ	: Adsorplanan madde tarafından kaplanmış yüzey kesri
Ψ	: Yüzeydeki ortalama elektriksel potansiyel

1.GİRİŞ

Teknolojide yaşanan hızlı gelişme, insanoğluna daha rahat bir yaşam imkanı sağlarken, bazı önemli problemleri de beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin başında, teknolojik gelişmelerin ve artan nüfusun doğurduğu ve bir anlamda insan oğlunun kendi eliyle yarattığı, tabiatın dengesinin bozulmasına neden olan çevre kirliliği gelmektedir. Üretilen pek çok ürün, gerek üretimi sırasında ve gerekse kullanımı sonrasında tabiatın kolayca yok edemeyeceği atıklar oluşturması sebebiyle, boyutları küçümsenemeyecek hava, toprak ve su kirliliğine yol açmaktadır.

Son yıllarda artan çevresel duyarlılık sebebiyle pek çok ülke her türlü mal ve hizmet üretimi sırasında oluşabilecek çevresel riskleri minimuma indirmek üzere çevre kuralları geliştirip uygulamaya koymuştur. Genel olarak bu kurallar çerçevesinde hava, su ve toprak kirliliğine sebep olabilecek endüstriler için çeşitli standartlar geliştirilmiş ve bu standartlara uyma zorunluluğu kanuni yaptırımlarla güvence altına alınmıştır.

Su ortamı pek çok kirleticinin en iyi taşındığı ve kirlenme riskinin en yüksek olduğu çevresel ortamdır. Zira çeşitli endüstrilerden atılan atıklar direkt deşarj edilmek suretiyle sulara karışmakla beraber bazen de depolandıkları sahalardan atmosferik yağışlar yoluyla liç edilerek yüzey sularına ulaşmaktadır. Her ne kadar endüstriyel atıkların sular için önemli bir kirlilik kaynağı olduğu düşünülse de, evsel atıkların yüzey suları üzerindeki olumsuz etkileri de küçümsenemeyecek boyutlardadır. Evsel nitelikli atıklar, kaynağı insan olan ve artan nüfus ile miktarı sürekli olarak artan ve kontrolü endüstriyel atıklara göre daha zor olan önemli bir kirlilik kaynağıdır.

Evsel atıklar, yüzey suları için tehlike arz edebilecek kirleticiler olarak önemli oranlarda nütrientleri içerirler. Bu kirleticici grubu içerisinde en önemli yeri fosfor bileşikleri tutar. İnsan atıkları ve kullanılan deterjanlar nedeniyle evsel atık sular önemli oranlarda fosfor içerir. Fosforun, ötrofikasyon olarak bilinen ve en basit şekliyle yüzey sularının besin maddeleriyle ve dolayısıyla alglerle zenginleşmesi olarak tanımlanan olayın anahtar elementi olması nedeniyle özel bir önemi vardır. Burada anahtar element tanımlaması gelişigüzel yapılmamıştır. Zira alg protoplazmasının oluşması için 16 kısım azot, 106 kısım karbona ihtiyaç duyulurken sadece 1 kısım fosfor yeterli olmaktadır.

Her ne kadar sular için en önemli kirlilik kaynağı evsel atıklar olsa da, bazı endüstrilerin atıklarıyla ve tarımsal alanlardan gelen drenaj sularıyla da yüzey sularına

fosforun geçtiği bilinmektedir. Zira canlı hayatı için büyük bir öneme sahip olan fosfor, çözünür tipten fosfat bileşikleri halinde gıda endüstrisinden gübre üretimine kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Fosforun sulara geçişi ile meydana gelen ötrofikasyon olayı, yüzey sularının rekreasyon değerinin düşmesi, ticari önemi olan balık türlerinin kaybolması, su ulaşımının güçleşmesi ve hatta suyun sağlığa zararlı hale gelmesi gibi önemli problemlere yol açabilir. Bu nedenle fosforun atık sulardan giderilme zorunluluğu doğmaktadır. Hatta bazı araştırmacılar fosfor yönünden zenginleşmiş su havzalarının çeşitli işlemlerle fosfor içeriğinin azaltılması gerektiğini düşünmüşlerdir ve bunların bazı uygulamaları da olmuştur. Şüphesiz böyle bir işlem pratik ve ekonomik değildir. Bunun yerine kirliliği kaynağından önlemek daha doğrudur. Bu sebepten endüstriyel atıklar çevre ortamına atılmadan veya evsel atık sular deşarj edilmeden bu atıkların fosfor içeriğinin müsaade edilen limitlerin altına düşürülmesi gereklidir.

Atık sularda fosfor genellikle, fosfatlar halinde bulunur. Atık suyun kaynağına bağlı olarak fosfatlar, inorganik orto fosfatlar, inorganik kondense fosfatlar ve organik fosfatlar şeklinde bulunur. En önemli kaynak olan evsel atık sularda bu üç şeklin birlikte bulunması mümkündür. Ancak miktarca en fazla olan inorganik fosfat türleridir.

Fosfatların sulardan uzaklaştırılması için araştırılmış pek çok yöntem vardır. Fosfatlar kısmen, uygulanan konvansiyonel arıtım kademelerinde uzaklaşırlar da, genellikle elde edilen giderme verimi yeterli değildir. Bu sebepten ek fosfat arıtım işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sulardan fosfatların uzaklaştırılması, biyolojik, kimyasal veya bu ikisinin kombinasyonu olan proseslerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu konvansiyonel tekniklerin iyi bir arıtım için yeterli olmadığı söylenebilir. Örneğin biyolojik arıtım prosesleriyle fosfat giderme etkinliğinin % 20-40'ı aşmadığı belirtilmektedir (Steel ve McGhee, 1979). Ayrıca bu tip proseslerde oluşan ve aktif çamur olarak adlandırılan atığın nasıl elimine edileceği önemli bir problemdir. Kimyasal arıtım yöntemlerinde ise yüksek maliyetli kimyasallar gerektirmesi ve kullanılan kimyasalların suya Cl^- , SO_4^{2-} gibi ikincil kirleticiler geçmesine neden olması gibi önemli problemler mevcuttur. Ayrıca kimyasal arıtmada en yaygın olarak kullanılan Ca, Al ve Fe tuzları nedeniyle su ortamına ağır metallerin de bir miktar geçmesi söz konusudur. Biyolojik-kimyasal arıtım yöntemleri, biyolojik ve kimyasal yöntemlerin tek

başına kullanıldığı durumlardan daha avantajlı olmakla birlikte benzer problemleri içerirler.

Konvansiyonel arıtım metotlarının uygulama zorlukları ve ekonomik nedenler, fosfat arıtımı konusunda araştırmaların sürekli olarak devam etmesini sağlamıştır. Bunun sonucu olarak, adsorpsiyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz gibi modern arıtım teknikleri önerilmiştir. Uygulama kabiliyetinin yüksek olması sebebiyle adsorpsiyon metotları daha çok itibar görmüş ve daha yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmalardan bazıları uygulama alanı bulmuştur. Hahn ve Hoffmann (1989) Berlin'deki bir atık su arıtım tesisinde aktif alümina kullanan bir adsorpsiyon sistemi ile son bir arıtım uygulanmak suretiyle atık sudaki fosfor içeriğinin 0.5 mg/l'nin altına düşürüldüğünü belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmalarda fosfatların atık sulardan çeşitli sentetik ve tabii minerallerle, metalurjik atıklarla ve zirai artıklardan elde edilen aktif karbonlarla adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun yanında, su arıtımı amaçlı olmayan ve fosfatlar ile toprak minerallerinin veya sedimanların etkileşimlerinin incelendiği çok sayıda fosfat adsorpsiyon çalışması da mevcuttur. Bu çalışmalar da, su arıtımında adsorbentlerin kullanılmasının araştırıldığı çalışmalara ışık tutması açısından önemlidir.

Sulardan fosfatların uzaklaştırılması için araştırılan adsorbentler içinde en önemli yeri demir ve alüminyum esaslı adsorbentler tutmaktadır. Özellikle alümina (Yee, 1966; Winkler ve Thodos, 1971; Gangoli ve Thodos, 1973; Chen vd., 1973a, 1973b; Urano ve Tachikawa, 1991), alüminyum hidroksit (Hsu ve Rennie, 1962; Shang vd., 1990, 1992; Violante, 1991; Lijklema, 1980), demir (III) hidroksit (Parfitt vd., 1975; Shang vd., 1992), jeotit (Parfitt vd., 1975; Ognalaga vd., 1994; Hawke vd., 1989; Van Der Meeren vd., 1989) ve hematitin (Parfitt vd., 1975) fosfat adsorpsiyon özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bunların dışında kırmızı çamur (Shiao ve Akashi, 1977; Koumanova vd., 1997), pirit külü (Tümen vd., 1989), ferrokrom curufu (Tümen vd., 1988) ve termik santral uçucu külleri (Gangoli ve Thodos, 1973, 1974; Fine ve Jensen, 1981; Deborah ve Marcia, 1979; Vordonis vd., 1988; Tümen, 1988) gibi demir ve alüminyum esaslı endüstriyel atıklar ile fosfatın adsorpsiyonu araştırılmış ve genel bir sonuç olarak demir ve alüminyum esaslı adsorbentlerin fosfata karşı ilgilerinin yüksek olduğu ortaya konmuştur.

Yaygın olarak araştırılan adsorbentlerin büyük çoğunluğu mamül maddeler olup maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle, bu maddelerle fosfat giderilmesi için önerilen adsorpsiyon prosesleri ekonomik görünmemektedir. Bu açıdan metalurjik artıklar ile fosfatların sulardan uzaklaştırılması ekonomik yönden önem arz etmektedir. Ancak bu artıkların adsorpsiyon kapasiteleri genellikle düşük olmakta ve kimyasal olarak aktifleştirme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kırmızı çamur ve uçucu kül gibi artıkların diğer bir dezavantajı ise yapılarındaki çözünür tipten ikincil kirleticilerin su ortamına geçmesi sonucu ilave bir kirlilik meydana getirmeleridir. Diğer taraftan üzerinde araştırma yapılan adsorpsiyon proseslerinde genellikle orto fosfatlar kullanılmıştır. Oysa atık sularda inorganik kondense fosfatlar ve organik fosfatlar da bulunmaktadır. Bunların bir kısmının orto fosfatlara dönüşmeleri uzun süre almaktadır. Bu nedenle bunların adsorpsiyon davranışlarının da belirlenmesine ihtiyaç vardır.

Bu noktalardan hareketle bu çalışmada, alüminyum üretiminin ham maddesi olan ve önemli ölçüde hidrate alüminyum oksit minerallerinin yanında, çeşitli şekillerde demir, silis ve titanyum minerallerini de içeren boksit cevheri kullanılarak sulu ortamdan inorganik orto ve kondense fosfatlar ile organik fosfatların uzaklaştırılması araştırılmıştır. Zira boksit hem bir ham madde olması ve hem de fosfat adsorpsiyonu sonrası tekrar alüminyum üretiminde kullanılabilmesi sebebiyle diğer adsorbentlere göre daha ekonomik görünmektedir. Bu amaçla farklı fosfat türlerinin boksit ile adsorpsiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmış ve boksitin adsorpsiyon kabiliyetinin artırılması için uygun aktifleştirme yöntemi belirlenmiştir. Ayrıca boksit ile fosfatların adsorpsiyon mekanizmaları da ortaya konmaya çalışılmıştır.

2. FOSFOR VE FOSFATLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Fosfor elementi yer kabuğunda bulunma sırasında on birinci olarak ve 1120 mg/kg oranında bulunmaktadır. En çok bilinen mineralleri ortofosfatlar olmakla beraber bir çok demir meteoritinde bulunan şibersit $[(Fe, Ni)_3P]$ gibi fosfüre indirgenmiş mineralleri de vardır. 200'e yakın fosfat minerali tanımlanmıştır. Tabiattaki fosforun önemli bir kısmı apatitler olarak bilinen bir mineral ailesinde bulunur. Apatitlerin genel formülü $3Ca_3(PO_4)_2.CaX_2$ veya diğer bir yazım şekliyle $Ca_5(PO_4)_3X$ 'dir. Apatit ailesinin en önemli üyeleri floroapatit $[Ca_5(PO_4)_3F]$, kloroapatit $[Ca_5(PO_4)_3Cl]$ ve hidroksiapatittir $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$. Bunlara ek olarak çok büyük miktarlarda amorf fosfat kayası rezervleri vardır ki, bunların minerali olan fosforit yaklaşık floroapatit bileşimine sahiptir (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Tabiatta bulunan fosfat mineralleri, oluşum şekillerine göre primer, sekonder ve kaya fosfatları olarak da sınıflandırılmaktadır. Basitçe primer fosfatlar, çözünmüş veya erimiş tuz karışımlarından direkt olarak kristallenmiş, sekonder fosfatlar primer fosfatlardan termal aktiviteler sonucu türemiş ve kaya fosfatları da toprak altındaki fosforca zengin organik materyallere suyun etkisiyle oluşmuş minerallerdir. Bu sınıflandırmada apatitler, triflit-litiofilit $[Li(Fe,Mn)PO_4]$, ambligonit $[(Li,Na)Al(FeOH)PO_4]$, graftanit $[(Fe,Mn,Ca)_3(PO_4)_2]$ gibi mineraller primer fosfatlar grubunda yer alır. Strenjit $[FePO_4(H_2O)_2]$, ludlanit $[Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_4]$ ve vivianit $[Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_8]$ gibi mineraller sekonder fosfatlar içerisinde yer alırken kaya fosfatı minerallerinin en önemlisi karbonat apatittir $[Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)]$. Bunun dışında kaya fosfatı minerallerinden küçük miktarlarda monetit $[CaHPO_4]$ ve buruşitin $[CaHPO_4(H_2O)_2]$ varlığı da bilinmektedir (Mc-Graw Hill, 1982).

Çok fazla sayıda fosfor minerali bulunmasına rağmen bunlardan sadece floroapatit ticari öneme sahiptir. Floroapatit önemli ölçüde ölü canlıların prehistorik dönemlerdeki deniz tabanlarında oluşturduğu rezervlerden çıkarılır. Önemli floroapatit kaynakları ABD, Fas, Tunus ve Rusya'da bulunmaktadır (Mc-Graw Hill, 1982; Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Atom numarası 15 olan fosforun atom ağırlığı oldukça yüksek bir hassasiyetle 30.97376 olarak belirlenmiştir. Fosfor sadece bir kararlı izotopa sahip olup bu da ^{31}P

izotopudur. Fosforun bilinen altı adet radyoaktif izotopu vardır. Bunlardan ^{32}P izotopunun büyük önemi vardır. Fosfor, üç çiftleşmemiş elektrona sahip olup elektron konfigürasyonu $[\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ şeklindedir. Fosforun oksidasyon basamakları boş 3d orbitallerini de kullanması neticesinde -5 'den $+5$ 'e kadar değişmektedir. Beyaz fosfor ($\alpha\text{-P}_4$) 44.1°C 'de erir. Kaynama noktası 280.5°C 'dir. 40°C 'deki buhar basıncı 0.122 mmHg 'dir. Fosforun elektriksel direnci oldukça yüksek olup 11°C 'de yaklaşık 10^{11} ohm.cm 'dir. 20°C 'deki dielektrik sabiti 4.1, 29.2°C 'deki refraksiyon indeksi 1.8244'dür. Beyaz fosforun yanma ısısı -2971 kJ/mol , kırmızı fosfora dönüşme ısısı ise -29 kJ/mol 'dür (Mellor, 1971; Greenwood ve Earnshaw, 1993)

Fosforun karbon ve kükürde benzer olarak çeşitli allotropik modifikasyonları vardır. Fosforun en az beş kristal şekli bilinmekle beraber çeşitli amorf fosforlar da mevcuttur. Ancak tüm allotropları eridiği zaman simetrik P_4 tetrahedral moleküllerinden oluşan aynı sıvı meydana gelir. Aynı moleküler yapı gaz fazda da oluşmakla beraber, 800°C gibi yüksek sıcaklıkta ve düşük basınçta dört atomlu fosfor iki atomlu şekliyle denge oluşturur. Atmosferik basınçta ve yaklaşık 1800°C 'de P_4 , % 50 oranında P_2 'ye parçalanır. 2800°C civarındaki sıcaklıklarda ise bu defa P_2 % 50 oranında P 'ye dönüşür.

Fosforun en iyi bilinen allotropları beyaz, kırmızı, menekşe rengi ve siyah görünümlü olanlardır. Fosforun en yaygın allotropu, gaz veya sıvı halden kondensasyonla oluşan mumumsu görünümde ve kübik yapıdaki beyaz fosfordur. Uçucu ve reaktif bir katı olan bu maddenin termodinamik kararlılığı düşüktür. -76.9°C 'de ve atmosferik basınçta $\alpha\text{-P}_4$ $\beta\text{-P}_4$ 'e dönüşür. Beyaz fosfor suda çözünmezken, CS_2 , PCl_3 , POCl_3 , sıvı SO_2 , sıvı NH_3 ve benzende oldukça yüksek oranlarda ve diğer pek çok organik çözücünde daha az oranlarda çözünür. Beyaz fosforun havasız ortamda uzun süre ısıtılmasıyla amorf kırmızı fosfor oluşur. Kırmızı fosfor, beyaz modifikasyondan daha yoğun olup erime sıcaklığı daha yüksek ve reaktivitesi daha düşüktür. Uygun ısıl işlemlerle amorf kırmızı fosfor, çeşitli kristal yapıları modifikasyonlara dönüştürülebilir. Fosforun dökme kurşun içerisinde kristalizasyonuyla menekşe monoklinik allotropu elde edilmiştir. Bu modifikasyonunun yapısı oldukça kompleks olup P_8 ve P_9 moleküllerinden oluşur. Termodinamik olarak en kararlı fosfor modifikasyonu olan siyah fosforun ortorombik, rombohedral ve kübik olmak üzere üç farklı kristal şekli ve bir amorf şekli vardır (Corbridge, 1974).

2.1. Fosforun Kimyası

Fosfor kimyası oldukça karmaşık olup gerek inorganik gerekse organik kimyada önemli bir yer işgal eder. Genellikle fosforun kimyasal özellikleri, diğer elementlerle oluşturduğu bileşiklere göre yapılan bir sınıflandırmayla ele alınır. Böyle bir genel sınıflandırmada fosfor bileşikleri, fosfürler, fosfin ve ilgili bileşikler, fosfor halojenürler, fosforun oksit ve tiyo halojenürleri, fosforun oksitleri, sülfürleri ve oksit sülfürleri, azot-fosfor bileşikler, organofosfor bileşikler ve fosforun oksit asitleri ve bunların tuzları olmak üzere ana gruplara ayrılabilir. Ancak bu bölümde bütün bu bileşik grupları incelenmeyip, konumuz itibarıyla önemli olan fosforun oksitleri ve oksit asitleri ile ilgili bilgilere yer verilecektir (Mellor, 1971; Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Fosforun oksitleri ve sülfürleri, elementin en önemli bileşik gruplarını oluşturur. Çeşitli oksitler, karışık oksitler, sülfürler ve oksit sülfürler bilinmektedir.

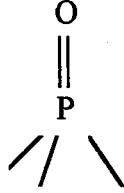
Fosforun en önemli oksitlerinden olan P_4O_6 , yaklaşık 50 °C sıcaklık ve 90 mmHg basınçta % 75 O_2 ve % 25 N_2 içeren gaz karışımıyla P_4 'ün kontrollü oksidasyonu ile elde edilen üründen destillenerek üretilir. P_4O_6 kapalı bir tüpte vakum altında 200-400 °C'ye ısıtıldığı zaman kırmızı fosforla birlikte, şartlara bağlı olarak P_4O_n bileşiminde katı bir çözelti meydana getirir. P_4O_6 soğuk suda fosforöz asit (H_3PO_3) vermek üzere hidrolize uğrar ve ayrıca çoğu basit inorganik ve organik bileşiklerle reaksiyon verebilir.

Fosfor pentoksit (P_4O_{10}), fosforun en önemli ve en yaygın oksididir. Fosfor havada yakıldığı zaman ince beyaz dumanlar veya toz halinde P_4O_{10} oluşur. Bu ürün hızlı bir şekilde kondense edilirse hegzagonal şekli oluşur. Aslında oluşan bu hegzagonal şekil yarı kararlı bir yapıya sahiptir. Uygun termal veya yüksek basınç işlemleriyle diğer modifikasyonlara dönüşebilir. Yine yarı kararlı bir yapı olan ortorombik şekli hegzagonal şeklinin 400 °C'de 2 saat süreyle ısıtılmasıyla, kararlı ortorombik şekil ise 450 °C'de 24 st ısıtma ile elde edilebilir. Fosfor pentoksitin suya karşı ilgisinin çok yüksek olması sebebiyle yaygın olarak dehidratasyon amacı ile kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak en geniş kullanımı ise orto ve poli fosforik asit üretimidir.

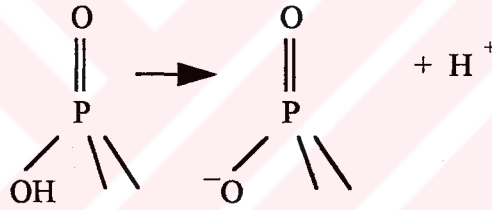
Fosforun diğer oksit bileşikler içinde iyi karakterize edilememekle beraber en iyi bilinenler suboksit (PO) ve peroksittir (P_2O_6). PO su ile PH_3 vermek üzere reaksiyona girer ve 300 °C'de oksijenle kantitatif olarak P_2O_5 vermek üzere yükseltgenebilir.

Fosfor oksiasitlerinin sayısı silisyumunkiler hariç diğer elementlerinkilerin çoğundan daha fazladır. Bunların çoğu büyük teknolojik öneme sahiptir ve türevleri biyolojik proseslerin çoğunda rol alırlar. Bu bileşiklerin büyük kısmını kapsayan yapısal prensipler oldukça basittir ve aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

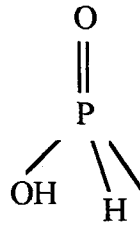
(i) Oksiasitlerde ve oksianyonlardaki bütün fosfor atomları 4 bağlıdır ve en az bir adet $P=O$ birimi içerir.



(ii) Oksoasitlerdeki bütün fosfor atomları en az bir $P-OH$ grubuna sahiptir ve bu grup sıklıkla anyonlarda bulunur ve ayrıca bütün bu gibi gruplar proton donörleri gibi iyonize olabilir.

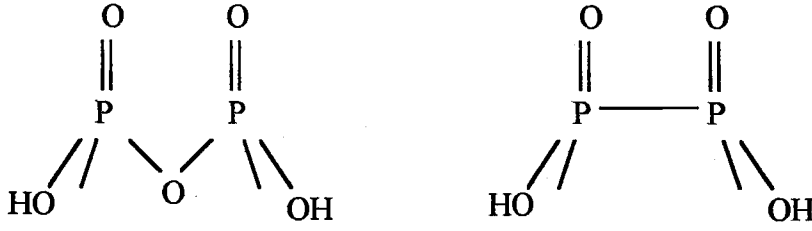


(iii) Bazı türler yapılarında $P-OH$ gruplarının yanında bir veya daha fazla $P-H$ grubu içerirler. Bu tip bileşiklerde $P-H$ hidrojeni iyonize olmaz.



(iv) $P-O-P$ bağlarıyla veya $P-P$ bağlarıyla hem açık zincirlerin hem de halkalı yapıların oluşturduğu zincir şeklinde birbirine bağlı yapılar bilinmektedir. Fakat bu

bağlanma durumu sadece tetrahedral yapının köşe ortaylarında meydana gelir. Açık ortaylarında ve yüzey ortaylarında oluşmaz.



(v) Peroksi bileşikler hem P-OOH gruplarını hem de POOP yapılarını içerir.

Bu yapısal prensipler her bir P atomunun 5 bağ yaptığını gösterir. Ancak, P'nin oksidasyon sayısı sadece 4 oksijen atomuyla direkt olarak bağlı olduğu zaman 5'dir. Oksidasyon sayısı bir P-OH bağının bir P-P bağıyla yer değiştirmesiyle 1 basamak, bir P-H bağıyla yer değiştirmesiyle 2 basamak azalır. Fosforun bazı oksitleri sık kullanılan isimleriyle birlikte Tablo 2.1'de verilmiştir. Fosforun oksitlerini önemlerine göre +5'den düşük oksidasyon basamağında olanlar ve +5 oksidasyon basamağındaki fosfatlar olarak ikiye ayırarak incelemek oldukça pratiktir. Bunların dışında bir de peroksi bileşikler sınıflandırmaya dahil edilebilir. Ancak konumuz itibarıyla +5 oksidasyon sayısına sahip olan fosfatlar üzerinde detaylı olarak durulacaktır.

2.2. Fosfatlar Hakkında Bilgi

Fosfatlar, bir tetrahedronun merkezinde fosfor, köşelerinde oksijen atomları yerleşmiş bir yapıya sahiptir. Basit fosfat tetrahedronu veya monomerik birim ortofosfat olarak isimlendirilir. Basit P-O-P zincirleri polifosfatlar, halka yapıları metafosfatlar, dallanmış halka yapıları da ultrafosfatlar olarak adlandırılır (Kirk-Othmer, 1971).

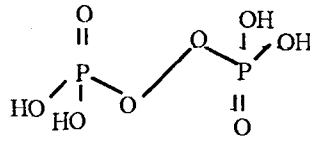
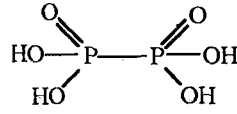
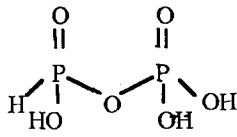
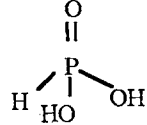
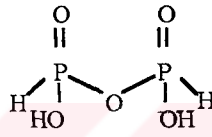
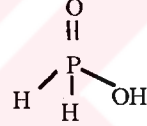
Bütün fosfatlar oksitlerin kombinasyonu şeklinde ifade edilebilir. Böylece NaH_2PO_4 , $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ şeklinde ve $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ şeklinde yazılabilir. Katyonik oksitlerin (Na_2O , CaO ve bileşimdeki H_2O gibi), anyonik oksitlere mol oranı (R), fosfatın tipini tayin etmekte kullanılabilir. Bu şekilde yapılan sınıflandırma Tablo 2.2'de görülmektedir (Kirk-Othmer, 1971).

Tablo 2.1. Fosforun Bazı Oksi Asitleri ve Kullanılan Genel Adlandırma (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Formül	Adlandırma	Yapı
H_3PO_4	(Orto)fosforik asit	
$H_4P_2O_7$	Difosforik asit (Pirofosforik asit)	
$H_5P_3O_{10}$	Trifosforik asit	
$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	Polifosforik asit	
$(HPO_3)_3$	Siklo-trimetafosforik asit	
$(HPO_3)_4$	Siklo-tetrametafosforik asit	
$(HPO_3)_n$	Polimetafosforik asit	
H_3PO_5	Peroksimonofosforik asit	

Devamı var

Tablo 2.1'den devam.

$H_4P_2O_8$	Pereksodifosforik asit	
$H_4P_2O_6$	Hipofosforik asit [Difosforik (IV) asit]	
$H_4P_2O_6$	İzohipofosforik asit [Difosforik (III, V) asit]	
H_3PO_3	Fosfonik asit (Fosforöz asit)	
$H_4P_2O_5$	Difosfonik asit (Difosforöz veya pirofosforöz asit)	
H_3PO_2	Fosfinik asit (Hipofosforöz asit)	

Fosfatlar genellikle ortofosfatlar, kondense yapılı poli fosfatlar ve organik fosfat bileşikleri olarak üç grupta incelenebilir. Fosfatların iyi anlaşılabilmesi için öncelikle orto fosforik asit (H_3PO_4), pirofosforik asit ($H_4P_2O_7$) ve poli fosforik asitlerin ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) iyi anlaşılması gerekir. Bunun için bu bölümde bunlardan da bahsedilerek, fosforik asit tuzları, siklik metafosforik asitler $[(HPO_3)_n]$, polimeta fosforik asitler $[(HPO_3)_n]$ ve bunların tuzları hakkında bilgiler verilecektir.

2.2.1. Ortofosfatlar

Orto fosforik asit önemli bir madde olup sadece kristal halde saf olarak elde edilebilir ve ısıtıldığı zaman kısmen dehidratasyona uğrayarak difosforik aside dönüşür:



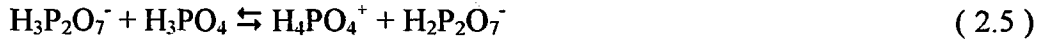
Tablo.2.2. Fosfatların Sınıflandırılması (Kirk-Othmer, 1971)

Oksit oranı, R	İsim	Normal sodyum tuzlarının genel formülü	Yapılar
0	Fosfor pentoksit	$(P_2O_5)_n$	P_4O_{10} molekülleri veya sürekli yapı
0 ile 1	Ultrafosfat	$(xNa_2O).P_2O_5$ $0 < x < 1$	Bağlı zincirler ve/veya halkalar
1	Metafosfat	$Na_n(PO_3)_n$	Halkalar veya aşırı uzun zincirler
1 ile 2	Polifosfatlar	$Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$	Zincirler
2	Pirofosfat	$Na_4P_2O_7$	İki fosfor atomu
2 ile 3	Piro ve ortofosfatların karışımı		
Basit Yapılar			
3	Ortofosfat	Na_3PO_4	Bir fosfor atomu
>3	Ortofosfat+Metal oksit (Çift tuzlar ve katı çözeltiler)		

Bu reaksiyon için ancak erime noktası civarında haftalar sonra denge kurulabilir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu prosese, eriyik içerisinde çeşitli iyonik türlerin artışına neden olan oldukça hızlı bir otoprotoliz olayı eşlik eder. Yüksek sıcaklıklarda oluşan iyonik türlerin konsantrasyonu yüksek olmakla beraber erime noktası civarında azalır ve 34.6 °C'de dengeye erişildiğinde karışımın yaklaşık molce % 6.5'i difosfattır. Kristal haldeki H_3PO_4 , her bir $PO(OH)_3$ molekülünün hidrojen bağlarıyla diğer 6 molekülle bağlanması neticesinde oluşmuş bir hidrojen bağlı katman yapısına sahiptir. Bu sebepten erime noktasının hemen üzerinde fosforik asit, viskozitesi oldukça yüksek bir sıvı halindedir. Bu yüksek viskozitesine rağmen erimiş fosforik asit elektriği çok iyi iletir. Bu durum, $H_2PO_4^-$ iyonu için bir proton değişimi iletim mekanizmasıyla birleşmiş, kapsamlı bir kendiliğinden iyonlaşma olayının(otoprotoliz) meydana geldiğini göstermiştir:



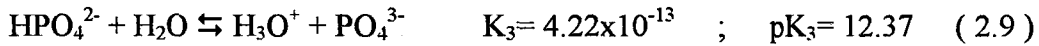
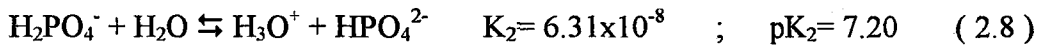
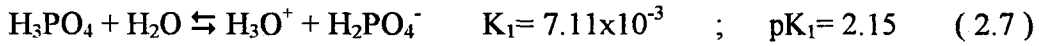
Bu reaksiyona ilave olarak difosfat grupları da proton verirler:



Toplam reaksiyon:

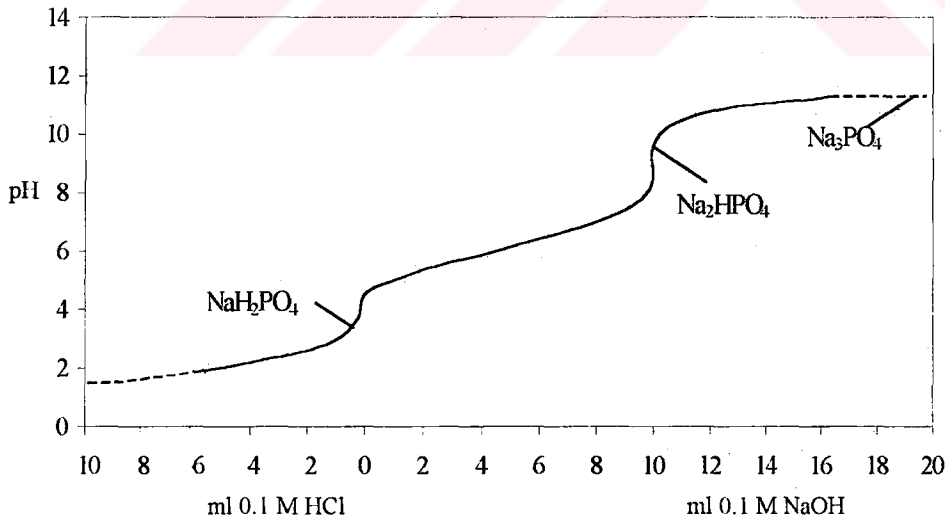


Seyreltik iyonik çözeltide H_3PO_4 kuvvetli asit gibi davranmakla beraber sadece hidrojenlerinden biri kolayca iyonize olabilir. İkinci ve üçüncü iyonizasyon sabitleri kademeli olarak yaklaşık 10^5 kat azalır. Böylece 25°C 'de:



Bu sistem için tipik titrasyon eğrisi Şekil 2.1'de görülmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi iki dönüm noktalı ve üç basamaklı bir titrasyon eğrisi elde edilir. İlk dönüm noktası pH 4.5'de olup NaH_2PO_4 'ün oluşumuna tekabül eder ve metil oranj gibi bir indikatörle gözlenebilir. İkinci dönüm noktası ise pH 9.5'de



Şekil 2.1. İyonik orto fosforik asitin nötralizasyon eğrisi (Kirk-Othmer, 1971; Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Na_2HPO_4 'ün oluşumuna tekabül eder ve fenol ftalein ile gözlenebilir. Üçüncü denklik noktası ise renk veren herhangi bir indikatörle gözlenemez. İki dönüm noktası arasındaki pH değişiminin NaOH ilavesiyle kısmen az oluşu, tamponlama etkisine bir örnek teşkil eder (Kirk-Othmer, 1971).

Fosforik asit, asidik hidrojen atomlarının çeşitli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu çeşitli tuz serileri oluşturur. Bu bileşiklerin bir çoğu endüstriyel öneme sahiptir. Fosforik asit, en az on tane kristal yapıya sahip hidrate veya anhidrit sodyum tuzu oluşturur ve bunlar üç grupta değerlendirilir. Bunlar primer, sekonder ve tersiyer fosfat tuzları olarak adlandırılır ve örnek olarak sırasıyla NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ve Na_3PO_4 serisi verilebilir. Benzer şekilde kristalize potasyum ve amonyum orto fosfat tuzlarını oluşturur.

Kalsiyum orto fosfatlar gübre teknolojisinde, kemiklerin ve dişlerin kimyasında ve bir çok endüstriyel uygulamada önemlidir. Bunlar ayrıca fosforun ve fosforlu kimyasalların ana kaynağıdır. Apatitler ve fosfat kayası olarak tabiatta büyük rezervler halinde bulunurlar. Başlıca kalsiyum orto fosfat bileşikleri $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, \frac{1}{2}, 2$), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (Muhtemelen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$) ve $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur.

Bu alkali ve toprak alkali fosfatların dışında, +3 değerlikli elementlerin fosfatları da mevcuttur. Genel olarak MPO_4 şeklinde gösterilirse burada M, B, Al, Ga, Cr, Mn, Fe olabilir. Ayrıca bunların oldukça fazla sayıda hidrate tuzları da bilinmektedir. Bunların bir kısmının endüstriyel önemi vardır. Örneğin alüminyum fosfat hidratlar yapıştırıcıların, bağlayıcıların ve özel çimentoların üretiminde endüstriyel öneme sahiptir (Morris vd., 1977).

2.2.2. Kondense Fosfatlar (Mellor, 1971; Kirk-Othmer, 1971, Greenwood ve Earnshaw, 1993)

Yapısında birden fazla fosfor atomu bulunduran fosfat bileşikleri genel olarak kondense fosfatlar veya poli fosfatlar olarak adlandırılır. En küçük molekül yapıli poli fosfat bileşikleri difosforik asitten türer ve genellikle pirofosfatlar olarak bilinir. Difosforik asit ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) $\text{P}_4\text{O}_{10}/\text{H}_2\text{O}$ mol oranı itibariyle daha konsantre oluşundan dolayı

yaygın olarak kullanılmaktadır. Difosforik asidin yarı stabil modifikasyonunun erime noktası 54,3 °C, stabil modifikasyonunun erime noktası ise 71.5 °C'dir. Fakat difosforik asidin ısıtılarak eritilmiş hali çeşitli poli fosforik asitlerin ve bunların otoprotoliz ürünlerinin bir karışımıdır. $H_4P_2O_7$ 'ye tekabül eden gerçek stokiometri için $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ türlerinin $n=1$ 'den $n=8$ 'e kadar tipik mol yüzdeleri sırasıyla, % 35; 42.5; 14.6; 5.0; 1.8; 0.7; 0.3 ve 0.1'dir. Görüldüğü gibi en yüksek miktar $H_4P_2O_7$ 'ye ait olup bunu takiben H_3PO_4 , $H_5P_3O_{10}$, $H_6P_4O_{13}$ ve daha büyük moleküllü polifosforik asitler gelmektedir.

Seyreltik iyonik çözeltide $H_4P_2O_7$ H_3PO_4 'den daha kuvvetli bir asit olarak davranır ve 25 °C'deki iyonlaşma sabitleri sırasıyla yaklaşık olarak 10^{-1} , 1.5×10^{-2} , 2.7×10^{-7} ve 2.4×10^{-10} civarlarındadır. Ayrıca iyonik çözeltide difosforik asidin ortam şartlarına bağlı olarak hidrolize uğrayarak orto fosforik asite dönüşmesi söz konusudur. Oldukça önemli olan bu olaya ilerde değinilecektir.

Zincir yapılı poli fosfatlarda farklı önemli bir yapısal motif gözlenir. Bu bileşiklerin anyonlarının genel formülü $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ şeklindedir. Difosfatlar $[(P_2O_7)^{4-}]$ ve tripoli fosfatlar $[(P_3O_{10})^{5-}]$ bu grubun ilk iki üyesini oluştururlar. Zincir yapılı poli fosfatların kristalize şekilleri n 'in 10 a kadar olan değerleri için ve n 'in sonsuz değeri için elde edilmişlerdir. Ancak orta uzunluktaki zincir fosfatlar ($10 < n < 50$) sadece camsı veya amorf karışımlar olarak elde edilebilmektedir. Zincir uzunluğu arttıkça $(3n+1)/n$ oranı 3.0'e ulaşır ve polimetafosfat yapısı $[(PO_3)^-]_\infty$ elde edilir.

Difosfatlar (piro fosfatlar), genellikle dihidrojen fosfatın veya hidrojen fosfatın termal kondenzasyonu ile elde edilirler:



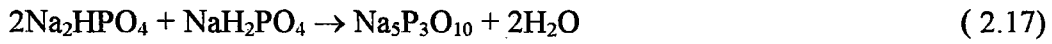
Özel durumlarda aşağıdaki reaksiyonlarla da pirofosfatların eldesi mümkündür.





Difosforik asidin de en çok bilinen tuzları sodyum, potasyum, amonyum ve kalsiyum tuzlarıdır. Pirofosfatlar da baziklik derecesine bağlı olarak dört seride tuzlar meydana getirir.

Sodyum tripoli fosfat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, toz haline getirilmiş Na_2HPO_4 ile NaH_2PO_4 'ün stokiometrik oranlarda karıştırılarak kontrollü şartlarda ısıtılmasıyla elde edilir.



Uzun zincirli polifosfatlar genel olarak $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ genel formülüne sahip olup, n 'in sonsuz sayıda olması durumunda limit bileşimleri MPO_3 şeklindedir. Bunlar genellikle aynı bileşime sahip olan siklik metafosfatlardan ayrılmak için lineer metafosfatlar olarak adlandırılır. İlk olarak Thomas Graham tarafından elde edilen camı sodyum polifosfat karışımı Graham tuzu olarak anılır. Bu tuzun çeşitli ısı işlemleriyle kristal yapılı bileşiklere dönüştürülmesiyle Kurrol tuzu ve Maddrell tuzu gibi polifosfatlar elde edilmiştir.

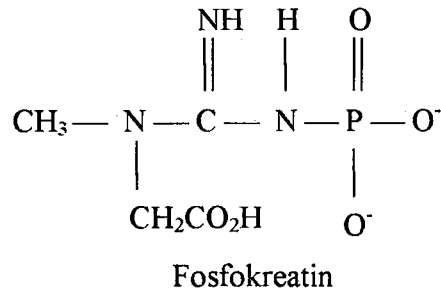
Ayrıca önemli bir kondense fosfat bileşiği grubu da halka yapılı poli fosfatlardır. Bu bileşikler metafosforik asitler ve metafosfatlar olarak bilinmekle beraber, IUPAC, yapısal olarak daha açıklayıcı olması itibarıyla "siklo" ön ekinin kullanılmasını tavsiye etmektedir. Bu grupta sadece iki önemli asit vardır. Bunlar siklo trifosforik asit ($\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$) ve siklo tetrafosforik asittir ($\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$). Bununla beraber heterosiklik anyonların [siklo-(PO_3) $_n$] ($n=3-8$) oluşturduğu iyi karakterize edilmiş tuzları ve bazı karışımlarda bulunan daha büyük halka yapıları kesin olarak bilinmektedir. Siklo fosfatlarla fosfor pentoksit (P_4O_{10}) arasında yapısal olarak yakın bir ilişki vardır. P_4O_{10} 'daki her P-O-(P) köprüsünün karakteri aynıdır ve her birinin hidrolitik olarak bölünmesi iki farklı tipte P-O-(P) köprüsünün bulunduğu $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ bileşimindeki yapıların oluşumuyla sonuçlanır. Oluşan bu bileşiklerin hidroliziyle de sırasıyla siklo-(HPO_3) $_3$ ve siklo-(HPO_3) $_4$ oluşur. Dolayısıyla siklo-(HPO_3) $_4$, hegzagonal P_4O_{10} 'un buzlu suda dikkatli olarak hidroliziyle elde edilebilir. Benzer olarak buzlu NaOH ve NaHCO_3 ile de siklo-(NaPO_3) $_4$ tuzu elde

edilebilir. Daha yüksek siklo metafosfatlar, Graham tuzunda yaklaşık % 1 oranında bulunurlar ve bunlar kromatografik olarak ayrılarak elde edilebilir.

2.2.3. Organik Fosfatlar (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

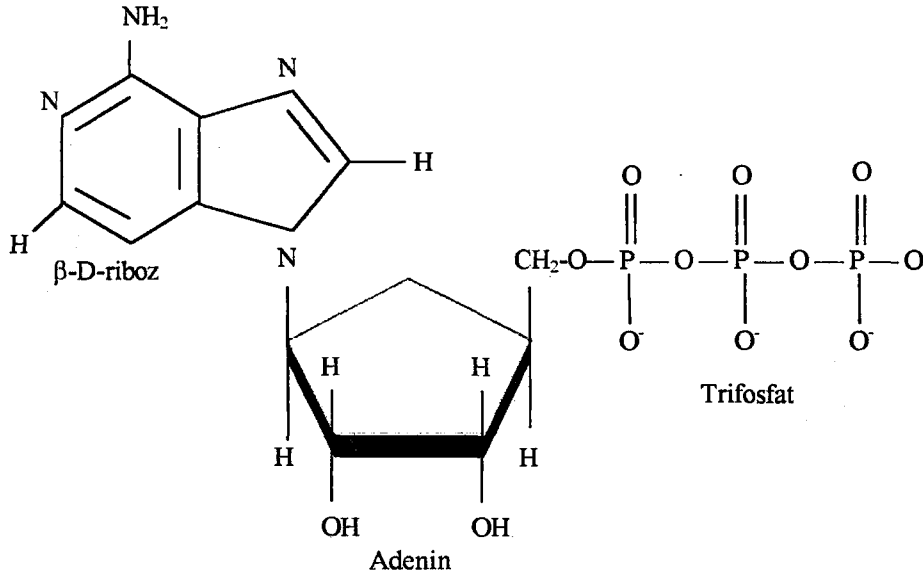
Fosforun yaygın kimyası nedeniyle çok çeşitli organik fosfat bileşikleri mevcuttur. Ancak konumuz itibari ile bu bölümde yaşamsal faaliyetlerde rol alan ve çevresel açıdan önemli organik fosfat bileşiklerine değinilecektir. Bu tip organik fosfat bileşikleri de içerdiği fosfat grubuna göre orto ve kondense yapıları olarak iki gruba ayrılabilir. Orto yapıları organik fosfatlar içerisinde en önemli yeri, şeker fosfatları, inositol fosfatlar, fosfolipitler, fosfoamitler ve fosfoproteinler tutar. Önemli organik kondense fosfat bileşikleri için de yaşamsal faaliyetlerde önemli rol oynayan kondense fosfat esterleri örnek olarak verilebilir.

Orto yapıları organik fosfatlardan olan şeker fosfatlarına glukoz-1-fosfat, glukoz-6-fosfat ve adenosin mono fosfat bileşikleri örnek olarak verilebilir. İnositol fosfatların başlıcaları inositol mono fosfat ve inositol hekza fosfattır. En önemli fosfolipitler arasında da glisero fosfatlar sayılabilir. Fosfo kreatin ve fosfo arjinin orto yapıları organik fosfatlara örnek olarak verilebilir. Orto yapıları organik fosfat bileşikleri, esasen orto fosfat anyonunun organik esaslı bir gruba bağlanmasıyla oluşur. Bu bileşiklere bir örnek teşkil etmek üzere, adenosin tri fosfat sentezinde önemli rol oynayan ve esasen bir amino fosfat esteri olan fosfokreatinin yapısı aşağıdaki gibidir.



Kondense fosfat esterlerine örnek olarak da yaşamsal faaliyetlerde önemli rol oynayan adenosin tri fosfat (ATP) verilebilir. ATP esasen adenin, β-D riboz ve

tripolifosfat anyonunun birleşmesiyle oluşmuş bir kondense yapılı organik fosfat bileşiği olup açık formülü aşağıdaki gibidir.



2.3. Fosfatların Bazı Önemli Özellikleri

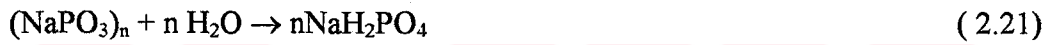
2.3.1. Fosfatların Hidrolizi (Hidrolitik Degradasyon)

Kondense fosfatların tümü iyonik çözeltide hidrolizlenir ve sonuçta monomerik ortofosfat iyonu oluşur. Bu hidroliz P-O-P bağlarının kopması sonucu meydana gelir. Bu olay, Amerikan literatüründe kullanılan hidroliz teriminin nitelediği bazı asit veya baz türlerinde çözünmüş zayıf asit ve baz tuzlarının reaksiyonlarıyla karıştırılmamalıdır. Bu karışıklıktan kaçınmak için Avrupa'lı araştırmacılar "hidrasyon" terimini kullanmışlardır. Ancak bu terim de pek uygun değildir. Zira örneğin bakır sülfatın hidrasyonundaki gibi kristalizasyon esnasında su bağlanması olayıyla karıştırılabilir. Bu sebeplerden daha genel bir terim olan "hidrolitik degradasyon" terimi kullanılır (Kirk-Othmer, 1971).

Halka veya zincir yapısındaki moleküllerin hidrolizi, oda sıcaklığında ve nötral pH'da oldukça yavaştır. Hidroliz hızı yapıya bağlı olduğu gibi sıcaklık ve pH gibi ortam şartlarına da önemli ölçüde bağlıdır. Piro fosfatın veya tripoli fosfatın destile sudaki yanlanma ömrü 4000-5000 gün civarında iken tabii bir göl veya nehir suyunda hidroliz hızı 100-1000 kat artabilir (Stumm ve Morgan, 1981). Kuvvetli mineral asitlerin 1-5 N'lik çözeltileri ile kaynatıldığı zaman yaklaşık 5 dakikada inorganik kondense fosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Tabiatıyla sıcaklığın yükselmesiyle hidroliz hızı artar. Hidroliz hızı

ayrıca pH'nın düşmesiyle de artar. Hidroliz hızına çeşitli ortam şartlarının etkisi Tablo 2.3'de görülmektedir.

P-O-P bağının kopması sonucu su molekülündeki hidrojen, fosforik asit hidrojenine dönüşür. Fosfat çözeltisinin pH'sı genellikle hidroliz süresince düşer. pH'daki bu düşüş oldukça azdır ancak metafosfat yapılarında bu düşüş oldukça belirgindir. Bu durum aşağıda gösterilmiştir (Kirk-Othmer, 1971).



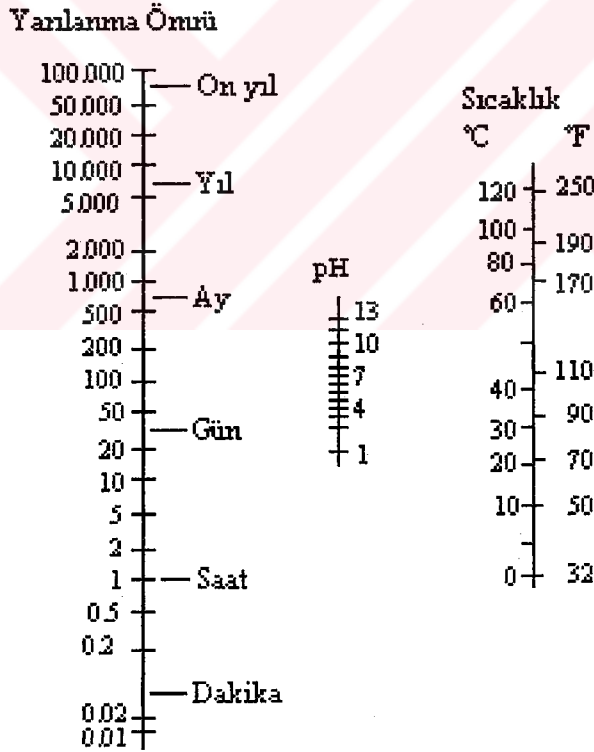
Tablo 2.3. Kondense Fosfatların Hidrolizine Çeşitli Faktörlerin Etkisi (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

Faktör	Hız üzerine yaklaşık etkisi
Sıcaklık	0°C'den 100 °C'ye arttığında 10^5 - 10^6 kat daha hızlı
pH	Kuvvetli asidik çözeltide bazik çözeltiliye göre 10^3 - 10^4 kat daha hızlı
Enzimler	10^5 - 10^6 kata kadar hızlandırabilir
Kolloidal jeller	10^4 - 10^5 kata kadar hızlandırabilir
Kompleksleştirici katyonlar	Genellikle bir miktar hızlandırır
Konsantrasyon	Kabaca orantılı olarak hızlandırır
Çözeltideki iyonik ortam	Bir kaç kat değiştirir

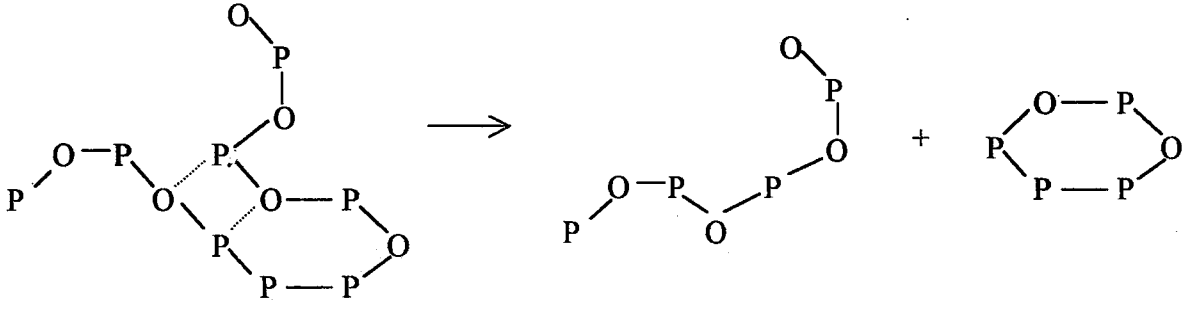
Piro ve tripoli fosfat anyonlarının hidrolizi çok detaylı olarak araştırılmıştır. Şekil 2.2'de tetrametil amonyum tripoli fosfat tuzunun hidrolitik parçalanma davranışı nomogram olarak özetlenmiştir. Bu nomogram tetrametil amonyum tuzunun dışındaki çözeltiler için de aşağıdaki faktörlerle çarpılarak kullanılabilir: seyreltik iyonik çözeltide pH'sı 11'in altında olan sodyum tripoli fosfat için çarpım faktörü 0,7; pH, 4 ve üstünde %10'luk NaCl'deki sodyum tripoli fosfat için 0,5 ve potasyum tripoli fosfat için 0,35'dir.

Polifosfatların hidrolitik degradasyonunun aktivasyon enerjisi genellikle 22-26 kcal civarındadır. Zincir fosfatların hidrolizi kuvvetli asit katalizlidir. Bunun yanında halkalı fosfatların hidrolizi hem asit hem baz katalizlidir. Tetrapolifosfat ve daha uzun zincirli yapılarda hidrolizlenme sonucu bir halka oluşumu meydana gelir. Bu halka oluşumu hidroliz olayından çok zincir uzunluğu ile ilgilidir.

Nötral ve alkali çözeltilerde zincir fosfatların hidrolitik degradasyonu aşağıda görüldüğü gibi bir fosfat halkasının zincirin sonundan ayrılmasından ibarettir (Kirk-Othmer, 1971).



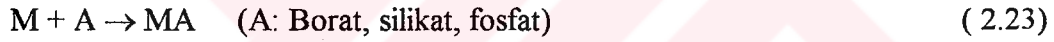
Şekil 2.2. pH'nın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak tripolifosfat iyonunun yarılanma ömrü (Kirk-Othmer, 1971).



2.3.2. Kompleks-iyon Oluşumu

Fosfatların önemli uygulamalarının bazıları kompleks iyonların çözünme kabiliyetine dayalıdır. Ortofosfat iyonu demir gibi geçiş elementlerinin iyonlarıyla kompleks oluşturur. Bilinen bir ortofosfat-kalsiyum kompleksi var olmasına rağmen en önemli kompleksler polifosfat kompleksleridir. Metafosfatlar önemli derecede çözünür kompleksler oluşturmazlar (Kirk-Othmer, 1971).

Silikatlar ve boratlara benzer olarak, metal konsantrasyonunun fosfat konsantrasyonundan çok büyük olduğu durumda kompleks oluşumu için,



yazılabilir ve

$$[MA]:[A]=K_1[M] \quad (2.24)$$

yazılabilir. Burda K_1 , A'nın kompleksleşme derecesini gösterir.

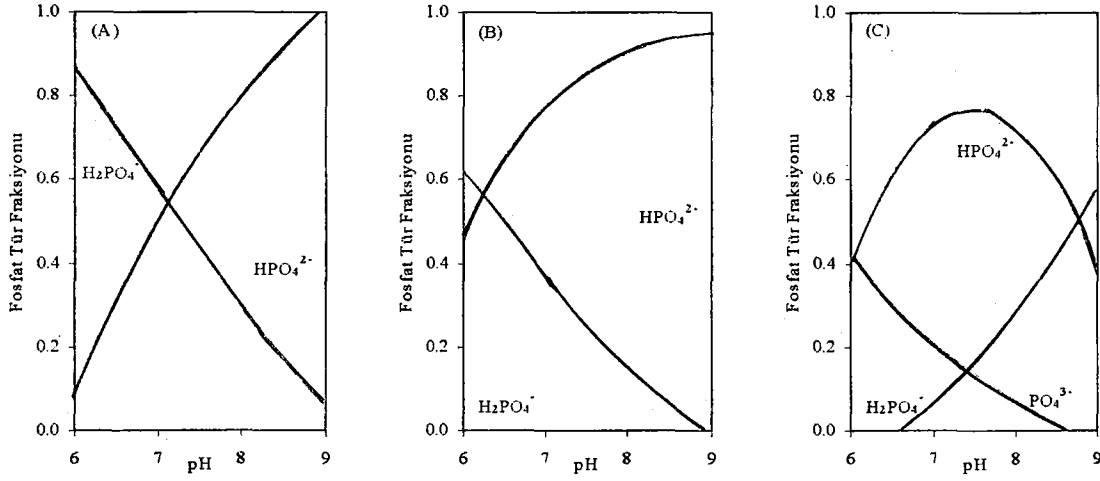
Orto, piro, tri ve daha büyük molekülü poli fosfat anyonlarının, metal iyonlarının bir çoğu ile çözünmeyen tuzlar, şelatlar ve kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Çeşitli metallerle fosfat anyonlarının kompleks oluşturma eğilimi fosfat ve metal iyonlarının bağlı konsantrasyonuna, pH'ya ve diğer ligandların (sülfat, karbonat, florür, organik türler) varlığına önemli ölçüde bağlıdır. Önemli fosfat anyonlarının sulu ortamda meydana getirdiği kompleksleşme reaksiyonları Tablo 2.4'de görülmektedir. Bu kompleksleşme reaksiyonları metal iyon konsantrasyonunun fosfat konsantrasyonuna göre çok yüksek

olduğu durumlarda meydana geldiği için, bu reaksiyonlar sonucu metal iyonlarının dağılımı önemli ölçüde etkilenmez. Ancak sudaki fosfat dağılımının kayda değer oranda etkilenmesi söz konusudur. Burada vurgulanması gereken önemli bir nokta da lineer kondense fosfatların oluşturduğu şelatların, sudaki metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak P-O-P bağlarının hidrolitik degradasyon hızının değişmesi nedeniyle özel bir öneme sahip olmasıdır (Stumm ve Morgan, 1981).

Deniz suyunda tayin edilen sabitler ile fosforik asitlerin termodinamik olarak hesaplanan asitlik sabitleri karşılaştırıldığında spesifik olmayan etkileşimlerin (iyonik güç etkisi) ve spesifik etkilerin ayırt edilmesi mümkündür. Bu ayırım, fosfat türlerinin saf suda, 0.68 M NaCl'de ve sentetik deniz suyundaki dağılım farkları karşılaştırılarak açıkça yapılabilir (Şekil 2.3). Şekil 2.3'de a ile b arasındaki fark temelde iyonik etkiye bağlıdır. b ile c arasındaki fark ise spesifik etkileşimlerden dolayıdır. Deniz suyunda pH 8'de inorganik orto fosfat dağılımı PO_4^{3-} olarak % 12, HPO_4^{2-} olarak % 87 ve H_2PO_4^- olarak % 1 olmuştur. Bazı araştırmacılar PO_4^{3-} türlerinin % 99.6'sının ve HPO_4^{2-} türlerinin % 44'ünün deniz suyundaki sodyum dışındaki katyonlarla kompleks yaptığını ortaya koymuşlardır (Stumm ve Morgan, 1981).

Tablo 2.4. Fosfatların Önemli Kompleks Oluşturma Reaksiyonları (Stumm ve Morgan, 1981)

Reaksiyon	Log K
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4(\text{aq})$	2.7
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgHPO}_4(\text{aq})$	2.5
$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^+$	8.3
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightleftharpoons \text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$	5.6
$\text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{CaHP}_2\text{O}_7^-$	2.0
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightleftharpoons \text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$	5.7
$\text{Na}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightleftharpoons \text{NaP}_2\text{O}_7^{3-}$	2.2
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{3-}$	22.0
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} \rightleftharpoons \text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8.1
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} \rightleftharpoons \text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8.6



Şekil 2.3. Fosfat türlerinin 20°C'deki Dağılımları, (A) Saf su, (B) 0.68 M NaCl çözeltisi, (C) Tuz oranı % 3.3 olan sentetik deniz suyu (Stumm ve Morgan, 1981).

2.3.3. Kolloidal Özellikler

Bir kaç yüz adetten daha az fosfor atomu içeren poli fosfat molekülleri, sulu çözeltideki kolloid özellikleri engellemekle beraber yüzeylere kuvvetli bir şekilde adsorbe olurlar ve böylece dolaylı olarak kolloidal etkilere neden olurlar. Fosfatların bu şaşırtıcı kolloidal hareketi deflokulasyon olarak bilinen olaydır. Örneğin sert bir kil yumağı sulu ortamda ağırlığının % 1'i kadar $Na_4P_2O_7$ ile muamele edilirse, tüm kütle bulamaç kıvamında bir görüntü alır. Bu olayda fosfat molekülünün her bir kil partikülü tarafından sorpsiyonu nedeniyle yüzey potansiyelinde önemli bir artışa neden olduğuna inanılır. Bütün partiküller aynı işaretli yükleri taşıdığı zaman, bunlar birbirini iter ve deflokule olurlar (Kirk-Othmer, 1971).

2.4. Fosfat Metabolizması (Mc-Graw Hill, 1982; Greenwood ve Earnshaw, 1993)

Fosfat bileşikleri her canlı bünyesinin yapısal birimlerinde bulunur. Fosfat esterleri, protein sentezi, genetik kodlama, fotosentez, azotun bağlanması ve daha pek çok yaşamsal prosesinde önemli rol oynarlar. Ayrıca inorganik fosfatlar kalsiyum bileşikleri halinde kemikte ve dişlerde bulunur. Erişkin bir insan vücudunda toplam fosfor miktarı

12 g/kg'dır ve bunun sadece 1.4 g/kg'ı yumuşak dokulardadır. Geriye kalan kısmı mineralize apatit kristalleri şeklinde sert dokulardadır.

Biyolojik döngüde, fosfatlar ve özellikle organofosfatlar bütün yaşamsal faaliyetlerde çok önemli rol oynarlar. Organofosfatlar hücrelerin üreme faaliyetlerini düzenleyen DNA ve RNA'nın iskelet yapısında yer alırlar ve adenosin trifosfat (ATP) ve benzer diğer fosfat bileşikler, çoğu metabolik olaylara ve enerji transfer olaylarına iştirak ederler. Fosfatların diğer önemli rolü kemikler ve dişler gibi kalsiyum fosfatın yapısal kullanımıdır. Diş dokusu yaklaşık olarak tamamen hidroksi apatitten oluşur ve dental etkilere karşı direnci, OH^- yerine F^- geçmesiyle (Floridasyon) daha sert ve daha az çözünen floroapatit oluşturmak suretiyle geliştirilebilir. Ayrıca genelde kemikteki temel inorganik fazın hidroksiapatit ve bir amorf fosfat olduğuna inanılmaktadır. Bu konuda çoğu kristalograflar kemiğin hidroksiapatitin ve karbonat-apatit minerali olan dahlit $[(\text{Na},\text{Ca})_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3(\text{OH})]$ ana materyallerinden ve yok denecek kadar az miktarda amorf materyallerden oluşmuş izomorf bir çözelti olduğu kanaatindedir. Ayrıca genç kemikler brushit $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ve hidrate okto kalsiyum fosfat $[\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_5\text{H}_2\text{O}]$ içermektedir.

Kandaki fosfat, nötralliğin sağlanmasında önemli bir rol oynar ve kemiklerdeki ve hücrelerdeki fosfat ile dengededir. Plazmadaki fosfat yaklaşık 4:1 oranında HPO_4^{2-} ve H_2PO_4^- 'den oluşmuştur. Kan seviyesi karaciğer tarafından salgılanan ayarlayıcı fosfata bağlı olarak sabit tutulur. Bu kontrol öncelikle paratroid hormonunun hareketini yönetir. Ayrıca, fosfatlar bağırsaklarda şekerin absorpsiyonunda ve karaciğerden glukozun atılmasında önemli bir rol oynar.

Canlı bünyesinde fosfatın merkezi rolü ribonükleik asit (RNA) ve deoksiribonükleik asit (DNA) oluşumunda kendini gösterir. Bu da soya çekimde, gelişmede, kromozomların fonksiyonlarında ve protein sentezinde önemlidir. Lesitin oluşumu sırasında yağ metabolizmasında fosfatlar, önemlidir. Enerjinin dönüşümünde ve transferinde önemli rol oynarlar. Özellikle glukoz ve pentozda bulunan trikarboksilik asit halkalarında enerji üretiminde çok önemlidirler.

Fosforilasyon reaksiyonlarında, fosfokreatin (PC) ve adenosin trifosfat (ATP) gibi bileşikler büyük miktarda serbest enerji oluşumunu (5000-11000 cal/mol) sağlarlar. Fosfokreatin esasen bir fosfor-azot bileşiğidir. ATP ise bir fosfat esteri olup, adenin, β -D-

riboz ve tripolifosfatdan oluşur. Enerjinin açığa çıkması, fosfat bağlarının hidrolizle kırılması sonucu gerçekleşir. ATP ve PC bütün dokularda enerji muhafazasında ve transferinde önemli role sahiptirler. Bir organik molekülden diğerine fosfatın transferi inorganik fosfatların serbestisi dışında enzimlerle kontrol edilir. Ayrıca fosfor içeren koenzim sistemleri piridin ve riboflavin nükleotid içerirler. Bunlar koenzim A gibi oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında önemli rol oynarlar.

2.5. Fosfatların Üretimi ve Kullanımı

Fosfat kayasının kullanılabilir kimyasallara dönüştürülmesi başlıca iki yöntemle sağlanır. Bunlar yaş asit ve elementel fosfor yöntemleridir. Yaş asit yönteminde fosfat kayası, sülfürik asit ile oldukça saf fosforik asit elde etmek üzere işlenir. Bu işlemle yan ürün olarak kalsiyum sülfat çökeleği elde edilir. Bu yöntemin geniş bir şekilde teknolojik uygulanması kalsiyum sülfatın kolay uzaklaştırılma yöntemlerinin ve elde edilen fosforik asidin saflaştırma ve konsantrasyon yöntemlerinin gelişmesini sağlamıştır. Elementel fosfor üretimi, fosfat kayası, silika ve kokun bir elektrik fırınında yüksek sıcaklıkta fosforun uçurulmasıyla gerçekleştirilir. Ürün olarak beyaz fosfor (P_4) modifikasyonu oluşurken, kalsiyum silikat curufu oluşur. Bu proste flor, cevherin ön işlenmesiyle önemli ölçüde uzaklaştırılır (Mc-Graw Hill, 1982).

Konsantre fosforik asit, kimya endüstrisinin en önemli asitlerinden biridir. Fosfatlı gübrelerin üretimi ve diğer pek çok amaç için milyonlarca ton seviyesinde üretilmektedir. Fosforik asit üretiminde amaca ve ihtiyaç duyulan saflık derecesine göre iki ayrı metot kullanılır. Bu yöntemler termal yöntem (veya fırın yöntemi) ve yaş yöntemlerdir. Termal yöntemle üretilen asit esasen oldukça saftır ve insan tüketimi için üretilen ürünleri kapsayan uygulamalarda kullanılır. Bu proste fosfor, paslanmaz çelikten yanma kamaralarında hava-buhar karışımı içerisine püskürtülerek yakılır ve oluşan oksit aside dönüştürülür

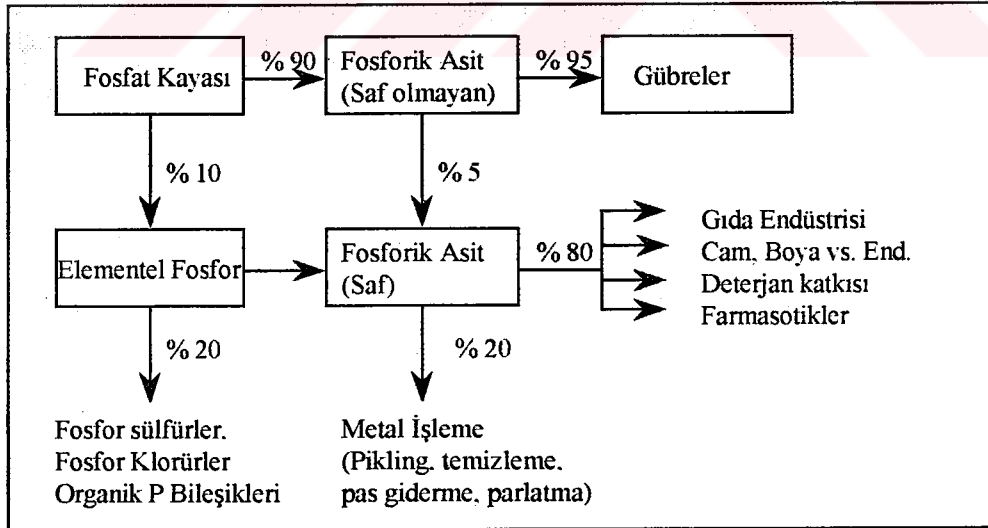


Bu metod ile ağırlıkça % 84'e kadar P_4O_{10} içerecek konsantrasyonlarda (% 72.42 P_4O_{10} içeren asit anhidrit H_3PO_4 'e tekabül eder) asit elde edilebilir. Ancak ticari olarak üretilen en genel şekli % 75-85 H_3PO_4 içeren fosforik asittir. Daha eski yöntem olan yaş yöntem fosfat kayasının sülfürik asit ile muamelesinden ibarettir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Jips, silika ve oluşan Na_2SiF_6 gibi çözünmeyen safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılır. Bu şekilde elde edilen ve kullanılan tesise göre % 35-70 H_3PO_4 içerebilen fosforik asit daha sonra, gerektiğinde evaporasyonla konsantre hale getirilir. Elde edilen ürün genellikle Na, Mg, Ca, Al ve Fe gibi safsızlıkları içerdiğinden koyu yeşil veya kahverengi bir görünüme sahiptir. Ancak bu haliyle fosfatlı gübrelerin üretimi ve metalurjik uygulamalar için uygundur. Şekil 2.4'de fosfat kayasının hangi oranlarda hangi amaçlar için değerlendirildiği yaklaşık olarak verilmiştir.

Çeşitli fosfat tuzları fosforik asitten üretilir. Sodyum ortofosfat, fosforik asit ve soda külünden; monokalsiyum ortofosfat, fosforik asit ve hidrate kireçten ve polifosfatlar anhidrit ortofosfatların 300-900 °C'de kalsinasyonundan elde edilebilir. Diğer metallerin

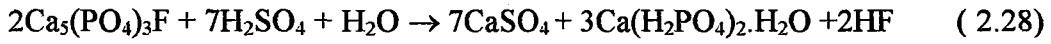


Şekil 2.4. Fosfat kayasından elde edilen ürünlerin kullanılması (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

fosfatları ise belirli bir miktar fosforik asit ile sülfat, nitrat, klorür tuzları veya metal oksitlerin reaksiyonu sonucu üretilebilir (Kirk-Othmer, 1971).

Fosfatlar, özellikle poli fosfatlar, büyük çaplı uygulamalarda kullanılan temel kimyasallardır. Fosfat bileşiklerinin kullanılmadığı pek az endüstri vardır. Fosfatların kullanım hacmi ve kullanıldığı proseslerin çeşitliliği sürekli artmıştır. Fosfatların en önemli kullanım alanları, gübre, deterjan, tekstil, metal işleme, süt ve süt ürünleri ve su endüstrileridir.

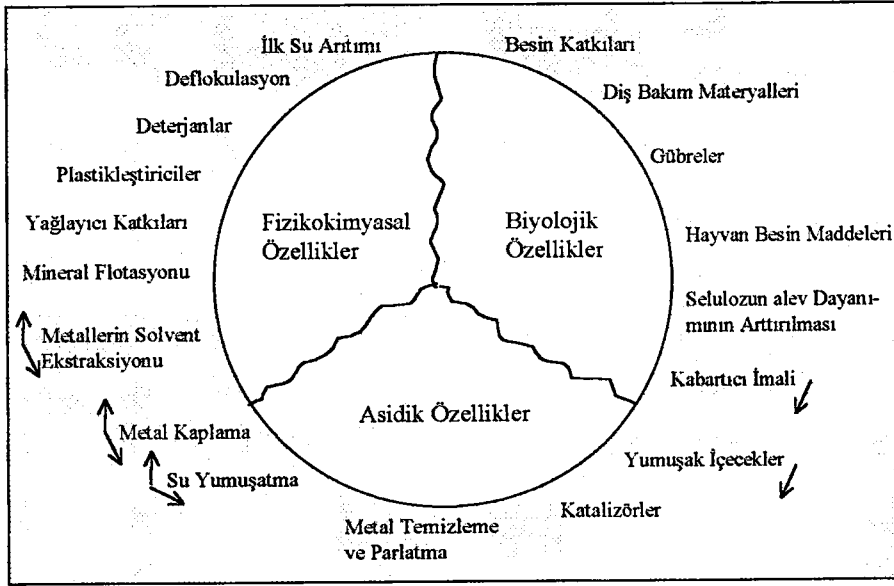
En çok kullanılan fosfat bileşiği, fosforik asittir. En önemli kullanım alanı ise gübre endüstrisinde süperfosfat, triplesüperfosfat ve amonyum fosfatların üretimidir. Fosfat kayasının sülfürik asitle muamelesinden süper fosfat, fosforik asitle muamelesinden de triple süper fosfat olarak bilinen gübre elde edilir.



Pratik olarak ticari triple süper fosfattaki faydalı (çözünür) P_2O_5 miktarı süper fosfatın yaklaşık 3 katıdır. Ayrıca fosforik asit gıda endüstrisinde, metal kaplama endüstrisinde, tekstil endüstrisinde, boya ve cam endüstrisinde oldukça fazla olarak kullanılır. Alkali metal fosfatlar, çeşitli proseslerde tampon çözelti olarak, kazan suyu işlemlerinde, seramik üretiminde, deri endüstrisinde, boya endüstrisinde, deterjan endüstrisinde, madencilikte ve metalurjide önemli ölçüde kullanılırlar (Kirk-Othmer, 1971).

Fosforik asit ve türevlerinin özelliklerine göre kullanım alanlarının genel bir sınıflandırılması Şekil 2.5’de yapılmıştır (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

Fosfatların bu kadar yaygın kullanılmalarının sonucu olarak yüzey sularındaki fosfor konsantrasyonu giderek artmaktadır. Ancak fosfor kirliliğine sebep olan en önemli kaynaklar deterjanlar, gübreler, korozyon inhibitörleri, kibrit endüstrileri, kazan suyu işlemleri ve metal temizleme ve kaplama endüstrileri atık sularıdır. Bu kaynaklardan gelen fosfor bileşikleri katı halde, çözünmüş halde veya süspansiyon halinde olabilir (Bridgwater ve Mumford, 1979).



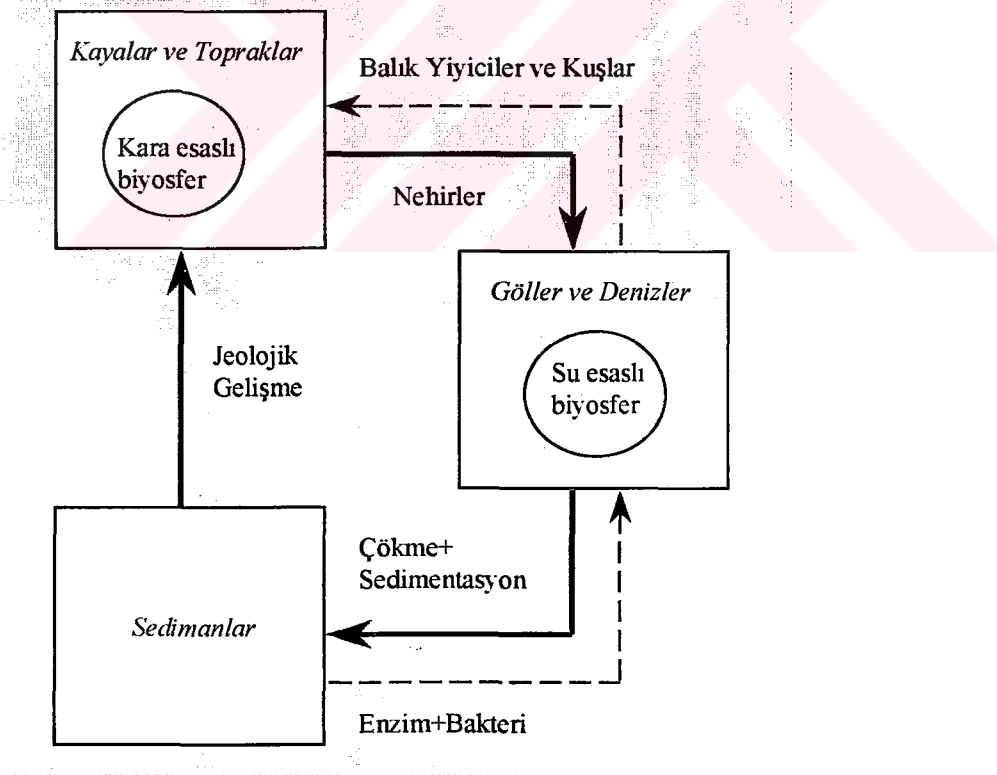
Şekil 2.5. Fosforik asit ve türevlerinin özelliklerine göre kullanım alanları (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

3. YÜZEY SULARINDA FOSFATLAR

3.1. Fosfor Çevrimi (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

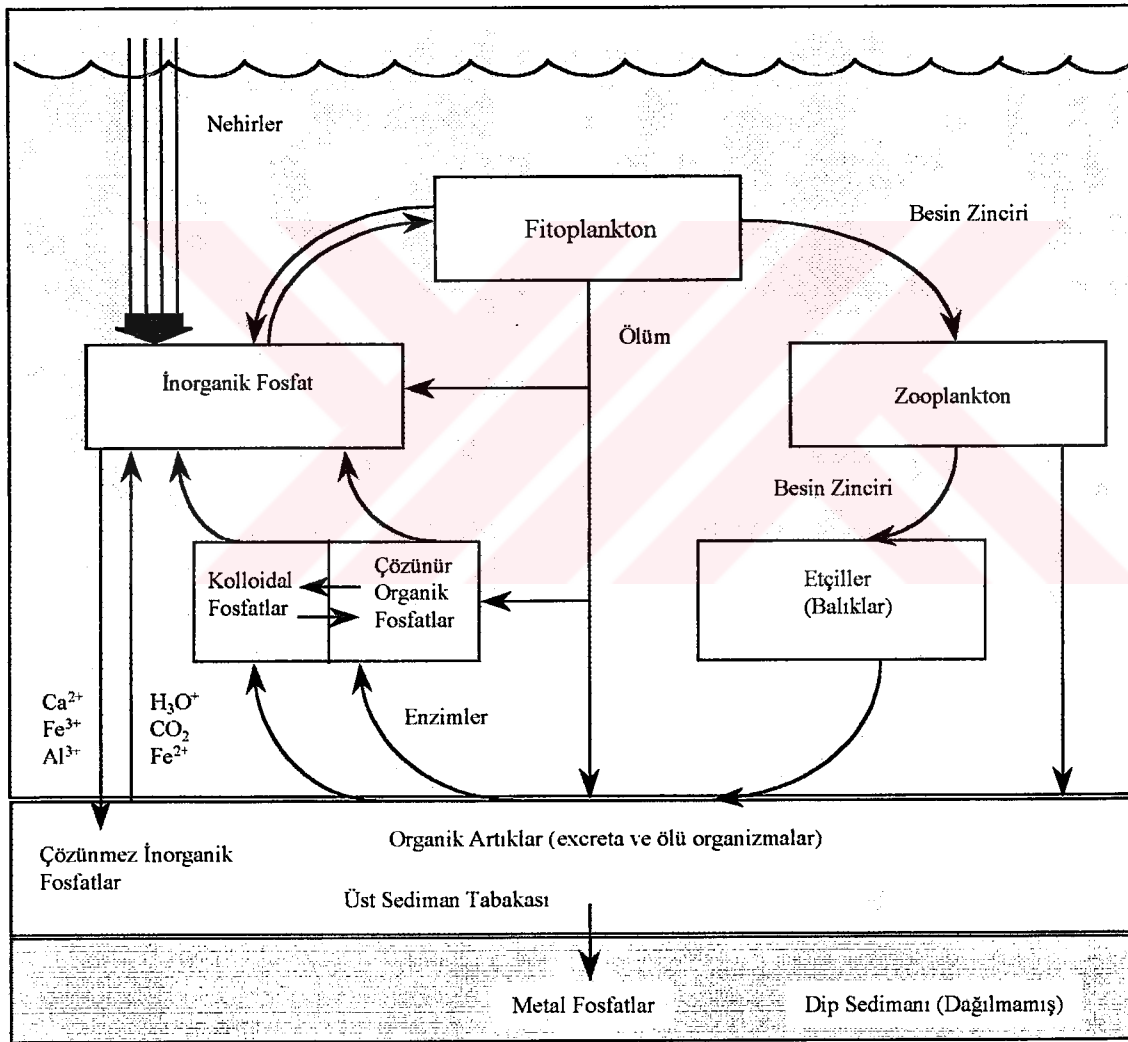
Çevre ortamında fosforun hareketi canlı hayatında temel olan diğer metal olmayan elementlerden (H, C, N, O ve S) farklıdır. Zira fosforun, atmosfer yoluyla taşınabilen uçucu bileşikleri yoktur. Buna karşılık fosfor tabiatda farklı hızlara sahip iki çevrim ile devreder. Bunlardan ilki çok hızlı olan biyolojik çevrim (haftalar ve yıllar) diğeri de şematik olarak Şekil 3.1'de görülen ve çok daha yavaş olan (milyonlarca yıl) inorganik çevrimdir.

İnorganik çevrimde, fosfatlar rüzgarların etkisiyle volkanik veya tortul kayalardan yavaş bir şekilde koparılır ve çözünerek nehirler vasıtasıyla göllere ve denizlere taşınır. Bunlar su ortamında metal fosfatlar halinde çökerler veya su ortamındaki besin zincirine girerler. Metal fosfatların çözünürlüğü önemli ölçüde pH, tuzluluk oranı, sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Nötral çözeltide öncelikli olarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (çözünürlük çarpımı $\sim 10^{-29} \text{ mol}^5\text{l}^{-5}$) çökebilir ve kademe kademe daha az çözünen bileşikler olan önce



Şekil 3.1. İnorganik fosfat çevrimi (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

Şu belirtilmelidir ki kara esaslı fosfor çevrimi nehirler ve evsel atık sular sebebiyle su esaslı fosfat çevrimine bağlıdır. Global bir hesapla yılda yaklaşık 2 milyon ton fosfatın denizlere atıldığı ve bundan daha büyük bir miktarın da insan aktiviteleriyle tabiata atıldığı tahmin edilmektedir. Örneğin Büyük Britanya'da yılda 100000 tonu deterjanlardan, 75000 tonu insan atıklarından ve 25000 tonu endüstriyel proseslerden gelmek üzere yaklaşık 200000 ton fosfat evsel atık sularla atılmaktadır. Ardışık su esaslı fosfat çevriminin detayları şematik olarak Şekil 3.3'de görülmektedir. Su esaslı fosfat çevrimi en hızlı olarak meydana gelen çevrimdir ve bir hafta veya birkaç gün gibi kısa bir sürede tamamlanabilir. Besin zincirinin ilk üyeleri alglerdir ve radyoaktif ^{32}P ile yapılan



Şekil 3.3. Su esaslı fosfor döngüsü (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

deneyler bir kaç dakika (1 dakikada % 50'sinin. 3 dakikada % 80'inin) içerisinde su ortamına geçen inorganik fosfatın alg ve bakteriler tarafından absorplandığını göstermiştir. Denizlerde ve okyanuslarda çeşitli fosfat anyonları, deniz tabanına kademe kademe çöken inorganik fosfat bileşiklerini oluştururlar. Böylece derinlere inildikçe, fotosentez olayı için gerekli olan güneş ışığının derinlikle hızla azalmasına rağmen fosfat konsantrasyonu artar. 1000 m'nin altında yaklaşık olarak sabittir.

3.2. Sular İçin Fosfor Kaynakları

Bond ve Straub(1974) sular için fosfor kaynaklarını önemlerine ve kontrol edilep edilmeyeceklerine göre sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırma Tablo 3.1'de görülmektedir (Batur, 1977'den).

Tablo3.1. Sular İçin Fosfor Kaynakları (Bond ve Straub, 1974; Batur,1977'den)

KONTROL EDİLEBİLEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	ÖNEMSİZ
A) Evsel Atıklar: 1. İnsan Atıkları 2. Atık Sabunlu ve deterjanlı sular 3. Evlerden gelen yiyecek atıkları ve çöpler B) Bazı endüstriler: 1. Su yollarına doğrudan boşaltılan atıklar 2. Su Temizlenmesinde kullanılan bazı kimyasallar	1. Toz düşmeleri 2. Yerleşim bölgesi suları
KONTROL EDİLEMİYEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	ÖNEMSİZ
1. Fosfat kayalarının parçalanması 2. Arazi sulama ve drenaj a) Zirai atıklar (Toprak, sulama, gübre vs.) b) Zirai olmayan (Bozulan yapraklar, vahşi arazide bulunan maddeler, hayvan artıkları)	1. Yağmur ve kar suyu 2. Yer altı suyu (Göllere kaynak olarak) 3. Göllerdeki rezervler a) Göl sedimanları b) Suda yaşayan canlılar

Canlı hayatının her evresinde büyük bir öneme sahip olan fosforun yüzey sularında konsantrasyonunun yükselmesine sebep olan genel kaynaklar ve bu kaynakların fosfor yönünden yüzey suyunun birim alanı başına yıllık kirlilik katkılarının da Lee vd. tarafından (1978) Tablo 3.2'deki gibi olduğu belirtilmiştir (Mason, 1991'den).

Kaynakların çeşitliliği sebebiyle yüzey sularına geçen fosforun farklı yapısal şekillerde bulunması doğaldır. Evsel atık sularda bile orto fosfatların yanında insan atıklarından gelen nükleik asitler, fosfo lipidler ve fosforlu proteinlerin yanında deterjan orijinli inorganik kompleks fosfat bileşikler de bulunmaktadır (Yeoman vd., 1988). Pek çok kirlletici etkisiyle fosfat bileşikleriyle zenginleşen yüzey sularında bulunması muhtemel çözünmüş fosfat bileşikler Tablo 3.3'de verilmiştir (Stumm ve Morgan, 1981).

Yukarda verilen bilgiler ışığında yüzey suları için en büyük fosfor yükü potansiyeline sahip kirleticinin evsel atıklar olduğu söylenebilir. Evsel atıksulardan fosforun uzaklaştırılması için yapılan pek çok çalışmada lokal olarak tespit edilen fosfor konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu çalışmalardan anlaşıldığı üzere evsel atık sulardaki fosfor konsantrasyonlarının bölgelere göre çok büyük farklılıklar göstermediği izlenimi doğmaktadır. İncelenen çalışmalarda (Buzzel ve Sawyer, 1967; Doemel ve Brooks, 1975; Philp, 1985; Topkaya ve Tümen, 1987; Odegaard vd., 1987; Picot vd., 1991; Moutin vd., 1992; Mergaert vd., 1992) toplam çözünmüş fosfor konsantrasyonunun 3.7-11.3 mg-P/l gibi dar bir konsantrasyon aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca belli bir bölgede fosfor konsantrasyonunda saat bazında büyük artışların meydana gelmesi mümkündür ve bu durum "yıkama zamanı" olarak bilinen dönemlerde gerçekleşmektedir (Yeoman vd., 1988). Jenkins vd. (1971) tipik bir işlenmemiş evsel atıksuyun

Tablo 3.2. Genel Fosfor Kirlilik Kaynakları ve Katkıları (Lee vd., 1978: Mason. 1991'den)

Kaynaklar	Toplam Fosfor Katkısı ($\text{g m}^{-2}\text{yıl}^{-1}$)
Kentsel	0.10
Kırsal Tarım	0.05
Ormanlar	0.01
<i>Diğer Kaynaklar</i>	
a) Yağmurlar	0.02
b) Kuru Dökülme	0.08

Tablo 3.3. Tabii Sularda Bulunması Muhtemel Fosfor Bileşikleri (Stumm ve Morgan, 1981).

ŞEKİL	ÖRNEK
<i>Ortofosfat</i>	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , $FeHPO_4^+$, $CaH_2PO_4^{2+}$
<i>İnorganik Kondense Fosfatlar</i>	
Pirofosfat	$H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$, $CaP_2O_7^{2-}$, $MnP_2O_7^{2-}$
Tripolifosfat	$H_2P_3O_{10}^{3-}$, $HP_3O_{10}^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, $CaP_3O_{10}^{3-}$
Trimetafosfat	$HP_3O_9^{2-}$, $P_3O_9^{3-}$, $CaP_3O_9^-$
<i>Organik Orto Fosfatlar</i>	
Şeker Fosfatları	Glukoz-1-Fosfat, Adenosin mono fosfat
İnositol Fosfatlar	İnositol monofosfat, inositol hegzafosfat
Fosfolipitler	Glisero fosfat, fosfatidik asitler, fosfatidil kolin
Fosfoamitler	Fosfokreatin, fosfoarjinin
Fosfoproteinler	
<i>Organik kondense fosfatlar</i>	Adenosin 5 trifosfat, Koenzim A
<i>Fosfor taşıyan pestisitler</i>	O_2N —  — $OPS(OCH_3)$ vs. gibi

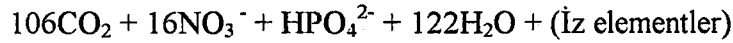
yaklaşık olarak 10 mg/l çözünmüş fosfor içerdiğini ve bu miktarın yaklaşık olarak 5 mg/l'sinin ortofosfat, 3 mg/l'sinin tripolifosfat, 1mg/l'sinin pirofosfat ve 1mg/l'sinin organik fosfat yapılarında olduğunu belirtmektedirler.

3.3. Fosfatların Sulardaki Etkileri

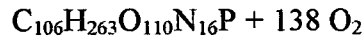
Sulu sistemlerde fosfor, bu sistemlerde mevcut olan çok yönlü ve karmaşık kimyasal ve biyokimyasal dengelerin anahtar elementlerinden biridir. Sularda çeşitli şekillerde bulunan fosfatlar, gerek su ortamlarında gerekse atıksu arıtımında meydana glene pek çok reaksiyona girerler. Canlı protoplazmasının kuru ağırlık olarak % 2'sini fosfor oluşturur. Bu nedenle fosfor özellikle fotosentez ile üretim yapan ototrof canlıların büyümelerini yönlendiren bir etkiye sahiptir. Hetetrof organizmaların büyümesinde de

fosfor önemli bir role sahiptir. Gerekli olan fosforun suda yeterince bulunamaması bu canlıların gelişmesini sınırlayabilir (Uslu ve Türkman,1987).

Dengeli bir sulu sistemde üretici ve tüketici organizmaların karşılıklı ilişkilerinde, solunum ve fotosentezde yani oksijen üretimi ve tüketiminde olduğu gibi organik maddenin üretimi ve tüketiminde kararlı bir durum oluşur. Ortamdaki nütrientlerin etkileşimi sonucu meydana gelen solunumla fotosentez arasındaki denge aşağıdaki gibi yazılabilir (Batur,1977; Stumm ve Morgan, 1981; Uslu ve Türkman, 1987).



(Fotosentez) $\uparrow\downarrow$ (Solunum)



Alg Protoplazması

(3.1)

Buradan görüldüğü gibi bir protoplazmadaki C:N:P oranları yaklaşık 106:16:1 olmaktadır ve fotosentezi sınırlayan element fosfordur. Zira bir fosfor atomu bir alg protoplazmasının oluşumu için yeterlidir. 1mg fosfor bir çevrimde 0.1 g alg protoplazması meydana getirebilmektedir. Meydana gelmiş olan bu alg kütlesi öldükten sonra gölün dibine çökmekte ve orada uğrayacağı bozunma için yaklaşık 140 mg'lık BOD artışına sebep olmaktadır. Bu olay ötrofikasyona da büyük bir katkıda bulunur (Batur, 1977).

Ötrofikasyon, suyun akuatik yaşamı destekleyici maddeler açısından zenginleşmesi olgusu olup, genellikle göller gibi durgun su kaynakları için geçerlidir (Batur, 1977; Mason,1991). Ötrofikasyon olayına bağlı olarak göller oligotrofik ve ötrofik olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmada oligotrofik göller düşük prodüktiviteye sahip ve temiz göller, ötrofik göller ise yüksek prodüktiviteye sahip alglerin varlığından dolayı bulanık görünümlü göller olarak tanımlanmaktadır. Oligotrofik ve ötrofik göllerin önemli özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir (Mason,1991). Ötrofikasyonun genel etkileri ve yarattığı problemler de şöyle sıralanabilir (Mason, 1991).

Tablo 3.4. Oligotrofik ve Ötrofik Göllerin Genel Karakteristikleri (Mason,1991)

Karakteristik	Oligotrofik	Ötrofik
Derinlik	Derin	Sığ
Hipolimniondaki oksijen varlığı	Var	Yok
Alg	Düşük Yoğunluklu, çok tür, baskın tür Chlorophyceae	Yüksek yoğunluklu, az tür, baskın tür Cyanobacter
Otlanma	Nadiren	Sıklıkla
Nütrient katkısı	Düşük	Yüksek
Organizma üretimi	Düşük	Yüksek
Balık türleri	Salmonoidler (Alabalık) ve Koregonidler (Gümüş balığı) sıklıkla baskın	İri balıklar sıklıkla baskın

Etkiler:

- Çeşitlilik azalır ve baskın grup değişir,
- Bitki ve hayvan biokütleleri artar,
- Bulanıklık artar,
- Sedimentasyon hızı artar gölün ömrü kısalır,
- Bazı canlı türleri yok olabilir.

Problemler:

- Kullanma suyu hazırlama işlemleri zorlaşır ve giderilemeyen koku ve tat oluşabilir,
- Su sağlığı zararlı olabilir,
- Suyun rekreasyon değeri düşer,
- Artan otlama su akışını ve su ulaşımını güçleştirebilir,
- Ticari önemi olan deniz ürünleri yok olabilir.

Alglerin yüksek yoğunluğu hayvanlar için öldürücü bir toksisiteye sebep olabilir.

Örneğin *Prymnesium Parvium* olarak adlandırılan alg nütrientçe zengin sularda iyi gelişir ve balıklar için oldukça yüksek bir toksisite kaynağıdır. Bu bakterinin sularda büyük popülasyonlar oluşturması sudaki toplam fosfor konsantrasyonunun artışı ile ilişkilidir.

Bu bakterinin 10^4 - 10^5 adet/ml'lik popölasyonu balıkları öldürücü toksisite oluşturmaya yeter (Mason,1991).

Cyanobacter'in sebep olduğu toksisite insanlar, çiftlik hayvanları ve yabani hayvanlar için risk oluşturabilir. Microcystis, Aphanizomonan ve Aneobacter türlerinde toksisite potansiyeli yüksektir. Bu güne kadar insan ölümüne rastlanmamıştır fakat algal toksinlerden dolayı oldukça fazla sayıda klinik vaka gözlenmiştir (Mason, 1991).

4. ATIKSULARDAN FOSFATLARIN UZAKLAŞTIRILMASI

Evsel atıksulardaki fosforun % 30-50'si evsel nitelikteki atıklardan, geri kalan % 50-70'i de evlerde kullanılan deterjanların yapısındaki fosfatlardan kaynaklanmaktadır. Evsel atıksularla alıcı ortamlara gelen toplam fosfor katkısının yılda kişi başına yaklaşık olarak 1.6 kg olduğu tahmin edilmektedir (Morris, 1974; Şengül, 1987'den).

Evsel atıksulardaki fosforun toplam konsantrasyonunun yaklaşık 10 mg/l olduğu daha önce belirtilmişti. Bu fosfor konsantrasyonuna sahip bir atık suyun, hiç bir işlem görmeden alıcı ortamlara verilmesi durumunda önemli problemlere sebep olacağı açıktır. Zira kıta içi su kaynaklarının sınıflandırılmasında maksimum çözünmüş toplam fosfor konsantrasyonu, I. Kalite sular için 0.02 mg/l, II. Kalite sular için 0.16 mg/l, III. Kalite sular için 0.65 mg/l ve IV. Kalite sular için bu son değerin üstündeki konsantrasyonlar ön görülmüştür (Uslu ve Türkman, 1987). Yapılan bazı çalışmalarda göl sularının yaklaşık 0.14 mg/l'si orto fosfat fosforu olmak üzere 0.40 mg/l civarında çözünmüş fosfor içerdiği belirtilmektedir (Malina ve Tiyaporn, 1964). Günümüzde artan çevresel duyarlılık nedeniyle gelişmiş ülkelerde göl havzalarının arıtımı söz konusu olabilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde New York ve Vermont eyaletlerinde bulunan iki göl üzerine 1984-1987 yılları arasında, hipolimniyondaki fosfor konsantrasyonunun azaltılması için yürütülen bir projede yaklaşık 2500 ton alum [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$] kullanılarak fosfor konsantrasyonunun 50 µg/l'nin altına düşürüldüğü belirtilmektedir (Lee, 1988). Şüphesiz bu tür bir arıtımın pratik ve ekonomik olduğu söylenemez. Bunun yerine kirliliği kaynağında önlemek daha doğrudur. Bu da yüksek oranlarda fosfor içeren evsel ve endüstriyel atık suların arıtılma zorunluluğunu ortaya koyar.

Son 30-40 yıl içerisinde atıksulardan fosforun uzaklaştırılabilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda bazı arıtım metotları ortaya konmuş ve bunlardan bir kısmı endüstriyel boyutta uygulama alanı bulmuştur. Nesbitt (1969), atıksulardan genel fosfor uzaklaştırma yöntemlerini aşağıdaki gibi sınıflandırmıştır.

1. Biyolojik arıtma yöntemleri
 - a. Konvansiyonel aktif çamur yöntemi,
2. Kimyasal arıtma yöntemleri
 - a. Kimyasal çöktürme

b. İyon değiştirme

3. Kimyasal-biyolojik arıtma yöntemleri,

Batur (1977), bu sınıflandırmaya sedimantasyon, flotasyon ve filtrasyon gibi fiziksel işlemleri de dahil etmiştir. Çünkü partiküllerdeki veya kolloidal haldeki fosfatlar su arıtma işlemlerinin başında bu fiziksel yöntemlerle kısmen uzaklaştırılabilmektedir.

Şüphesiz bir temizleme prosesinde bu yöntemler tek başına düşünülemez. Birden fazlası bir arada uygulanabilir. Örneğin % 85'den fazla bir giderilme isteniyorsa filtrasyon yardımcı bir yöntem olarak kullanılmalıdır. Çünkü fosfatın kolloid halinde bulunan % 5-10'luk kısmı çökelmeyecek ve filtrasyona ihtiyaç duyulacaktır. Fakat temel yöntemi seçerken göz önüne alınması gereken bazı hususlar vardır (Batur, 1977). Bunlar:

1. Elde edilen çamurun tahliyesi ve satışı,
2. Fosfor gidermenin tüm proses içindeki yeri,
3. Dizayn, cihaz, operasyon neticeleri ve maliyet yönünden durumu,
4. İstenen fosfor giderme yüzdesi ve yöntemin etkinliği,
5. İşlemin tüm akım şeması içinde tatbik noktasının yeri,
6. Seçilecek fosfor giderme işleminin aynı zamanda azot giderme işlemine olan yatkınlığı,
7. Fosfor giderme için yatırım ve operasyon masraflarıdır .

Ayrıca son yıllarda atıksulardan fosfatların uzaklaştırılması için araştırmacılar tarafından modern yöntemler ortaya konulmuştur. Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon önemli bir yer tutar. Ancak bu yeni yöntemler henüz endüstriyel ölçüde uygulama alanı bulamamıştır.

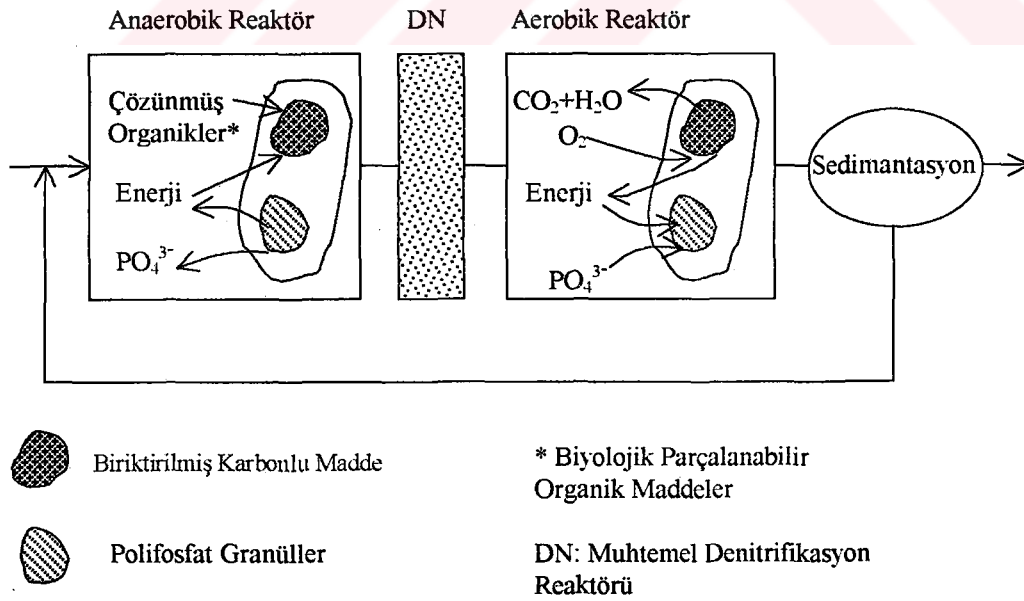
Şimdi bu genel yöntemleri kısaca inceleyelim.

4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Bakterilerin metabolik aktiviteleri için ihtiyaç duyulan fosfor miktarı yaklaşık 100 kısım karbon başına 1 kısım fosfordur. Bu sebepten fosfor uzaklaştırması için biyolojik prosesler kullanılabilir. Uzaklaştırma kısmen elverişli olmakla beraber %20-40'ı aşmaz (Steel ve McGhee, 1979).

Evsel atıksu arıtımında kullanılan alışılmış metotlar yardımı ile fosfatın bir kısmının giderilebildiği bilinmektedir. Atıksudaki fosfatın bir kısmı, ön çökeltim ünitelerinde süspanse madde ile birlikte ayrılmakta ve ön arıtma çamuruna geçmektedir. Kalan fosfat ise biyolojik arıtma esnasında mikroorganizmalarca sentezlenebilir. Biyolojik oksidasyon esnasında uzaklaştırılan fosfor miktarı, oluşan hücre miktarı ile ilişkilidir. Çoğunlukla aktif çamur yönteminin uygulanmasıyla 2-3 mg/l fosfat fosforu uzaklaştırılabilir. Ön çökeltme ve biyolojik arıtma esnasında fosfatta toplam 1/3-1/2 oranında azalma olur (Şengül, 1987).

Biyolojik fosfor uzaklaştırmanın temel prensibi Şekil 4.1'de görülmektedir. Bakteri arka arkaya anaerobik ve aerobik şartlara maruz bırakılır. Bilinen bazı bakteriler, örneğin Acinobacter, anaerobik şartlar altında düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri (yağ asitleri gibi) absorblama kabiliyetine sahiptirler. Bakteri protoplazmasında fosforun bağlanması için enerjiye ihtiyaç vardır. Aerobik şartlara maruz kalma sonucu organik madde yükseltgenir ve fosfatın bağlanması için elverişli enerji elde edilmiş olur. Bu tür bakteriler diğerlerine nazaran kendi tüketimleri için gerekli organik maddeyi biriktirebilme avantajına sahiptirler. Özel proses şartları altında bu bakteriler gelişerek baskın popülasyon olurlar, böylece atık çamurdaki fosfor içeriği artar (Yeoman vd., 1988; Eckenfelder, 1989).



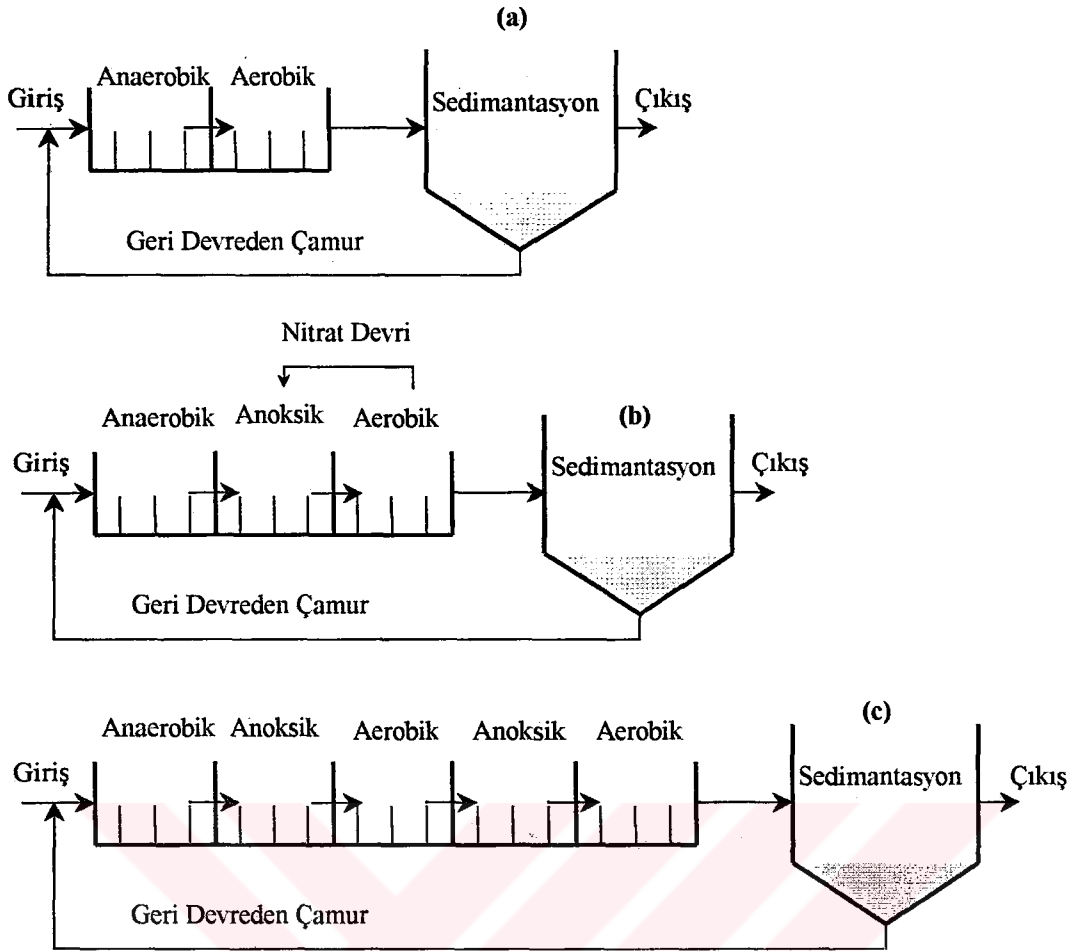
Şekil 4.1. Biyolojik fosfor uzaklaştırmanın temel prensibi (Eckenfelder, 1989)

Jones (1973), çeşitli şartlar altında farklı araştırmacılar tarafından yapılan biyolojik fosfat giderme çalışmalarını derlemiş ve bu çalışmalarda giderme veriminin, % 2.85'den % 95'e kadar değiştiğini belirtmiştir. Önemli miktarda fosforun atıksulardan uzaklaştırılması konvansiyonel aktif çamur yöntemiyle başarılabilir. Ancak şu belirtilmelidir ki bu tür biyolojik proseslerle fosforun önemli bir kısmı uzaklaştırılabilir. Konvansiyonel aktif çamur prosesinin fizibilitesi önemli ölçüde meydana gelen çamur miktarının kontrolüne bağlıdır (Eckenfelder, 1989).

Aktif çamur prosesinde, şayet alg oluşumu için gerekli C:N:P oranları, ham atıksu tarafından sağlanamıyorsa ortama karbon ve azot eklemesi yapılmalıdır. Ayrıca işlem sonucu elde edilen çamurun bir kısmı olayın başlatılabilmesi için geri devir ettirilmelidir (Steel ve McGhee, 1979). Aktif çamur prosesinin akım şeması, işlemin nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerini içerip içermemesine göre değişir. Şekil 4.2'de nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemlerini içeren ve içermeyen genel aktif çamur proseslerinin akım şemaları görülmektedir (Yeoman vd., 1988; Eckenfelder, 1989). Bu proses Phoredox prosesi olarak bilinir (Barnard, 1976). Ayrıca aynı temelden hareket edilerek geliştirilmiş olan UCT (Siebritz vd., 1983), Biodenipho (Arvin, 1985) ve Rotanox (Best vd., 1985) gibi uygulamada farklılık gösteren prosesler de vardır (Yeoman vd., 1988'den).

Bazı arıtma tesisleri teorik bakteri ihtiyacından daha fazla fosfor uzaklaştırır ve bu olay lüks giderme (Luxury Uptake) olarak tanımlanır. Lüks gidermenin mekanizması bakteri ortamının çöktürme etkisiyle ilişkilidir (Steel ve McGhee, 1979).

Aktif çamur prosesiyle fosfor uzaklaştırma sırasında elde edilen atık ürünün fosfor içeriği oldukça yüksektir. Bir çalışmada aktif çamurdan fosforun kazanılabilmesi için bir proses geliştirilmiştir. Bu proste çamurun havalandırılmasıyla, çamurdaki organizmaların uygun besinleri tükettikten sonra kendi hücre elemanlarını tüketmeleri sağlanmıştır. Böylece havalandırma ile çamur hacminde azalma meydana gelmektedir. Takip eden bir dinlendirme işleminde fosfatca zengin bir süzüntü oluşmaktadır. Bu süzüntüye uygulanan bir çöktürme işlemiyle fosfatın önemli ölçüde kazanılması mümkün olurken çamurun da kirlilik potansiyeli azaltılmış olur (Levin ve Topol, 1972).



Şekil 4.2. Aktif çamur prosesi akım şeması, (a) Nitrifikasyon olmaksızın, (b) Nitrifikasyonla, (c) Denitrifikasyonla tamamlama (Yeoman vd., 1988).

Diğer bir biyolojik artım yöntemi de stabilizasyon havuzları sisteminde fosforun uzaklaştırılmasıdır. Stabilizasyon havuzlarında fosforun uzaklaştırılması, fosforun alg yapısına alınması, dip çamuruna çökme ve adsorpsiyon şeklinde olur. Alg gelişmesi özellikle fakültatif stabilizasyon havuzlarında ve olgunlaştırma havuzlarında olur. Fakültatif stabilizasyon havuzlarında oluşacak alg miktarını belirlemek için bulunulan yörenin ortalama radyasyon değerlerini kullanarak hesaplama yapılır. Bu hesaplamada 1g alg üretimi için 6000 kalori ışık enerjisine gerek olduğu ve ışık enerjisi dönüştürme veriminin % 6 olduğu kabul edilir (Şengül, 1987). Stabilizasyon havuzlarında kümülatif fosfor giderme veriminin % 70 civarında olması beklenir (Şengül vd., 1986: Şengül, 1987'den). Son yıllarda bu konuda çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Akdeniz

iklim şartları altında yapılan bir çalışmada fosfor giderme veriminin % 70'ler civarında olduğu belirtilmektedir (Picot vd., 1991).

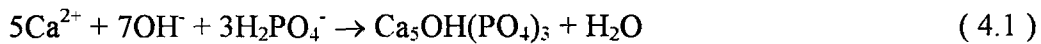
4.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Atıksulardan fosforu uzaklaştırılmasında kullanılan başlıca iki kimyasal arıtma yöntemi vardır. Bunlar kimyasal çöktürme ve iyon değiştirmedir (Nesbitt, 1969; Batur, 1977). Bazı araştırmacılar adsorpsiyonla fosfor gidermeyi de kimyasal arıtım yöntemleri içerisinde değerlendirmektedirler (Yeoman vd., 1988). Bu bölümde kimyasal çöktürme ve iyon değiştirme ile ilgili bilgiler verilecektir. Adsorpsiyonla fosfor giderme ayrı bir konu olarak ele alınacaktır.

4.2.1. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme ile fosfat giderme, fosfatın katı faza dönüştürülmesini takiben, bu fazın ana atık akımından ayrılmasından ibarettir (Jenkins vd.,1971). Bazı inorganik tuzların kullanımıyla sulardan fosfatın çöktürülerek etkin bir şekilde giderilmesi sağlanabilir. Ancak burada vurgulanması gereken önemli bir husus, inorganik fosfatlar kimyasal çöktürme ile etkin bir şekilde giderilebilirken, organik fosfatların uzaklaştırılma etkinliği pek yüksek değildir (Sawyer, 1965). Kimyasal çöktürme ile fosfat gidermede kullanılan temel kimyasallar kalsiyum alüminyum ve demir tuzlarıdır (Gorchev ve Stumm, 1963; Nesbitt, 1969; Jenkins vd, 1971; Ferguson vd.,1973; Batur, 1977; Steel ve McGhee,1979; Şengül,1987; Eckenfelder, 1989). Ayrıca fosfatın, magnezyum amonyum fosfat halinde çöktürülmesi de mümkündür (Rettmer, 1991).

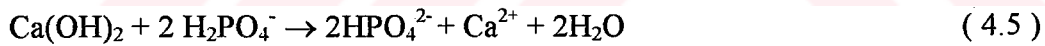
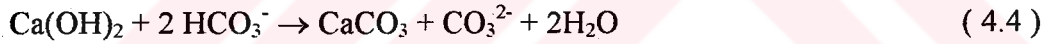
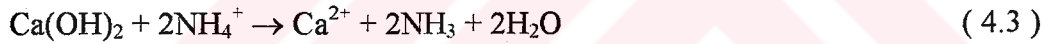
Fosfatın, kalsiyum tuzlarıyla çöktürülmesinde verim önemli ölçüde pH'ya bağlıdır. Elde edilen çökelti bir kalsiyum fosfat tuzu olup genel reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir (Eckenfelder, 1989).



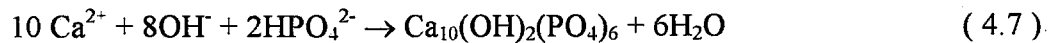
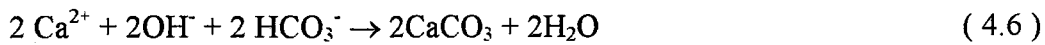
Merril ve Jordan (1975) atık su arıtma tesislerinde alıkonma zamanının kristalize hidroksi apatitin veya trikalsiyum fosfatın oluşumu için yeterli olmadığını belirtmişlerdir

(Yeoman vd., 1988'den). Stumm ve Morgan (1981) trikalsiyum fosfatın termodinamik olarak daha kararlı oluşu sebebiyle hidroksi apatite göre tercihli çöktüğünü belirtmişlerdir. Zoltek (1976), yaptığı bir çalışmada deneysel sonuçlar ile çeşitli kalsiyum fosfat tuzlarının çözünürlük değerlerini karşılaştırarak bir değerlendirme yapmış ve sonuçta oluşan kalsiyum fosfat çökeleğinin okto kalsiyum fosfat $[\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3]$ olduğunu belirtmiştir. Yapılan bir aşılama işlemi kalsiyum fosfat kristal büyüme hızında ve yüzey alanında artışa neden olduğundan sistemin fosfor uzaklaştırma verimini arttırabilir. Bazı sistemlerde fosfor uzaklaştırma veriminin arttırılması için özellikle aşı kristaller kullanılmıştır (Joko, 1985; Yeoman vd., 1988'den)

Ca^{2+} iyonu ile fosfatın çökmesi genellikle pH 8.0-11.0 aralığında meydana gelir. Yapılan çalışmalarda çökme veriminin pH 7.5-8.5 (Jenkins vd., 1971; Ferguson vd., 1973) ve $\text{pH} > 10.5$ (Jenkins vd., 1971) durumlarında maksimum olduğunu belirtmişlerdir. Bu işlem için en çok kullanılan kalsiyum tuzu sönmüş kireçtir. Çöktürme amacıyla sönmüş kireç ilave edildiğinde, atıksuda bulunan H_2PO_4^- yanında CO_2 , NH_4^+ ve HCO_3^- kirece karşı asidik reaksiyon vererek aşağıda görüldüğü üzere nötralize olurlar (Şengül, 1987; Eckenfelder, 1989).



Alkalinitenin kireçle çöktürme işleminde etkisi oldukça fazladır. Kireç ilavesi esnasında önce bikarbonat alkalinitesinin giderildiği daha sonra ortofosfatın kireçle reaksiyona girdiği belirtilmektedir (Şengül, 1987). Buzzel ve Sawyer (1967) kireç ihtiyacının fosfat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu ve alkaliniteye göre belirlenebileceğini belirtmektedirler.

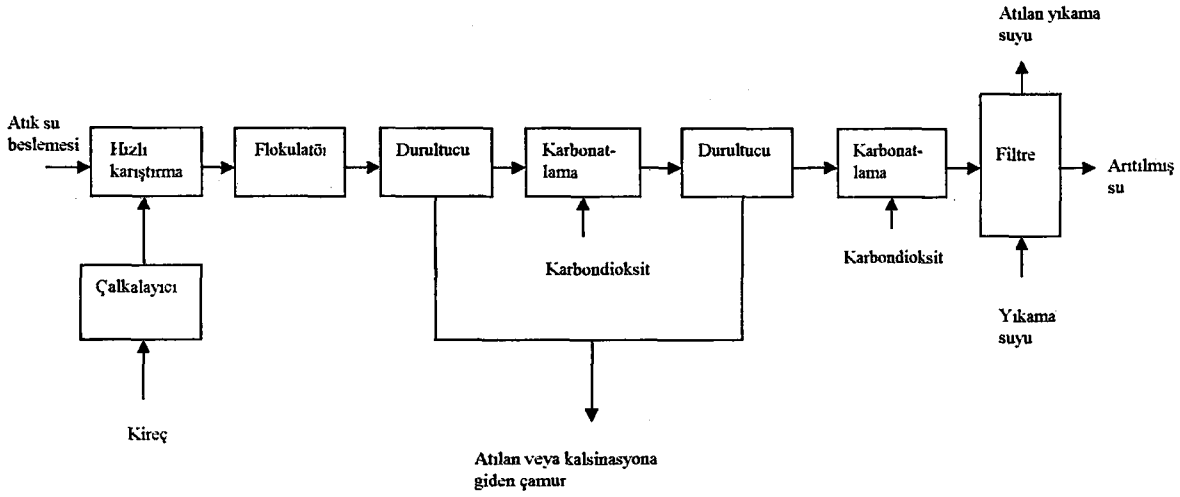


Buna göre fosfat giderme verimi hidroksil iyonunun artışına paralel olarak değişmekte yani pH'nın artması çöktürme verimini etkilemektedir. Ayrıca kireçle çöktürme prosesinde, atık çamur ayrıldıktan sonra ortama karbondioksit eklemesi yapılarak, Ca^{2+} iyonunun fazlası uzaklaştırılabilir. Meydana gelen kalsiyum karbonat, aynı zamanda süspanse katıların uzaklaştırılması için bir koagulant görevi yapar. Bu işlemleri içeren iki kademeli bir çöktürme prosesinin akım şeması Şekil 4.3'de verilmiştir (Tchobanoglous, 1979).

Kireç çöktürmesi esnasında ortamdaki Mg^{2+} varlığı önemlidir. Zira kalsiyum fosfat çökeltisi ince olarak oluşur, ancak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ floklarının varlığı çökeleğin uzaklaşmasına yardımcı olur (Eckenfelder, 1989).

Buzzel ve Sawyer (1967) kireç kullanarak ham atık sulardan fosfor giderilmesini araştırmışlardır. Fosfor konsantrasyonu 3.7 ile 13.0 arasında değişen farklı atık sularla yaptıkları deneyler sonucunda, inorganik fosfatların % 97 oranında giderilebildiğini toplam fosfat bazında ise giderme veriminin % 80-90 arasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca kireçle muamele sırasında BOD'nin % 80-90'ının, azotun % 25'inin ve koliform bakterilerin de % 99.9'unun uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir.

Kireç ve soda külü ilavesiyle su arıtımının araştırıldığı bir çalışmada, sadece kireç ilave edilerek sırasıyla 10 mg- $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ tripoli fosfat, 1mg- $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ piro fosfat ve 200 mg- $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ orto fosfat içeren çözeltilerden fosforun tamamen giderilebildiği belirtilmektedir. Ancak kireç ilavesini takiben soda külü ilave edildiğinde fosfatların çözünerek tekrar çözeltiliye geçtiği vurgulanmaktadır (Malina ve Tiyporn, 1964). Kireç sütü ve su camının orto fosfat giderilmesinde birlikte kullanılmasının araştırıldığı bir çalışmada % 100'e varan giderme etkinliklerinin elde edildiği belirtilmektedir (Fatalieva vd., 1988). Kireçle çöktürme prosesine çeşitli polielektrolitlerin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ise yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin, kalsiyum fosfatın çökmesini inhibe edici etki gösterdiği belirtilmektedir (Amjad, 1990). Bir çalışmada da, kireç ilavesiyle oluşan hidroksi apatitin, bir granüle aktif magnezya klinkeri yatağından geçirilerek kristalizasyonunun mümkün olduğu ve böylece oluşan çamurun işleme problemlerinin azalacağı belirtilmektedir (Kaneko ve Nakajima, 1988).



Şekil 4.3. İki kademeli kireçle çöktürme sistemi (Tchobanoglous, 1979)

Alüminyum tuzlarıyla fosfatın çöktürülmesi şu reaksiyona göre gerçekleşebilir (Steel ve McGhee, 1979).



Genellikle çöktürme vasıtası olarak kullanılan kimyasal madde, alum olarak da bilinen hidrate alüminyum sülfattır $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$. Yapılan çalışmalarda alüminyum sülfatın kullanılmasıyla sodyum alüminata göre daha etkin bir giderme elde edildiği belirtilmektedir (Long ve Nesbitt, 1975).

Alüminyum tuzları ile çöktürmede fosfor uzaklaştırma etkinliği, pH'nın ve Al/P oranının bir fonksiyonudur. Elde edilen çökelek genellikle $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün ve AlPO_4 'ün bir karışımıdır (Jenkins vd., 1971). Bu çökelek kristal halden daha ziyade amorfudur. Deneysel sonuçlar minimum ortofosfat çözünürlüğünün gerçekleştiği pH'nın, termodinamik olarak elde edilen 6.0 değerine oldukça yakın olduğunu göstermiştir. Kullanılan alüminyum dozajı önemli ölçüde fosfat konsantrasyonuna ve kolloidal partiküllere bağlıdır. Alüminyum ilavesiyle önce orto fosfat çökme reaksiyonu gerçekleşir ve fosfatın çoğu çöktükten sonra organik kolloidal maddeler sadece destabilize olurlar (Tenney ve Stumm, 1965; Yeoman vd., 1988'den). Alkalinite gibi diğer önemli atık su öğelerinin varlığının alüminyum ile çöktürme üzerine etkisi azdır. Ancak etkin bir uzaklaştırma için alkalinite, alüminyum sülfatın tamponlanması için yeterince yüksek olmalıdır. Dolayısıyla

asidik sularda alkalinitenin ayarlanması gerekir (Jenkins vd., 1971). Minimum fosfat çözünürlüğünün elde edilebilmesi için 1mol fosfat fosforu başına 1.5-3.0 mol alüminyum dozajı gereklidir (Jenkins vd., 1971; Steel ve McGhee, 1979; Eckenfelder, 1989).

Demir tuzları ile atıksulardan fosfatların çöktürülerek uzaklaştırılması, demirin iki farklı oksidasyon basamağının (Fe^{2+} ve Fe^{3+}) bulunması nedeniyle kompleksdir. Atıksularda oldukça geniş bir pO_2 ve pH aralığında Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu gerçekleşebilir. Mikro organizmalar, bu olayı katalizler ve sülfür ve karbonat gibi komponentler katalizleyebilecekleri gibi inhibe de edebilirler (Jenkins vd., 1971). Fe(II) ve Fe(III) fosfatın çökmesi şu reaksiyonlara göre olur (Steel ve McGhee, 1979).



Ayrıca Fe^{3+} iyonları pirofosfat ve tripolifosfat ile kuvvetli kompleksler oluşturur ve muhtemelen daha sonra fosfatlar, demir-III-hidroksö fosfat yüzeylerine adsorbe olarak uzaklaşır (Jenkins vd., 1971).

Demir, atıksu ortamına FeSO_4 veya FeCl_3 halinde eklenebilir. Demir dozajı, çözülmüş oksijen seviyesine, pH'ya, biyolojik katalizörlerin varlığına ve sülfür ve karbonatların varlığına bağlıdır. Yaklaşık olarak demir dozajı 1 mol fosfor başına 1.5-3.0 mol Fe^{3+} şeklindedir ve optimum pH yaklaşık olarak 5'dir (Eckenfelder, 1989). Fe^{2+} iyonu için de optimum pH yaklaşık 7-8 civarındadır (Steel ve McGhee, 1979). Benedek vd. (1976) demir (III): fosfat mol oranının 1.5'in altında olduğu durumlarda gidermenin pH'dan bağımsız olduğunu, bu oranın üzerindeki durumlarda ise önemli ölçüde pH'ya bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Yeoman vd., 1988'den).

Batur (1977), yaptığı araştırmada pH'nın yükselmesiyle çöktürme veriminin azalmasının yanında, demir çözeltisinin ve fosfat içeren çözeltinin birbirlerine ilave ediliş şekillerinin de giderme verimi üzerinde etkili olduğunu belirtmektedir. Bu çalışmada yaygın uygulamanın tersine en yüksek giderme veriminin, fosfat içeren çözeltinin demir içeren çözeltiye damla damla ilavesiyle elde edileceği belirtilmektedir.

Al ve Fe tuzlarıyla sulardan fosfat giderilmesi için yapılan bir çalışmada Fe^{3+} ile çöktürme için daha asidik vasatlara ihtiyaç duyulduğunun ve Fe^{3+} 'ün Al^{3+} 'e nazaran

hidroliz gücünün ve fosfat iyonuna karşı afinitesinin daha yüksek olduğunun tespit edildiği belirtilmektedir. Ayrıca aynı çalışmada ortamdaki sülfat varlığının Fe^{3+} 'ün fosfat adsorpsiyon etkinliğini Al^{3+} 'den daha az olumsuz yönde etkilediği belirtilmektedir. (Hsu, 1976).

Bu üç önemli çöktürme vasıtasının kullanımıyla fosfat gidermenin dışında bir diğer kimyasal çöktürme yöntemi magnezyum amonyum fosfat şeklinde çöktürmedir. Yapılan bir çalışmada çöktürmenin gerçekleşmesi için uygun $\text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ mol oranlarının 1:1:1 olduğu ve uygun pH'nın 8-10 civarında olduğu belirtilmektedir. Bu şartlar altında $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hızlı bir şekilde kristalize edilerek birkaç dakika içinde çöktürülebileceği belirtilmektedir (Rettmer, 1991).

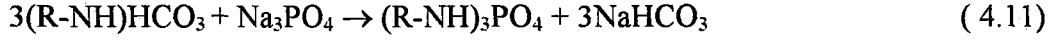
Yapılan başka bir çalışmada, çözünür tipten fosfat içeren çözeltilere jeotit (FeOOH) ilavesi sonucu, çözeltideki fosfatın az bir kısmının yüzeyde adsorblanmasına rağmen önemli bir kısmının yine yüzeyde demir fosfat halinde çöktüğü bildirilmiştir (Martin vd., 1988).

Bir patent çalışmasında da geliştirilen bir prosesle kimyasal çöktürme ve flotasyon işleminin birlikte uygulanabileceği belirtilmektedir. Bu proseste fosfat içeren suya alum gibi bir çöktürme vasıtası ilave edildikten sonra bir anyonik sürfaktan ilavesi yapılmakta ve karışıma alttan basınçlı hava beslenmektedir. Bu şekilde oluşan alüminyum fosfatın köpükle yüzdürülerek uzaklaştırılması mümkün olmaktadır (Block, 1971).

4.2.2. İyon Değiştirme

Nesbitt (1969), iyondeğiştirme prosesinin atıksulardan fosfat giderilmesinde de kullanılabileceğini belirtmiştir. Kuvvetli anyon değiştirici reçinelerle çalışan ünitelerle % 80-90'lık bir giderme verimi sağlanabilir. Bunun için iyon değiştirici bir malzeme bir kolon veya yatağa doldurulur ve temizlenmesi istenen sıvı bu kolondan geçirilir. Yatağın temizleme kapasitesi aşıldığında besleme akımı durdurulur ve rejenere edici çözelti yatak üzerinden geçirilir. Bu proses çok iyi netice vermesine rağmen mahzuru reçine yatağının süspansiyon halindeki maddeler tarafından tıkanması ve çözünmüş organik maddeler tarafından rejenere edilemeyecek şekilde deaktive olmasıdır. Başka bir sorun da diğer anyonların reçine tarafından tutulmasıdır. Rejenerasyondan sonra elde edilen çözeltinin

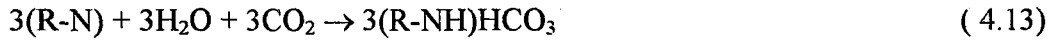
nasıl değerlendirileceği de ayrı bir sorundur (Batur, 1977). Pollio ve Kunin (1968) tarafından geliştirilen bir basınçlı anyon değiştirici ve amonyum hidroksit ve karbondioksit ile rejenerasyon işlemlerini içeren iyon değiştirici sistem Şekil 4.4'de görülmektedir. Burada meydana gelen fosfor uzaklaştırma reaksiyonu,



şeklindedir. Rejenerasyon reaksiyonları da,



ve

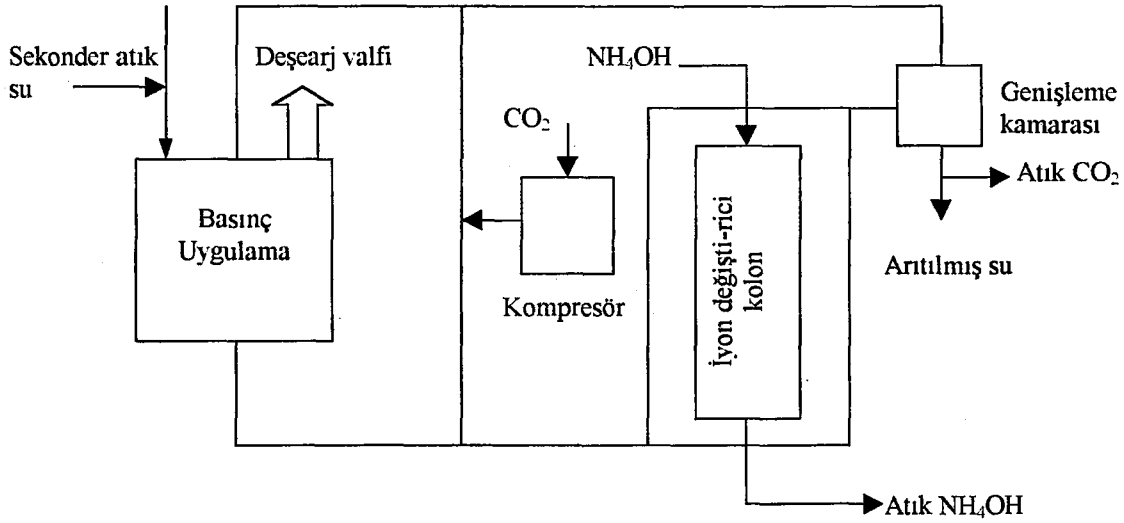


şeklinde gösterilebilir (Nesbitt, 1969'dan).

İyon değişimiyle fosfat giderme proseslerinden birisi olan RIM-NUT prosesi ABD'de endüstriyel boyutta uygulama alanı bulmuştur. Proses esasen seri olarak birbirine bağlı katyon ve anyon değiştirici reçine sisteminden oluşur. Bu prosesle suyun arıtımı gerçekleştirilirken amonyak ve fosfatın kazanılması sağlanmaktadır. Bu prosesle % 50 civarında bir fosfor arıtımının sağlandığı belirtilmektedir (Liberti vd., 1985; Yeoman vd., 1988'den).

Hlavay vd. (1986), yaptıkları bir çalışmada aktif alümina ve iyon değiştirici reçine (clinoptilolite) içeren kolonların seri olarak bağlanmasıyla elde ettikleri sistemde atık sudaki amonyum ve fosfatın giderilmesini araştırmışlardır. Bu sistemin giderme kapasitesinin dm^3 kolon hacmi başına 4 mg NH_4^+ ve 2 mg P olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, iyon değiştirici kolonun NaCl ile, alümina kolonunun ise NaOH ile etkin bir şekilde rejenerasyonunun mümkün olduğu belirtilmektedir.

İyon değişimi yöntemi fosfor arıtımı için etkin bir yol olarak görünmekle beraber, reçinelerin sudaki organikler sebebiyle kirlenmesini önlemek için ön işlemler gerektirmesi, rejenerasyon sırasında oluşan atık problemi ve kullanılan kimyasalların yüksek maliyeti



Şekil 4.4. İyon değişirme ile sulardan fosfat uzaklaştırılması (Pollio ve Kunin, 1968: Nesbitt, 1969'dan).

gibi sebeplerden ötürü pratik ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmemektedir (Nesbitt, 1969).

4.3. Kimyasal-Biyolojik Arıtma

Stumm ve Morgan (1962), demir ve alüminyum tuzlarının aktif çamur ünitesine ilave edilmesinin, bakteri hücrelerinin koagulasyon ve flokulasyon hızını arttıracığını, havalandırma tankında kalma süresini kısaltacağını ve böylece maliyeti azaltacağını önermişlerdir. Bu yöntem kesikli çalışmalarda başarıya ulaştığı gibi sürekli çalışmalarda da iyi sonuç vermiştir (Batur, 1979'dan).

Bir patent çalışmasında azot ve fosforun giderildiği biyolojik nitrifikasyon, fosforun kimyasal çöktürülmesi ve biyolojik denitrifikasyon işlemlerinin yer aldığı bir proses geliştirilmiştir. Bu proseste elde edilen çökeleğin fosfat yönünden oldukça zengin olduğu ve çöktürme maliyetinin düşük olduğu belirtilmektedir (Bishop ve Stamberg, 1971).

Kimyasal-biyolojik arıtmada işlem sırası değişiklik gösterebilir. Örneğin kimyasal çöktürme işlemi biyolojik arıtma ile birlikte uygulanabileceği gibi, biyolojik arıtmadan önce veya sonra uygulanabilir. Bu uygulama şekillerini üç grupta toplamak mümkündür.

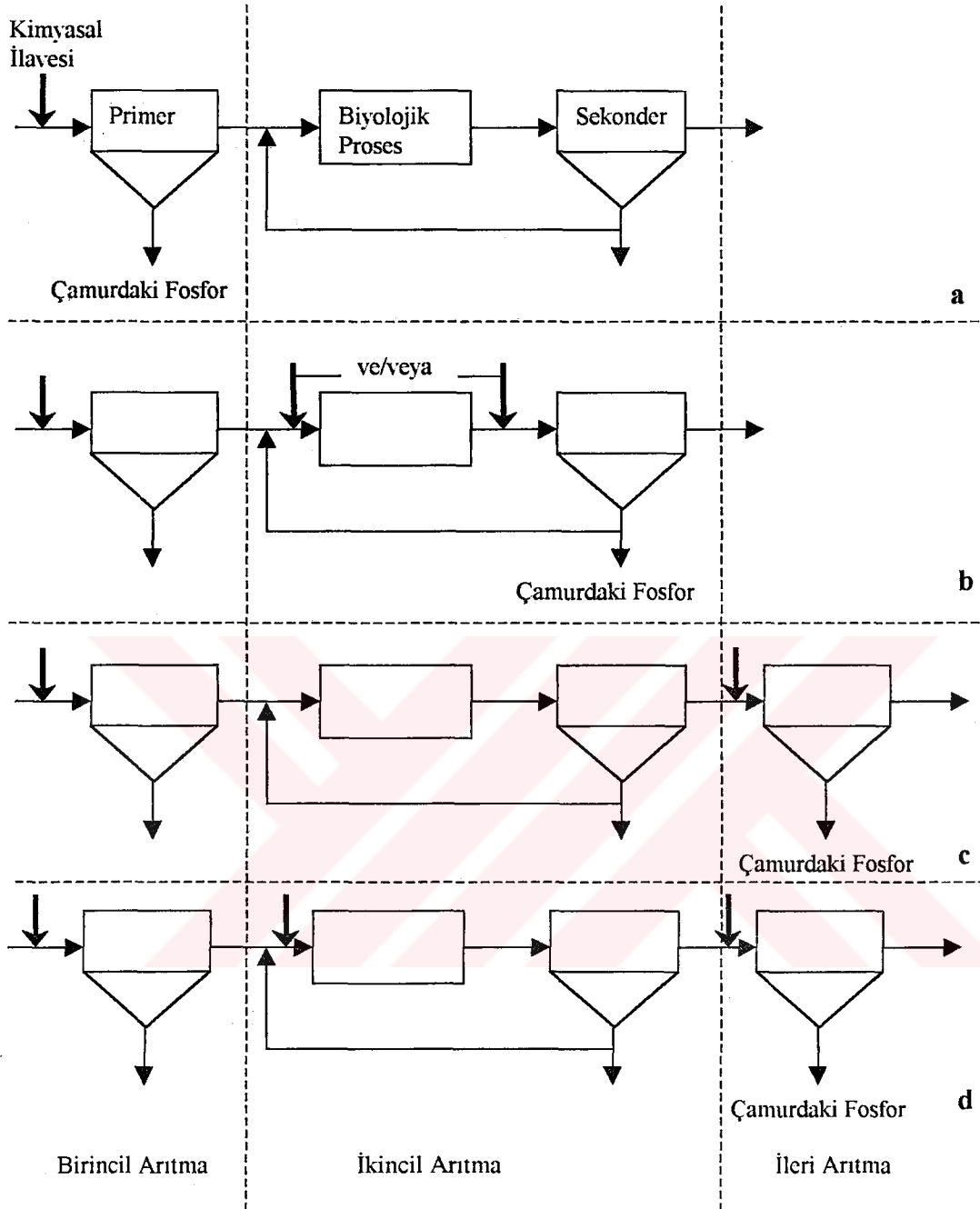
Bunlar, ilk sedimentasyon sırasında veya ham atık suya uygulanan ön çöktürme (pre-precipitation), aktif çamur prosesi sırasında uygulanan birlikte çöktürme (co-precipitation) ve etkinliği arttırıcı nihai bir işlem olarak biyolojik işlemde sonra uygulanan çöktürme (post-precipitation) işlemleridir. Yeoman vd. (1988) yaptıkları derlemede halen dünyada 7 atık su arıtım tesisinin ön çöktürme, 45 tesisin birlikte çöktürme ve 31 tesisin de sonradan çöktürme uyguladığını ve bu tesislerin 26'sında alum, 10'unda kireç, 41'inde Fe^{2+} tuzları ve 3'ünde de Fe^{3+} tuzlarının çöktürme materyali olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Kimyasal-biyolojik arıtma için çeşitli alternatif akım şemaları Şekil 4.5'de verilmiştir (Tchobanoglous, 1979).

4.4. Diğer Arıtma Yöntemleri

Atıksuda bulunan çeşitli fosfatların arıtım işlemlerindeki giderilme etkinlikleri farklı olmaktadır. Özellikle organik fosfatların klasik arıtım işlemlerindeki giderilme verimleri düşüktür (Sawyer, 1965; Boller, 1985). Son yıllarda yapılan araştırmalarla yeni arıtım yöntemleri ortaya konmuştur. Bu yöntemlerin başında adsorpsiyon, ters osmoz, elektrodializ yöntemleri sayılabilir (Yeoman vd., 1988).

Sulardan fosfatların uzaklaştırılması için çeşitli adsorbentlerin kullanılması alternatif bir yöntem olarak araştırılmaktadır. Adsorpsiyonla fosfat giderilmesi bazen kimyasal arıtım yöntemleri içerisinde değerlendirilmekle beraber adsorpsiyon olayının kimyasal olacağı gibi fiziksel karakterli olmasının da mümkün olduğu bilinmektedir. Demir ve alüminyum esaslı adsorbentlerle yapılan çalışmalarda bile adsorpsiyon mekanizmasının tamamen kimyasal olmadığı görüşü sıklıkla yer almaktadır. Bunun dışında aktif karbonlarla ve organik esaslı maddelerle fosfatların adsorpsiyonunun önemli ölçüde fiziksel tabiatlı oluşu sebebiyle de adsorpsiyon yöntemleri, konvansiyonel yöntemlerin dışında değerlendirilmelidir. Fosfatların adsorpsiyonla giderilmesi ayrı bir bölümde ele alınacaktır.

Araştırılmış olan diğer bir modern arıtım yöntemi, elektrokimyasal arıttırma. Bu yöntemle, bir elektroliz hücresi kullanılarak ve elektrolit ortamının % 20 deniz suyu katkısıyla sağlanması sonucu atıksudan fosfatın % 90'ının giderilebildiği belirtilmektedir (Siber, 1980).



Şekil 4.5. Kimyasal-biyolojik arıtım için alternatif akım şemaları. (a) Primer sedimantasyondan önce. (b) Biyolojik prosesden önce veya sonra. (c) Sekonder arıtmayı takiben, (d) Arıtma prosesinin çeşitli noktalarında (Tchobanoglous, 1979).

5. BOKSİT

Alüminyum yer yüzünde en çok bulunan metalik elementtir. Elementlerin yer yüzünde var oluş sırasında oksijen ve silisten sonra üçüncü sıradadır. Yaklaşık olarak yer kabuğunun % 7-8'i alüminyumdan oluşmuştur. Yer kabuğunda yaklaşık olarak 250 çeşit alüminyum minerali mevcuttur. Bu minerallerden bazılarını içeren ve alüminyum üretimi için en uygun olan cevher boksittir. Boksit, içerisinde farklı safsızlıklar içeren alüminyum hidroksit minerallerinin karışık bir cevheridir. Boksitler genellikle genetik özelliklerine, jeolojik yaşlarına ve mineralojik bileşimlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Girgin, 1979):

1. Genetik özelliklerine göre:
 - a) Mağmatik ve metamorfik kayalardaki boksitler
 - b) Tortul kayalardaki boksitler
 - i. Karbonat kayaları
 - ii. Klastik strata
2. Jeolojik yaşa göre:
 - a) Paleozoik boksitler
 - b) Mesozoik boksitler
 - c) Senozoik boksitler
3. Mineralojik bileşimlerine göre:
 - a) Jibsit tipi boksitler, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - b) Böhmit tipi boksitler, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - c) Diaspor tipi boksitler, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Boksitlerin oluşumu için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bu bölümde bu konular üzerinde durulmayıp boksitlerin mineralojik, kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinden bahsedilecektir.

5.1. Boksitin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri

Boksitler hidrate alüminyum oksit mineralleri ile birlikte safsızlık olarak da başlıca silika, demir oksit ve titanyum dioksit içerirler. Bunların dışında boksitlerin, çok çeşitli mineralleri daha az oranlarda veya eser miktarlarda içermesi mümkündür. Bazı kaynaklarda boksitleri yine içerdiği alüminyum hidratın türüne ve içerdiği temel safsızlığa göre sınıflandırma yapılmaktadır. Buna göre boksitler, saf jibsitik, silika içeren jibsitik, karışık (jibsitik+böhmitik), böhmitik ve diasporitik olmak üzere başlıca beş gruba ayrılmaktadır (Sigmond vd., 1980).

Bu sınıflandırma, özellikle boksitlerden alümina üretiminde kullanılacak olan üretim teknolojisinin belirlenmesi açısından çok önemlidir. Kostik sodayla boksitin çözünürleştirilmesi temelindeki üretim proseslerinde, alkali ortamda tri hidrat boksitlerin çözünürlüğü mono hidrat boksitlerden daha yüksektir. Şayet toplam Al_2O_3 'ün % 5'den daha az bir kısmı mono hidrat (böhmit+diaspor) yapısındaysa bu tür boksitler jibsitik olarak, en az % 5 oranında diaspor yapısında Al_2O_3 içeriyorsa bu tür boksitler de diasporitik boksitler olarak değerlendirilir. Boksitte alüminyumun, bu üç ana mineral dışında farklı bileşimlerde bulunması mümkündür. Boksitte silis, genellikle kaolinit, halloysit ve kuvars halinde bulunur. Demir ise genellikle hematit ve jeotit, titanyum ise rutil ve anatase mineralleri halinde bulunur (Girgin, 1979; Sigmond vd., 1980).

Boksitlerin mineralojik yapısı ve kimyasal bileşimi orjinlerine bağlı olarak önemli farklılıklar gösterebilir. Mineralojik yapının oluşumunda bulunulan bölgenin iklimsel şartları bile önemli etkiye sahiptir. Örneğin kurak bölgelerde jibsitin böhmite, jeotitin de hematite dönüşmesi mümkündür. Benzer şekilde boksitin kimyasal karakteri de bölgeden bölgeye farklılıklar gösterir. Genel olarak boksitlerin ana komponentler yönünden kimyasal bileşimi Tablo 5.1'deki gibidir (Kirk-Othmer, 1971).

Bu temel bileşenlerin dışında boksitte, Ca, Mg, Mn, Cr, C, S ve Zr'un % 0.01-1.0 arasında değişen oranlarda bulunması mümkündür. Ayrıca Ga, Mo, Zn, Ni, Cu, Co, As, Na, K, Pb, B ve çeşitli nadir toprak elementlerinin de 0.1-100 mg/kg oranlarında bulunabileceği de belirtilmektedir (Sigmond vd., 1980).

Tablo 5.1. Boksitte Bulunan Ana Bileşenler ve Miktarları (Kirk-Othmer, 1981)

Bileşen	% Bileşim
H ₂ O (Bağlı)	12-30
Al ₂ O ₃ (Toplam)	40-60
SiO ₂ (Serbest ve bağlı)	1-15
Fe ₂ O ₃	7-30
TiO ₂	3-4
F, P ₂ O ₅ , V ₂ O ₅vs.	0.05-0.20

5.2. Boksitin Fizikokimyasal Özellikleri (Csanady vd., 1979)

Boksitlerin teknolojik olarak alümina üretiminde değerlendirilebilmesi için çeşitli fizikokimyasal özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Bu özelliklerin başında, kristal boyut dağılımı ve morfoloji, spesifik yüzey alanı, yoğunluk, gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımı, sertlik ve daldırma ısısı gibi özellikler gelir.

Elektron mikroskopisi teknikleriyle yapılan morfolojik araştırmalar, boksitin yapısında bulunan minerallerin çoğunun kristal boyutunun 1 µm'den küçük olduğunu göstermiştir. Hatta Macaristan boksitlerindeki minerallerin kristal boyutunun 0.1-0.3 µm aralığında olduğu belirtilmektedir. Önemli boksit minerallerinden böhmite kristalleri sadece birkaç µm boyutunda oluşabilirken, diaspor ve jibsite mineralleri daha büyük kristal boyutlarında gelişebilir. Hematit ve jeotit kristalleri ise µm'nin onda biri civarındadır. Kristal boyutları dışında, minerallerin yüzeyi ve biçimleri de önemlidir. Genellikle boksit minerallerinin kristal büyüklüğü küçüldükçe tanelerin yüzeyleri ve biçimleri o denli gelişigüzel olur. Mineral kristal boyutu, şekli ve dizilimin genellikle boksitin jeolojik gelişimi sırasında maruz kaldığı şartlara bağlı olduğu belirtilmektedir. Teknolojik araştırmalara göre, küçük taneli, gelişigüzel tane biçimli ve gevşek yapılı boksitler, aynı mineral bileşimindeki kompakt yapılı ve düzgün kristalli boksitlere göre daha çok ve hızlı çözünür.

Boksitlerin spesifik yüzey alanı, önemli ölçüde jeolojik geçmişine, kimyasal bileşimine ve mineralojik bileşimine bağlıdır. Örneğin boksitin yapısında bulunan

demirin şekli ve miktarı spesifik yüzey alanını önemli ölçüde etkiler. Tablo 5.2’de bazı boksitlerin spesifik yüzey alanları verilmiştir.

Boksit genellikle yüksek gözenekliliğe sahip ham bir materyal olarak değerlendirilir. Boksitin gözenek boyut dağılımı genel olarak rezervlerin bulunduğu yere ve jeolojik geçmişine bağlıdır. Diğer maddelerde olduğu gibi boksitin gözeneklilik derecesi ve gözenek boyut dağılımı, spesifik yüzey alanıyla ilgilidir.

Genel olarak boksitin gözenekliliğinin spesifik yüzey alanını arttıkça arttığı söylenebilir. Gözenek hacimlerinin de genel olarak aynı paralellik içinde yüzey alanlarıyla orantılı olarak değiştiği söylenebilir.

Boksit karışık mineral yapılı bir cevher olduğundan, yoğunluğu önemli ölçüde ihtiva ettiği minerallerin yoğunluğuna bağlıdır. Boksitte bulunan genel mineral fazlarının yoğunlukları oldukça geniş bir aralıkta değişir. Örneğin jipsitin yoğunluğu 2.39 g/cm^3 iken hematitin yoğunluğu 5.25 g/cm^3 ’tür. Ayrıca boksitte bulunan ana alümina fazlarının yoğunlukları da hidrasyon derecesinin azalmasına bağlı olarak artar. Buna göre jipsitik bir boksitin yoğunluğu $2.7\text{-}2.8 \text{ g/cm}^3$, böhmitik bir boksitin yoğunluğu $2.8\text{-}3.0 \text{ g/cm}^3$ ve diasporitik bir boksitin yoğunluğu ise $2.9\text{-}3.2 \text{ g/cm}^3$ civarlarındadır. Ayrıca boksitlerin yığın yoğunluğu da teknolojik açıdan öneme sahiptir. Özellikle alümina üretiminde stok sahasındaki cevherin kontrolünden, bir alümina fabrikasının dizaynına kadar pek çok durumda bilinmesi gereken bir özelliktir. Yığın yoğunluğu önemli ölçüde partikül büyüklüğüne bağlı olup belli bir miktar boksitin kapladığı hacmin ölçülmesiyle bulunur.

Tablo 5.2. Bazı Boksitlerin Spesifik Yüzey alanları

Boksitin Orjini	Spesifik Yüzey alanı, m^2/g
Haiti	39.5 ± 1.9
İtalya (Spinazzola)	37.9 ± 0.6
Avustralya (Weipa)	21.9 ± 2.7
Macaristan (Halimba)	12.0 ± 2.2
Afrika (Mozanques)	11.0 ± 3.1
İtalya (Campo-Felice)	10.3 ± 5.3
Yunanistan (Catchidika)	2.4 ± 1.2
Afrika (Fria)	2.3 ± 2.0

Boksitin diğerk bir fiziksel özelliğı sertliğıdir. Boksitlerin sertlik derecesi özellikle alümina üretimi teknolojilerindeki cevher hazırlama proseslerinin teknik ve ekonomik değerdendirilmesi açısından çok önemlidir. Boksitler, sertliklerine göre Mohs sertlik skalasında 0.1 ile 8 sertlik dereceleri arasında, çok yumuşak, gevşek, az sert, orta sert, sert, çok sert ve en sert olmak üzere 7 sertlik grubuna ayrılmıştır.

5.3. Boksitlerin Kullanım Alanları

Dünyadaki alüminyum üretimi, bir kaç istisna hariç büyük ölçüde boksitlerden yapılmaktadır. Alümina, boksitte çeşitli hidratları şeklinde bulunur. Bu nedenle boksitlerden alümina üretimi, safsızlıklardan alüminanın ayrılmasından ibaret kimyasal işlemler içeren bir prosesin uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Alüminyum oksitin, amfoterik özelliğı nedeniyle, alkali alüminat şeklinde çözünerek safsızlıklardan ayrılması mümkündür. Bu yöntem Bayer Prosesi olarak bilinen en yaygın alümina üretim metodudur (Kirk-Othmer, 1971; Sigmond vd., 1980)

Dünyadaki yıllık boksit üretimi yaklaşık 100 milyon ton civarında olup, bu miktarın da yaklaşık olarak % 90'ı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Boksitleri kendi aralarında metalurjik saflıkta olanlar ve olmayanlar şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Metalurjik saflıkta olmayan boksitler genellikle aşındırıcıların, refrakter malzemelerinin ve adsorbentler ve filtre yardımcı maddeleri gibi diğerk ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Metalurjik saflıkta olmayan boksitler de kendi aralarında bileşimlerine bağılı olarak sınıflandırılabilir. Bileşime bağılı olarak sadece aşındırıcı olarak kullanılabilecek boksitler ile kimyasal amaçlı olarak kullanılabilecek boksitlerin ayırımının yapılması mümkündür (Gillemot, 1991).

6. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbate) denir (Weber, 1972; Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon prosesi sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan adsorpsiyon olayının serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG daima negatif değere sahiptir. Diğer taraftan gaz ve sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima negatif işaretli olur. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (6.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisi -20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu oluşan tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu meydana gelen tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon durumunda atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Wan Der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon durumunda ise taneciklerle yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de bir kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyon olayları ve çoğu kimyasal adsorpsiyon olayları ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyon olayları endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani mono moleküler olabildiği halde fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı olabildiği gibi çok tabakalı, diğer bir deyişle multi moleküler olabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

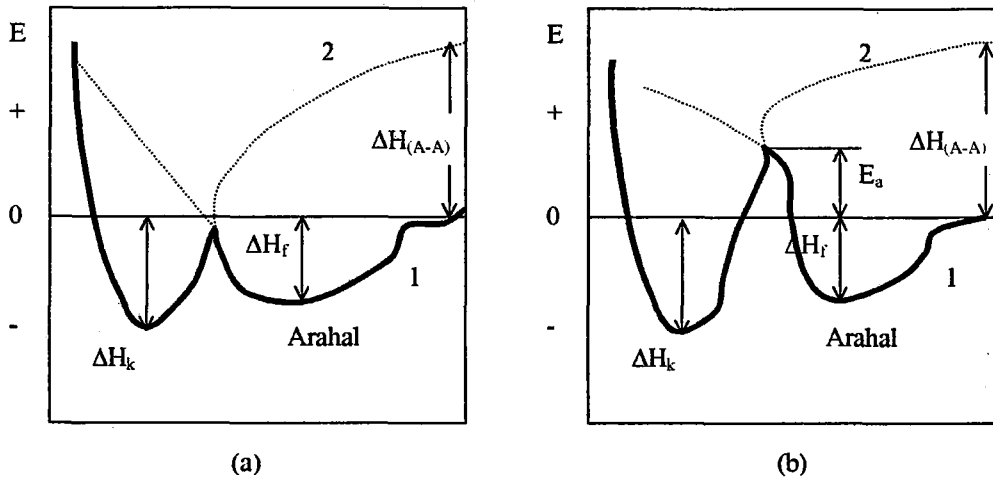
Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar Tablo 6.1'de özetlenmiştir (Ruthven, 1984).

Tablo 6.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri (Ruthven, 1984).

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının iki veya üçte biridir.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır
Seçici değildir.	Önemli ölçüde seçicidir.
Tek veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler disosiasyona uğramaz.	Adsorplanan maddeler disosiyeye olabilir.
Düşük sıcaklıkta etkindir.	Geniş sıcaklık aralığında olur.
Hızlı, aktiflenmemiş ve reversibildir.	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibildir.
Adsorplayıcı polarize olduğundan elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferi ile yüzey ve adsorplayıcı arasında kimyasal bağlar oluşur.

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorpsiyon yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 6.1 a ve b'de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 6.1.a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 6.1.b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 6.1. a ve b'deki 1 yolu izlenerek meydana gelen kimyasal adsorpsiyon, 2 yolu izlenerek de gerçekleşebilir. Ancak 2 yolunun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeyle temas sağlamadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denklemine göre ayrılmış olması gerekir (Sarkaya, 1993).

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi,



Şekil 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri; a) Aktiflenmemiş Kimyasal Adsorpsiyon, b)Aktiflenmiş Kimyasal Adsorpsiyon (Sarıkaya, 1993).



şeklinde düşünülebilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli, gazın $\mu = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla,

$$\mu_a = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ) \quad (6.2)$$

$$\ln(P/P^\circ) = (\mu_a - \mu^\circ) / RT = \Delta G^\circ / RT \quad (6.3)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln(P/P^\circ) = -RT \ln K \quad (6.4)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada ΔG° adsorpsiyon serbest entalpisini gösterir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K = 1/(P/P^\circ)$ ilişkisi vardır. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile,

$$(\partial \ln K / \partial T)_n = -(\partial \ln P / \partial T)_n = \Delta H^\circ / RT^2 = q_{iz} / RT^2 \quad (6.5)$$

şeklindeki Van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH° adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini

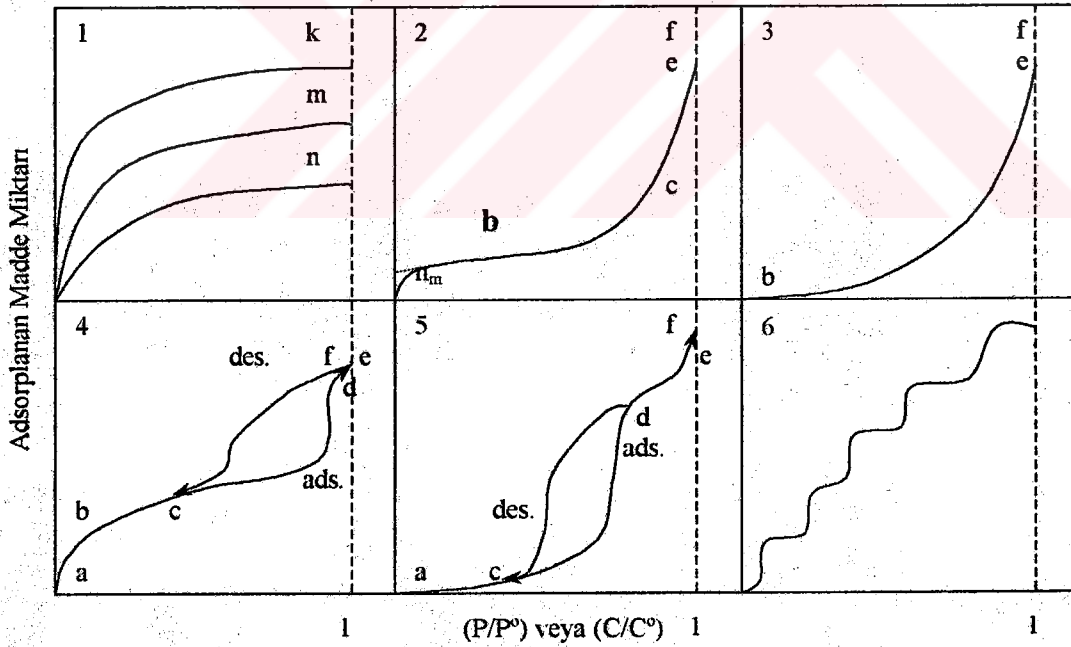
göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (6.6)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 1993).

6.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Aynı şekilde basınç sabit tutulduğunda elde edilen bağıntı adsorpsiyon izobarı, hacim sabit tutulduğunda ise adsorpsiyon izokarı adını alır. Tipik adsorpsiyon izotermi Şekil 6.2'de görülmektedir. Bunlar daha çok gaz fazındaki adsorpsiyon için geçerlidir.



Şekil 6.2. Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri (Baysal, 1956; Sarıkaya, 1993).

Şekildeki P/P° bağıl denge basıncını, C/C° bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermier P/P° yerine P denge basıncı, C/C° yerine denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir (Baysal, 1956; Sarıkaya, 1993).

Bu karakteristik izoterm tipleri daha yakından incelenerek, izotermier arasındaki farklar anlaşılabilir. Bu altı karakteristik adsorpsiyon tipi arasındaki farklar aşağıda özetlenmiştir.

1. numaralı adsorpsiyon izotermindeki k , m ve n eğrileri monomoleküler kimyasal adsorpsiyonu karakterize etmektedir. İkisi arasındaki temel fark adsorpsiyonu gerçekleştiren katının gözeneklilik farkından ileri gelmektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon m eğrisine ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine uyar. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olur. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözenekler monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olur. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermier kalitatif olarak benzer, kantitatif olarak farklıdır. Çözelti ortamında elde edilen adsorpsiyon izotermier genellikle k , n ve m eğrilerine benzemektedir.

Adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermier 2 numaralı eğriye uyar. İzoterm in ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm in b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından (n_m) tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden, ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermier şekildeki 3 numaralı duruma uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermier bu tipe uymaktadır. Bu tip izotermierden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermier şekildeki 4 nolu hale uyar.

Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının farklı yollar izlemesi olayı adsorpsiyon histerisizi olarak adlandırılır. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin, geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca da kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de parçası boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izoterminden de tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 5 numaralı eğriye benzer. Eğrinin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra, cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Basamaklı olan 6 numaralı izoterm tipine nadiren rastlanır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Çeşitli araştırmacılar bazı kabuller yaparak, deneysel verilerle uyum içerisinde olan bazı izoterm eşitlikleri geliştirmişlerdir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddenin özelliklerine göre bir adsorpsiyon olayı için bu eşitliklerden biri yada bir kaç diğerlerine göre daha uygun olmaktadır. Bu izoterm denklemlerinden en yaygın olarak bilinenleri Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) izotermidir (Sarıkaya, 1993).

6.1.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözelti ortamında adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir denklemi türetilirken şu kabuller yapılmıştır (Baysal, 1956; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984).

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır,
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani bir dt zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir,
3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da monomoleküler halde örtülü yüzeye orantılıdır,
4. Adsorplanan moleküller bileşenlerine ayrılmazlar.

Bu kabüller doğrultusunda, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denklemi elde edilebilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları sırasıyla,

$$r_a = k_a(1-\theta)P = S_0Z = S_0(2\pi mkt)^{-1/2}(1-\theta)P = A_a \exp(-E_a/RT) \quad (6.7)$$

$$r_d = k_d\theta = [(ln2)/t_{1/2}]\theta = [A_d \exp(-E_d/RT)]\theta = (ln2/t_0)[\exp(-E_d/RT)]\theta \quad (6.8)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon hızındaki k_a , adsorpsiyon hız sabitini; $(1-\theta)$, çıplak yüzey kesrini; S_0 , çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutulma olasılığını; Z , moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısını; k , boltzman sabitini; m , moleküllerin kütlesini; P , gazın basıncını; A_a , adsorpsiyondaki Arhenius sabitini; E_a , adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini; R , universal gaz sabitini; T , ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. Desorpsiyon hızındaki k_d , desorpsiyon hız sabitini; θ , örtülü yüzey kesrini; A_d , desorpsiyon için Arhenius sabitini; $E_d = -\Delta H_h$, desorpsiyon için aktivasyon enerjisini; $t_{1/2}$, birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini; t_0 , ise adsorplanan tanecik ile katı yüzey arasında kurulu bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği gösterir. Kimyasal adsorpsiyon için $t_0 = 10^{-14}$ s olarak verilmiştir (Sarıkaya, 1993).

Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan sırayla şunlar yazılabilir.

$$r_a = r_d \quad (6.9)$$

$$k_a(1-\theta)P = k_d\theta \quad (6.10)$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d) P \quad (6.11)$$

$$P/n = 1/Kn_m + P/n_m \quad (6.12)$$

$$(P/P^\circ)/n = 1/Kn_m + (P/P^\circ)/n_m \quad (6.13)$$

Bu eşitliklerde P denge basıncı yerine C denge konsantrasyonu da alınabilir. Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen P/n ile P arasındaki ya da C/n ile C arasındaki doğrunun eğim ve kaymasından sırayla $1/n_m$ ve $1/Kn_m$ niceliklerinin değeri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden adsorpsiyon denge sabiti (K) ve tek tabaka kapasitesi (n_m) bulunur (Sarıkaya, 1993). Bazı kaynaklarda adsorpsiyon denge sabiti b sembolüyle, tek tabaka kapasitesi Q° ile gösterilir. n, adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı olup x/m ile de gösterilebilir. Burada x, adsorplanan madde miktarı, m adsorplayıcı miktarıdır.

6.1.2. Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon olayları için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından,

$$n = aC^b \quad (6.14)$$

şeklinde bir eşitlik önerilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich Denklemi'nin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla a ve b sabitleri bulunur. Çözelti ortamında adsorpsiyon için türetilen bu denklem konsantrasyon yerine basınç alınarak gaz veya buhar fazı için de kullanılabilir.

İyonik katılardaki adsorpsiyon olaylarında gözlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin konsantrasyonunu sıfıra indirgeyerek yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutulan madde miktarını (n_k), çözeltinin konsantrasyonuna paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyon ile tutulan madde miktarının toplamı (n_f), adsorpsiyonun her hangi bir anında tutulan toplam madde miktarı (n),

$$n = n_k + n_f \quad (6.15)$$

olur. Bu durumda Freundlich Denklemini,

$$\ln(n-n_k) = \ln a + b \ln C \quad (6.16)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon izoterminin $C=0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik kimyasal adsorpsiyon (n_k), daha sonraki artmalar, fiziksel adsorpsiyon (n_f) olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan iyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanı gibi bazı fiziksel özelliklere geçilebilir.

6.1.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem,

$$\frac{P/P^\circ}{n(1 - P/P^\circ)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{P}{P^\circ} \quad (6.17)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik bağıl denge basıncı yerine bağıl denge konsantrasyonu yazılarak çözelti ortamındaki adsorpsiyon olayları için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiği zaman $0.05 < P/P^\circ < 0.35$ aralığında bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğim ve kaymasından faydalanılarak tek tabaka kapasitesi (n_m) ve c sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad (6.18)$$

olarak verilmektedir. Burada q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını gösterir ve bu ikisinin farkı da net adsorpsiyon ısısını verir. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğu zaman q_1 çok büyük ve q_L sabit olacağından son bağıntı uyarınca c sabiti de büyük bir değer alacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ 'i verir (Adamson, 1967; Sarıkaya, 1993).

6.1.4. Diğer Adsorpsiyon İzotermi (Van Der Meeren vd., 1989'dan özetlenmiştir)

Adsorpsiyon konusunda yapılan yoğun çalışmalar sonucu, olayın modellenmesi için kullanılan izotermi sayısında artış olmuştur. Genellikle temel izotermi olan Langmuir, Freundlich ve BET izotermi, modifiye edilmesi sonucu geliştirilmiş pek çok izoterm vardır. Örneğin Langmuir izotermi yüzeyin kaplanmasını göz önüne almadan bağlanma enerjisinin sabit olduğunu kabul eder. Frumkin, adsorbe olan madde etkileşimlerini ortaya koymak üzere Langmuir ifadesindeki K 'nın, $K \exp(-2Dn/n_m)$ ile yer değiştirmesini önermiştir. Burada D etkileşim parametresi olup değeri çekme etkileşimleri durumunda pozitif, itme etkileşimleri durumunda negatiftir. Aynı amaçla Sibbesen K 'nın KC^{-D} ifadesiyle yer değiştirmesini önermiştir. Gunary tarafından önerilen Langmuir eşitliğinin diğer bir modifikasyonunda, eşitliğin lineerleştirilmiş şekline bir karekök terimi ilave etmiştir. Bu eşitlikten adsorpsiyon yoğunluğu elde edildiğinde, eşitlik aşağıdaki hali almaktadır:

$$n = \frac{1}{1/n_m + K/C + D/C^{1/2}} \quad (6.19)$$

Shapiro ve Fried, değişik bir yaklaşımla adsorpsiyonun iki tabakalı olduğunu düşünerek ifadesi aşağıdaki gibi olan Double-Langmuir izotermi geliştirmişlerdir.

$$n = \frac{n_{m1}K_1C}{1 + K_1C} + \frac{n_{m2}K_2C}{1 + K_2C} \quad (6.20)$$

Bu izotermi farklı olarak, Temkin, bağlanma enerjisinin yüzey kaplanmasıyla lineer olarak azaldığı düşüncesiyle Freundlich eşitliğini modifiye ederek aşağıdaki eşitliği elde etmiştir.

$$n = K \ln(DC) \quad (6.21)$$

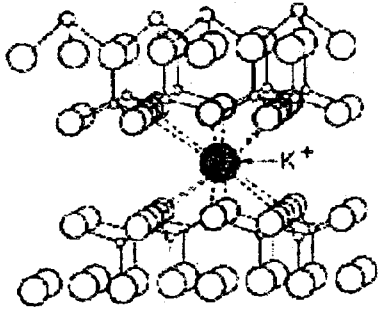
6.2. Sulu Çözeltide Adsorpsiyon

Bu bölümde sulu ortamda meydana gelen adsorpsiyon olayları için geliştirilmiş olan teorilere yer verilecektir. Sulu ortamda özellikle inorganik esaslı minerallerin yüzey özellikleri, adsorpsiyon etkilerinin oluşumu, anyon adsorpsiyon mekanizmalarına ve moleküler adsorpsiyon modellerine değinilecektir.

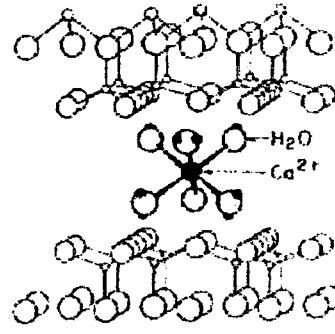
6.2.1. Yüzey Kompleksleşmesi ve Adsorpsiyon (Sposito, 1989)

Şayet bir fonksiyonel yüzey grubu çözünmüş bir molekül veya iyon ile kararlı bir moleküler birim oluşturmak üzere reaksiyona girerse bir yüzey kompleksi meydana gelmiş demektir. Bu tür reaksiyonlar yüzey kompleksleşmesi olarak adlandırılır. Şayet bağlanan molekül ve iyon ile yüzey fonksiyonel grubu arasında hiç su molekülü bulunmuyorsa bu tip kompleksler iç küre kompleksleridir (inner-sphere complexes). Bu iki grup arasında en az bir su molekülü bulunuyorsa, bu tür komplekslerde dış küre kompleksleri (outer-sphere complexes) olarak adlandırılır. Genel bir kural olarak, dış küre kompleksleri elektrostatik bağlanma mekanizmalarını kapsar ve gerek iyonik gerekse kovalent bağlı olan iç küre komplekslerinden daha az kararlıdır. Bazı durumlarda iç küre komplekslerinin iyonik ve kovalent bağların bir kombinasyonu şeklinde oluşması mümkündür. Şekil 6.3'de bu yüzey kompleksleri için bazı örnekler görülmektedir.

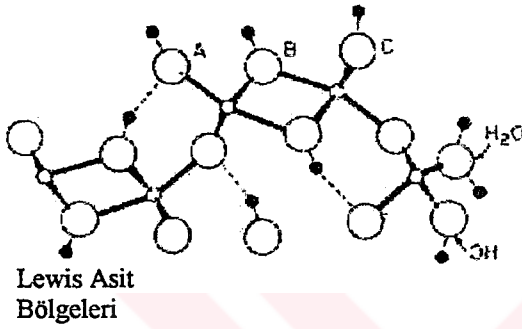
Bir katı partikül yüzeyinde adsorpsiyon, Şekil 6.4'de görülen üç mekanizmayla meydana gelebilir. Başlıca üç tip adsorbe olmuş tanecikten söz edilebilir. Bunlar iç küre kompleksleri, dış küre kompleksleri ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorpsiyondur. İç küre komplekslerinin oluşumu esasen iyonik bir olayken, diğer iki oluşum elektrostatik karakterlidir. İç küre komplekslerinin oluşumundaki kovalent bağlanma, yüzey grubunun ve kompleksleşen iyonun elektron konfigürasyonu ile ilişkili olduğundan bu tür adsorpsiyon bir spesifik adsorpsiyon olarak düşünülür. Diğer adsorpsiyon şekilleri de spesifik olmayan adsorpsiyon olarak adlandırılır. Ayrıca iç küre kompleksi şeklinde adsorbe olmuş iyonlar kolayca iyon değişimine iştirak etmezler. Buna karşın dış küre komplekslerinde ve diffüz iyon sürülerinde kolayca iyon değişimi söz konusudur.



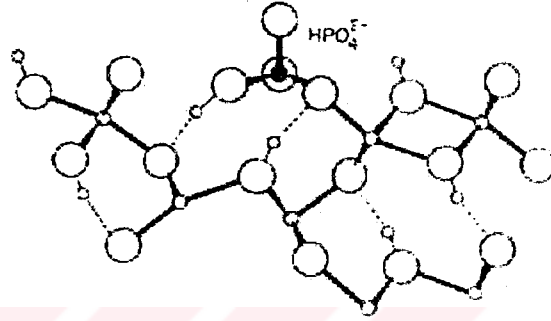
İç küre yüzey kompleksi: Vermikülite K^+ adsorpsiyonu



Dış küre yüzey kompleksi: Montmorillonite $Ca(H_2O)_6^{2+}$ adsorpsiyonu



Jeotitin yüzey hidroksilleri ve Lewis asit bölgeleri



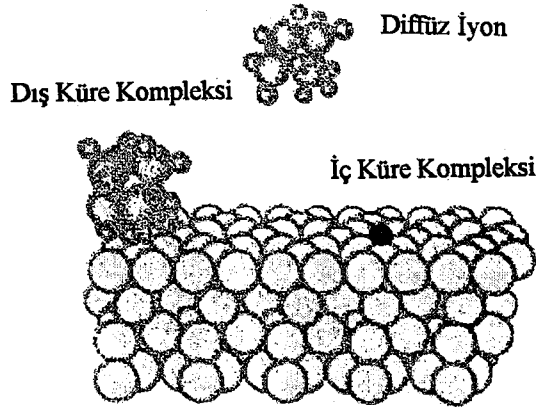
İç küre yüzey kompleksi: Jeotite HPO_4^{2-} adsorpsiyonu

Şekil 6.3. Bazı yüzey kompleksi örnekleri (Sposito, 1989)

6.2.2. Yüzey Yükleri (Sposito, 1989)

Katı partikül yüzeyleri iki temel prensibe göre elektriksel yükler oluşturur. Bunlar, katıyı oluşturan minerallerdeki farklı yüklü iyonlar arasında izomorfik yer değişimi sonucu ve yüzey fonksiyonel grupları ile çözeltideki iyonlar arası reaksiyonlar sonucu oluşurlar. Bu yollarla oluşan elektriksel yükler genellikle birim miktar katı ağırlığı başına yük mol miktarı olarak ifade edilir (mol.kg^{-1}). Dört farklı orijinli yüzey yükünden söz etmek mümkündür. Bunlar, yüzeydeki net toplam partikül yükünü (σ_p) oluşturur. Net toplam partikül yükü, önemli bir parametre olup, katının kimyasal özelliklerine bağlı olarak pozitif, negatif veya sıfır olabilir.

Net toplam yüzey yükünü oluşturan dört faktörden ilki, sürekli yapısal yüküdür (σ_0). Bu yükler, minerallerdeki izomorfik yer değişimlerinden oluşur. Diğer bir yük türü olan



Şekil 6.4. Sulu Fazda Adsorpsiyon Mekanizmaları (Sposito, 1989)

net proton yükü (σ_H), yüzey fonksiyonel grupları tarafından kompleks bağlı proton ve hidroksil mol sayıları arasındaki farka eşittir.

$$\sigma_H = q_H - q_{OH} \quad (6.22)$$

Burada q_i , yüzey tarafından kompleks bağlı i türünün mol sayısıdır. Ancak diffüz proton sürüsü yükü, σ_H içinde değerlendirilmez.

σ_0 ve σ_H toplamına intrinsik yüzey yükü denir. Katı partikülleri, intrinsik yüzey yükünün yanında, iç küre kompleks yüklerini (σ_{is}) ve dış küre kompleks yüklerini (σ_{os}) taşır. σ_{is} , H^+ ve OH^- dışındaki iyonların oluşturduğu iç küre komplekslerinin yükleridir. Benzer olarak σ_{os} , H^+ ve OH^- dışındaki iyonların oluşturduğu dış küre komplekslerinin yükleridir. Bu yükler seçimli iyon ölçüm yöntemleriyle belirlenebilir. Böylece net toplam partikül yükü

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (6.23)$$

şeklindedir. Ayrıca yüzey kompleksleriyle ilgili olmayan elektriksel yükler vardır. Bu yükler diffüz iyon sürüsünden kaynaklanır ve bir yük dengesi oluşturur. Bu yük, her bir

diffüz iyonun bireysel yükleri toplamına eşit olan ve nötralite şartını sağlamak üzere σ_p ile dengede olan efektif yüküdür (σ_D).

$$\sigma_p + \sigma_D = 0 \quad (6.24)$$

6.2.3. Sıfır Yük Noktaları

Başlıca önemli üç tane sıfır yük noktası vardır. En genel olan sıfır yük noktası net toplam partikül yükünün sıfır olduğu ($\sigma_p = 0$) pH noktasıdır (PZC). Bu pH noktasında, diffüz iyon sürüsü içerisinde adsorbe olmuş iyonların oluşturduğu hiçbir net yük yoktur. Bu şartın olduğu pH değeri deneysel olarak, bir elektriksel alan uygulandığında partiküllerin hareket etmediği pH değerinin belirlenmesiyle (elektroforetik mobilite ölçümleri) veya bir süspansiyonda çökmenin meydana geldiği pH değeri belirlenerek (flokulasyon ölçümleri) saptanabilir. Serbestçe hareket eden adsorbe olmuş iyonların olmayışı ve partiküller arası çekme kuvvetleri koagülasyon etkisini meydana getirir.

Diğer bir önemli sıfır yük noktası, sıfır proton yükü noktası (PZNPC) olup σ_H 'ın sıfır olduğu pH noktasıdır. PZNPC'ye analog olarak, sıfır net yük noktası (PZNC) tanımlanabilir. PZNC, σ_H dışındaki net adsorbe olmuş iyon yüklerinin kaybolduğu pH noktasıdır. Şayet q_+ ve q_- sırasıyla adsorbe olmuş katyon ve anyon yükleriyse, PZNC noktasında $q_+ = q_-$ 'dir. Diğer bir deyişle PZNC noktasında iç küre ve dış küre kompleks yükleriyle diffüz iyon sürüsü yüklerinin toplamı sıfırdır (Sposito, 1989).

6.2.4. Anyon Adsorpsiyonu (Davis ve Leckie, 1980; Sposito, 1989)

Bazı önemli polimerik olmayan ve adsorptif özelliğe sahip anyonlar, $B(OH)_4^-$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , COO^- , NO_3^- , aromatik halka- O^- (fenolat), $H_3SiO_4^-$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , Cl^- , MoO_4^{2-} ve $HMoO_4^-$ 'dir. Çok fazla önemli olmamakla birlikte bu listeye F^- , HS^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} anyonları da ilave edilebilir. Bu küçük anyonlar metal katyonları gibi yüzey kompleksleri oluşturarak ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorbe olurlar. Anyonların dış küre yüzey kompleksleri, yüzey metal

kanyonlarına veya proton almış hidroksil veya amino gruplarına bağlanmak suretiyle meydana gelir. A^- bir anyonu göstermek üzere dış küre komplekslerinin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Burada S katı adsorbenti gösterir. Eşitliklerin sağ tarafındaki reaksiyon ürünleri, pozitif yüzey grupları ile kompleksleşmiş anyon arasına bir su molekülü yerleşmiş gibi anlaşılabilir. Anyonların iç küre yüzey kompleksleşmesi tabii veya sonradan oluşmuş Lewis asit bölgelerine bağlanmadan ibarettir. Bu bağlanmanın mekanizması hidroksil ligand değişimi ile açıklanabilir. Sonradan oluşmuş bir Lewis asit bölgesiyle bir anyonun reaksiyonu:



şeklindedir. Şayet Lewis asit bölgeleri halihazırda mevcutsa veya A anyonunun konsantrasyonu çok büyükse protonasyon kademesi olan ilk reaksiyonun gerçekleşmesi gerekmez. Genellikle ligand değişimi PZNPC noktası altındaki pH'larda gerçekleşir.

Cl^- , NO_3^- , SeO_4^{2-} ve bir miktar da HS^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ve CO_3^{2-} gibi anyonların esasen dış küre kompleks türleri ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorplandığı düşünülür. Bu düşünceye, bu iyonların kolayca iyon değişimine uğrayabilen türler oluşturması sebebiyle varılabilir. Ayrıca bu iyonlar adsorplandığında bir negatif yüzey yoğunluğu sergilerler. Negatif adsorpsiyon, sadece diffüz iyon sürüsünde bulunan türlerde meydana gelebilir.

Anyon adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, şayet adsorplanan anyon önemli ölçüde protone olmuyorsa, katı partiküldeki net proton yükünün değişimiyle direkt ilişkilidir. Artan pH ile net proton yükündeki azalma, adsorplanan anyonun katı partikülünden uzaklaşmasına neden olur. Bu durum PZNPC'nin üstündeki pH'larda gerçekleşir. Ancak bazı durumlarda eğer bir anyonik tür PZNPC'nin üzerindeki bir

pH'da protone oluyorsa, yüzey negatif olmasına rağmen adsorpsiyonun vuku bulması mümkündür. Benzer şekilde bir anyonik türün protonasyonu PZNPC'den çok daha küçük bir pH değerinde meydana geliyorsa bu türün adsorbe olması doğaldır.

6.2.5. Moleküler Adsorpsiyon Modelleri (Sposito, 1989; Davis ve Leckie, 1980; Hayes ve Leckie, 1987)

Adsorpsiyon izotermi sıklıkla moleküler adsorpsiyon modellerinin yardımıyla açıklanır. Bu modeller esasen adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki etkileşimler üzerine kurulmuş hipotezlerle adsorpsiyon etkinliğinin matematiksel olarak açıklanmasıdır. İdeal olan, bir moleküler adsorpsiyon modelinin temelini oluşturan hipotezlerin, adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki etkileşimlerin ve adsorplanan maddenin yapısı hakkındaki spektroskopik bilgilerden çıkarılmasıdır. Bununla beraber genellikle, adsorpsiyon üzerine pH'nın, iyonik gücün, yarışmalı adsorpsiyonun ve çözelti bileşiminin etkisi gibi deneysel datadan elde edilen sınırlı bilgiler hipotezin temelini oluşturur.

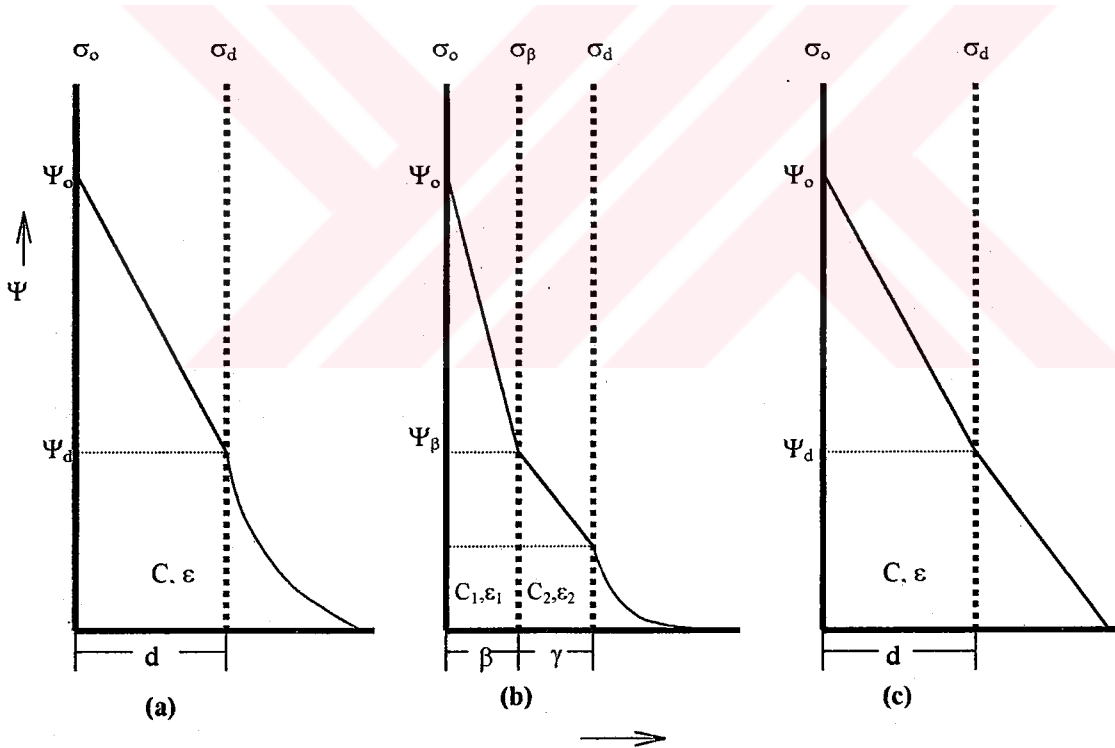
Sulu ortamda cereyan eden adsorpsiyon olayları için yaygın olarak kullanılan üç adsorpsiyon modeli vardır. Bunlar Diffüz Çift Tabaka Modeli, Diffüz üçlü Tabaka Modeli ve Sabit Kapasite Modeli'dir. Bu üç model aslında birbirinin benzeri olup en eski olan diffüz Çift Tabaka Modeli'dir. Diğer iki model bu modelden bazı kabullerle türetilmiştir. Bu sebepten diffüz çift tabaka modelinin geliştirilmesi için yapılan kabullerden bahsetmek ve diğer modellerin nasıl türetildiğini izah etmek yeterli olacaktır.

Her üç modelin geliştirilmesi sırasında adsorbent yüzeyinde cereyan ettiğine inanılan fizikokimyasal olaylar şematik olarak şekil 6.5'de görülmektedir. Diffüz Çift Tabaka Modeli'nde yüzeyde adsorpsiyon olayının cereyan ettiği iki tabaka olduğu düşünülür. İlk tabakanın başlangıç noktası olan katı yüzeyi o-düzlemi olarak, diffüz tabakanın başlangıç noktası ise d-düzlemi olarak isimlendirilir. Bu tabakalardan ilki yük yoğunluğu σ_0 olan ve yüzeyden itibaren d kalınlığındaki, C kapasitansına ve ϵ dielektrik sabitine sahip olan durgun tabakadır. İkinci tabaka ise durgun tabakanın bitim noktasından başlayan ve bu noktadaki yük yoğunluğu σ_d olan diffüz tabakadır. Yüzeydeki ortalama elektriksel potansiyelin değeri Ψ_0 olup durgun tabaka boyunca Ψ_d

değerine kadar lineer olarak azalır. Diffüz tabaka boyunca ise potansiyel, doğrusal olmayan bir eğri şeklinde azalmaktadır.

Diffüz Üçlü Tabaka Modelinde ise durgun tabakanın kalınlığı β ve γ olan ve kapasitansları sırasıyla C_1 ve C_2 , dielektrik sabitleri ϵ_1 ve ϵ_2 olan iki tabakadan oluştuğu düşünülür. Bu iki tabakanın başlangıç noktaları o-düzlemi ve β -düzlemi olarak adlandırılır. Kapasitansları ve dielektrik sabitleri farklı olduğu için, elektriksel potansiyelin azalma hızlarının bu iki tabakada farklı olduğuna inanılır. Bu modelde yüzeyde kompleksler oluşurken birinci tabakanın bitim noktasından itibaren diffüz tabakanın başlangıç noktasına kadar olan ikinci tabakada anyonların ve katyonların bir yük dengesi oluşturacak şekilde hareketsiz olarak bulunduğu düşünülür.

Sabit kapasite modelinde ise, diffüz çift tabaka modelinden farklı olarak, diffüz tabaka boyunca elektriksel potansiyelin değişiminin lineer olarak meydana geldiğine inanılır.



Şekil 6.5. Moleküler adsorpsiyon modelleri. a) Diffüz çift tabaka modeli, b) Diffüz üçlü tabaka modeli, c) Sabit kapasite modeli. (Davis ve Leckie, 1980; Hayes ve Leckie, 1987)

7. FOSFAT ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Sulardan fosfatın adsorbentler yardımıyla uzaklaştırılması uzun yıllardan beri pek çok araştırmaya konu olmuştur. Yapılan çalışmaların sayısı çok olmakla beraber bunların tamamı çevresel amaçlı değildir. Fosforun canlı hayatındaki büyük önemi nedeniyle pek çok ana bilim dalının ilgi alanı içerisine girdiği söylenebilir. Örneğin fosfor içeren gübrelerin yaygın olarak kullanımı, ziraatçıları fosforun, çeşitli karakterlerdeki topraklar ve toprak komponentleriyle etkileşimini araştırmaya yönlendirmiştir. Bunun dışında fosforun yüzey sularında yaygın olarak bulunuşu ve doğal çevrim içerisindeki önemli rolü nedeniyle deniz bilimciler tarafından özellikle sedimanlara adsorpsiyon özelliklerinin detaylı olarak araştırıldığı görülmektedir. Bu gibi çalışmalar direkt olarak çevresel amaçlı olmamasına rağmen fosfat bileşiklerinin farklı mineraller tarafından adsorpsiyon karakteristiklerinin ortaya konulması ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanması açısından da önemlidirler. Bu nedenle bu bölümde çevresel amaçlı fosfat giderme çalışmaları yanında bu tip çalışmalara da yer verilecektir.

Araştırılan fosfat adsorbentleri arasında en önemli yeri alümina ve alüminyum içeren mineraller tutar. Yapılan çalışmalarla farklı özelliklere sahip alümina esaslı adsorbentlerin fosfat adsorpsiyon karakteristikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmaların bir çoğunda alümina esaslı adsorbentlerin fosfat adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için aktifleştirilmeleri de araştırılmıştır.

Yapılan bir çalışmada farklı yüzey alanlarına sahip üç değişik ticari alumina örneği ile sulardan orto, piro, tripoli ve heksameta fosfatın sürekli bir kolon sistemi kullanılarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada aktif alümina örneklerinin farklı fosfat türlerini seçimli olarak adsorpladığı belirtilmektedir. Ayrıca nitrik asitle aktifleştirmenin fosfat giderme etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmektedir (Yee, 1966).

Hsu ve Rennie (1962) $AlCl_3$ çözeltisinden çöktürülerek elde edilen amorf alüminyum hidroksitle orto fosfatın adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini ortaya koymaya çalışmışlardır. Çalışmada pH 5 civarında maksimum adsorpsiyon etkinliğinin gözlemlendiği ve bu pH'da adsorpsiyon reaksiyonunun hızlı bir şekilde cereyan ederek pratik olarak yarım saatte tamamlandığı

belirtilmektedir. Ayrıca pH'nın yükselmesiyle adsorpsiyon hızının düştüğü de vurgulanmaktadır. Ancak adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanmasını takiben yavaş bir bozunma-çökme prosesinin başladığı belirtilmektedir.

Hsu'nun (1964), topraklarla fosfat adsorpsiyonunda alüminyum ve demirin rolünü incelediği çalışma, daha sonraki alüminyum ve demir mineralleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ışık tutması açısından önemlidir. Zayıf asidik bir toprakla yapılan fosfat adsorpsiyon çalışmasında, farklı hızlarda yürüyen iki reaksiyonun varlığından söz edilmektedir. Bunlardan ilkinin daha hızlı cereyan ettiği ve mekanizmasının fosfatın amorf alüminyum hidroksit ve demir oksit yüzeyine adsorpsiyon reaksiyonu olduğu, ikincinin ise daha yavaş olup katı-sıvı teması sırasında oluşan benzer amorf yapılı maddelerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyon olduğu belirtilmektedir. Ayrıca sentetik $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ile yapılan deneyler sonucunda, kullanılan asidik toprağın varlığında bu bileşiklerden çözünen fosfatın, adsorpsiyona tabi tutulmuş topraktan çözünen fosfattan oldukça fazla oluşu sebebiyle, adsorpsiyon olayı sırasında oluşan yapıların bu sentetik oksitlere benzer olmadığı fikri belirtilmektedir.

Hsu (1965), asidik topraklardaki alüminyum ve demirin fosfat bağlama özelliklerini derlediği bir çalışmada, aslında fosfatın bağlanmasının çökme veya adsorpsiyon şeklinde oluşup oluşmadığının ayırt edilmesinin, bu iki olayın da aynı kimyasal kuvvetlerden dolayı olması sebebiyle, zor olduğunu belirtmektedir. Ayrıca ortamda var olan demir ve alüminyumun bütün türlerinin aktiviteleri toplamının, çözeltideki fosfatın denge konsantrasyonunu belirlediğini vurgulamaktadır.

Ames ve Dean (1970), sentetik bir atık su örneği kullanarak alümina içeren bir kolonda fosfatın giderilmesi üzerine çeşitli faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada çözeltide bulunan çeşitli katyonların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği belirtilmektedir. Çözeltide Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının bulunduğu durumlarda fosfat giderme etkinliğinin önemli ölçüde arttığı ve bu durumun da kalsiyum ve magnezyum fosfat komplekslerinin oluşmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Bunun yanında ortamda sülfat gibi anyonların varlığının adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemediği vurgulanmaktadır. Adsorpsiyon sonrası kolonun NaOH çözeltisiyle pratik bir şekilde rejenere edilebileceği ifade edilmektedir. Ayrıca başlangıç konsantrasyonu 10-12 mg P/l olan bir sekonder atık su için böyle bir sistemle arıtım

giderlerinin günde yaklaşık 40000 m³ arıtım yapılması durumunda 1.3-1.6 ¢/m³ civarında olduğu tahmin edilmiştir.

Winkler ve Thodos (1971) sürekli çalışan bir diferansiyel yatak reaktörü kullanarak nitrik asit ile aktive edilmiş alüminanın sulu ortamdan orto fosfatı uzaklaştırma kinetiğini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada ileri yöndeki hız ifadesinin basit 1. derece hız kanununa uyduğunu, geri yöndeki adsorpsiyon hız mekanizmasının ise daha kompleks olup yüzeyde adsorbe olmuş fosfat miktarıyla ilişkili olduğunu belirtmektedirler. Ayrıca geri yöndeki hız sabitinin başlangıçta adsorbent yüzeyindeki nitrat konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmektedirler.

Gangoli ve Thodos (1973) yaptıkları bir çalışmada iki farklı ticari alümina örneğinin ve bir uçucu kül örneğinin hem aktifleştirmeksizin hem de nitrik asitle aktifleştirildikten sonra sulardan orto fosfatları uzaklaştırma özelliklerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada AHB alümina için asitle aktifleştirmenin adsorpsiyon etkinliğini arttırıcı bir etki yapmasına rağmen F1 alüminada tam tersi bir durumun meydana geldiğini belirtmektedirler. Ayrıca benzer durumun uçucu kül için de söz konusu olduğu ifade edilmektedir. Uçucu külün NaOH ve HNO₃ ile muamelesi ile adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde azaldığı buna karşılık belli bir miktara kadar HCl ile muamelesi sonucu adsorpsiyon kapasitesinde az bir artış meydana geldiği ve aktifleştirmede kullanılan HCl miktarının arttırılmasının giderme etkinliği üzerine olumsuz etki yaptığı belirtilmektedir. Aynı araştırmacılar bu çalışmalarında yaptıkları nihai değerlendirmelerinde Yee'nin (1966) aksine nitrik asitle muamelenin F1 alüminanın adsorpsiyon kapasitesini azalttığını vurgulamışlardır. Araştırmacılar F1 alümina ve uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin AHB alüminadan daha yüksek olduğunu belirtmektedirler. Ayrıca araştırmacılar bir atık olması itibarıyla uçucu külün fosfat giderilmesi için daha uygun bir adsorbent olduğunu belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar bu üç madde ile sulardan fosfat adsorpsiyonunun kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada her üç adsorbent için ileri yöndeki adsorpsiyon reaksiyonunun basit 1. derece hız ifadesine uyduğu ancak geri yöndeki reaksiyonun mekanizmasının kompleks olduğu belirtilmektedir. Ayrıca uçucu kül için geri yöndeki hızın başlangıç fosfat konsantrasyonundan bağımsız olduğu, F1 ve AHB alümina için ise buna bağlı olduğu vurgulanmaktadır (Gangoli ve Thodos, 1974).

Chen vd. (1973a) orto fosfatın alüminyum oksite ve kaolinite adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Araştırmacılar, fosfatın alüminyum oksit ve kaolinitle reaksiyonunun hızlı bir adsorpsiyon basamağını (12-24 st) takip eden yavaş bir proses arz ettiğini ve 1. derece hız kanununa uyduğunu belirtmektedirler. 60 günlük bir reaksiyon periyodu sonunda yüzeyde hegzagonal $AlPO_4$ fazının teşekkülünün söz konusu olduğu belirtilmektedir. Ayrıca artan sıcaklığın adsorpsiyon hızını arttırdığı, ortama florür ilavesinin başlangıçta hızı düşürmekle beraber 1. derece hız kanununu etkilemediği ve pH'nın yükselmesiyle de hızın önemli ölçüde düşerek pH 7'nin üzerinde pratik olarak sıfır olduğu belirtilmektedir.

Aynı araştırmacılar alümina ve kaolinit ile sulu ortamdan fosfatın adsorpsiyonuna pH'nın (2-12), başlangıç fosfat konsantrasyonunun ($2 \times 10^{-7} M - 2 \times 10^{-4} M$), bazı kation ve anyonların ve çeşitli kompleksleştiricilerin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada maksimum adsorpsiyon etkinliğinin her iki adsorbent için pH 4 civarında gerçekleştiği belirtilmektedir. Ayrıca pH 4'ün üzerinde adsorpsiyon etkinliğinin kationların varlığıyla arttığı ve bu artışın $Ca^{2+} < La^{2+} < \text{purifloc C-31}$ kationik elektroliti sırasıyla olduğu belirtilmektedir. Hümik asit, süksinat ve polistiren sülfonat gibi anyonların ise pH 6'nın altında adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde azalttığı ve bu maddelerin etkilerinin yaklaşık aynı derecelerde olduğu ifade edilmektedir. Alüminyuma karşı ilgisi yüksek olan kompleksleştiricilerin de pH 8'in altında giderme etkinliğini azalttığı vurgulanmaktadır. Bu kompleksleştiricilerin etkisinin de $F^- \leq \text{tartarat} < \text{oksalat} < \text{EDTA} < \text{sitrat}$ sırasıyla değiştiği belirtilmektedir. Bunların dışında arjinin, metil amin, glisin, asetat, silikat, alkil benzen sülfonat, HCO_3^- , Mg^{2+} ve Co^{2+} gibi safsızlıkların adsorpsiyon etkinliğini yok denecek kadar az etkilediği belirtilmektedir (Chen vd., 1973b).

Van Riemsdijk ve Lyklema (1980) yaptıkları çalışmada jibsitin sulu ortamda fosfat adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, jibsitin adsorpsiyon kapasitesinin yüzeydeki hidroksil gruplarının sayısı ile tayin edilen maksimum tek tabaka kapasitesinin üzerinde olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumun ise sadece alüminyum fosfat fazının oluşumu durumunda mümkün olduğunu vurgulamaktadırlar. Ayrıca adsorpsiyon hızı üzerine ortamdaki fosfat fazlasının müsbet, adsorbe olmuş fosfat miktarının arttırılmasının ise menfi etkisi olduğu ve hızın ortamda bulunan kationa da bağlı olduğu belirtilmektedir. Bunların dışındaki önemli gözlemler ise

reaksiyon ürününün jibsitin yüzeyini kapladığı, reaksiyon boyunca toplam yüzey alanının arttığı ve sistem, basit adsorpsiyon karakteristiklerini taşımakla birlikte gerçekte bir çökme prosesi olduğudur.

Lijklema (1980) yaptığı bir çalışmada alüminyum hidroksitin fosfat adsorpsiyon etkinliği üzerine fosfat çözeltisinin ve adsorbentin birbirine ilave sırasının etkisini incelemiştir. pH 7 ve pH 8'de iki farklı durum için yapılan deneyler sonucunda, alüminyum hidroksitin fosfat çözeltisine ilavesi ile adsorpsiyon etkinliğinin daha yüksek olduğunun belirlendiği belirtilmektedir. Öyle ki pH 7'de alüminyum oksidin fosfat çözeltisine ilavesiyle, adsorbe olmuş fosfatın alüminyuma mol oranının 1'e yakın olduğu bir ürün elde edilirken, çözeltinin alüminyum hidroksite katılmasıyla bu oran ancak 0.4 civarına ulaşabilmektedir. Ayrıca pH 8'de yapılan deneylerde bu oranın, alüminyum hidroksitin fosfat çözeltisine ilavesi durumunda bile 0.5'i geçmediği belirtilmektedir.

Shang vd. (1990) yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltilerden taze çöktürülmüş amorf alüminyum hidroksit kullanarak inorganik orto fosfatın, inositol mono fosfatın, inositol hekza fosfatın ve glukoz-6-fosfatın uzaklaştırılma kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada fosfatların adsorpsiyon kinetiğinin 1. derece hız ifadesiyle açıklanabileceği belirtilmektedir. Orto fosfatla kıyaslandığında organik fosfat adsorpsiyonunun daha yavaş olduğu ve bu durumun önemli ölçüde organik fosfatın yapısında bulunan fonksiyonel grupların adsorpsiyonu engellemesinden kaynaklandığı ifade edilmektedir.

Aynı araştırmacılar yaptıkları başka bir çalışmada taze çöktürülmüş amorf alüminyum hidroksit ve demir hidroksitle inorganik ve organik fosfatların adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Bunun için alüminyum hidroksitle pH 4.5, 5.5 ve 6.5'de ve demir hidroksitle de pH 4.0, 5.0 ve 6.0'da süreye bağlı deneyler yapmışlardır. Sonuçta gerek inorganik gerekse organik fosfat adsorpsiyon hızının pH'nın yükselmesiyle düştüğünü belirtmektedirler. Ayrıca her iki çökekle orto fosfat adsorpsiyonuna ve alüminyum hidroksitle inositol hekza fosfat adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin bariz olduğu ve yine her iki çökekle glukoz-6-fosfat adsorpsiyonuna pH etkisinin yok denecek kadar az olduğu belirtilmektedir. Bunun yanında pH'nın adsorpsiyonun başlangıç kademesini sonraki kısma göre daha fazla etkilediği belirtilmektedir (Shang vd., 1992).

Violante vd. (1991) Al^{3+} çözeltisinden çöktürerek elde ettikleri amorf alüminyum hidroksit ile fosfat ve oksalat iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar, oksalatın ortamda olmadığı durumda fosfat adsorpsiyonunun pH'nın azalmasıyla arttığını, fosfatın ortamda olmadığı durumda ise oksalat adsorpsiyonunun pH 5-7 aralığında belirgin bir maksimum yaptığını belirtmektedirler. Gerek fosfatın gerekse oksalatın adsorpsiyonunun dışarıdan anyon ilavesiyle önemli ölçüde etkilendiği ve bu durumun oksalat ve fosfatın birbirine göre ilave edilme sırasına da bağlı olduğu belirtilmektedir. Örneğin pH 4 civarında fosfatın adsorpsiyon yoğunlukları, ortamda sade fosfat olduğu durumda yaklaşık 800 mmol/kg, oksalat çözeltisine fosfat ilave edildiği durumda yaklaşık 700 mmol/kg, fosfat ve oksalat karışımının adsorpsiyonunda yaklaşık 400 mmol/kg ve fosfat çözeltisine oksalat ilave edildiğinde ise yaklaşık 250 mmol/kg olduğu belirtilmektedir. Oksalatın fosfat adsorpsiyonu üzerindeki olumsuz etkisinin, asidik pH'larda kısmen daha yüksek olduğu, buna karşın fosfatın oksalat adsorpsiyonuna etkisinin yükselen pH ile arttığı vurgulanmaktadır.

Bleam vd. (1991)'nin yaptıkları çalışma, alüminyum minerallerinin sulu ortamda fosfatlarla etkileşmesinin açıklanması açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada sentetik olarak elde edilmiş böhmit ($\gamma-AlOOH$) ile sulu ortamda "concentration-null" olarak adlandırılan teknik kullanılarak deneyler yapılmış ve yüzeyde oluşan fosfat türleri ^{31}P MAS NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. "Concentration-null" tekniği, ortamdaki fosfat konsantrasyonu değişmeyinceye kadar süspansiyona fosfat ilavesi yapılması esasına dayanır. pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde maksimum etkinliğin pH 4 civarında elde edildiği ve bu pH'da baskın yüzey türünün $\equiv AlH_2PO_4$ olduğu belirtilmektedir. Çalışmada yüzeyde oluşan fosfat türlerinin pH 9 ile 11 aralığında proton verdiğinin belirlendiği belirtilmektedir. Ayrıca deneysel sonuçların Sabit Kapasite modeli ve FITEQL bilgisayar programıyla elde edilen sonuçlarla yakın bir uyum gösterdiği belirtilmektedir.

Brattebo ve Odegaard (1986), sürekli bir kolon sisteminde aktif alümina ile sentetik bir atık sudan orto fosfatın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Araştırmacılar, kolon performansını belirleyen en önemli parametrelerin pH, aktif alümina partikül boyutu ve kolon boyu olduğunu vurgulamışlardır. Bu parametrelerin iyi optimize edilmesiyle operasyon masraflarının minimize edilmesinin mümkün olduğu

belirtilmektedir. Ayrıca araştırmacılar, sistem için homojen yüzey difüzyon modelini (HSDM) kullanarak çeşitli kütle transfer karakteristiklerini ortaya koymuşlardır. Böyle bir sistemin tam bir analizinin yapılabilmesi için pek çok ilave araştırmanın yapılma gerekliliği vurgulanmıştır. Öncelikle adsorpsiyondan sonra alüminanın rejenerasyon özellikleri, uzun süreli kirlilik etkileri, ön arıtım ihtiyaçları ve daha kompleks fosfor bileşiklerinin adsorpsiyon özelliklerinin de ortaya konması gerektiği vurgulanmaktadır.

Urano ve Tachikawa (1991) farklı yüzey alanlarına ve farklı Al_2O_3 içeriklerine sahip iki farklı alofen, 7 farklı alümina ve birer adet montmorillonit, bentonit ve kaolinit mineralinin sulu ortamdan fosfat adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca yüzey alanı en büyük olan alofen ve alüminaya inorganik Al^{3+} ve Fe^{3+} tuzları ilave edilerek, bu tuzların adsorpsiyon etkinliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda montmorillonit, bentonit ve kaolinitin fosfat adsorpsiyon kapasitesinin yok denecek kadar düşük olduğu, en yüksek adsorpsiyon etkinliğinin yüzey alanlarıyla orantılı olarak alofen ve alümina ile gerçekleştiği belirtilmektedir. Ayrıca Al^{3+} ve Fe^{3+} tuzlarıyla muamele edilmiş alofen ve alüminanın adsorpsiyon kapasitesinin 2-3 kat arttığı belirtilmektedir. Bunun dışında nitrat ve sülfat gibi anyonların varlığının da adsorpsiyon etkinliğini % 30'lara varan oranlarda düşürdüğü belirtilmektedir. Aynı çalışmada orto fosfatların dışında en iyi adsorbentler kullanılarak bifosfit (Na_2HPO_3), hipofosfit (NaH_2PO_2) ve tripoli fosfatın ($Na_5P_3O_{10}$) adsorpsiyonu incelenmiştir. İlgili deneylerin sonucunda da bifosfit ve hipofosfitin adsorpsiyon etkinliğinin yaklaşık orto fosfatınkiyle aynı olmasına rağmen, tripoli fosfatın adsorpsiyon etkinliğinin orto fosfatının 2/3'ü kadar olduğu belirtilmektedir. Ayrıca her dört fosfat türünün adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirtilmektedir.

Demir içeren mineraller de sulu ortamda fosfat adsorpsiyonu çalışmalarına konu olmuştur. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu topraklarda bulunması muhtemel demir mineralleriyle fosfatların etkileşim mekanizmalarını ortaya koymaya yöneliktir. Bu amaçla yapılan pek çok çalışmada, demir minerallerinin kristal şekillerinin etkilerinden, sulu ortamda bulunması muhtemel diğer çözünmüş maddelerin etkilerine kadar pek çok konu detaylı olarak araştırılmıştır. Bu bölümde bu çalışmalara ait önemli sonuçlar verilecektir.

Parfitt vd. (1975), yaptıkları bir çalışmada sentetik olarak elde edilmiş farklı kristal yapılarına sahip jeotit, β -demir (III) hidroksit, lepidokrosit, hematit ve demir

(III) hidroksit jeli gibi farklı demir (III) oksit bileşikleri ile fosfatın adsorpsiyon mekanizmasını infrared spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. Bu çalışmada iki yüzey hidroksil grubunun (veya su molekülünün) bir fosfat iyonu ile yer değiştirmesi sonucu adsorpsiyon olayının meydana geldiğini belirlemişlerdir. Ayrıca fosfat iyonunun iki oksijen atomunun her birinin farklı Fe^{3+} iyonlarıyla bağlanarak $\text{Fe-O-P(O}_2\text{)-O-Fe}$ yapısında binükleer yüzey komplekslerinin oluştuğu belirtilmektedir. Ayrıca bu çalışmada incelenen bileşiklerin fosfat adsorpsiyon kapasitesinin demir (III) hidroksit jeli > β -demir (III) hidroksit > lepidokrosit > jeotit > hematit sırasıyla arttığı ifade edilmektedir.

Lijklema (1980), yaptığı bir çalışmada demir (III) hidroksit ile fosfatın adsorpsiyonuna pH'nın ve hidroksit çökeleğini yaşlandırmanın etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmada pH 5 ile 8 arasında yapılan deneylerde elde edilen adsorpsiyon ürünlerindeki adsorbe olmuş fosfat/demir mol oranlarının en yüksek olduğu durumların pH 5'de elde edildiği belirtilmektedir. Taze çöktürülmüş ve bir gün yaşlandırılmış demir (III) hidroksit örneklerinin fosfat adsorpsiyon etkinliklerinin oldukça farklı olduğu ve taze çöktürülmüş örneklerle yaklaşık iki kat daha fazla bir giderme sağlandığı vurgulanmaktadır. Ayrıca çalışmada adsorbe edilen fosfat miktarlarıyla, adsorpsiyon sırasında salıverilen OH^- iyonları arasında direkt bir ilişki olduğu belirtilerek, binükleer komplekslerin oluştuğu yüzey hidroksilasyonuna dayalı fosfat adsorpsiyon mekanizmaları ortaya konmuştur.

Martin vd. (1988), tabii olarak oluşmuş jeotit ($\alpha\text{-FeOOH}$) ile sulu ortamda 60 °C sıcaklıkta ve 90 gün gibi uzun bir temas süresi sonunda, fosfat adsorpsiyon mekanizmasını XPS, SIMS ve TEM gibi modern teknikler kullanarak araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada Hsu (1965) tarafından ileri sürülen ve alüminyum ve demir mineralleriyle fosfatın giderilme şeklinin adsorpsiyon veya çökme olup olmadığı konusunda karara varmanın zor olduğu şeklindeki kaygılarına cevap verebilecek sonuçlar elde etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada jeotit yüzeyinde yeni bir demir fosfat fazının oluştuğu ve bu oluşumun da jeotitin kısmi çözünmesini takip eden bir yeniden çökme prosesiyle gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Hatta sentetik jeotit ile bir demir fosfat hidroksit fazı oluşurken, tabii jeotitle ortamda bulunan manganın da yapıya girmesi sonucu grifit olarak bilinen $\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2.5(\text{OH}_2)$ yapısında bir çökeleğin kristallendiğini belirtmektedirler. Araştırmacılar, nihai bir sonuç olarak jeotit ile fosfatın

sulu ortamda etkileşimi sırasında adsorpsiyon ve çökme proseslerinin paralel olarak yürüdüğünü, ancak çökme reaksiyonunun denge sabitinin adsorpsiyon reaksiyonunkinden çok büyük olduğunu ifade etmektedirler.

Van Der Meeren vd. (1989) yaptıkları bir çalışmada jeotit (α -FeOOH) ile sulu ortamdan inorganik orto fosfatın ve fosfolipitlerin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada orto fosfatın adsorpsiyonunun fosfatidik aside göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. İnorganik orto fosfatın jeotit yüzeyinde monomoleküler bir yapı oluşturduğu ve olayın Double Langmuir izotermine uyduğu belirtilmektedir. Ayrıca 1 g jeotit başına orto fosfatın 33 μ mol'ünün kuvvetli bir şekilde, 14 μ mol'ünün ise zayıf bir şekilde bağlandığı ve bu zayıf bağlı fosfatın ardışık yıkamalarla uzaklaştırılabileceği belirtilmektedir. Bunun yanında organik fosfatın çok tabakalı bir adsorpsiyon oluşturduğu ancak en içteki tabakanın irreversibil bir karakterde olduğu belirtilmektedir. Bu tabakanın oluşumunun da fosfolipitlerin iyonizasyonundan dolayı olduğu ve bu sebepten bağlanmanın kimyasal adsorpsiyon şeklinde meydana geldiği belirtilmektedir. Bu irreversibil tabakanın ardışık yıkamalarla kolayca desorbe olacağı vurgulanmaktadır. Ayrıca organik fosfat için en iyi uyumun Langmuir modeliyle sağlandığı vurgulanmaktadır.

Hawke vd. (1989) yaptıkları çalışmada sentetik jeotitle, önemli iyonların yanında hümitik asitleri içeren elektrolit karışımında ve deniz suyu ortamında fosfatın yarışmalı adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Fosfat adsorpsiyonunun önemli ölçüde pH'dan ve ortamda bulunan iyonların varlığından etkilendiği tespit edilmiştir. Düşük pH'larda hümitik asidin, magnezyum, sülfat ve florür iyonlarının fosfat adsorpsiyonunu azalttığını belirtmişlerdir. Bunun yanında yüksek pH'larda kalsiyum iyonlarının fosfat adsorpsiyon etkinliğini arttırdığı vurgulanmaktadır. Ayrıca deniz suyunda pH 8.2'de fosfatın adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada deneysel sonuçların yüzey kompleksleşmesinin modellenmesi için kullanılan HALTAFALL programıyla modellendiği, programdan elde edilen sonuçların, yüksek pH'larda kalsiyum iyonu etkisi haricinde, deneysel verilerle uyum içinde olduğu belirtilmektedir. Bu durumun da yüksek pH'larda kalsiyumun bir yüzey çökeleği meydana getirmesinden dolayı olduğu belirtilmektedir.

Ognalaga vd. (1994) yaptıkları çalışmada demir nitrat çözeltisinden çöktürme ile elde ettikleri jeotitin sulu ortamdan orto fosfatın, glukoz-1-fosfatın ve mayo-inositol

hekza fosfatın adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada adsorbentle farklı fosfat türleri arasında oluşan bağların tabiatının ortaya konması için adsorpsiyon izotermlerinin eldesinin yanında elektroforetik mobilite ölçümlerinin de yapıldığı belirtilmektedir. Glukoz-1-fosfatın ve inositol hekza fosfatın yapılarındaki fosfat grupları aracılığıyla jeotitin yüzey hidroksil gruplarına bağlandığı belirtilmektedir. Önerilen adsorpsiyon mekanizmasının, organik ortamın tabiatına rağmen fosfat gruplarıyla jeotitin yüzey hidroksil grupları arasında ligand değişimine dayalı bir spesifik adsorpsiyon şeklinde olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, jeotitin, orto fosfatı ve glukoz-1-fosfatı adsorplama kapasitesinin inositol hekza fosfata göre daha yüksek olduğu vurgulanmaktadır. Bu durumun da inositol hekza fosfat molekülünü oluşturan altı fosfat grubundan dördü bir yönde yerleşirken, diğer iki fosfat grubunun ters yönde yerleşik olarak bulunuşundan dolayı olduğu belirtilmektedir.

Yapılan bir çalışmada hematit ile fosfatın adsorpsiyonuna kristal yapısındaki alüminyumun etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinden sentetik olarak hematitin eldesi sırasında ortama farklı miktarlarda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ilave edilerek, 0-0.142 arasında farklı $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$ mol oranlarına sahip 43 değişik örnek hazırlanmış ve bu örneklerin fosfat adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Genel olarak yapıdaki Al_2O_3 mol oranının artmasıyla spesifik yüzey alanının azaldığı belirtilirken, fosfat adsorpsiyon kapasitesinin ise daha çok elde edilen alümino hematit partiküllerinin çap/uzunluk oranına bağlı olduğu ve bu oranın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmektedir (Barron vd., 1988).

Benzer bir çalışma sentetik alümino jeotitler $[\alpha-(\text{Fe},\text{Al})\text{OOH}]$ hazırlanarak yapılmıştır. Bu çalışmada farklı yöntemlerle ve farklı oranlarda alüminyum içeren jeotit örnekleri hazırlanarak, yapıdaki alüminyum varlığının fosfat adsorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca ^{32}P izotopu kullanılarak izotopik değişim mekanizması incelenmiştir. Sonuçta fosfat adsorpsiyonu ve izotopik değişim hızlarının sentez yöntemine, alüminyumun bulunuş şekline ve pH'ya önemli ölçüde bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan TEM analizlerinin, sentez sırasındaki kimyasal ve fiziksel ortamın jeotitin fosfat adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde belirleyen bir unsur olduğunu ortaya koyduğu vurgulanmaktadır. Bunun dışında elde edilen önemli bulgular, yapıdaki alüminyum varlığının yüzey alanını ve fosfat adsorpsiyonunu etkilediği, alüminyum içeren örneklerin içermeyenlere göre izotopik değişim hızının daha yüksek

olduğu ve değişim hızının artan yüzey alanıyla arttığı şeklindedir (Ainsworth vd., 1985).

Sulu ortamdan fosfatları adsorbe etme özelliklerinin incelendiği alüminyum ve demir esaslı olmayan mineralleri konu eden çalışmalardan birinde Bulusu vd. (1978), sulu ortamdan orto ve kondense fosfatları uzaklaştırmak için $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ kapalı formülüne sahip serpentin minerallerinin kullanılma imkanlarını araştırmışlardır. Araştırmacılar, yaptıkları kesikli ve sürekli deneyler sonucunda serpentinin orto ve kondense fosfatlara ilgisinin yüksek olduğunu belirtmektedirler. Yapılan kesikli deneylerde 11 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip kombine fosfat çözeltisinden 10 g/l serpentin dozuyla 30 dk'lık bir karıştırma sonunda % 61'lik bir giderme sağlandığı belirtilmektedir. Yapılan sürekli deneylerde ise aynı başlangıç konsantrasyonu için giderme kapasitesinin m^3 yatak hacmi başına, elde edilen çıkış akımı konsantrasyonunun 0-0.05 mg/l aralığında olmasının arzu edildiği durumda 1.201 kg P, 1 mg/l olmasının arzu edildiği durumda 1.5 kg P olduğu belirtilmektedir.

Roques vd. (1991), yaptıkları bir çalışmada yarı kalsine dolomit kullanarak sulardan fosfatın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorpsiyon sonrası yapılan XRD analizlerinin, oluşan yapının amorf karakterli ve stokiometrik olmayan kalsiyum fosfatın oluşumunu desteklediği belirtilmektedir. Çalışmada ESCA tekniği ile yapılan analizler sonucunda adsorpsiyon ürününün (Ca+Mg)/P mol oranının 1.4 olduğu belirtilmektedir. Ayrıca yarı kalsine dolomit ile fosfat adsorpsiyon olayının Freundlich tipi izotermle modellenebileceği belirtilmektedir. Araştırmacılar bu yöntemle fosfat giderilmesinin biyolojik arıtımı takiben tersiyer bir işlem olarak uygulanabileceğini belirtmektedirler.

Wensheng ve Millero (1996) deniz suyu ortamında fosfatın sentetik mangan dioksit ($\delta\text{-MnO}_2$) ile adsorpsiyonuna pH, sıcaklık ve tuz oranının etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada pH 2-7 aralığında etkin bir adsorpsiyon gözleendiği ve sıcaklıkla adsorpsiyon etkinliğinin arttığı belirtilmektedir. Ayrıca hümit asitlerin ve sülfat iyonunun varlığının, düşük pH'da fosfat adsorpsiyonunu azaltmakla beraber deniz suyu pH'larında etkilemediği ve tuzlu su ortamında kalsiyum ve magnezyum varlığının pH 4'ün üzerinde adsorpsiyon etkinliğini arttırdığı belirtilmektedir. Bu durumda bu şartlarda mangan dioksit ve oluşan fosfat türlerinin yüzey yüklerinin değişiminden dolayı olabileceği vurgulanmaktadır. Nihai bir sonuç olarak mangan dioksitin

alüminyum ve demir oksitler kadar fosfat adsorpsiyon etkinliğinin olduğu ve bu yönüyle özellikle sığ sedimanlara fosfatın adsorpsiyonu için önemli olduğu belirtilmektedir.

Ortofosfatın cam ve SiO_2 yüzeylerine adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada poröz camın fosfata karşı daha yüksek bir ilgi gösterdiği ve bu ilginin önemli ölçüde iyonik güç ve sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmektedir. Her iki maddeyle süreye bağlı olarak yapılan deneylerde, adsorpsiyon olayının oldukça hızlı olduğu ve basit birinci derece hız ifadesine uyduğu belirtilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon datasının klasik Langmuir izotermi ile açıklanabildiği belirtilmektedir (Dadas ve Koutsoukos, 1990).

Sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için en yaygın olarak araştırılan adsorbent aktif karbondur. Bugüne kadar yapılan pek çok çalışmada farklı orijinli ve farklı yöntemlerle elde edilmiş aktif karbonların sulu ortamdan gerek inorganik gerekse organik esaslı kirleticileri uzaklaştırma özellikleri araştırılmıştır. Ancak literatürde fosfatların sulardan uzaklaştırılması için aktif karbonların kullanılma imkanlarının araştırıldığı çalışmalara pek rastlanmamaktadır. Yeoman vd. (1988) tarafından yapılan fosfat giderme yöntemlerinin derlendiği çalışmada aktif karbon adsorpsiyonuna değinilmemektedir. Su arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentlerin ve özellikle aktif karbon çalışmalarının derlendiği başka bir çalışmada ise, bu maddeyle fosfatların giderilmesine ilişkin çalışmalara yer verilmemiştir (Pollard vd., 1992). Bu konuda son yıllarda yapılmış olan bir çalışmada, badem kabuğu ve zeytin çekirdeğinin 840 °C sıcaklıkta, 13, 24 ve 30 saat süreyle CO_2 atmosferinde aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonlarla orto fosfatın sulu çözeltiden adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Kesikli ve sürekli olarak yapılan deneylerin sonucunda, her iki madde için Langmuir İzotermiyle belirlenen adsorpsiyon kapasitelerinin artan aktifleştirme süresiyle arttığı belirtilmektedir. Ayrıca badem kabuğundan 24 saatlik aktivasyonla elde edilen örneklerle 50 mg P/l konsantrasyonundaki çözeltiden 6 dk sonunda fosfatın tamamının uzaklaştırılması için kolon sisteminde 39 g/l doza, kesikli çalkalamayla ise 21 g/l doza ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir (Ferro-Garcia vd., 1990).

Bhargava ve Sheldarkar (1993a, 1993b, 1993c) yaptıkları bir seri çalışma ile sulu ortamdan fosfatın uzaklaştırılması için demirhindi kabuğundan ZnCl_2 ile ısıtarak elde ettikleri aktif karbonun (TNSAC) adsorpsiyon özelliklerini detaylı olarak incelemiştir. Önce, hazırlandıktan sonra yıkanmış ve yıkanmamış TNSAC'nin fosfat

giderme etkinlikleri araştırılmış ve yıkanmamış TNSAC'nin giderme etkinliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun da yıkanmamış aktif karbondaki çinkonun fosfatı çöktürerek kısmen uzaklaştırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış TNSAC örnekleriyle fosfat giderilmesine dozun etkisinin araştırıldığı çalışmanın ikinci kısmında, yıkanmamış TNSAC ile daha az dozlara ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir. Çalışmanın üçüncü kısmında her iki şekildeki adsorbent için elde edilen deneysel datanın izotermelere uygulandığı ve yıkanmamış TNSAC durumunda elde edilen datanın Freundlich İzotermine uyduğu belirlenirken, yıkanmış TNSAC için elde edilen datanın klasik izotermelere uymadığı ifade edilmektedir. Takip eden desorpsiyon çalışmalarında TNSAC ile fosfat adsorpsiyonunda baskın mekanizmanın fiziksel adsorpsiyon olduğu ve bu nedenle TNSAC'nin rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği belirtilmektedir.

Sulu ortamdan fosfatların uzaklaştırılmasının araştırıldığı organik esaslı maddelerden biri de aktif karbon fiberdir. Suzuki (1991), su arıtımında kullanımını araştırmak üzere poliakrilonitril, fenolik reçine, selüloz ve kömür katranından karbonizasyon ve su buharıyla aktifleştirme ile bir fiber materyali elde etmiştir. Daha sonra bu fiber materyali adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek üzere zirkonyum oksit ile muamele edilmiştir. Bu adsorbentle pH'ya bağlı olarak yapılan deneyler sonucunda orto fosfat adsorpsiyon etkinliğinin artan pH ile azaldığı ve adsorpsiyonun Freundlich izotermiyle modellenebileceği belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada sürekli bir kolon sisteminde fosfat adsorpsiyonu için çeşitli kütle transfer parametreleri belirlenmiştir. Bu deneylerin sonucunda da hazırlanan yatağın fosfat giderme etkinliğinin önemli ölçüde akışkanın yataktaki eksenel dağılımına bağlı olduğu ifade edilmektedir.

Benzer bir çalışmada James vd. (1992), kompozit bir adsorbent elde etmek için, demir oksit veya çelik yünüyle ıslah edilmiş turba ve kumun sulu ortamdan fosfat giderme özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada % 3 demir oksit içeren turbanın adsorpsiyon kapasitesinin demir oksitsiz duruma göre yaklaşık üç kat arttığı, % 6 demir oksit içeren turbanın ise yaklaşık 5.5 kat arttığı belirtilmektedir. Başlangıçta fosfatı adsorplama özelliği olmayan kumun ise % 3 ve % 6 demir oksit içermesi durumunda adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 772 ve 1426 mg/kg olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca çelik yününün turba ve kum varlığında yükseltgenmesiyle elde edilen maddenin benzer özellikler gösterdiği ve düşük maliyetli bir adsorbent olduğu belirtilmektedir.

Atık su arıtım proseslerini ekonomik hale getirmek için en pratik yol düşük maliyetli arıtma vasıtalarının kullanılmasıdır. Bu düşünceden hareketle çeşitli endüstrilerden elde edilen katı atıkların, fosfat adsorpsiyon etkinlikleri geniş ölçüde araştırılmıştır. Böylece çeşitli endüstrilerden büyük miktarlarda atılan atıkların değerlendirilmesini mümkün kılan ve bir atık ile başka bir atığın arıtımı gayesini taşıyan çalışmalar yapılmıştır. Bu yönde yapılan araştırmalarda, genellikle bünyesinde fosfata karşı reaktif olan farklı bileşimlerdeki alüminyum, demir ve kalsiyum içerikli maddelerin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu endüstriyel atıkların başında termik santrallarda büyük miktarlarda elde edilen uçucu küller, Bayer prosesi ile alümina üretiminde açığa çıkan kırmızı çamur, piritten sülfürik asit üretimi sırasında oluşan pirit külü ve ferrokrom curufu gibi artık maddeler sayılabilir.

Fine ve Jensen (1981) yaptıkları bir çalışmada linyit yakan bir termik santral uçucu külü ile sentetik çözeltiden, göl suyundan ve bir evsel atık sudan fosfatların adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda uçucu külün göl suyundan maksimum fosfat giderme etkinliğinin pH 9.9'da % 96 civarında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sıcaklık arttıkça fosfat giderme etkinliğinin arttığı ve gerekli olan uçucu kül dozunun azaldığı vurgulanmaktadır. 11 mg P/l başlangıç konsantrasyonundaki evsel atık suyla yaptıkları deneylerde uçucu küle adsorpsiyon sonucunda kısa sürelerde 1 mg/l'nin altındaki fosfor konsantrasyonlarının elde edilebildiği belirtilmektedir. Uçucu külün yüzey sularından fosfatın uzaklaştırılabilmesi için kullanılabileceği ve 500 mg/l'lik uçucu kül dozuyla yaklaşık olarak kantitatif sonuçlar alınabileceği belirtilmektedir. Ayrıca uçucu külden su ortamına çözünerek geçebilecek toksik ağır metal kirleticilerin konsantrasyonunun, su:uçucu kül oranının 100:1 olduğu durumda elde edilen ekstrakta 1 µg/l'yi aşmadığı vurgulanmaktadır.

Tümen (1988) yaptığı bir çalışmada farklı karakterlere sahip dört uçucu kül örneğiyle sulu ortamdan ortofosfatın ve piro, tripoli ve meta fosfat yapılarındaki kondense fosfatların adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada kalsiyum içeriği yüksek olan uçucu kül örnekleriyle etkin bir giderme sağlanabildiği ve kondense fosfatların giderilebilmesi için ortofosfatlara nazaran daha yüksek doza ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir. Ayrıca yapılan deneyler sonucunda uçucu külün su ekstraktının da yüksek Ca^{2+} içeriği ve pH nedeniyle fosfat gidermede kullanılabileceği belirtilmektedir.

Deborah ve Marcia (1979)'nın yaptıkları bir çalışmada yüksek kalsiyum içerikli bir uçucu külün fosfat giderme özelliklerini araştırmışlardır. 5.6 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip olan çözeltilerden, 25 g/l uçucu kül dozuyla % 98'lik bir gidermenin sağlanabildiğini belirtmektedirler. Araştırmacılar küçük boyutlu atık su arıtım operasyonları için uçucu kül ile fosfat gidermenin uygun bir yöntem olarak düşünülebileceğini belirtmekle beraber, ekonomik fizibilitesinin olduğu hususunda şüphelerinin bulunduğunu vurgulanmaktadır.

Yapılan bir çalışmada Yunanistan'daki farklı santrallerden elde edilen uçucu küller, spesifik yüzey alanı tayini, partikül boyut dağılımı tayini, x-ışını difraksiyon analizi, potansiyometrik titrasyon ve elektroforetik mobilite ölçümlerinden oluşan çeşitli fizikokimyasal tekniklerle karakterize edilmiş ve bunların sulardan inorganik ortofosfatları uzaklaştırma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada kalsiyum içeriği yüksek olan uçucu kül örneğinin giderme etkinliğinin yüksek olduğu, bu durumun da gidermenin çeşitli kalsiyum fosfat tuzlarının çökmesiyle ilişkili olduğu fikrini doğurduğu belirtilmektedir. Bu noktanın aydınlatılması için KNO_3 çözeltisiyle ön yıkanmış örneklerle deneyler yapıldığı ve giderme etkinliğinin azaldığının gözlemlendiği belirtilmektedir. Ayrıca XRD analizlerinde CaO ve CaCO_3 içeriği yüksek olan örneklerin giderme veriminin daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Vordonis vd., 1988).

Shiao ve Akashi (1977) yaptıkları bir çalışmada aktifleştirilmiş kırmızı çamur kullanarak sulu ortamdan ortofosfatın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada kırmızı çamura göre % 5-30 arasında değişen oranlarda HCl içeren çözeltilerle 2 saat kaynattıktan sonra elde edilen ürünü 200-1000 °C arasında farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutarak elde ettikleri aktif örneklerle fosfat adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada asitle aktifleştirmenin kırmızı çamur yapısındaki sodalit türü bileşikler uzaklaştırması nedeniyle adsorpsiyon etkinliğinin artmasını sağladığı, ancak ısıtma işleminin kırmızı çamurun yüzey hidroksil gruplarının oluşumunun azalmasına neden olarak adsorpsiyon etkinliğini azalttığı belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada, % 16-20 oranında asitle aktive edilmiş kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesinin bazı alümina esaslı adsorbentlerden daha iyi olduğu belirtilmektedir.

Son yıllarda yapılan başka bir çalışmada yüksek miktarda konsantre sülfürik asitle muamele görmüş kırmızı çamur ile sulu çözeltiden orto ve tripoli fosfatın

uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu çalışmada her iki fosfat türü için kırmızı çamur dozunun, temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyonu aynı olan orto ve tripoli fosfat çözeltilerinden tam bir gidermenin sağlanabilmesi için tripoli fosfatın daha yüksek bir aktif kırmızı çamur dozuna ve temas süresine ihtiyaç duyduğu belirtilmektedir. 20 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler için orto fosfat durumunda 13.3 g/l dozuna ve 2 dk temas süresine ihtiyaç duyulurken, tripolifosfat durumunda ihtiyaç duyulan dozun 19.5 g/l ve temas süresinin de 67 dk olduğu belirtilmektedir (Koumanova vd., 1997).

Tümen vd. (1989) yaptıkları bir çalışmada sulardan ortofosfatın uzaklaştırılması için pirit külünün kullanılabilme imkanlarını araştırmışlardır. Bu amaçla pirit külüyle ve pirit külünün farklı konsantrasyonlarda HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ile muamelesi sonucu elde edilen aktifleştirilmiş örneklerle yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu, asitle aktifleştirmenin adsorpsiyon etkinliğini azalttığını ve pirit külünün fosfat giderilmesi için zayıf bir adsorbent olduğunu tespit etmişlerdir.

Benzer bir çalışmada ferrokrom üretim artışı curufun fosfat giderilmesi için kullanılması araştırılmıştır. Ferrokrom curufunun 50 g'ının 1 l 0.5 N konsantrasyonundaki farklı asitlerle aktifleştirilmesi sonucu giderme etkinliğinin önemli ölçüde arttığı ve değişik asitlerin aktifleştirmedeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada en iyi aktifleştirmenin H₂SO₄ ile sağlandığı belirtilmektedir (Tümen vd., 1988).

Yamada vd. (1986), sulu ortamdan fosfatların uzaklaştırılması için demir üretiminde artık olarak oluşan farklı karakterlerdeki curufların kullanılmasını araştırmışlardır. Çalışmada fosfatın adsorpsiyon etkinliğinin önemli ölçüde pH'ya bağlı olduğu ve pH 8'de maksimum adsorpsiyonun elde edildiği belirtilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon etkinliğinin önemli ölçüde adsorbentin porozitesine bağlı olduğu ve yüksek poroziteli yumuşak curuflar ile daha etkin bir gidermenin gerçekleştiği belirtilmektedir. Adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla arttığı, çözünmüş tuzların konsantrasyonunun artışıyla da azaldığı vurgulanmaktadır. Önemli bir bulgu olarak, fosfat adsorpsiyonu sonrası yapılan SEM ve EDX analizlerinin, fosfatın yüzeylerdeki kalsiyul, alüminyum, magnezyum ve silis aktif merkezlerine ilgisinin yüksek olduğu ve önemli bir kısmının kalsiyum hidroksit tarafından adsorbe edildiği belirtilmektedir.

Buraya kadar bahsedilen çalışmalarda elde edilen önemli bulgular toplu olarak Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Sulu Ortamdan Fosfatların Adsorpsiyonu Çalışmalarının Özet Sonuçları

Kullanılan Adsorbent	Özellikleri	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Alümina (1)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş üç farklı tip ticari alümina	Orto, piro, tripoli ve heksameta fosfatların karışımı	Sürekli-Kolon Çalışması	5-25 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons., 2 dk alıkonma süresi, pH=?	A tipi 17 mg PO ₄ ³⁻ /g, B tipi 10 mg PO ₄ ³⁻ /g C tipi >27 mg PO ₄ ³⁻ /g, % 99 giderme
Alümina (1)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş A tipi ticari alümina	Orto, piro, tripoli ve heksameta fosfatlar	Sürekli-Kolon Çalışması	5 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons. 2 dk alıkonma süresi, pH=?	Orto: 9 mg PO ₄ ³⁻ /g, piro: >30 mg PO ₄ ³⁻ /g, tripoli: >30 mg PO ₄ ³⁻ /g, heksameta: >25 mg PO ₄ ³⁻ /g
Alümina (2)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş -28+60 mesh	Orto	Sürekli diferansiyel yatak reaktör	5-25 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons., 2.18-6.65 g alümina, 75-225 cm ³ /dk akış hızı, pH=?	0.84-1.14 x10 ⁻⁵ gmol-PO ₄ ³⁻ /dk/g % 99 civarında giderme
Alümina (2)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş -28+60 mesh	Orto	Kesikli-Dengeleme	10-100 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons., 8 g/l doz, 1 ay, pH=?	1.3-13.08x10 ⁻⁵ gmol-PO ₄ ³⁻ /dk/g % 99 civarında giderme
Alümina (3,4)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş iki farklı alümina	Orto	Kesikli karıştırma	5-25 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons., ~2 g/l doz, pH=?	F1 222.5 µg-PO ₄ ³⁻ /g AHB 23.3 µg-PO ₄ ³⁻ /g
Alümina (5)	0.3-1 µm α-Al ₂ O ₃ 10 m ² /g yüzey alanı	Orto	Kesikli karıştırma kinetik çalışma	pH=4.3, 2.5 g/l doz 50 °C, 3x10 ⁻⁴ M PO ₄ ³⁻ Baş, Kons.	1. derece hız sabiti 0.022 gtn ⁻¹ Aktivasyon enerjisi: 2.4 kcal/mol
Alümina (6)	0.3-1 µm α-Al ₂ O ₃ 10 m ² /g yüzey alanı	Orto	Kesikli karıştırma	pH=4.0, 3.3 g/l doz 25 °C, 1.67x10 ⁻⁴ M PO ₄ ³⁻ Baş, Kons.	~38 µmol/g

(1) Yee, 1966; (2) Winkler ve Thodos, 1971; (3) Gangoli ve Thodos, 1973; Gangoli ve Thodos, 1974; (5) Chen vd., 1973a; (6) Chen vd., 1973b

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellikleri	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Alümina (7)	Yüzey Alanları 1-290 m ² /g arasında olan 7 değişik alümina	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	pH=4-7, 0.5 g/l doz, 10 mg P/l Baş. Kons., 7 gün temas	1.9 ile 17.5 mg P/g arasında değişen adsorpsiyon kapasiteleri, % 10-88 arasında giderme verimleri
Alümina (7)	Yüzey Alanı 290 m ² /g ve Al ₂ (SO ₄) ₃ ile muamele görmüş, gözenekliliği 0.4	Orto fosfat, fosfit, hipofosfit ve tripoli fosfat	Kesikli-Çalkalamalı	pH=4-7, 0.5 g/l doz, 10 mg P/l Baş. Kons., 7 gün temas	Orto fosfat, fosfit ve hipofosfit 35 mg P/g, tripoli fosfat 23 mg P/g
Alümina (8)	-70 µm	Orto	Kesikli-Çalkalamalı + Kolon Çalışması	0.0032-0.32 mmol-P/l baş. Kons., pH=7, 20°C'de 7 gün çalkalama	350-640 mmol-P/kg adsorpsiyon kapasiteleri
Alüminyum Hidroksit (9)	Amorf, -60 mesh	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	12 mg P/l, 0.1 g/l doz, pH 5'de 30 dk çalkalama	3.90 mg P/g
Alüminyum Hidroksit (10)	Amorf, taze çöktürülmüş, 147.2 m ² /g yüzey alanı, pI _{gpc} =9.75	Orto, inositol hekza fosfat, inositol mono fosfat, glukoz-6-fosfat	Kesikli-Çalkalamalı, Kinetik çalışma	Başlangıç pH=4.5, P kons. 0.5 mM, 0.5 g/l doz ve 24 st çalkalama	Orto 851 µmol P/g, İHP 830 µmol P/g, İMP 181 µmol P/g, G6P 152 µmol P/g Aktivasyon Enerjileri, sırasıyla 48, 89, 100 ve 108 kJ/mol-P.
Alüminyum Hidroksit (11)	Amorf, Kısa vadede çöktürülmüş, 147.2 m ² /g yüzey alanı, pI _{gpc} =9.75	Orto, inositol hekza fosfat, glukoz-6-fosfat	Kesikli-Çalkalamalı, Kinetik çalışma	pH=4.5, P kons. 0.5 mM, 0.5 g/l doz ve 6 st çalkalama	Orto 894 µmol P/g, İHP 911 µmol P/g, G6P 133 µmol P/g

(7) Urano ve Tachikawa. 1991; (8) Brattebo ve Odegard, 1986; (9) Hsu ve Rennie, 1962; (10) Shang vd., 1990; (11) Shang vd., 1992

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellği	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Alüminyum Hidroksit (12)	Amorf, 120 m ² /g yüzey alanı	Orto fosfat-okalat yarışmalı adsorpsiyonu	Kesikli-Çalkalamalı	pH=4'de 50 µmol fosfat, 50 µmol oksalat, 50 mg Al(OH) ₃ , 48 st temas	Tek fosfat ~800 µmol P/g Fosfat + oksalat karışımı ~400 µmol P/g
Alüminyum Hidroksit (13)	Al ₂ (SO ₄) ₃ çözeltisinden çöktürülmüş, amorf	Orto	Kesikli-Karıştırmalı	pH=7.0, Sürekli pH ayarlama	PO ₄ ³⁻ /Al mol oranı ~1
Böhmit (γ-AlOOH) (14)	Sentetik, yüzey alanı 187.2 m ² /g, 0.05 µm çapında, 0.4-0.6 µm uzunluğunda lifler halinde, pI _{gpc} =9.4	Orto	"Concentration-null" metoduyla	0.1 mmol-P/l fosfat kons., pH=4, 1.33 g/l doz	337±55 µmol P/g
Jibsit (15)	26-39 m ² /g yüzey alanı	Orto	Kesikli-Karıştırmalı pH-stat, fosfat-stat	pH=5, 40 gün, 10 ⁻² -10 ⁻⁵ M Baş. Kons.	1.4-23 µmol/m ² Aktivasyon Enerjisi 63±4 kJ/mol-P
Kaolinit (5)	-74 µm kaolinit 10.7 m ² /g yüzey alanı	Orto	Kesikli-Karıştırmalı, Kinetik Çalışma	pH=4.6, 7.5 g/l doz 50 °C, 3x10 ⁻⁴ M PO ₄ ³⁻ Baş. Kons.	1. derece hız sabiti 0.022 gün ⁻¹ Aktivasyon enerjisi 2.4 kcal/mol
Kaolinit (6)	-74 µm kaolinit 10.7 m ² /g yüzey alanı	Orto	Kesikli-Karıştırmalı	pH=4.0, 8.2 g/l doz 25 °C, 8.7x10 ⁻⁵ M PO ₄ ³⁻ Baş. Kons.	~4.2 µmol/g
Alofen (7)	Yüzey alanları 335 ve 93 m ² /g olan alofen örnekleri	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	pH=4-7, 0.5 g/l doz, 10 mg P/l Baş. Kons., 7 gün temas	Sırasıyla 21.0 ve 3.0 mg P/g
Demir (III) Hidroksit (11)	Amorf, Kısa vadede çöktürülmüş, 293 m ² /g yüzey alanı, pI _{gpc} =8.0	Orto, inositol hegzafosfat, glukoz-6-fosfat	Kesikli-Çalkalamalı, Kinetik çalışma	pH=4.0, P kons. 0.5 mM, 0.5 g/l doz ve 6 st çalkalama	Orto 644 µmol P/g, İHP 114 µmol P/g, G6P 316 µmol P/g

(12) Violante vd., 1991; (13) Lijklema, 1980; (14) Bleam vd., 1991; (15) Van Riemsdijk ve Lyklema, 1980

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellikleri	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Jeotit (α -FeOOH) (16)	Boyut 1-3 μ m ve ϕ 100 nm olan çubuklar şeklinde, yüzey alanı 14.1 m ² /g	Orto fosfat ve fosfolipitler	Kesikli -Çalkalamalı	pH=6.0, 6.7 g/l doz, 25°C'de 70 st temas	Orto 47 μ mol/g, Fosfolipit 23.9 μ mol/g
Jeotit (α -FeOOH) (17)	Fe(NO ₃) ₃ 'dan çöktürülmüş, yüzey alanı 40 m ² /g, pH _{zpc} =7.04	Orto, glukoz-1-fosfat, inositol heksoz fosfat	Kesikli-Çalkalamalı	pH=4.5, 0.2-400 mM P çözü., 10 g/l doz, 6 st temas süresi	Orto 5.41 μ mol P/m ² , GIP 5.06 μ mol P/m ² , İ6P 1.37 μ mol P/m ²
Jeotit (α -FeOOH) (18)	Yüzey alanı 51.8 m ² /g, pH _{zpc} =7.6	Orto	Yarışmalı-Dengeleme	pH=3-5, 0.25 g/l doz, 20 °C'de 24 st, deniz suyunda	27 μ mol P/g
Jeotit (α -FeOOH) (19)	80 m ² /g yüzey alanı	Orto	Dengeleme	pH=3.5	210 μ mol P/g
Lepidokrosit (γ -FeOOH) (19)	108 m ² /g yüzey alanı	Orto	Dengeleme	pH=3.5	540 μ mol P/g
Hematit (α -Fe ₂ O ₃) (19)	22 m ² /g yüzey alanı	Orto	Dengeleme	pH=3.5	170 μ mol P/g
β -Demir (III) Hidroksit (19)	0.03-0.05 mm	Orto	Dengeleme	pH=3.5	860 μ mol P/g
Demir (III) Hidroksit Jeli [Fe(OH) ₃] (19)	257 m ² /g yüzey alanı, amorf	Orto	Dengeleme	pH=3.5	950 μ mol P/g

(16) Van Der Meeren vd., 1989; (17) Ognalaga vd., 1994; (18) Hawke vd., 1989; (19) Parfitt vd., 1975

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellığı	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Alümino hematit (20)	0-0.142 arasında farklı Al_2O_3/Fe_2O_3 mol oranlarına ve 6.2-11.5 m^2/g arasında farklı yüzey alanlarına sahip	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	pH=6, 14.3 g/l doz, 25 °C'de 1 gün temas	0.19-3.3 $\mu mol P/m^2$ (20.1-146.5 $\mu mol P/g$)
Toprak (21)	Hafif asidik	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	0-60 mg-P/l baş. Kons., pH=7, 100 g/l doz, 6 st temas müresi	69 $\mu g P/g$
Toprak (22)	İyi havalandırılmış iki farklı toprak	Orto	Kesikli-Çalkalamalı	0-50 mg-P/l baş. Kons., 10 g/l doz, 25°C'de 24 st temas	Langmuir kapasiteleri sırasıyla 250 ve 200 mg-P/kg, BET kapasiteleri sırasıyla 303 ve 291 mg-P/kg
Serpentin (23) $[Mg_6Si_4O_{20}(OH)_8]$	-16+30, 130+60 ve -120 mesh	Orto, piro, meta ve tripoli fosfatların karışımı	Kesikli-Karıştırmalı ve Sürekli-Kolon çalışması	11 mg P/l baş. Kons., Kesikli: 10 g/l doz Sürekli: 2.5 cm çapında, 30 cm yüksekliğinde yatak, 2 l/st hız	Kesikli 0.57 mg P/g, Sürekli 1.2 kg P/m ³ yatak hacmi
Yarı kalsine dolomit (24)	650-750 °C'de kalsine edilmiş, ortalama 0.5 mm partikül boyutunda	Orto	Sürekli-Kolon çalışması	Litresinde 25 mg P_0^{3-} , 50 mg NH_4^+ , 30 mg Ca, 5 mg Mg içeren ve pH'sı 7.5-8.5 olan sentetik atıksu	20 mg P_0^{3-}/g
Cam (25)	Porozitesi yüksek, yüzey alanı 254 m^2/g	Orto	Kesikli-Karıştırmalı	pH=2.0, 2.5 g/l doz, 5×10^{-4} MP kons., 25 °C'de 30 dk temas	~54.1 $\mu mol/g$

(20) Barron vd., 1988; (21) Hsu, 1964; (22) Mehadi ve Taylor, 1988; (23) Bulusu vd., 1978; (24) Roques vd., 1991; (25) Dalas ve Koutsoukos, 1990

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellik	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Silisyum dioksit (25)	Porozitesi yüksek, yüzey alanı 104 m ² /g	Orto	Kesikli-Karıştırma	pH=2.0, 2.5 g/l doz, 5x10 ⁻⁴ MP kons., 25 °C'de 30 dk temas	~25.4 µmol/g
Aktif Karbon (26)	Badem kabuğundan CO ₂ atmosferinde 840 °C ve 30 st'de elde edilmiş yüzey alanı 968 m ² /g olan	Orto	Kesikli-Çalkalama ve Sürekli-Kolon	Kesikli: 4-50 mg P/l, 2 g/l doz, 48s t temas. Sürekli: 50 mg P/l kon. 2cm ³ /dk akış hızı, 2 g karbon içeren kolon	4.90 mg P/g
Aktif Karbon (26)	Zeytin Çekirdeğinden CO ₂ atmosferinde 840 °C ve 30 st'de elde edilmiş yüzey alanı 1030 m ² /g olan	Orto	Kesikli-Çalkalama ve Sürekli-Kolon	Kesikli: 4-50 mg P/l, 2 g/l doz, 48s t temas. Sürekli: 50 mg P/l kon. 2cm ³ /dk akış hızı, 2 g karbon içeren kolon	4.40 mg P/g
Aktif Karbon (27)	Demirhindi kabuğundan ZnCl ₂ ile ısıtılarak elde edilmiş (Yıkamamış)	Orto	Kesikli-Çalkalama	pH= 6.0 30 mg P/l, 0.1 g/l doz, 2 st çalkalama	69.10 mg P/g
Aktif Karbon (27)	Demirhindi kabuğundan ZnCl ₂ ile ısıtılarak elde edilmiş (Yıkamamış)	Orto	Kesikli-Çalkalama	pH= 6.0 30 mg P/l, 0.3g/l doz, 2 st çalkalama	12.33 mg P/g
Turba (28)	% 3 ve % 6 demir oksitle iyileştirilmiş	Orto	Kesikli-Karıştırma	5-50 mg P/l baş. Kons., 30-60 g/kg doz, 25 °C'de 4 gün temas	% 3'lük 0.98 mg P/g, % 6'luk 1.65 mg P/g
Kum (28)	% 3 ve % 6 demir oksitle iyileştirilmiş	Orto	Kesikli-Karıştırma	5-50 mg P/l baş. Kons., 30-60 g/kg doz, 25 °C'de 4 gün temas	% 3'lük 0.77 mg P/g, % 6'luk 1.43 mg P/g

(26) Ferro-Garcia vd., 1990; (27) Bhargava ve Sheldarkar, 1993a; (28) James vd., 1992

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellığı	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Uçucu Kül (3, 4)	HNO ₃ ile aktifleştirilmiş iki farklı altınına	Orto	Kesikli-karıştırma	5-25 mg PO ₄ ³⁻ /l çöz. Kons., ~1 g/l doz, pH=?	135.7 µg PO ₄ ³⁻ /g
Uçucu Kül (29)	Linyit uçucu külü	Orto	Kesikli-Karıştırma	1 mg P/l kons., 2.5 g/l doz, 30 °C'de 30 dk temas, pH=?	~0.39 mg P/g, 2.5 g/l' nin üzerindeki dozlarda % 90' ın üzerinde giderme verimleri
Uçucu Kül (30)	Ca içeriği yüksek uçucu küller (~% 40 CaCO ₃)	Orto	Kesikli-Karıştırma	5.6 mg PO ₄ ³⁻ /l baş. Kons., 25 g/l doz, 15 dk temas, pH=?	~0.22 mg P/g, % 98 giderme verimi
Uçucu Kül (31)	Yüksek Ca içerikli, yüzey alanı 6.1 m ² /g	Orto	Kesikli-Karıştırma	pH= 5.25, 10 g/l doz, 25 °C'de 20 st temas	~39.0 µmol/g
Uçucu Kül (32)	Farklı karakterlerde ve ~200 mesh fraksiyonunda 4 uçucu kül	Orto, piro, tripoli ve heksameta fosfatlar	Kesikli-karıştırma	Kendi karışım pH' ları, 0.5-20 g/l doz, 10 mg-P/l baş. Kons., 60 dk temas	Soma, Seyitömer ve Elbistan uçucu kulleriyle, 5 g/l dozda ~% 100 orto fosfat; 20 g/l dozla ~% 100 pirofosfat; 10 g/l dozla ~% 100 tripoli fosfat ve 20 g/l dozla ~% 80-90 meta fosfat giderme etkinliği
Kırmızı Çamur (33)	HCl ile ve ısıtarak aktifleştirilmiş	Orto	Kesikli-Karıştırma	1-50 mg-P/l baş. Kons., 0.2-2 g/l doz	1.2 mg P/g

(29) Fine ve Jensen, 1981; (30) Deborah ve Marcia, 1979; (31) Vordonis vd., 1988; (32) Tümen, 1988, (33) Shiao ve Akashi, 1977

Devamı var

Tablo 7.1'den devam

Kullanılan Adsorbent	Özellik	Fosfat Türü	Çalışma Şekli	Fosfat Giderme Şartları	Önemli Bulgular Adsorpsiyon Kapasitesi, Kinetik Veriler, v.s.
Kırmızı Çamur (34)	Yüksek miktarda H_2SO_4 ile muamele görmüş	Orto ve tripoli fosfatlar	Kesikli-Karıştırma	pH=7.0, 20 mg PO_4^{3-}/l Baş. Kons. Orto: 13.3 g/l doz, 2 dk temas. Tripoli: 19.5 g/l doz, 67 dk temas.	Orto 1.3 mg PO_4^{3-}/g , Tripoli 1.03 mg PO_4^{3-}/g
Pirit Külü (35)	-200 mesh	Orto	Kesikli-Karıştırma, Sürekli-Kolon	pH=5.0 10 mg P/l baş. Kons. Kesikli: 50 g/l doz ve 60 dk temas. Sürekli: 140 ml/st besleme ve 200 g yatak	Kesikli 0.146 mg P/g, Sürekli 0.101 mg P/g
Ferrokrom Curufu (36)	H_2SO_4 ile aktifleştirilmiş, -200 mesh	Orto	Kesikli-Karıştırma	pH=5.0 10 mg P/l baş. Kons. 10 g/l doz, 60 dk temas	0.8 mg P/g
Yüksek Fırın Curufu (37)	0.63-2.0 mm boyutlarında, ~2.5 g/cm ³ yoğunluğunda, porozitesi 0.2	Orto	Kesikli-Karıştırma	7.5 mg-P/l baş. Kons., 20 g/l doz, 2 saat temas, pH=8.0	~320 µg P/g

(34) Koumanova vd., 1997; (35) Tümen vd., 1989. (36) Tümen vd., 1988; (37) Yamada vd., 1986.

8. MATERİYAL VE METOD

8.1. Boksitin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan boksit örneği, Konya'da bulunan Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmeleri'nden temin edildi. Boksitin silolardan fabrika sahasına taşınması sırasında tesise giren ham maddenin belli periyotlarda analiz edilmesi için kırılarak biriktirildiği noktadan dörtleme usulüne göre -4 mesh fraksiyonunda 30 kg örnek alındı.

Farklı fraksiyonlarda boksit örnekleri hazırlamak için alınan örnek bilyalı değirmende öğütüldü ve yaş olarak elendi. Bu şekilde -30+50; -50+100; -100+120; -120+140; -140+170 ve -170+200 ve -325 mesh fraksiyonlarında örnekler hazırlandı. Ayrıca partikül boyutunun etkisinin araştırıldığı deneylerin dışındaki çalışmalarda kullanılan ana boksit örneği alınan numunenin tamamının 200 mesh'lik elekten geçecek şekilde öğütülmesiyle hazırlandı. Öğütülen ve yaş olarak elenen bu örnekler daha sonra ağırlıklarının 5 katı kadar destile su ile karıştırılarak 30 dk süreyle çalkalandı. Bu işlemin sonunda tromp yardımıyla nuçeden süzüldü ve önce oda sıcaklığında daha sonra da 100°C'deki etüvde 4 saat süreyle kurutuldu. Kurutma işleminden sonra topaklaşan örnekler dağıtıldı ve deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi.

8.2. Boksitin Aktifleştirilmesi

Boksitin adsorpsiyon kabiliyetinin artırılması için farklı yöntemlerle aktifleştirilmesi araştırıldı. Bunun için ilk olarak boksit örneklerinin farklı sıcaklıklarda ısıtılarak aktifleştirilmesi araştırıldı. İkinci olarak boksitin asitle aktifleştirilmesi incelendi. Farklı yöntemlerle elde edilen aktifleştirilmiş boksit örnekleri standartlaştırılmış şartlarda pH'ya bağlı olarak orto fosfat adsorpsiyon deneylerine tabi tutuldu. Bu yolla en iyi aktifleştirme şekli belirlenmiş oldu.

Boksitin asit ile aktifleştirilmesinin araştırılması için boksit örnekleri farklı miktarlarda, hidroklorik asit ile muamele edildi. Bunun için -200 mesh boyut fraksiyonundaki 50 gr'lık boksit örnekleri 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 M konsantrasyonlarındaki 1 litre HCl çözeltileriyle geri soğutucu altında ve manyetik olarak karıştırılmak suretiyle 2 st boyunca kaynatıldı. Bu süre sonunda karışım yine geri

soğutucu altında soğumaya bırakıldı. Soğumuş karışım su trompu yardımıyla mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çözünebilen bileşenlerin ve asit kalıntısının giderilmesi için elde edilen boksit keki tekrar 1 litre destile suda süspanse edilerek 30 dk süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda tekrar tromp yardımıyla süzülerek ayrılan katı kısım önce oda sıcaklığında kurutuldu ve oluşan topaklar 200 meshlik elekten geçecek şekilde dağıtıldı. Daha sonra örnek 100 °C'de 4 saat süre ile kurutuldu ve tartılarak ağırlık değişimleri tayin edildi. Bu şekilde hazırlanan örnekler deneylere kadar kapalı kaplarda muhafaza edildi.

Ayrıca aktifleştirmenin mekanizmasının ortaya konmasına yardımcı olmak amacıyla 1.0 M HCl çözeltisiyle muamele sonrası elde edilen karışıma soğuduktan nötral pH oluşuncaya kadar 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Daha sonra benzer işlemler uygulanarak deneylere hazır hale getirildi. Yine aynı amaçla bir örnek de boksitin aynı şartlarda 1.0 M NaOH çözeltisiyle muamelesi ile hazırlandı.

Bu arada aktifleştirme sonrası elde edilen süzüntüler, uzun süre muhafaza edilebilmek için 5 ml derişik HNO₃ içeren kaplara alındı ve belirli hacimlere tamamlandı. Bu çözeltelerde daha sonra boksitten çözünerek uzaklaşan Fe ve Al miktarları belirlendi. Süzüntülerdeki Al ve Fe analizleri Perkin-Elmer 370 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapıldı. AAS ile Al analizleri, N₂O-Asetilen aleviyle, 309.3 nm dalga boyu ve 0.7 nm slit aralığında; Fe analizleri, hava-asetilen aleviyle, 248.3 nm dalga boyu ve 0.2 nm slit aralığında yapılmıştır.

Isıtma ile aktifleştirme çalışmalarında -200 mesh boyut fraksiyonuna sahip boksit örneklerinden 50 g tartılarak 250 ml hacmindeki sabit tartıma getirilmiş porselen kapsüllere ince bir tabaka halinde yayıldı. Daha sonra boksit örneklerini içeren kapsüller 200, 400, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda 2 st süre ile Termolyne marka elektrik fırınında ısıtma işlemine tabi tutuldu. Isıtma işlemi sırasında örnekler 30 dk ara ile fırından alınarak iyice karıştırıldı ve tekrar kapsül içine yayılarak fırına kondu. Isıtma sonrası fırından alınan örnekler desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak ağırlık değişimleri tayin edildi. Topaklaşan örnekler dağıtıldı ve deneylerde kullanılıncaya kadar kapalı kaplarda muhafaza edildi.

8.3. Boksit Örneklerine Uygulanan Analizler

8.3.1. Kimyasal Analizler

Deneylerde kullanılan orijinal boksit örneğinin ve bazı aktifleştirilmiş örneklerin kimyasal analizleri, Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmeleri Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Kullanılan kimyasal analiz yöntemleri kısaca şöyledir: Boksitin kızdırma kaybı tayini, örneğin 1100°C'de sabit tartıma getirilerek meydana gelen ağırlık değişiminin ölçülmesiyle belirlendi. Boksitte silis, alüminyum, demir, titanyum ve fosfor analizleri, boksitin $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ karışımıyla eritişe tabi tutularak çözünürleştirmesini takiben elde edilen çözeltide çeşitli gravimetrik, kompleksometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle yapıldı. Silis analizi, asitli ortamda silisin jelatinle çöktürülüp SiO_2 şeklinde yakılarak HF ile SiF_4 şeklinde uçurulmasıyla; alüminyum tayini, demir ve titanyumun hidroksitleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırıldıktan sonra ksilenol oranj indikatörü yanında Trilon-B ile alüminyumun kompleks oluşumuyla; demir tayini, Fe^{3+} iyonlarının KSCN indikatörlüğünde TiCl_3 ile indirgenmesiyle; titanyum tayini ise Ti^{4+} iyonlarının H_2SO_4 'lü ortamda H_2O_2 ile verdiği kompleksin absorbansının kolorimetrik olarak ölçülmesiyle; fosforun tayini, çözeltideki fosfatların, asitli ortamda amonyum molibdatla verdiği sarı renkli kompleksin, Fe^{2+} iyonları ilavesiyle mavi renkli komplekse dönüşmesi ve bu kompleksin absorbansının kolorimetrik olarak ölçülmesiyle gerçekleştirildi. Boksitteki vanadyumun miktarı, örneğin $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ karışımıyla çözünürleştirildikten sonra elde edilen çözeltideki vanadyumun H_2O_2 ile verdiği kahverengi kompleksin kolorimetrik olarak ölçülmesiyle belirlendi. Kalsiyum analizi, HCl ve HNO_3 ile çözündürülmüş örnekten R_2O_3 uzaklaştırıldıktan sonra kalan süzüntüde Trilon-B ile yapılan kompleksometrik tayinle yapıldı. Kükürt toplamı, $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ile çözünürleştirilen örnekten BaSO_4 halinde çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edildi. Son olarak boksitteki CO_2 analizi kalsimetrik yöntemle yapıldı (Solymar vd., 1979) .

8.3.2. Mineralojik Analizler

Orijinal ve farklı yöntemlerle aktifleştirilmiş boksit örneklerinin fosfat adsorpsiyonu öncesi ve sonrası mineralojik analizleri gerçekleştirildi. Bu analizler X-Işın difraksiyon yöntemi ve toz difraksiyon tekniği ile yapıldı. Bu amaçla Etibank Seydişehir

Alüminyum İşletmeleri Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Siemens D5000 X-Işını Difraktometresi kullanıldı. Analiz için numunelerin tamamı 325 mesh'lik elekten geçecek şekilde havanda öğütüldü ve numune kaplarına preslenerek yerleştirildi. Tüm örnekler, radyasyon kaynağı olarak Cu tüpü kullanılmasıyla elde edilen $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile, 40 kV tüp voltajı ve 30 mA akım şiddeti uygulanarak analiz edildi. Bu şartlar altında alınan difraktogramlar, kalitatif sonuçları elde etmek üzere, cihaza ait yazılım programı kullanılarak bilgisayar yardımıyla değerlendirildi.

Ayrıca orijinal boksitin kantitatif mineralojik analizleri de yapıldı. Bunun için, önceden standardize edilmiş ve mineralojik bileşimleri kesin olarak bilinen boksit örneklerine ait aynı şartlarda alınmış difraktogramlardan faydalandı. Bilinmeyen örnekte belirlenen mineral fazlarına ait karakteristik piklerin alanları, standart olarak kullanılan örneklerdeki aynı minerallerin karakteristik pik alanlarıyla mukayese edilerek kantitatif mineralojik bileşim ortaya kondu.

8.3.3. Partikül Boyut Dağılımı Tayinleri

Orijinal ve ısıtma ile aktifleştirilmiş boksit örneklerinin partikül boyut dağılımı analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Seramik ve Toz Metalurjisi Laboratuvarları'nda Master Sizer Lazer Tiekniği ile yapıldı. Bunun için Malvern Instruments Mastersizer X lazerli sayım cihazı kullanıldı. Cihazdan alınan ölçümler Mastersizer X Ver. 1. 2a bilgisayar programıyla değerlendirilerek örneklerin partikül boyut dağılımları ve ortalama partikül büyüklükleri belirlendi.

8.3.4. Yüzey Alanı Tayinleri

Orijinal ve aktifleştirilmiş boksit örneklerinin yüzey alanı tayinleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Seramik ve Toz Metalurjisi Laboratuvarları'nda Tek Noktalı N_2 -BET Yöntemi ile yapıldı. Bunun için Micromeritics-Flowsorb 2300 cihazı kullanıldı. Ölçümler He ve N_2 gaz karışımları kullanılarak gerçekleştirildi. Bu cihazdan alınan veriler ASAP 2000 Ver. 1.03 bilgisayar programıyla değerlendirildikten sonra tek noktalı N_2 -BET yüzey alanları belirlendi.

8.3.5. Porozite ve Yoğunluk Tayinleri

Orijinal boksit örneğinin ve en iyi sonucu veren aktifleştirilmiş boksit örneğinin porozite ve yoğunluk analizleri ODTÜ Kimya Mühendisliği Laboratuvarları'nda civa penetrometrelili porozite ve yoğunluk tayin yöntemi ile yapılmıştır. Bu tayinler için Micromeritics Pore Sizer 9310 model porozimetre cihazı kullanılmıştır. Cihazdan 1-26880 psia basınçları arasında elde edilen veriler Poresizer 9310 Ver. 1.05 bilgisayar programıyla değerlendirilerek örneklere ait porozite dağılımları, toplam porozite, görünür yoğunluk ve gerçek yoğunluk sonuçları elde edilmiştir.

8.3.6. Termal Analizler

Orijinal boksitin Diferansiyel Termal Analizleri ve Termal Gravimetrik Analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Laboratuvarları'nda bulunan Shimadzu DTA-TG-DSC cihazı ile gerçekleştirildi. DTA analizleri için boksit örneği 10 °C/dk ısıtma hızında 1250 °C'ye kadar, TG analiz için de yine aynı ısıtma hızıyla 950 °C'ye kadar ısıtıldı. Cihazdan alınan sonuçlar ilgili bilgisayar programıyla değerlendirilerek orijinal boksite ait DTA ve TG eğrileri elde edildi.

8.3.7. Sıfır Net Proton Yükü Noktası (PZNPC) Tayinleri

Orijinal boksit örneğinin ve aktifleştirmede en iyi sonucu veren boksit örneğinin PZNPC tayinleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yapıldı. Potansiyometrik titrasyonla bu tayinin yapılışı için literatürde pek çok yöntem bulunmakla beraber, bu yöntemler aynı temele dayanmaktadır ve sadece uygulama şekilleri farklılıklar göstermektedir. Bu çalışmada Tamura vd. (1996) tarafından MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 ve Al_2O_3 'ün PZNPC değerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemle bu analiz gerçekleştirildi. Yöntemin uygulanışı şöyledir.

Analizin gerçekleştirilmesi için ortamda boksitin olduğu ve olmadığı durumda iki ayrı titrasyon işlemi uygulandı. Önce 500 ml'lik bir dört boyunlu balona 250 ml destile

suyla hazırlanmış 0.01 M NaCl içeren ve pH'sı NaOH ile yaklaşık 12'ye ayarlanan çözelti kondu. Daha sonra bu çözeltiye 2.5 g boksit örneği ilave edildi. Bu karışım manyetik olarak karıştırılırken karışımdan, azot gazı yaklaşık 2 st süre ile geçirildi. Azot gazı nemce doyurulmak için önce bir gaz yıkama şişesindeki destile sudan geçirildi. Azot gazının geçirilmesiyle çözünmüş CO₂'in uzaklaşması sağlandı. Bu karışıma bir kombine cam elektrot daldırılarak, karışım pH'sı kararlı oluncaya kadar beklendi. Daha sonra bilinen konsantrasyonlarda ve miktarlarda HCl çözeltisi hassas bir şekilde pipetle ölçülerek ilave edildi ve her ilaveden sonra pH değeri 0.01 birim değişmeyinceye kadar beklendi. İlave edilen asit miktarlarına karşı elde edilen kararlı okumalar kaydedildi. Bu işleme pH 2'nin altına düşüncüye kadar devam edildi. Bütün pH okumalarında Metler Delta 3000 model pH metre ve Ingold kombine cam elektrot kullanıldı. Aynı işlemler, her bakımdan aynı özellikte olan ve boksit içermeyen blank çözeltisine de uygulandı. Blank çözeltinin titrasyonunda da ilave edilen asit konsantrasyonları ve miktarları aynı tutuldu. Daha sonra süspansiyon ve blank için elde edilen okumalar ilave edilen HCl'in mol miktarlarına karşı grafiğe alındı. Süspansiyon ve blank için elde edilen titrasyon eğrilerinin kesişme noktası yüzey yüklerinin birbirine eşit olduğu noktadır. Bu noktaya karşılık gelen pH değeri, PZNPC değeri olarak belirlendi.

8.3.8. IR Analizleri

Orijinal boksit örneğinin, farklı şartlarda aktifleştirilmiş boksit örneklerinin ve fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen boksit örneklerinin IR analizleri ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanılarak yapıldı. Analiz yöntemi için literatürdeki çalışmalardan faydalanıldı (Solymar vd., 1979; Gado ve Orban, 1979; Merenkova ve Tsekhovol'skaya, 1985). Analiz için önce boksit örneklerinden KBr ile katı diskler hazırlandı. Bunun için 105 °C'de kurutulmuş spektroskopik amaçlı KBr'den (Merck, 1.04907.0100) yaklaşık 1.0 g tartıldı. Bunun üzerine, -200 mesh boyutuna öğütülmüş ve 100 °C'de kurutulmuş boksit örneklerinden hassasiyetle 1.5-2 mg tartılarak ilave edildi. Daha sonra karışım bir agat havanda iyice homojen oluncaya kadar öğütülerek karıştırıldı ve tekrar etüvde 2 st süreyle kurumaya bırakıldı. Bu karışımdan uygun miktarda örnek alınarak, vakum pompasına bağlanabilen disk hazırlama aparatı

kullanılarak Graseby-Specac marka 10 ton'luk hidrolik pres ile 1 cm çaplı diskler hazırlandı. Disklerin hazırlanması için 1 dk süreyle 8 ton/cm²'lik basınç uygulandı. Daha sonra FTIR cihazındaki ölçümler, cihaza bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için önce havadaki komponentlerden gelebilecek girişimleri önlemek için background taramalar yapıldı. Daha sonra aynı şartlarda örneği içeren KBr'li disk yerleştirilerek tarama yapıldı. Bütün ölçümler, 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığı için ve 16 tarama yapılarak gerçekleştirildi. Elde edilen IR spektrumları, aynı bilgisayar yazılımıyla gerekli bölgelerdeki genişletmeler yapılarak değerlendirildi.

8.4. Fosfat Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde boksit kullanılarak orto, kondense ve organik fosfatların ve bunların karışımlarının uzaklaştırılması araştırıldı. Bu nedenle farklı tuzlardan farklı fosfat çözeltileri hazırlandı. Deneylerde orto fosfat tuzu olarak Na₂HPO₄.2H₂O (Merck 6576) kullanıldı. Kondense fosfatların giderilmesi üç farklı bileşik için araştırıldı. Bunun için sodyum tripoli fosfat (Na₅P₃O₁₀; Sigma 7758-29-4), sodyum piro fosfat (Na₄P₂O₇.10H₂O; Merck 6591) ve Graham tuzu olarak da bilinen ve yaklaşık sodyum heksameta fosfat bileşiminde olan (NaPO₃)_n (Merck 6529) tuzundan çözeltiler hazırlandı. Benzer şekilde organik fosfatların giderilmesi deneylerinde de α-D-Glukoz-1-fosfat (Sigma 5996-14-5), adenosin tri fosfat (Sigma 51963-61-2) ve glisero fosfat (Merck 4164) olmak üzere üç farklı tuzdan çözeltiler hazırlandı.

Deneylerde kullanılan bütün fosfat tuzları kesin analizi bilinen yüksek saflıktaki bir orto fosfat tuzuna karşı analiz edildi. Bu amaçla, (NH₄)₂HPO₄ (Merck 1207) tuzu standart olarak kullanıldı. Bu tuzdan hazırlanan 1000 mg/l konsantrasyonundaki stok çözeltiden uygun seyreltmelerle, kullanılan analiz yöntemine uygun aralığa düşecek şekilde standart çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu standart çözeltiler ayrı ayrı, orto, kondense ve organik fosfatların analizleri sırasında uygulanan işlemlere tabi tutularak, her farklı yöntem için kalibrasyon grafikleri elde edildi. Elde edilen bu kalibrasyon grafikleri yardımıyla deneylerde kullanılan bütün fosfat tuzları analiz edildi.

Kullanılan bütün fosfat tuzlarının kesin bileşimleri belirlendikten sonra bu tuzlardan gereken miktarlarda tartılarak destile suda çözülmek suretiyle 1000 mg-P/l konsantrasyonunda stok çözeltiler hazırlandı. Bu stok çözeltilerden 10 kat seyreltme ile 100 mg-P/l konsantrasyonundaki ara stok çözeltiler hazırlandı. Deney çözeltileri bu ara stok çözeltilerin destile suyla seyreltilmesi ile hazırlandı. Ayrıca hazırlanan organik ve kondense fosfat çözeltileri her deneyden önce orto fosfata dönüşen kesrinin belirlenmesi için analiz edildi. Tayin sınırlarında orto fosfat varlığına rastlandığı durumda çözeltiler yeniden hazırlandı. Deneylerin ve analizlerin yapımında kullanılan çözeltilerle ilgili bilgiler Ek.1’de verilmiştir.

Bütün adsorpsiyon deneylerinde 100 ml hacminde fosfat çözeltileri kullanıldı. Bunun için hazırlanacak çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak farklı miktarlardaki ara stok çözeltiler pipet yardımıyla 100 ml’lik balon jojeye alındı. Bu çözeltilere ortamın iyonik gücünü istenilen değerde tutabilmek için uygun miktarda 0.1 M NaCl çözeltisi ilave edildi. Ayrıca farklı pH’larda çözeltiler hazırlamak için uygun miktarlarda ve uygun konsantrasyonlarda NaOH ve HCl çözeltileri ilave edildikten sonra 100 ml’lik son hacme tamamlandı.

8.5. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada boksit kullanılarak sulu ortamdaki farklı fosfat türlerinin uzaklaştırılması araştırıldı. Bunun için orijinal ve aktifleştirilerek elde edilmiş boksit örnekleriyle kesikli ve sürekli adsorpsiyon deneyleri yapılarak, sulu ortamda inorganik orto ve kondense fosfatların ve organik fosfatların giderilme etkinliği üzerine çeşitli faktörlerin etkileri araştırıldı. Ayrıca bu üç fosfat türünün ikili ve üçlü karışımlarıyla pH’ya bağlı olarak kesikli deneyler yapıldı. Son olarak adsorpsiyon mekanizmalarının ortaya konması için pH’ya bağlı kesikli desorpsiyon deneyleri de yapıldı.

8.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri 250 ml hacmindeki pyrex camdan imal edilmiş şilifli ve plastik kapaklı erlenlerde gerçekleştirildi. Gerekli başlangıç konsantrasyonlarına sahip

fosfat çözeltileri, 100 mg-P/l konsantrasyonundaki stok çözeltilerden uygun seyreltmelerle hazırlandı. Bu çözeltiler hazırlanırken, sabit iyonik ortamın sağlanması için balon jojede 100 ml'lik son hacme tamamlanmadan önce, yeterli miktarda 0.1 M NaCl çözeltisi ilave edildi. İyonik gücün etkisinin incelendiği deneylerin dışındaki deneylerde NaCl konsantrasyonu 0.01 M olarak sabit tutuldu. Ayrıca çözeltilerin pH ayarlamaları, son hacme tamamlamadan önce, belli konsantrasyonlarda ve belli miktarlarda HCl ve NaOH çözeltileri ilave edilerek gerçekleştirildi. Daha sonra belirli fosfor konsantrasyonuna, NaCl içeriğine ve belirli asit veya baz içeriğine sahip çözeltiler, erlenlere alınarak, pH'ları Mettler Delta 3000 pH metre ile ölçüldü. Daha sonra bu çözeltilere ± 0.001 g hassasiyetle tartılmış uygun miktarlarda boksit örnekleri ilave edildi. Boksitin ilavesini takip eden ilk birkaç dakika içinde, karışımların başlangıç pH'ları ölçüldü. Daha sonra kapakları sıkıca kapatılan erlenler, Clifton marka sallantılı su banyosuna yerleştirilerek, termostatlara kontrol edilen sabit sıcaklıklarda 400 salınım/dk hızla çalkalanmaya tabi tutuldu. Belirli sürelerin sonunda banyodan alınan örneklerin bir kısmı, vakit kaybetmeden santrifüjlendi ve aynı anda karışımların son pH'ları ölçüldü. Santrifüj işlemi sonrası elde edilen süzüntülerin, aynı gün içerisinde, uygun analiz yöntemi kullanılarak fosfor içerikleri belirlendi. Daha sonra başlangıç ve son konsantrasyonlardan, aşağıdaki formüller yardımıyla, giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları hesaplandı.

$$\% \text{ Fosfat Adsorpsiyonu} = [(C_0 - C_i) / C_0] \times 100 \quad (8.1)$$

$$q = (C_0 - C_i) / m \quad (8.2)$$

Burada C_0 ve C_i sırasıyla başlangıçtaki ve temas sonunda çözeltide belirlenen fosfat konsantrasyonu (mg-P/l); q, adsorpsiyon yoğunluğu veya diğer bir deyişle birim adsorbent başına tutulan fosfat miktarı (mg-P/g) ve m ise adsorbent dozudur (g/l).

Bu şekilde yapılan deneylerle, ham boksitin sulu ortamdan orto fosfatın, farklı kondense fosfatların (piro, tripoli ve hegzameta fosfat) ve farklı organik fosfatların (α -D-glukoz-1-fosfat, adenosin tri fosfat ve glisero fosfat) giderilmesi üzerine pH'nın etkileri incelenerek, çalışmanın devamında kullanılacak kondense ve organik fosfat bileşiğinin seçimi yapılmıştır. Daha sonra ham boksitin sulu ortamdan orto, kondense ve

organik fosfatları uzaklaştırma özelliklerinin yanında bu üç fosfat türünün ikili ve üçlü karışımlar halinde birlikte bulunduğu çözeltilerden giderilme özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca farklı şartlarda aktifleştirilmiş örneklerle standartlaştırılmış kesikli orto fosfat adsorpsiyon deneyleri yapılarak en uygun aktifleştirilmiş örnek belirlenmiştir. Son olarak en uygun aktifleştirilmiş örnekle yine farklı fosfat türlerinin ayrı ayrı ve birlikte bulunduğu çözeltilerden giderilmeleri üzerine çeşitli faktörlerin etkileri araştırılmıştır.

Ham boksit ile sulu ortamdan farklı fosfat türlerinin giderilmesine pH'nın etkisinin araştırıldığı deneylerde, öncelikle orto fosfat çözeltileriyle deneyler yapılmıştır. Öncelikle uygun bir çalkalama süresi ve doz belirlenmek üzere bazı ön denemeler yapılmıştır. Yapılan bu ön denemelerle uygun çalkalama süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Daha sonra farklı pH'larda yapılan deneylerde bu süre kullanılmıştır. Buna göre pH'ya bağlı olarak orto, piro, tripoli, hegza meta fosfatlar ve glukoz-1-fosfat, adenosin tri fosfat ve glisero fosfat çözeltileriyle, 25 °C'de, 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonuna ve 0.01 M NaCl içeriğine sahip çözeltilerle ve 10 g/l ham boksit dozunda 2 saat süreyle 2-12 arasında değişen farklı karışım pH'larında çalkalama deneyleri yapıldı. Yapılan bu deneyler sonunda en uygun giderme pH'ları yanında, deneysel çalışmanın kalan kısmında kondense ve organik fosfatların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılacak bileşikler belirlendi.

Sulu ortamdan farklı fosfat türlerinin giderilmesine çalkalama süresinin etkisi, 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda, maksimum giderme pH'sında, 10 mg-P/l başlangıç fosfat ve 0.01 M NaCl konsantrasyonlarında, 10 g/l –200 mesh ham boksit dozu kullanılarak 5-1440 dk arasında değişen farklı sürelerde yapılan deneylerle incelendi. Bu deneyler sonunda konsantrasyon değişim hızının yaklaşık olarak 0.01 mg/l.dk civarına düştüğü süreler dengelenme süresi olarak kabul edilerek diğer parametrelerin incelenmesi sırasında bu süreler kullanıldı.

Başlangıç konsantrasyonunun etkisi yine 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda ve maksimum giderme pH'larında, 0.01 M NaCl içeren ve 2.5-50 mg-P/l arasında değişen farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerle, 10 g/l –200 mesh ham boksit dozunda ve en uygun giderme süresinde yapılan deneylerle incelendi.

Fosfat uzaklaştırılmasına adsorbent dozunun etkisi, 25 °C'de 10 mg-P/l konsantrasyonundaki ve 0.01 M NaCl içeren çözeltilere maksimum giderme pH'sında,

2.5-50 g/l arasında farklı dozlar sağlanacak şekilde -200 mesh ham boksit örneği ilave edilerek ve en uygun giderme süresinde çalkalanarak incelendi.

Fosfat adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisini incelemek amacıyla 25 °C'de, 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki hiç NaCl içermeyen, 0.001, 0.01, 0.1 ve 1 M NaCl içeren çözeltilerle, maksimum giderme pH'larında ve 10 g/l -200 mesh ham boksit dozunda uygun giderme sürelerinde çalkalama deneyleri yapıldı.

Son olarak sulu ortamdan fosfatların adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi incelendi. Bunun için yine 25 °C'de, 10 mg-P/l konsantrasyonundaki ve 0.01 M NaCl içeren çözeltilerle maksimum giderme pH'sında ve süresinde 10 g/l dozunda -30+40, -40+50, -50+100, -100+120, -120+140, -140+170, -170+200, -200+325, -200 ve -325 mesh fraksiyonlarında örneklerle çalkalama deneyleri yapıldı.

Karışık çözeltilerden fosfatlarını adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi için, hazırlanan orto-kondense, orto-organik, kondense-organik ikili karışımlarından ve her üçünün bir arada bulunduğu karışımlardan fosfatların uzaklaştırılması pH'ya bağlı olarak incelendi. Bunun için çözelti konsantrasyonları, her fosfat tuzundan eşdeğer miktarda içerecek şekilde, ikili karışımlar için 10 mg-P/l, üçlü karışım için de 9.9 mg-P/l ve 0.01 M NaCl içerecek şekilde hazırlandı. Bu çözeltilerle 25 °C'de, 10 g/l -200 mesh adsorbent dozunda 2 saat süreyle 2-12 pH aralığında deneyler yapılarak toplam giderme verimleri ve her bir fosfat türü için bireysel giderme verimleri belirlendi.

En verimli aktifleştirilmiş örneğin belirlenmesi için orto fosfat çözeltileriyle standardize edilmiş şartlarda pH'ya bağlı adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Bunun için her bir boksit örneğiyle 25 °C'de, 10 mg-P/l başlangıç fosfat konsantrasyonuna sahip ve 0.01 M NaCl içeren çözeltilerle 10 g/l dozdaki farklı karışım pH'larında ve 2 saat çalkalama süresi sonunda giderme verimleri belirlendi. Giderme etkinliğinin yüksek olması sebebiyle pH'ya bağlı olarak benzer sonuçların elde edildiği durumlarda, bu örneklerle aynı şartlar altında ve 5 g/l dozunda deneyler yapılarak en iyi sonucu veren aktif örnek belirlendi. Daha sonra bu aktif örneklerle yine sulu ortamdan farklı fosfat türlerinin ve karışık fosfatların uzaklaştırılması araştırıldı.

Ham boksit örnekleriyle yapılan deneylerden farklı olarak, en iyi şartlarda aktifleştirilmiş boksit örneği ile yapılan deneylerde, pH'nın giderme verimi üzerine etkisi üç fosfat türü için de 2.5, 5.0 ve 10 g/l dozları için incelendi. Bu deneylerde diğer

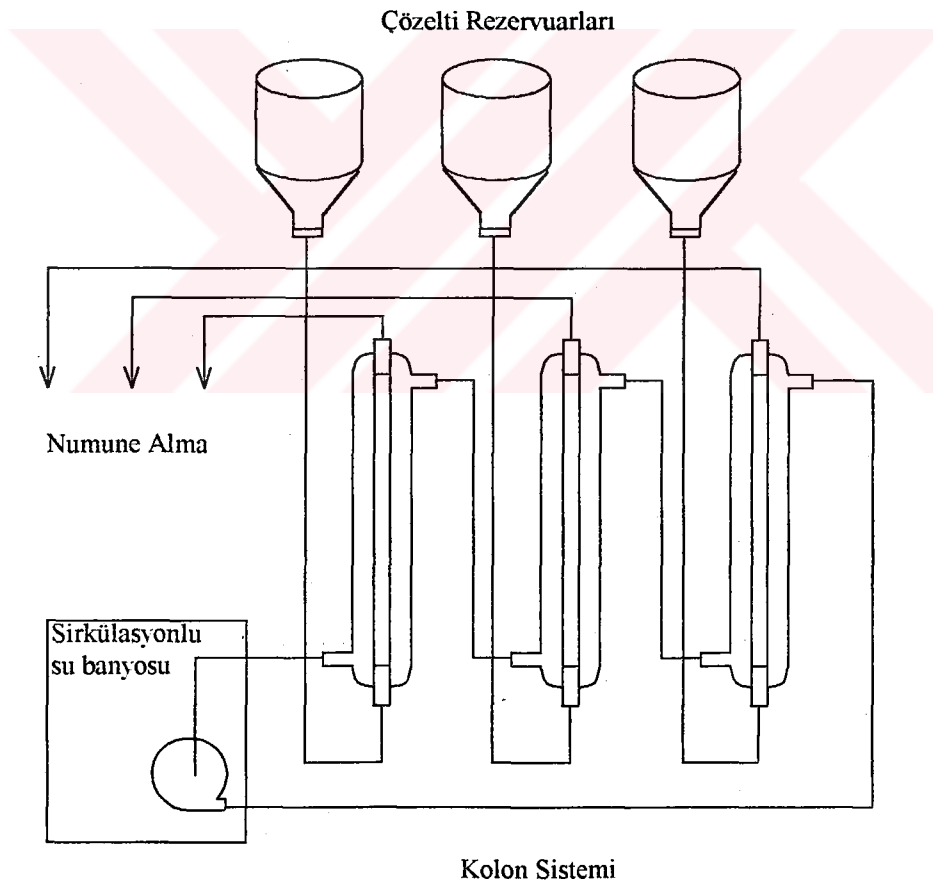
faktörlerin giderme verimi üzerine olan etkilerinin gözlenebileceği dozlar seçildi. Bu ön çalışmadan elde edilen dozlar kullanılmak şartıyla, orto, kondense ve organik fosfatların sulu ortamdan giderilmesine sıcaklık, süre, konsantrasyon, doz ve iyonik güç gibi faktörlerin etkisi, ham boksit ile yapılan çalışmadakine benzer olarak incelendi.

8.5.2. Sürekli Adsorpsiyon Deneyleri

Boksit kullanılarak sulu ortamdan fosfatların giderilmesine sürekli ortam şartlarının etkisini araştırmak için orto, kondense ve organik fosfat çözeltilerinin -50+100 mesh boyut fraksiyonuna sahip boksit örneği ile dolgulandırılmış kolondan geçirilmesiyle deneyler yapıldı. Bunun için kullanılan deney düzeneği şematik olarak Şekil 8.1’de görülmektedir. Kullanılan kolonlar, 9 mm iç çapına ve 26 cm yüksekliğe sahip olan cam kolonlardır. Bu kolonların alt tarafı cam yünüyle kapatıldı ve içerisi 25.0 g -50+100 mesh boksit örneği ile tamamen dolduruldu. Dolgunun üzerine de cam yünü kondu. Kolonların boksit örneği ile dolgulandırılmış kısmının uzunluğu 20 cm’dir. Ayrıca kolonların dış tarafında bir ceket bulunup, bir sirkülasyonlu su banyosu yardımıyla (Grant LTD 6G model) sıcaklığı 25 ± 0.1 °C’de sabit tutuldu. Kolonların üst kısmında bulunan çözelti rezervuarlarının kolon seviyesinden yüksek olması sebebiyle, deney çözeltilerinin kendi enerjileriyle yatak üzerinden akması sağlandı. Kolon girişine yerleştirilmiş olarak bulunan vana yardımıyla sabit bir akış hızı elde edildi. Bütün deneyler 25 ± 5.0 ml/st akış hızında gerçekleştirildi. Bu şartlarda kolonlardan yaklaşık iki yatak hacmine denk olan 25’er ml’lik örnekler alındı. Bu deney düzeneği kullanılarak bütün parametreler aynı olmak koşuluyla sadece başlangıç pH’ları farklı olan çözeltilerle deneyler yapıldı. Başlangıç pH’ları 2, 2.5 ve 3 olan ve 0.01 M NaCl içeren fosfat çözeltileriyle yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak biriktirilen 25 ml hacmindeki çözeltilerin önce pH’ları ölçüldü. Daha sonra uygun analiz yöntemleri kullanılarak çözeltilerin fosfor içerikleri belirlendi. Bu işleme kolon çıkış konsantrasyonu yaklaşık giriş konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar devam edildi. Bu şekilde yapılan deneylerle -50+100 mesh fraksiyonuna sahip orijinal boksit ile orto, kondense ve organik fosfatların sürekli kolon sisteminde giderilme etkinliği incelendi.

8.5.3. Desorpsiyon Deneyleri

Orto, kondense ve organik fosfatların orijinal ve en iyi aktifleştirilmiş boksit ile belirli şartlarda adsorpsiyonu sonucu elde edilen katı örnekler desorpsiyon deneylerine tabi tutuldu. Bunun için 25 °C sıcaklıkta 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonunda ve en uygun pH, süre, doz ve iyonik güçte yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen farklı fosfat türlerini adsorbe etmiş katı örnekler, yine aynı şartlarda sadece asit veya baz içeren farklı pH'lardaki su örnekleriyle 2 saat süreyle temas ettirildi. Bu temas işlemi sonunda yine santrifüjlenerek elde edilen süzöntülerde fosfat analizleri yapılarak pH'ya bağlı olarak çözelti ortamına salıverilen fosfat miktarları belirlendi. Kondense ve organik fosfatların desorpsiyon çözeltilerinde ayrıca orto fosfat analizleri de yapılarak desorplanan fosfatın orto fosfata dönüşen kısmının da miktarı belirlendi.



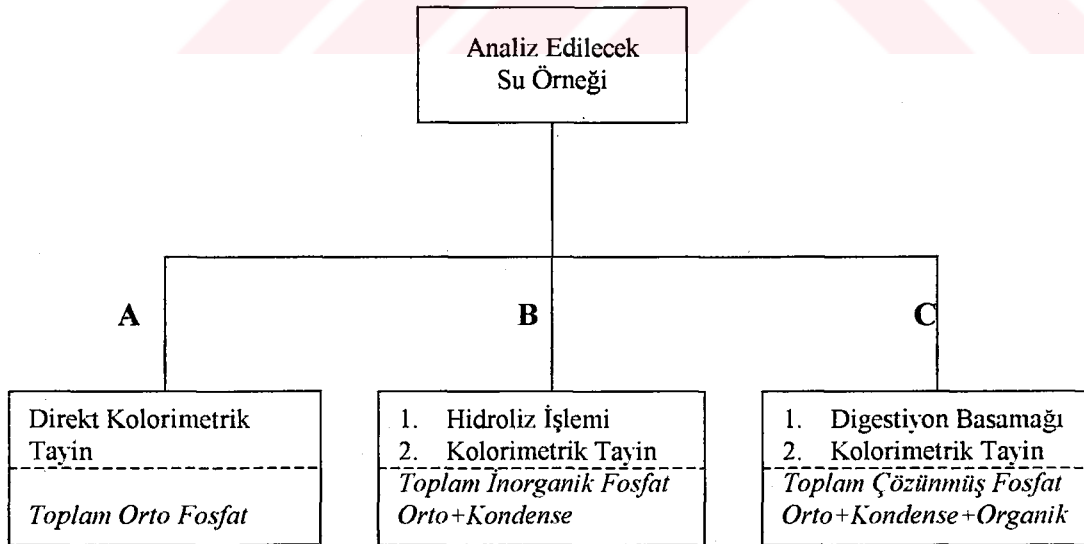
Şekil 8.1. Sürekli kolon çalışmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği

Bütün kesikli adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri iki veya daha fazla paralel örnekte gerçekleştirildi. Elde edilen deney sonuçları arasındaki farkın, $\pm\% 5$ 'den daha az olduğu durumlarda sonuçlar doğru kabul edilerek ortalaması alındı. Deney sonuçları arasındaki farkın bu değeri aştığı durumlarda, deneyler tekrarlandı.

8.6. Fosfat Çözeltilerinin Analizi

Çalışma boyunca çözeltilerdeki bütün orto fosfat analizleri kolorimetrik olarak yapıldı. Kondense ve organik fosfat çözeltilerinin analizleri ve karışık fosfat çözeltilerinin analizleri ise uygun yöntemlerle önce orto fosfata dönüştürüldükten sonra yine aynı yöntemle gerçekleştirildi. Farklı türlerden çözünmüş fosfatları içeren çözeltilerin analizinde kullanılan genel analiz prosedürü şematik olarak Şekil 8.2'de görülmektedir.

Şekilden de anlaşılacağı üzere orto fosfatları içeren çözeltiler direkt kolorimetrik tayin ile, inorganik kondense fosfat çözeltileri bir hidroliz kademesini takiben kolorimetrik olarak ve organik fosfat çözeltileri de bir parçalama işlemini takiben yine kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Orto, kondense ve organik fosfatların ikili ve üçlü karışımlarının analizi de yine aynı prosedür gereği yapılmıştır. Bu durumda A inorganik orto fosfat konsantrasyonunu verirken, (B-A) inorganik kondense fosfat konsantrasyonu,



Şekil 8.2. Genel fosfat analiz prosedürü

(C-B) organik fosfat konsantrasyonunu vermektedir. Buna göre fosfat çözeltilerinin analizinde uygulanan kolorimetrik tayin yöntemi ve kondense fosfatlar için hidroliz basamağı ve toplam fosfat için digestiyon basamağı aşağıda izah edilmiştir.

8.6.1. Kolorimetrik Orto Fosfat Tayini

Literatürde orto fosfatların kolorimetrik olarak tayini için belli başlı birkaç yöntem vardır. Bu çalışmada kolorimetrik tayin için askorbik asit yöntemi kullanılmıştır. Yöntem, esasen Murphy ve Riley (1962) tarafından geliştirilmiş olup AWWA, APHA, WPCF (1989) , ASTM (1982) ve EPA (1979) tarafından sularda standart orto fosfat tayin yöntemlerinden biri olarak kabul edilmiştir. Ayrıca literatürde bu yöntemi esas alarak yüksek konsantrasyonlarda orto fosfat tayin yöntemlerinin geliştirildiği çalışmalar (Harwood vd., 1969a) ve çeşitli toplam fosfat analiz yöntemlerinin karşılaştırılmasının yapıldığı çalışmalar (Harwood vd., 1969b) vardır. Yöntemin esası, amonyum molibdat ve potasyum antimon tartaratın asidik ortamda seyreltik orto fosfat çözeltisiyle askorbik asit varlığında molibden mavisine dönüşebilen heteropoli asit-fosfo molibdik asit şeklinde bir kompleks vermesine dayanır. Yöntemin bağıl standart sapmasının ve bağıl hatasının sırasıyla % 3.03 ve 2.38 olduğu belirtilmektedir. Bu yöntemle 1 cm'lik hücreler kullanıldığında lineer tayin aralığının 0.15-1.3 mg/l olduğu belirtilmektedir. Analizde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı Ek. 1'de verilmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

Askorbik asit yöntemi ile orto fosfat tayini şu şekilde yapıldı. Uygun miktarda örnek bir pipet yardımıyla alınarak destile su ile bir balon jojede 50 ml hacmine tamamlandı. Daha sonra bir erlene alınan analiz örneğine 1 damla fenol ftalein çözeltisi ilave edildi. Pembe renk oluşumu meydana geldiği durumlarda, renk kayboluncaya kadar damla damla 5 N H₂SO₄ çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bu çözeltiliye 8.0 ml karışık reaktif çözeltisi ilave edildi. Karışık reaktifin ilavesinden itibaren kronometre ile ölçülen 15 dk'lık bir sürenin sonunda spektrofotometrik ölçüm yapıldı. Spektrofotometrik analizler 650 nm'de Jenway D500 U.V.-Visible spektrofotometrede ve 1 cm'lik plastik tüpler kullanılmak suretiyle absorbans ölçümleri yapılarak gerçekleştirildi. Ölçüm yapılmadan önce aynı prosedür uygulanarak destile suyla bir blank çözeltisi hazırlanarak cihazın kalibrasyonu yapıldı. Aynı zamanda, 0.1-1.0 mg/l aralığında farklı

konsantrasyonlarda standart orto fosfat çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilere aynı işlemler uygulandı. Standart çözeltiler için elde edilen absorbans değerlerinden faydalanarak kalibrasyon grafikleri hazırlandı. Bu grafikler yardımıyla, bilinmeyen örnekler için ölçülen absorbans değerlerinden, bu örneklerin konsantrasyonları belirlendi.

8.6.2. Kondense Fosfatlar İçin Asit Hidroliz Basamağı

Çözeltilerdeki kondense fosfat konsantrasyonlarının belirlenmesi için, önce bir hidroliz işlemine tabi tutuldu. Bu işlem çözeltide kondense fosfatların tek başına bulunması durumunda uygulandığı gibi, orto ve organik fosfatlarla birlikte bulunması durumunda da kullanıldı. Orto fosfatlarla birlikte bulunduğu durumda önce direkt kolorimetrik yöntemle orto fosfat konsantrasyonu belirlendi. Daha sonra ayrı bir örnekte hidrolize uğratılmış örneğin kolorimetrik analiziyle orto+kondense fosfat konsantrasyonları toplamı belirlendikten sonra bu ikisinin farkından kondense fosfat miktarları hesaplandı. Bu işlemin esası, kondense fosfatların asidik şartlarda ve yüksek sıcaklıkta hızlı bir şekilde orto fosfatlara dönüşmesine dayanır. Literatürde bu işlemin gerçekleştirilmesi genelde aynı prensibe dayanmakla beraber farklı uygulama şekilleri mevcuttur. Bu çalışmada kondense fosfatların H_2SO_4 varlığında otoklavda hidrolizi sağlanmıştır (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

Bu yöntemin uygulanışı şöyledir: Kolorimetrik tayin sınırlarına düşecek şekilde seyreltilmek üzere pipetle ölçülerek alınan örnek destile suyla bir balon jojede 50 ml hacme tamamlandı. Bu çözelti bir erlene alınarak üzerine 1 damla fenol ftalein çözeltisi ilave edildi. Pembe renk oluştuğunda renk giderilinceye kadar damla damla 5 N H_2SO_4 çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 1 ml 11 N H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek erlenin ağız kısmı alüminyum folyo ile kapatıldı. Bu şekilde hazırlanan çözelti Prior-Clave marka (FGH 1100 model) programlanabilir otoklavda 1.4 kg/cm^2 basınçta (121°C) 30 dk tutulacak şekilde bekletildi. Otoklavda uygulanan ısıtma programı Ek.2'de verilmiştir. Otoklavdan alınan örneğe, soğutulduktan sonra zayıf pembe renk oluşuncaya kadar 6 N NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler daha sonra askorbik asit yöntemi ile analiz edildi.

Bu yöntem deneylerde kullanılan bütün kondense fosfatların analizinde kullanıldı. Bunun için piro, tripoli ve hegzameta fosfatların 0.1-1.0 mg/l arasında farklı konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltilerine, bu yöntemin uygulanması ile her üç kondense fosfat türü için kalibrasyon grafikleri hazırlandı. Bu grafikler yardımıyla, bilinmeyen örnekler için ölçülen absorbans değerlerinden, bu örneklerin konsantrasyonları belirlendi.

8.6.3. Toplam Fosfor Tayini İçin Digestiyon İşlemi

Çözeltide gerek organik fosfatların tek başına bulunması durumunda gerekse orto ve kondense fosfatlarla birlikte bulunması durumunda, toplam fosfat konsantrasyonları bir digestiyon işlemi uygulanarak çözeltideki fosfatların tamamı orto fosfata dönüştürüldükten sonra belirlendi. Karışık çözeltilerde uygulanan digestiyon işlemi ile toplam fosfat konsantrasyonu belirlendikten sonra, daha önce bahsedilen yöntemlerle, inorganik fosfat konsantrasyonları toplamı belirlenip bu ikisi arasındaki farktan organik fosfat konsantrasyonları hesaplandı.

Toplam fosfat tayininde farklı organik fosfat bileşikleri için farklı yöntemler kullanıldı. α -D-Glukoz-1-fosfat ve adenosin tri fosfat için persülfat digestiyon yöntemi ve glisero fosfat için de H_2SO_4 - HNO_3 digestiyon yöntemi uygulandı (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

Persülfat digestiyon yönteminin uygulanışı şöyledir: Kolorimetrik tayin sınırlarına düşecek şekilde seyreltilmek üzere pipetle ölçülerek alınan örnek, destile suyla bir balon jojede 50 ml hacmine tamamlandı. Bu çözelti bir erlene alınarak üzerine 1 damla fenol ftalein çözeltisi ilave edildi. Pembe renk oluştuğunda renk giderilinceye kadar damla damla 5 N H_2SO_4 çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 1 ml 11 N H_2SO_4 çözeltisi ve yaklaşık 0.4 g $Na_2S_2O_8$ ilave edilerek erlenin ağız kısmı alüminyum folyo ile kapatıldı. Bu şekilde hazırlanan çözelti Prior-Clave marka programlanabilir otoklavda 1.4 kg/cm^2 basınçta (121°C) 30 dk tutulacak şekilde bekletildi. Otoklavda uygulanan ısıtma programı kondense fosfat hidrolizindekinin aynısıdır. Otoklavdan alınan örneğe, soğutulduktan sonra zayıf pembe renk oluşuncaya kadar 6 N NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi.

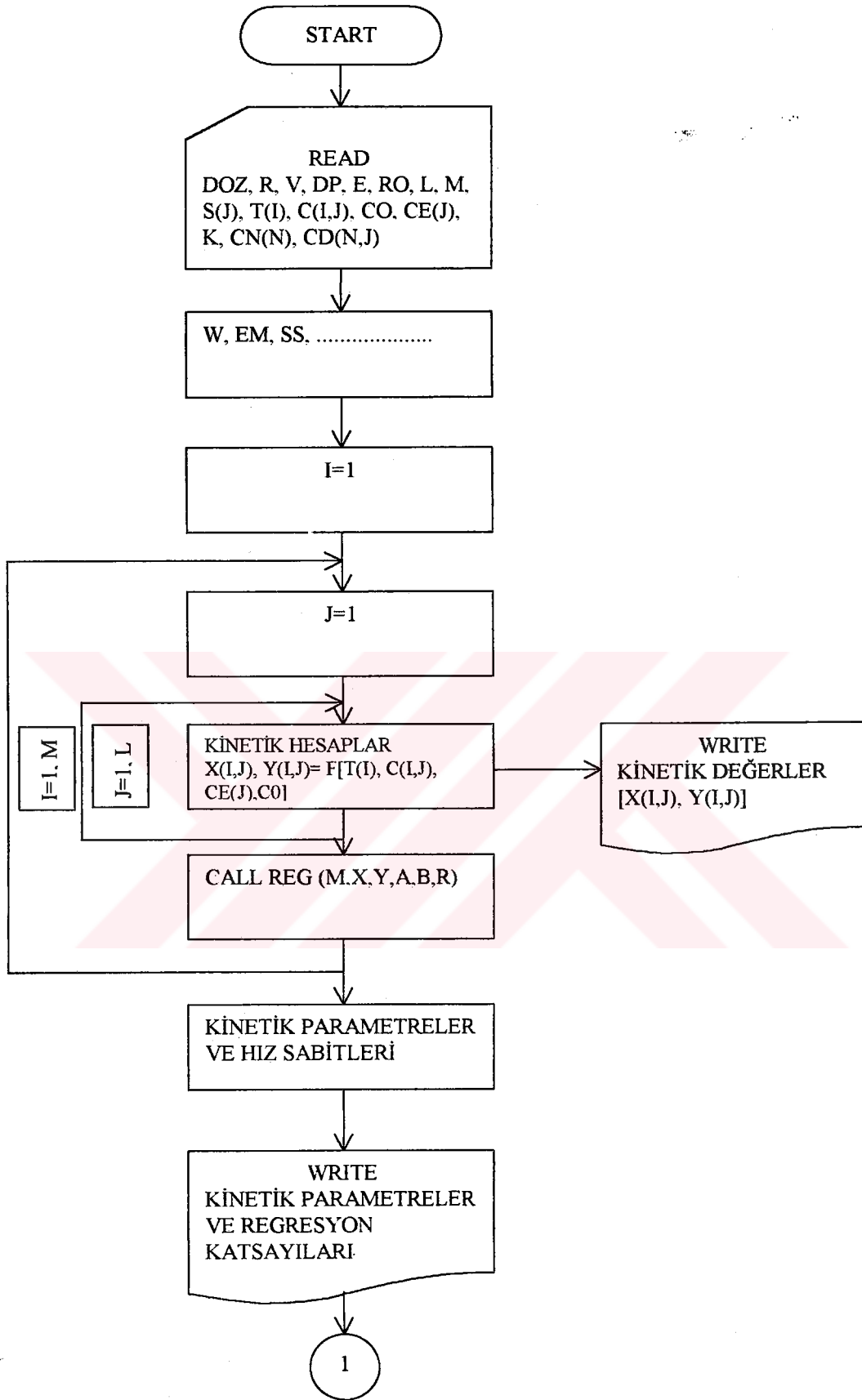
H_2SO_4 - HNO_3 digestiyon yönteminin uygulanişı ise şöyledir: Uygun miktarda örnek pipetle 100 ml'lik mikro kjeldahl balonuna alındı. Bu örneğe sırasıyla 1 ml konsantre H_2SO_4 ve 5 ml konsantre HNO_3 ilave edildi. Daha sonra önce yavaşça sonra şiddetli olarak çeker ocaktaki kjeldahl ısıtıcısında ısıtıldı. Son aşamada sarı azot oksit dumanlarının tamamen uzaklaşması sağlanıncaya kadar şiddetli olarak ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra örnekler soğumaya bırakıldı. Soğutulmuş örnekler 20 ml destile suyla kjeldahl balonunu yıkayacak şekilde alındı. Bu çözeltiye 1 damla fenol ftalein ilave edilerek, 1 M NaOH çözeltisinden zayıf pembe renk oluşuncaya kadar ilave edildi. Daha sonra yine destile suyla bir balon jojede 100 ml'ye tamamlandı.

Bu yöntemlerle digestiyona tabi tutulan çözeltiler askorbik asit yöntemi uygulanarak analiz edildi. Organik fosfat analizleri için, yine 0.1-1.0 mg/l arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere bu yöntemler uygulanarak standart kalibrasyon grafikleri hazırlandı ve bu grafikler yardımıyla, bilinmeyen örnekler için ölçülen absorbans değerlerinden, bu örneklerin konsantrasyonları belirlendi.

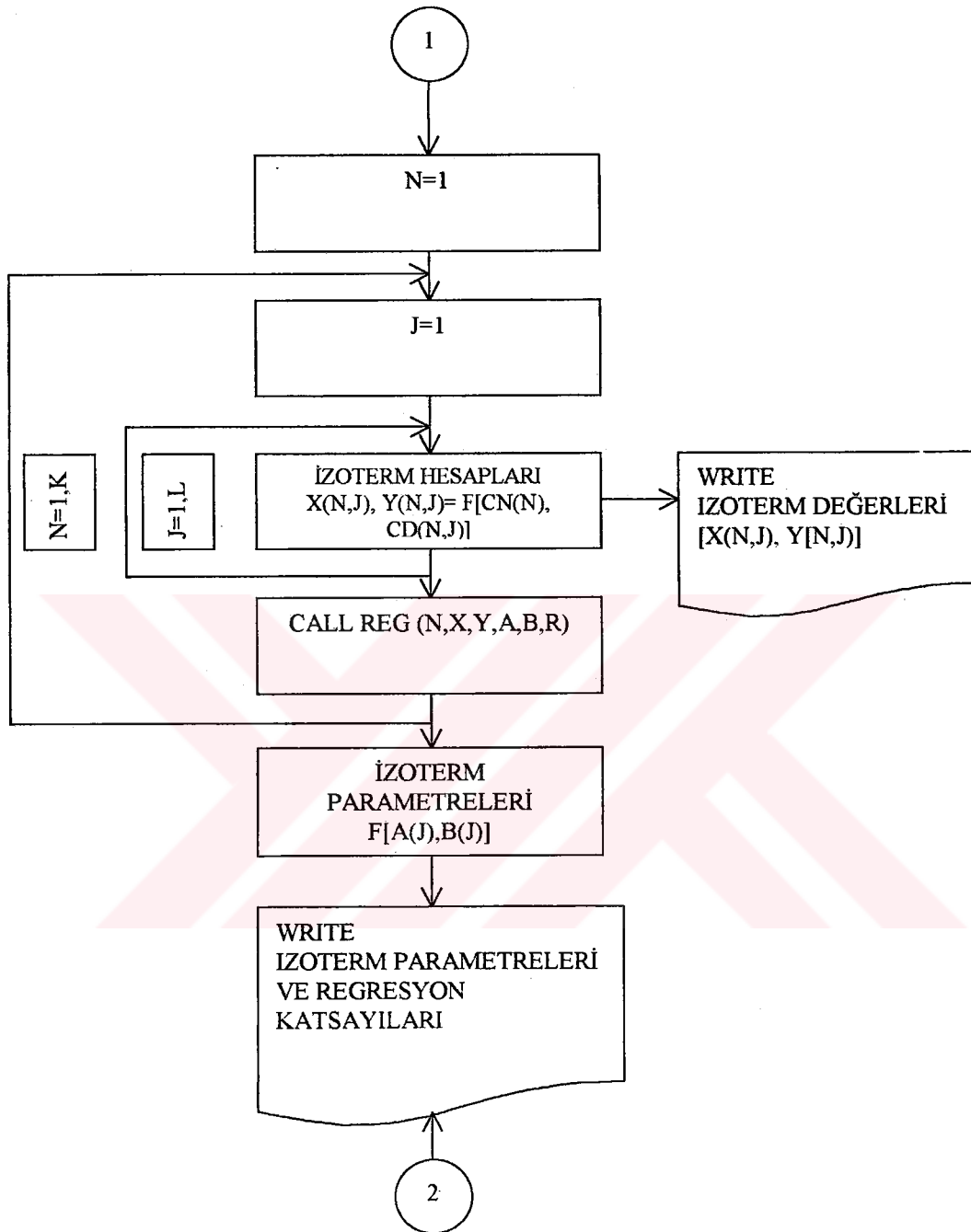
Bütün fosfat türleri için analizlerde kullanılan kalibrasyon grafikleri Ek. 3'de verilmiştir.

8.7. Sonuçların Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı

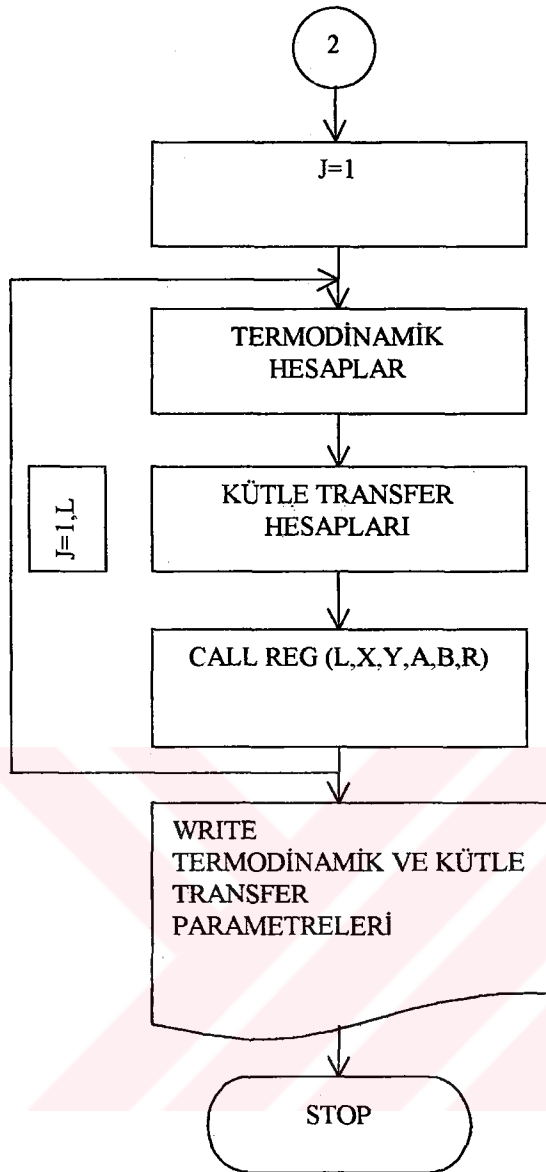
Gerek orijinal ve gerekse aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen konsantrasyon datasının çeşitli kinetik ifadelerine uygunluğunu ve farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilen denge konsantrasyonları datasının çeşitli izoterm ifadelerine uygunluğunu araştırmak üzere bir FORTRAN programı hazırlanmıştır. Program esasen bir lineer regresyon programı olup, deneysel datanın lineer şekillerde ifade edilen çeşitli kinetik ve izoterm modellere uygunluğunu belirlemekte ve bazı kinetik ve izoterm parametrelerinden faydalanarak çeşitli termodinamik büyüklükleri ve kütle transfer parametrelerini hesaplamaktadır. Hesaplamalara esas olan kinetik ifadeler, izoterm eşitlikleri, termodinamik eşitlikler ve kütle transfer eşitlikleri daha sonra sonuçlar ile birlikte detaylı olarak verilecektir. Program algoritması Şekil 8.3'de görülmektedir. Ayrıca WATFOR sisteminde yazılan program Ek.4'de verilmiştir.



Şekil 8.3. Hesaplamalarda kullanılan programa ait akış şeması



Şekil 8.3'den devam



Şekil 8.3'den devam

Programda hesaplamalarda kullanılmak üzere, kullanılan doz, çözelti hacmi, ortalama partikül büyüklüğü, yüzey alanı, gözeneklilik, yoğunluk, ve ideal gaz sabiti gibi parametreler veri olarak girilmektedir. Daha sonra zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda belirlenen son konsantrasyonlar veri olarak girilmektedir. Son olarak farklı sıcaklıklarda, farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilen denge bilgileri veri olarak girilmektedir. Bu verilerden faydalanarak çeşitli kinetik, izoterm, termodinamik ve kütle transfer ifadelerinin $y=mx+n$ şekline dönüştürülmesi sonucu gerekli olan x ve y değerleri

hesaplandıktan sonra, bir regresyon alt programı yardımıyla hesaplanan değerler arasındaki ilişkinin doğrusallığa yakınlık derecesini gösteren regresyon katsayıları (R^2) ve bu doğrusal ilişkiden elde edilen eğim ve kayma değerleri hesaplanmaktadır. Bu değerlerden de faydalanarak çeşitli kinetik, izoterm, termodinamik ve kütle transferi ifadelerinde yer alan parametreler hesaplanmaktadır.



9. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sulu ortamda fosfatların giderilebilmesi için, alüminyum üretiminin temel hammaddesi olan boksitin kullanılabilme imkanı araştırılmıştır. Bunun için sulu ortamda farklı fosfat türleriyle boksitin farklı şekillerde temas ettirilmesiyle, fosfatların giderilmesi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bu bölümde, yapılan deneylerin sonuçları ve bu sonuçlara ait yorumlar verilmektedir. Öncelikle deneylerde kullanılan boksitin özellikleri verildikten sonra, ham boksit ile yapılan çalışmaların sonuçları, boksitin adsorpsiyon kabiliyetini geliştirmek için yapılan aktifleştirme ve aktif boksit ile yapılan çalışmaların sonuçları verilecektir.

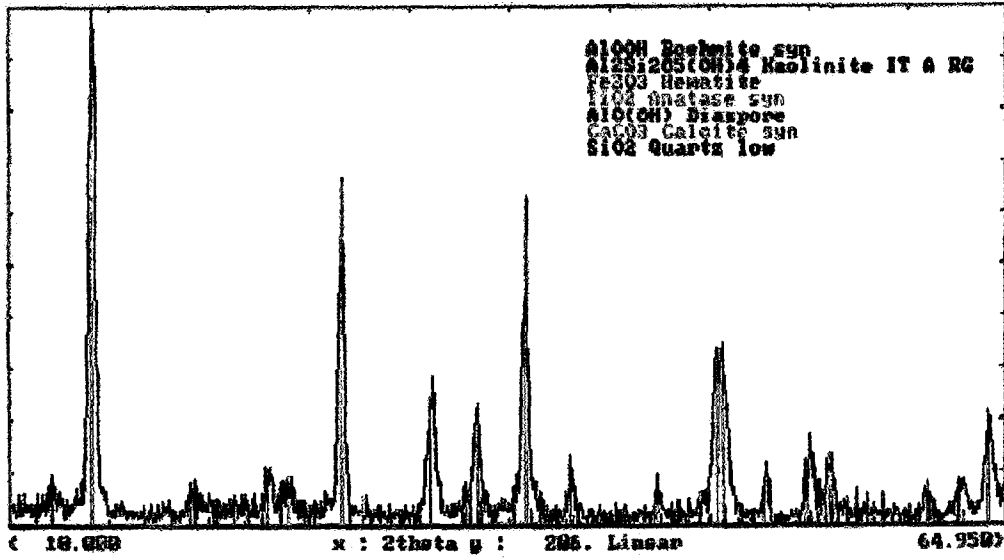
9.1. Boksitin Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan ve Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nden temin edilen Mortaş Yöresi'ne ait boksitin kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları Tablo 9.1'de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi boksiti oluşturan temel bileşenler alüminyum, demir ve silisyumdur. Boksitin mineralojik yapısını aydınlatmak üzere elde edilen X-Işını difraktogramı Şekil 9.1'de görülmektedir. X-Işını difraktogramında gözlenen ana mineral fazları böhmit, kaolinit, diaspor, hematit, anatas, kalsit ve kuvarstır.

Tablo 9.1. Boksitin Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Ağırlıkça %
Al ₂ O ₃	56.91
Fe ₂ O ₃	16.95
SiO ₂	8.62
TiO ₂	2.40
CaO	0.91
CO ₂	0.78
P ₂ O ₅	0.13
V ₂ O ₅	0.032
S	0.032
K. K. * (1000 °C'de)	12.36

*Kızdırma Kaybı



Şekil 9.1. Boksitin X-Işını difraktogramı

Boksitin kantitatif mineralojik bileşimi Tablo 9.2’de görülmektedir. Kullanılan boksitteki alüminyumun önemli bir kısmı böhmit yapısında iken az bir kısmı da kaolinit ve diaspor yapılarındadır. Bu analiz sonuçlarından deneylerde kullanılan boksitin böhmitik karakterli olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca boksitin kimyasal ve mineralojik yapısının aydınlatılmasına katkıda bulunmak amacıyla yapılan FTIR analizi sonucu elde edilen infrared spektrumu Şekil 9.2.’de görülmektedir. Metal oksitler genellikle 1200 cm^{-1} ’in altındaki dalga sayılarında absorpsiyon gösterirler (White, 1964; Nyquist ve Kagel, 1971). Boksitlerin mineralojik

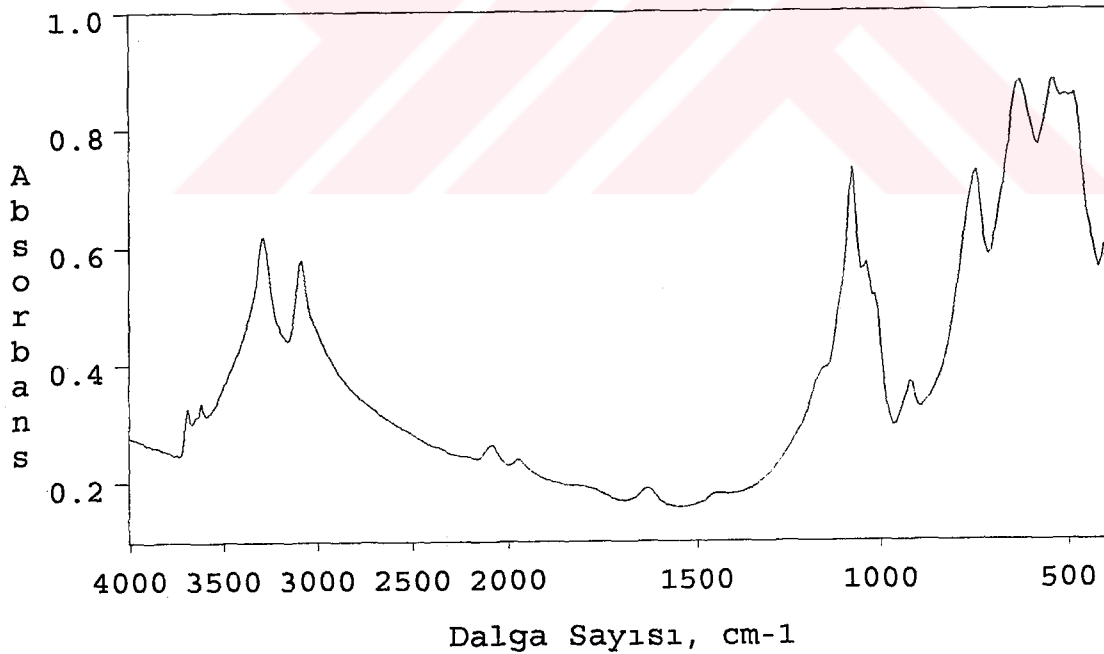
Tablo 9.2. Boksitin Mineralojik Bileşimi

Mineral	Ağırlıkça %
Böhmit [AlOOH]	59.10
Kaolinit [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	11.34
Diaspor [AlO(OH)]	1.76
Hematit [α-Fe ₂ O ₃]	15.39
Anatas [TiO ₂]	1.49
Kalsit [CaCO ₃]	1.29
Kuvars [SiO ₂]	0.86
Amorf ve Diğerleri	8.77

yapısının infrared tekniğiyle incelendiği çalışmalarda hidrate metal oksit bileşiklerinin 3500 cm^{-1} civarında da karakteristik pikler verdiği belirtilmektedir (Narenkova ve Tsekhovol'skaya, 1985; Gado ve Orban, 1979; Solymar vd., 1979). Boksitte bulunması muhtemel mineral fazları için karakteristik absorpsiyonun gözleendiği dalga sayıları Tablo 9.3'de verilmiştir.

Bu bilgilere ilave olarak çeşitli AlO_x kafes titreşimlerinin $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga sayılarında, Al-O-H deformasyon titreşimlerinin ve Si-O gerilme titreşimlerinin $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında meydana geldiği belirtilmektedir (Gado ve Orban, 1979).

Bu bilgiler ışığında boksitin FTIR spektrogramı incelendiğinde 1080 ve 3100 cm^{-1} 'de gözlenen piklerden böhmit içerdiği; 918 , 1015 , 1039 ve 3100 cm^{-1} 'de gözlenen piklerden kaolinit içerdiği; 475 ve 550 cm^{-1} 'de gözlenen piklerden de hematit içerdiği kolayca belirlenebilmektedir. Ayrıca jipsit ve jeotit içermediğini söylemek de mümkündür. Böylece FTIR analizleri, XRD analizleri ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 9.2. Boksitin FTIR spektrumu

Tablo 9.3. Boksit Mineralleri İçin Karakteristik İnfrared Bandları

Mineral	Karakteristik Dalga Sayıları (cm ⁻¹)*
Böhmit	750, 1080 (1073), 1155, 3100, 3290
Jibsit	755, 800, 840, 975, 1030(1023), 3285, 3400, 3455, 3530, 3625
Kaolinit	750, 790, 918 (913), 940, 1015, 1039, 1110, 3628, 3658, 3700
Jeotit	800, 897, 3130
Hematit	475, 550 (Kafes titreşimi)

*Bu bilgiler Gado ve Orban (1979) ve Solymar vd.'den (1979) alınmış olup parantez içi bilgiler Marenkova ve Tsekhover'skaya'ya (1985) aittir.

Altı çizili olan absorpsiyon bantları en güçlü olanları göstermektedir.

9.2. Boksitin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan -200 mesh fraksiyonundaki boksit örneğinin fizikokimyasal özelliklerinin ortaya konması için partikül boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, porozitesi, görünür ve gerçek yoğunluğu ve net proton yükü sıfır noktası (PZNPC) tayinleri gerçekleştirilmiştir. Boksitin fizikokimyasal incelenmesi sonucu elde edilen değerler Tablo 9.4'de görülmektedir. Bu analizlerin bazılarına ait detaylı bilgiler Ek.5'de verilmiştir.

Tablo 9.4. Boksitin Fizikokimyasal Özellikleri

Fizikokimyasal Özellik	Değeri
Ortalama Partikül Boyutu (µm)	18.54
Modal Değer (µm)	38.94
Tek Noktalı N ₂ -BET Yüzey Alanı (m ² /g)	11.0±0.5
Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	1.4713
Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)	2.1311
Porozite (cm ³ /cm ³)	0.310
Ortalama Por Çapı (µm)	3.689
PZNPC	8.39

9.3. Ön Denemeler

Boksit kullanılarak sulu ortamdan farklı fosfat türlerinin uzaklaştırılmasının araştırıldığı sistematik çalışmalardan önce bazı ön denemeler yapılmıştır. Boksitin kimyasal analizinden görüleceği üzere yaklaşık 350 mg/kg oranında P_2O_5 'e tekabül eden miktarlarda fosfor içermektedir. Fosforun çözünmesiyle meydana gelecek girişim miktarını belirlemek amacıyla yapılan çözünürlük testlerinde pH'sı 1-13 arasındaki su örnekleriyle 10 g/l boksit dozunda yapılan 4 saatlik çalkalamalar sonucu, çözelti ortamında tayin edilecek miktarda fosfor bulunmadığı görülmüştür.

Sistematik deneylerde kullanılacak boksit dozunu belirlemek üzere yapılan ön denemelerde, başlangıç konsantrasyonu 10 mg-P/l olan orto fosfat çözeltilerinden 10 g/l boksit dozu kullanılarak yapılan çalkalama deneyleri sonunda giderme etkinliğinin % 10'lar civarında olduğu belirlenmiştir. Ancak giderme etkinliğinin pH'ya önemli ölçüde bağlı olduğu ve azalan pH ile kayda değer oranlarda arttığı gözlenmiştir. pH, sıcaklık, partikül boyutu gibi diğer parametrelerin müspet etkilerinin de olabileceği düşünülerek uygun dozun 10 g/l olduğuna karar verilmiştir.

Daha önce belirtildiği gibi deneylerde üç farklı kondense fosfat ve üç farklı organik fosfat bileşiği kullanılmıştır. Sistematik deneylerde kullanılacak organik ve kondense fosfat bileşiğinin belirlenmesi için yapılan ön denemeler sonucu kondense fosfat bileşiği olarak sodyum tripoli fosfatın, organik fosfat bileşiği olarak da glisero fosfatın kullanılmasına karar verilmiştir. Zira orto ve kondense fosfatları birlikte içeren karışımların analizi sırasında tripoli fosfatın orto fosfat analizi üzerinde girişim etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca tripoli fosfat, çok yaygın olarak kullanılan ve atık sularda en yaygın olarak bulunan kondense fosfat türüdür. Ancak burada belirtilmesi gereken önemli bir husus her üç kondense fosfat bileşiğinden hazırlanan çözeltilerin beklemesi sonucu bir miktar orto fosfata dönüşmesidir. Bu sebeple deneylerde kullanılan çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır. Benzer şekilde karışık çözeltilerin analizi sırasında gerek orto fosfat tayininde gerekse kondense fosfat tayini sırasında glisero fosfatın girişim etkisi olmazken glukoz fosfatın ve ATP'nin kolayca orto fosfata dönüşerek girişime neden olduğu belirlenmiştir. Zira glisero fosfat, organik fosfatların analizi için kullanılan persülfat digestiyonu işlemiyle bile orto fosfata

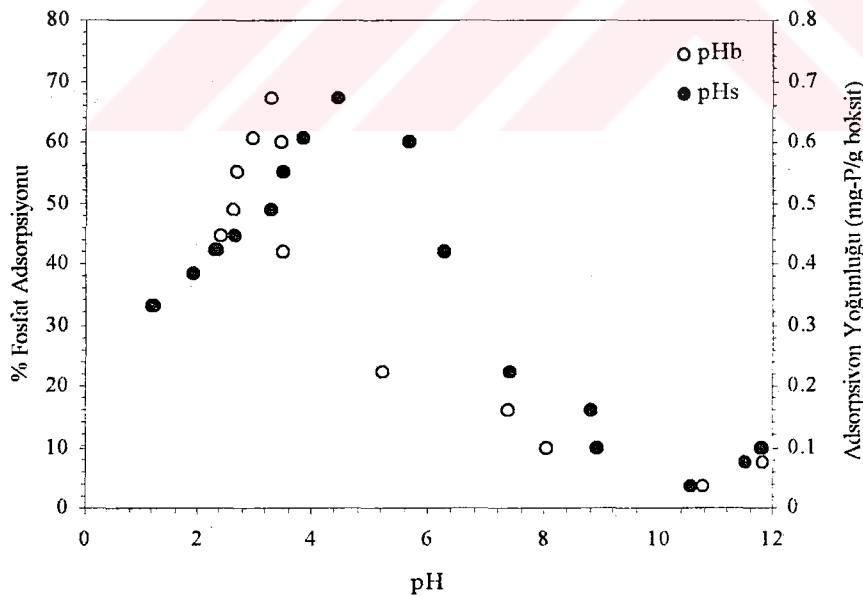
dönüşmemektedir. Glisero fosfatın, orto fosfata dönüşümü ancak $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ digestiyon tekniği ile mümkün olmaktadır.

9.4. Orijinal Boksitle Fosfat Giderme Çalışmaları

Orijinal boksitle yapılan fosfat adsorpsiyon deneylerinde orto, kondense ve organik fosfatların giderilmesi üzerine pH'nın, temas süresinin, başlangıç konsantrasyonunun sıcaklığın, adsorbent dozunun, partikül boyutunun ve iyonik gücün etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

9.4.1. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi

Yapılan deneylerde orto fosfatın, üç farklı kondense fosfatın ve üç farklı organik fosfatın giderilmesine pH'nın etkisi incelenmiştir. Fosfat giderme sonuçları değişik pH'lar elde etmek üzere farklı miktarlarda asit veya baz içeren çözeltilere boksitin ilavesinden sonra, ilk teması takip eden birkaç dakika içerisinde ölçülen başlangıç pH'larına ve 2 saatlik temas süresi sonunda ölçülen son pH'lara bağlı olarak verilecektir. Ham Boksit ile orto fosfat giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 9.3'de



Şekil 9.3. Orijinal boksit ile orto fosfat giderilmesine pH'nın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi orijinal boksit ile orto fosfatın adsorpsiyonunda maksimum giderme etkinliği başlangıç pH'sı 3.3. ve son pH'sı 4.45 olan karışımlarla elde edilmektedir. Bu durumda giderme verimi % 67.3 olmaktadır. Ayrıca önemli bir husus da asidik şartlardaki giderme etkinliklerinin bazik şartlara göre daha yüksek oluşudur. Bununla birlikte çözeltilerin başlangıç pH'ları ile son pH'ları arasında önemli farklar vardır. Bu sebepten elde edilen sonuçlar başlangıç ve son pH'lara bağlı olarak verilmiştir. Buradaki temel amaç çalkalama işlemi sonunda pH'larda meydana gelen önemli değişiklikleri vurgulamak ve bu durumu giderme mekanizmasıyla ilişkilendirmektir.

Bir katı ile bir çözeltinin teması sonucu, çözeltideki çözünmüş molekül yada iyonun adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametre ortam pH'sıdır. Zira ortam pH'sı çözelti kompozisyonu ve katının fizikokimyasal özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle pH'ya bağlı olarak giderme etkinliğinin değişimini açıklayabilmek için öncelikle çözelti matriksinin ve katının yüzey özelliklerinin pH ile değişiminin nasıl olduğuna değinmek gerekir.

Daha öncede belirtildiği gibi sulu ortamda orto fosfatların disosiyasyonu sonucu çözeltide H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} türlerini oluşturması mümkündür. Ayrıca bu türlerin fraksiyonlarının ortam pH'sına bağlı olarak hesaplanması mümkündür. Bunun için bu türlerin oluşumu sırasında meydana gelen denge reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait denge sabitlerini veren eşitlikler, genel kütle dengesi ve suyun disosiasyon dengesinden oluşan denklem takımı birlikte çözülmelidir. Bu işlem birden çok pH değeri için oldukça vakit alıcı olduğu için bilgisayarla çözüm yapmak daha pratiktir. Sulu ortamda çeşitli iyonik türlerin fraksiyonlarını belirlemek üzere hazırlanmış paket programlar mevcuttur. Bu çalışmada da ortam pH'sına bağlı olarak oluşan fosfat türlerinin fraksiyonları MINEQL+ V. 3.01 programı (Schecher ve McAvoy, 1994) ile hesaplanmıştır. Program yardımıyla hesaplanan tür fraksiyonlarının pH ile değişimi Ek.6'da verilmiştir.

Hidroksile mineral yüzeylerine anyon ve katyonların adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda araştırmacılar, pH'ya bağlı olarak yüzeyde meydana gelen yüklerin aşağıdaki reaksiyonlar neticesinde oluştuğunu belirtmektedirler (Davis vd, 1978; Davis ve Leckie, 1980; Hayes ve Leckie, 1987; Tamura vd., 1983; Bleam vd., 1991).



Bu reaksiyonlar sırasıyla yüzey protonasyon ve disosiasyon reaksiyonları olup, buradaki S hidroksile mineraldeki katı yüzeyini ve OH da reaktif yüzey hidroksilini gösterir. Yüzeyde protone olmuş grupların miktarı disosiye olmuş gruplardan fazla olduğunda yüzey pozitif ve az olduğunda negatif yüklenecektir. Bu iki türün miktarı eşit olduğunda da yüzey yüksüz olacaktır. Bu son durumun meydana geldiği pH değeri PZNPC olarak bilinmektedir.

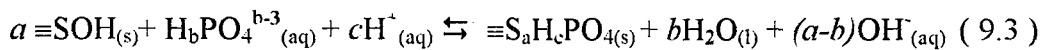
Maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği son pH olan 4.5 civarında ortamda baskın olan orto fosfat türü H_2PO_4^- 'dir. pH 5'den sonra ortamdaki H_2PO_4^- türünün miktarı azalırken HPO_4^{2-} baskın hale gelmektedir. Boksitin PZNPC değeri 8.39'dur ve genel bir kural olarak PZNPC değerinin altında yüzey pozitif yüklü olacak ve ortamdaki negatif yüklü anyonların adsorpsiyonu için uygun şartlar sağlanacaktır. Ayrıca pH 5'den sonra, HPO_4^{2-} anyonunun baskın olduğu durumda adsorpsiyon etkinliğinin düşük oluşu, pozitif yük yoğunluğunun giderek azalması ve PZNPC noktasında sıfır yük yoğunluğu oluşurken daha yüksek pH'larda yük yoğunluğunun negatif değerli oluşuyla açıklanabilir. Bu noktada akla gelen soru PZNPC değerinin üstünde yüzey negatif yüklü olmasına rağmen neden fosfatın pH artışı ile azalan bir şekilde de olsa adsorpsiyonunun gerçekleştiğidir. Mott (1981) yaptığı bir çalışmada Cl^- gibi spesifik olarak adsorbe olmayan anyonlar için adsorpsiyon yoğunluğunun, yüzeyin negatif yüklendiği pH değerlerinde sıfır olduğunu belirtirken, bu durumun fosfat için geçerli olmadığını belirtmektedir. Hingston vd. (1972), fosfatlar gibi tam disosiye olmayan asitlerin anyonlarının, yüzeyin net negatif yüklerle yüklü olduğu veya pozitif yüzey merkezlerinin nötralizasyonunun meydana geldiği noktalarda da adsorplanabildiğini belirtmektedirler. Bu olayın, proton almış anyonların disosiasyonu sonunda negatif bir yüzeye adsorpsiyonunu takiben, su moleküllerini oluşturmak üzere anyonlarla kolayca yer değiştirebilen yüzey hidroksilleriyle reaksiyonu sonucu meydana geldiğini belirtmektedirler.

Alüminyum oksitler ve alüminyum içeren minerallerle yapılan fosfat adsorpsiyon çalışmalarında, genellikle maksimum adsorpsiyon etkinliğinin zayıf asidik

ortamlarda yüksek olduğu belirtilmektedir. Farklı özelliklere sahip alümina örnekleriyle orto fosfatların adsorpsiyonunun araştırıldığı çalışmalarda, maksimum adsorpsiyon etkinliğinin 4-4.7 arasındaki pH'larda elde edildiği belirtilmektedir (Chen vd., 1973a; Chen vd., 1973b; Urano ve Tachikawa, 1991). Amorf alüminyum hidroksit için maksimum giderme pH'sının 4-5 arasında olduğu (Shang vd., 1990; Shang vd., 1992; Violante vd., 1991; Hsu ve Rennie, 1962), böhmit için maksimum gidermenin pH 4'de (Bleam vd., 1991) ve jibsit için de pH 5'de (Van Riemsdijk ve Lyklema, 1980) gerçekleştiği belirtilmektedir.

Bleam vd. (1991) tarafından yapılan çalışma oldukça önemlidir. Zira bu çalışmada boksiti oluşturan esas mineral olan ve sentetik olarak elde edilmiş böhmit kullanılarak orto fosfatın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Araştırmacılar sentetik olarak elde edilen böhmitin (γ -AlOOH) PZNPC değerinin 9.4 olduğu ve maksimum orto fosfat adsorpsiyonunun pH 4 civarında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca fosfat adsorpsiyonu sonunda PZNPC değerinin 5.7'ye düştüğü belirtilmektedir. Aynı çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için yapılan teorik çalışmaların deney sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu belirtilmektedir. Bu amaçla böhmit içeren fosfat çözeltisinde oluşan iyonik türlerin fraksiyonunun FITEQL bilgisayar programıyla hesaplanması sonucu AlHPO_4 konsantrasyonunun pH ile değişiminin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirtilmektedir. Maksimum giderme pH'sında teorik olarak hesaplanan AlHPO_4 miktarının en yüksek olduğu vurgulanmaktadır.

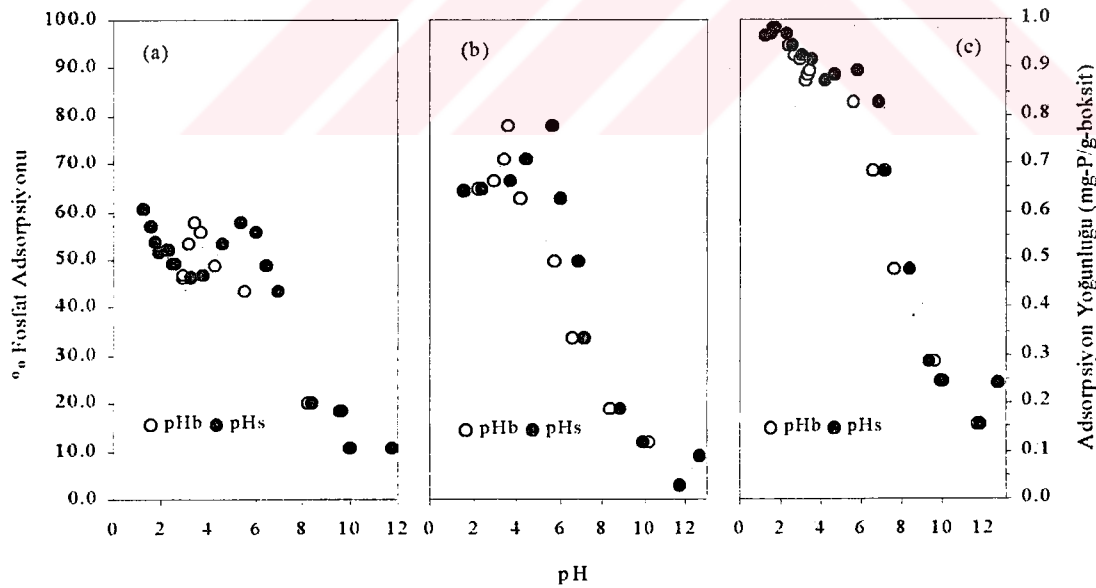
Goldberg ve Sposito (1985) tarafından yapılan fosfat adsorpsiyon mekanizmalarının araştırıldığı çalışmaların irdelendiği bir derlemede fosfat iyonları için genelleştirilmiş olan aşağıdaki ligand değişim reaksiyonu önerilmiştir.



Burada a ve c stokiometrik katsayılarıdır ve $b \leq 3$ olup fosfat iyonunun proton alma derecesini göstermektedir. Reaksiyondan anlaşılacağı üzere oluşan yüzey komplekslerinde, yüzey Lewis asit bölgeleri (S) ile adsorbe olmuş iyonlar arasında hiç su molekülü yoktur. Bu tip kompleksler iç küre kompleksleri olarak adlandırılırlar (Sposito, 1989).

Boksit ile yapılan deneylerde karışımların başlangıç ve son pH'ları arasındaki fark yukarıdaki yüzey kompleksleşme reaksiyonuyla açıklanabilir. Reaksiyon gereği meydana gelen ligand değişim olayında fosfat iyonları yüzey hidroksil iyonlarıyla yer değiştirmekte ve sonuçta çözeltiye geçen hidroksil iyonları karışım pH'sını yükseltmektedir.

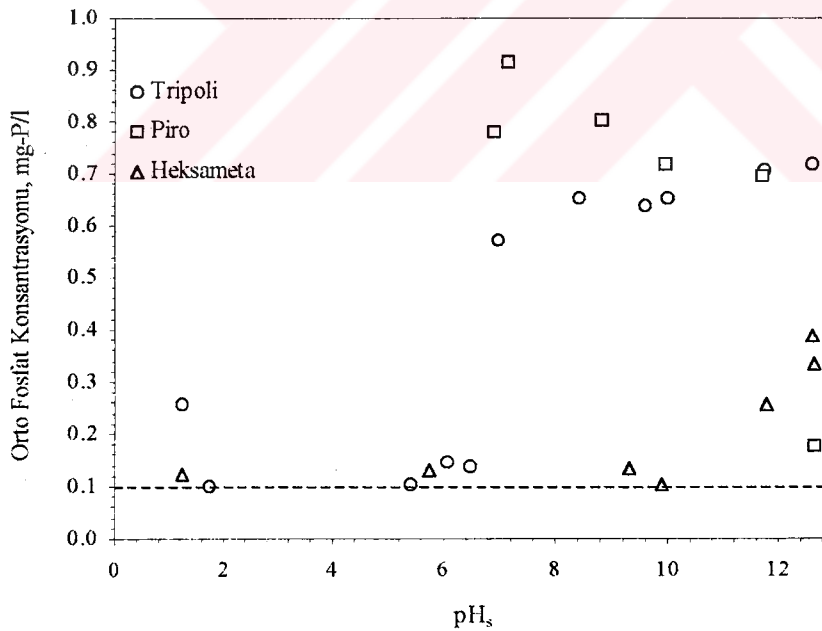
Tripoli, piro ve heksameta fosfatların boksit ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 9.4'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi üç farklı kondense fosfat bileşiği için pH'ya bağlı olarak meydana gelen giderme etkinlikleri de oldukça farklıdır. Tripoli fosfatın pH'ya bağlı olarak adsorpsiyon verimindeki değişim oldukça ilginç bir durum arz etmektedir. Oldukça asidik şartlarda son pH'sı 1.24 olan karışımda tripoli fosfatın % 60.6'sı adsorplanırken pH'nın 3.28'e kadar arttığı bölgede giderme etkinliği düşmekte ve daha sonra tekrar yükselerek son pH'sı 5.4 olan karışımda % 58 civarına ulaşmaktadır. pH'nın daha da yükselmesiyle tripoli fosfatın adsorpsiyon etkinliği tekrar azalmaktadır. Piro fosfatın adsorpsiyonu pH'nın yükselmesiyle artmakta ve son pH'sı 5.7 civarında olan karışımda % 77.7'ye ulaşarak maksimum olmaktadır. pH'nın artırılmasıyla giderme etkinliğinde hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. Heksameta fosfat durumunda ise son pH'sı 1.23-2.30 arasında olan karışımlarda giderme etkinliği



Şekil 9.4. Orijinal boksit ile kondense fosfatların giderilmesine pH'nın etkisi (a) Tripoli fosfat; (b) Piro fosfat; (c) Heksameta fosfat (10 mg-P/l kondense fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

% 98 civarında iken pH'nın 6.8 civarına kadar arttırılmasıyla önce az bir düşüş meydana gelmekte ve bu pH değerinden sonra giderme etkinliği hızla düşmektedir. Bu durum kondense fosfatların boksit yüzeyine adsorpsiyonunun oldukça karışık bir mekanizmaya sahip olduğunu göstermektedir. Muhtemelen sulu ortamda tripoli fosfatın adsorpsiyonuna eşlik eden bir hidrolitik degradasyon olayının meydana gelmesi mümkündür. Zira asidik ortamın kondense fosfatların hidrolitik degradasyonunu katalitik olarak hızlandırdığı bilinmektedir. Ayrıca mineral yüzeylerinin varlığında da kondense fosfatların degradasyon hızının önemli ölçülerde arttığı bilinmektedir. Bu sebepten deney sonunda elde edilen çözeltilerde orto fosfat analizleri yapılmıştır. Kondense fosfat adsorpsiyonu sonunda elde edilen çözeltilerdeki orto fosfat konsantrasyon değişimleri Şekil 9.5'de görülmektedir.

Genel olarak üç kondense fosfat türü için de asidik pH'larda orto fosfat konsantrasyonunun düşük olduğu ve bazik pH'larda kısmen daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum hidrolitik degradasyon sonucu oluşan orto fosfatın asidik şartlarda daha fazla adsorbe olduğu düşüncesini akla getirmektedir. Tripoli fosfatın hidrolitik degradasyon hızına TiO_2 'nin etkisinin incelendiği bir çalışmada pH'sı 2 civarında olan çözeltinin ve aynı pH'daki TiO_2 içeren süspansiyonun asit ve TiO_2



Şekil 9.5. pH'ya bağlı olarak yapılan kondense fosfat adsorpsiyon deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerdeki orto fosfat konsantrasyonları (10 mg-P/l kondense fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık) (Kesikli çizgi tayin limitini göstermektedir).

içermeyen çözeltiye göre hidroliz hızını sırasıyla 7.5 ve 80 kat arttırdığı belirlenmiştir (Altundoğan vd., 1998). Bu durum göz önüne alındığında ve boksitin önemsenebilecek oranda TiO_2 içerdiği düşünüldüğünde asidik pH'larda orto fosfata dönüşen kondense fosfat kesrinin daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

MINEQL+ programıyla yapılan tür hesaplamaları maksimum gidermenin meydana geldiği pH 5.4'de ortamdaki tripoli fosfatın önemli bir kesrinin $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ve az bir kesrinin de $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ halinde olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde piro fosfat için maksimum gidermenin meydana geldiği pH 5.7'de ortamdaki toplam pirofosfatın önemli bir kısmı $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ şeklinde iken az bir kısmı da $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ şeklindedir. Orto fosfata benzer olarak PZNPC noktasının altındaki pH'larda yüzeyin pozitif olması nedeniyle negatif yüklü kondense fosfat anyonlarının bu pH değerlerinde yüksek derecede adsorpsiyonu mümkündür.

Kondense fosfatların boksit ile adsorpsiyonu sırasında başlangıç ve son pH'lar arasındaki fark tripoli ve piro fosfatlar için oldukça belirgin olmakla beraber heksameta fosfat durumunda çok belirgin farklar gözlenmemektedir. Bunun yanında asidik pH bölgesinde heksameta fosfat adsorpsiyon etkinliği oldukça yüksektir. Bu durum tripoli ve piro fosfatların, orto fosfata benzer bir ligand değişim mekanizmasıyla yüzey kompleksleri oluştururken, heksameta fosfatın adsorpsiyon mekanizmasının daha değişik olabileceği fikrini akla getirmektedir. Tripoli ve piro fosfatlar yapısal olarak aynı özellikleri gösterebilir. Zira her iki fosfat türü de zincir yapısında olup tripoli fosfat 3, piro fosfat ise 2 fosfor atomunun oksijen köprüleriyle bağlanmasıyla oluşmuştur. Buna karşın heksameta fosfat lineer yapılı bir poli meta fosfattır. Graham tuzu olarak da bilinen heksameta fosfat $(\text{NaPO}_3)_n$ formülüne sahip olup n'in değeri yaklaşık olarak 6'dır (Tümen, 1988). Sulu ortamda oluşan heksameta fosfat anyonu $(\text{PO}_3^-)_6$ şeklinde gösterilebilir. Dolayısıyla sulu ortamda heksameta fosfat oksijen köprüleriyle birbirine bağlı 6 adet fosfat tetrahedronu oluşturur. Yüzeyin pozitif yüklü olduğu asidik pH'larda bu negatif yüklü anyonun adsorpsiyonu daha kolay gerçekleşiyor olabilir.

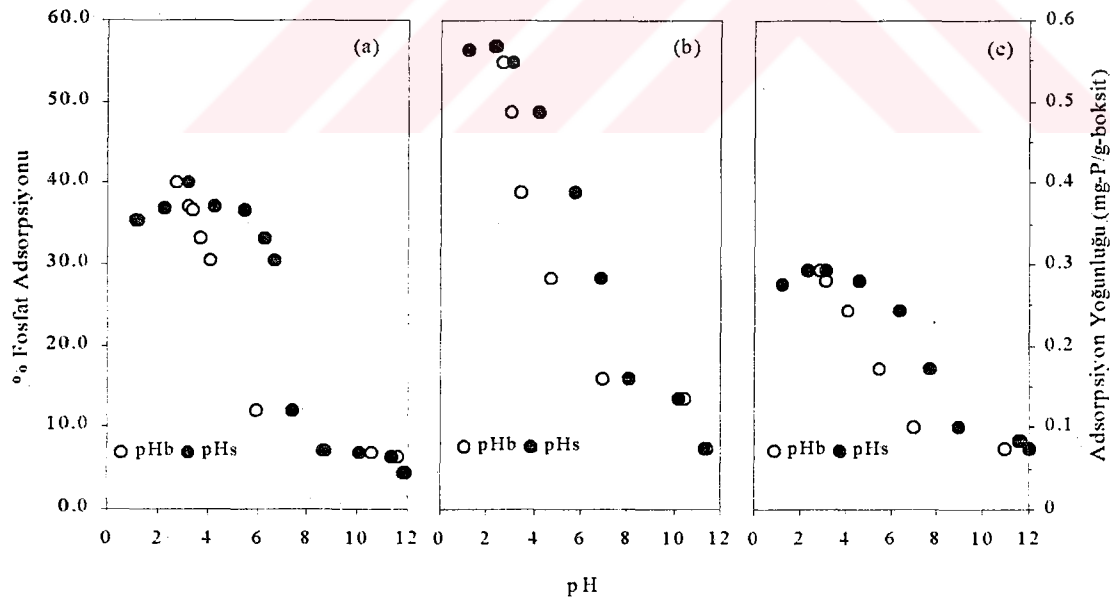
Önemli olan diğer bir husus da piro fosfatın adsorpsiyon etkinliğinin tripoli fosfata göre bir miktar fazla oluşudur. Bu durum da iki fosfat türünün oluşturduğu anyonların büyüklüğü ile ve hidrolitik degradasyon kabiliyetiyle ilgili olabilir. Şayet adsorpsiyon olayında por diffüzyonu da rol oynuyorsa piro fosfatın diffüzyon kabiliyeti daha yüksek olacaktır. Piro fosfatın iki fosfor atomundan oluştuğu düşünülürse, tripoli

fosfata göre daha kolay degradasyona uğrayarak orto fosfatı oluşturması beklenir. Böylece tripoli fosfat ile piro fosfatın adsorpsiyon etkinlikleri arasındaki farkı belirleyen iki temel husus anyon çapı ve degradasyon kabiliyetidir.

Genel bir sonuç olarak kondense fosfatların boksit yüzeyine adsorpsiyonunun oldukça karışık bir olay olduğu ve adsorpsiyon etkinliğinin ortam şartlarının yanında önemli ölçüde kondense fosfatların tipine de bağlı olduğu söylenebilir.

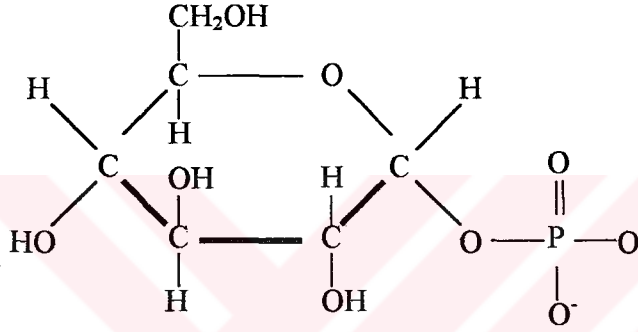
Farklı organik fosfatların boksit ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 9.6'da görülmektedir.

Üç farklı organik fosfat türü için de maksimum giderme verimleri yaklaşık aynı pH aralıklarında elde edilmekte olmakla beraber giderilme etkinlikleri oldukça farklı olarak meydana gelmektedir. Son pH'sı 3.2 civarında olan karışımlarda, glisero fosfatın % 39.98'i, adenosin tri fosfatın (ATP) % 54.7'si ve glukoz-1-fosfatın ise % 29.2'si adsorplanmaktadır. Burada ilk anda dikkati çeken husus yapısal olarak birbirine benzer olan glukoz-1-fosfat ve glisero fosfatın giderme etkinliğinin ATP'den daha düşük oluşudur. Zira glukoz-1-fosfat ve glisero fosfat organik orto fosfat bileşikleridir. Buna karşın ATP daha önce de bahsedildiği gibi organik kondense yapıları bir fosfat bileşiğidir. Daha önce verilen inorganik orto ve kondense fosfatların pH'ya bağlı olarak giderme

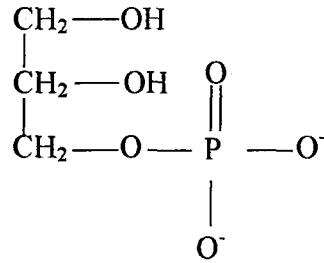


Şekil 9.6. Orijinal boksit ile organik fosfatların giderilmesine pH'nın etkisi (a) Glisero fosfat; (b) Adenosin tri fosfat (ATP); (c) Glukoz-1 fosfat (10 mg-P/l organik fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

etkinlikleri incelendiğinde orto fosfatların daha etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmektedir. Bu durum organik fosfatların adsorpsiyonunda, fosfat bileşiğini oluşturan organik grupların adsorpsiyon etkinliği üzerinde önemli rol oynadığı fikrini akla getirmektedir. Bu sebeple bu fosfat bileşiklerinin yapılarını incelemekte fayda vardır. Daha önce ATP'nin adenin, β -D-riboz ve tripoli fosfat anyonlarının birleşmesinden oluştuğu belirtilmiş ve molekül yapısı verilmişti. α -D-glukoz-1-fosfat, glukozun piridin veya asetik asitten kristallendirilmesiyle elde edilen tautomeri olan α -D-glukopiranozun 1 numaralı karbonuna bir fosfat grubunun bağlanmasıyla oluşur ve yapısı aşağıdaki gibidir (Ün, 1990).



Glisero fosfat ise bir gliserin molekülüyle bir fosfat grubunun birleşmesiyle oluşmuş daha basit yapılu bir fosfo lipid olup aşağıdaki gibi gösterilebilir .



Görüldüğü gibi ATP ile glukoz-1-fosfat ve glisero fosfat arasındaki temel farklar, molekül büyüklükleri, fonksiyonel grupların çeşitliliği ve fosfat gruplarının sayısıdır. ATP molekülü daha büyük olmasına rağmen giderme etkinliğinin yüksek oluşu, adsorpsiyon üzerine etkili parametrenin fosfat gruplarının sayısı olduğu fikrini akla getirmektedir. Shang vd. (1990) yaptıkları bir çalışmada jeotit ile inositol mono fosfat,

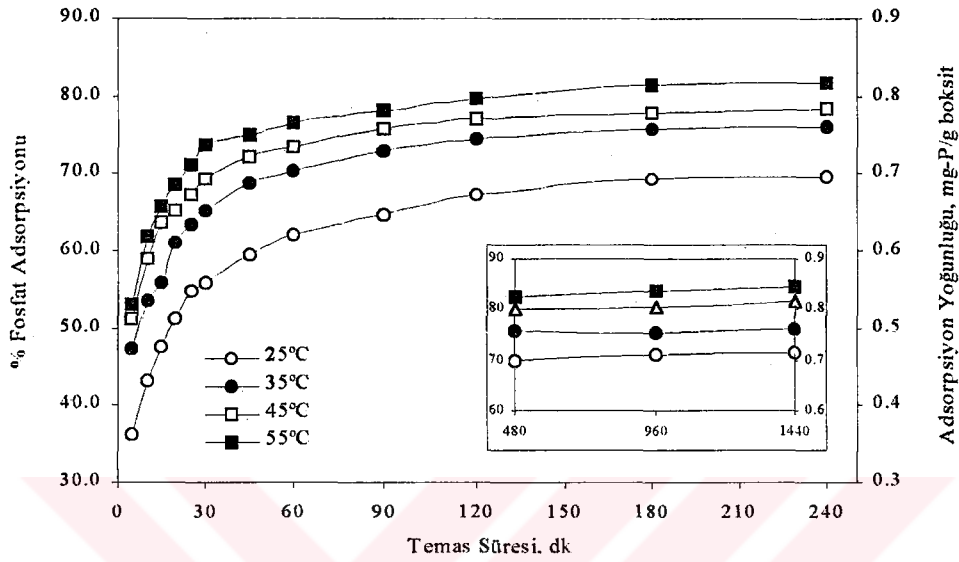
inositol hekza fosfat ve glukoz-6-fosfatın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada inositol hekza fosfatın giderme etkinliğinin daha yüksek olduğu ve bunun sebebinin de bu bileşikteki çoklu fosfat gruplarının fonksiyonelliği ile ilgili olduğunu belirtmektedirler. Benzer bir çalışmada Ognaloga vd. (1994) inositol hekza fosfatın, glukoz-1-fosfat ve orto fosfattan daha etkin bir şekilde adsorbe olduğunu belirterek bağlanmanın, organik ortamın tabiatına rağmen, fosfat gruplarıyla yüzey hidroksil grupları arasında ligand değişimiyle meydana gelen bir spesifik adsorpsiyon sonucu yüzeyde iç küre komplekslerinin oluşmasıyla meydana geldiğini belirtmektedirler. Li vd. (1991) ısıtma işlem görmüş magnezyum oksit ile tri etil fosfat, tri metil fosfat ve dimetil metil fosfonatın adsorpsiyon mekanizmasını FTIR foto akustik spektroskopi tekniği ile inceledikleri çalışmada, yüzeyde bağlanma olayının fosfat bileşiğindeki $P=O$ çift bağının açılarak magnezyum ve fosfor atomları arasında bir oksijen köprüsü oluşturmak suretiyle meydana geldiğini belirtmektedirler. Fosfolipitlerin jeotit ile adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının önemli ölçüde hidrofobik gruplar içeren fosfolipitlerin yapısıyla ilgili olduğu belirtilmektedir. Zira orto fosfatın çok tabakalı olarak adsorbe olmasına rağmen fosfolipitlerin tek tabakalı olarak adsorbe olduğu bu durumun da, adsorpsiyon sonunda hidrofobik grupların itici kuvvetler oluşturmasından dolayı olduğu belirtilmektedir (Van Der Meeren vd., 1989).

Organik fosfat türlerinin de sulu ortamda parçalanarak orto fosfatları oluşturması mümkündür. Boksit ile farklı pH'larda temas ettirilen çözeltilerde yapılan orto fosfat analizleri sonucu en yüksek orto fosfat konsantrasyonunun pH 1.2 civarında ATP için 0.22, glukoz-1-fosfat için 0.13 mg-P/l civarında olduğu belirlenirken, glisero fosfat durumunda incelenen pH aralığında tayin limitlerinin altında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, organik fosfatların adsorpsiyon mekanizmasının, bir orto fosfata parçalanma olayını da içerdiği fikrini akla getirmektedir.

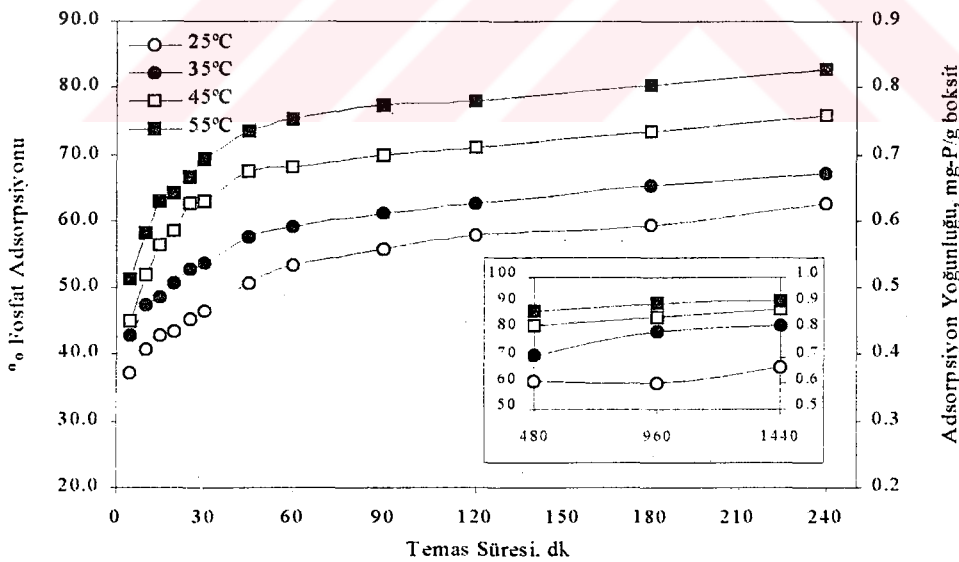
9.4.2. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Temas Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi

Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 5-1440 dk arasında farklı sürelerde yapılan çalkalama deneyleriyle incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla Şekil 9.7, 9.8. ve 9.9'da

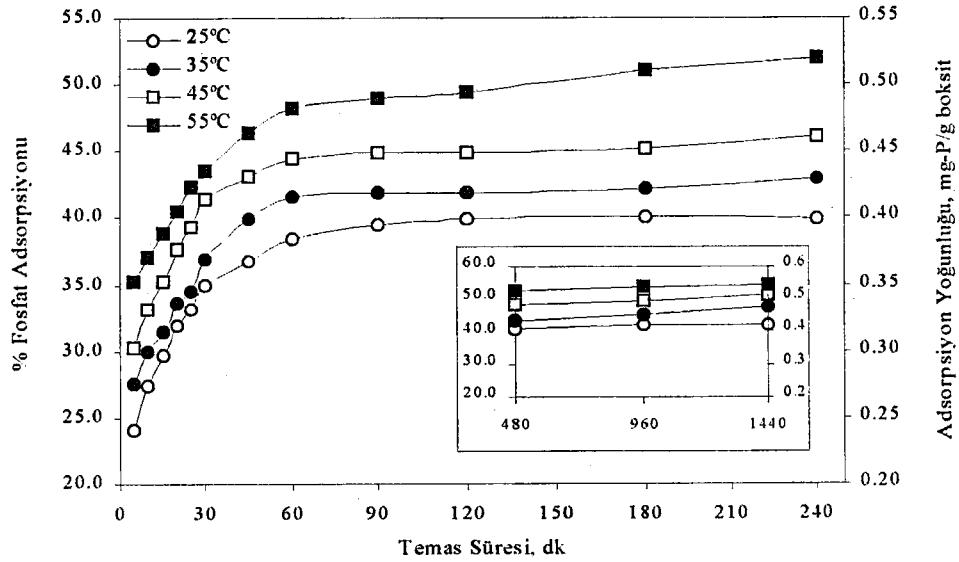
görülmektedir. Beklendiği üzere temas süresinin artmasıyla giderme etkinlikleri artmaktadır. Orto fosfat için bu artış hızı ilk 60 dk içerisinde oldukça yüksek olmakla beraber ilerleyen sürelerde giderek azalmakta ve bütün sıcaklıklar için 2 saatlik bir temas süresi sonunda konsantrasyon değişim hızı 0.01 mg-P/l.dk değerinin altına düşmektedir.



Şekil 9.7. Orjinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, pH_b=3.3).



Şekil 9.8. Orjinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, pH_b=3.45).



Şekil 9.9. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l glisero fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_0=2.76$).

İki saatlik temas süresi sonunda 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıkları için giderme verimleri sırasıyla % 67.3, % 74.4, % 77.12 ve % 79.50 olarak gerçekleşmiştir.

Tripolifosfat durumunda adsorpsiyonun daha geç dengeye ulaştığı görülmektedir. Yaklaşık 3 saatlik bir sürenin sonunda konsantrasyon değişim hızı 0.01 mg/l.t.dk değerinin altına düşmektedir. Tripoli fosfat çözeltileri ile boksitin 4 saatlik bir temas süresi sonunda 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda giderme verimleri sırasıyla % 57.71, % 62.53, % 71.01 ve % 77.95 olmaktadır. Glisero fosfat takdirinde ise bu durum ilk 1 saat içerisinde gerçekleşmektedir. Aynı sıcaklıklarda bu süre sonunda elde edilen glisero fosfat adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 38.45, % 41.52, % 44.38 ve % 48.20 olmaktadır.

Görüldüğü gibi her üç fosfat türü için adsorpsiyon olayı başlangıçta hızlı cereyan etmekte, daha ileri sürelerde ise giderek yavaşlamaktadır. Chien ve Clayton (1980) topraklarla fosfat adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada benzer durumu adsorpsiyonun farklı hızlarda meydana geldiği bu iki bölgede farklı mekanizmaların hakim olması şeklinde açıklamışlardır. Adsorpsiyonun hızlı cereyan ettiği ilk bölgede bir ligand değişimiyle meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğunu, ikinci bölgede ise daha çok fiziksel bir adsorpsiyonun meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Benzer şekilde Shiao ve Akashi (1977) kırmızı çamurla fosfat adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmada

reaksiyonun iki farklı bölgede farklı hızlarla cereyan ettiğini ve adsorpsiyonda önemli rol oynayan faktörlerin birinci bölgede adsorbentin kimyasal yüzey özellikleri, ikinci bölgede ise por diffüzyonu olduğunu belirtmişlerdir.

Her üç fosfat türüyle yapılan deneylerde artan sıcaklık ile bütün süreler için fosfat adsorpsiyon etkinliği artmaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının kimyasal karakterli olduğu fikrini akla getirmektedir. Ayrıca yine her üç fosfat türü için zamana bağlı olarak karışım pH'larının yükseldiği belirlenmiştir. Bu bulgular daha önce önerilen ligand değişimi ile meydana gelen yüzey kompleksleşme mekanizmasının varlığını desteklemektedir.

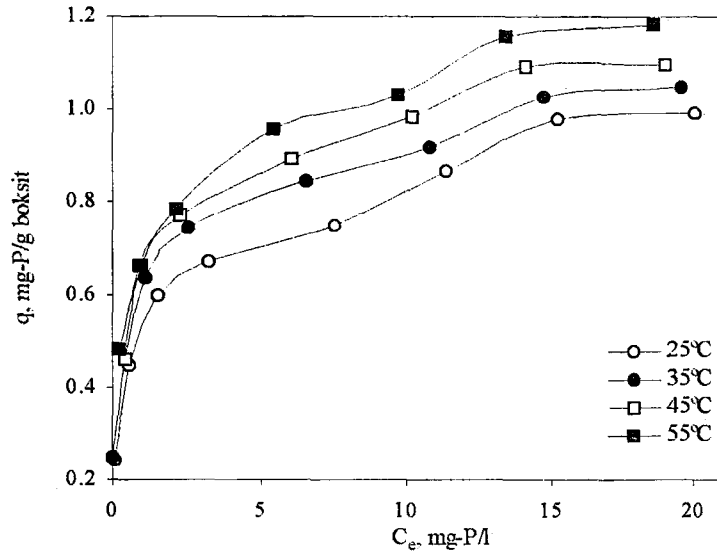
9.4.3. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Orto, tripoli ve glisero fosfatların boksit ile giderilmesine başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere 2.5-30 mg-P/l arasında değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde esas amaç adsorpsiyon olayının termodinamiğini ortaya koymaktır. Yapılan bu deneylerde elde edilen denge konsantrasyonlarına karşı adsorpsiyon yoğunluklarının grafiğe alınmasıyla denge eğrileri elde edilmiştir. Orto, tripoli ve glisero fosfat için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge eğrileri sırasıyla Şekil 9.10, 9.11 ve 9.12'de verilmiştir.

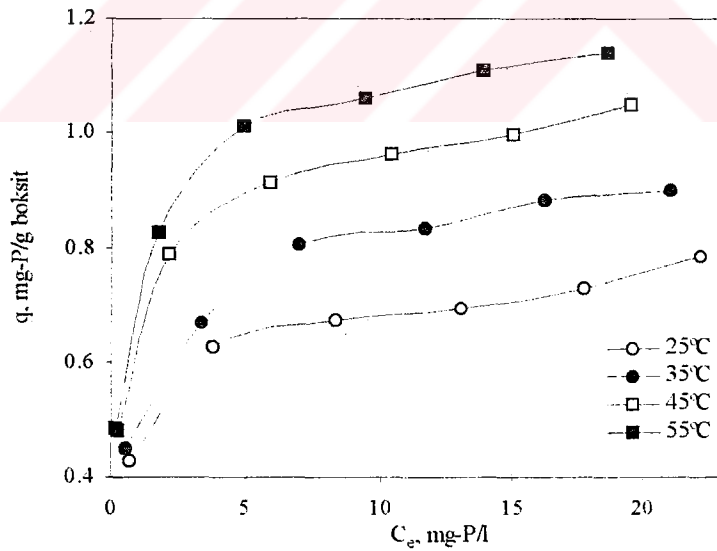
Her üç fosfat türü için elde edilen denge eğrileri birbirine benzemektedir. Her üç fosfat türü için incelenen sıcaklıklarda denge konsantrasyonlarının artışıyla adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Bu artış orto fosfat için 4 mg-P/l'nin üstündeki konsantrasyonlar için yavaş olarak gerçekleşirken, tripoli fosfat için bu durum yaklaşık 6-7 mg-P/l'de, glisero fosfat için ise yaklaşık 10 mg-P/l'nin üzerinde meydana gelmektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyon yoğunluklarında meydana gelen artışlar ise, her üç fosfat türü için adsorpsiyon entalpisinin endotermik olduğunun göstergesidir.

Sposito (1989) adsorpsiyon denge eğrilerini şekillerine göre S, L, H ve C tipi olarak dört ana kategoriye ayırmıştır. Orijinal boksit ile fosfatların adsorpsiyon denge eğrileri L tipine uymaktadır. Bu tip denge eğrilerinin oluşumunun, yüzey kaplanma etkinliği düşük olmasına rağmen, katı partiküllerinin adsorbe olan iyonlara karşı ilgisinin yüksek olmasının bir sonucu olduğu belirtilmektedir. Diğer bir deyişle sterik

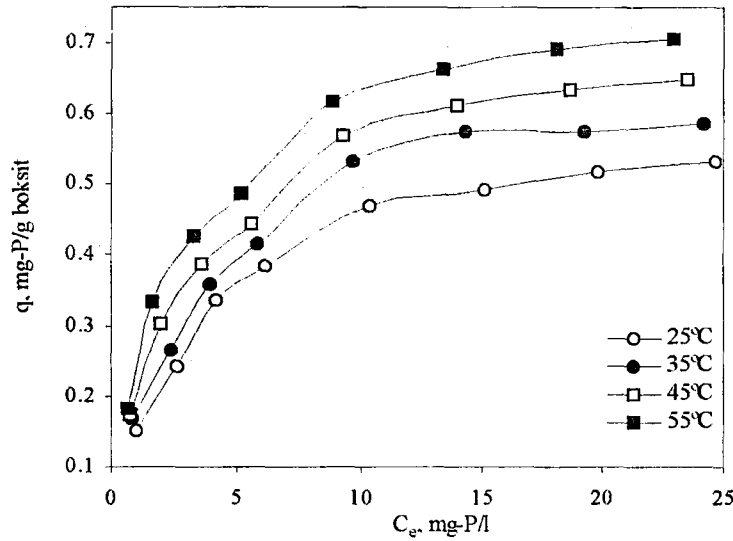
faktörlerle afinitenin kombinasyonu sonucu bu denge eğrilerinin konsantrasyon eksenine göre konkav olarak elde edildiği belirtilmektedir (Sposito, 1989).



Şekil 9.10. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz. 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$).



Şekil 9.11. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz. 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$).



Şekil 9.12. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

9.4.4. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Ortamın İyonik Gücünün Etkisi

Orto, tripoli ve glisero fosfatın boksit ile giderilmesine ortamın iyonik gücünün etkisi Şekil 9.13'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi düşük NaCl konsantrasyonlarında fosfat giderme verimleri önemli oranlarda etkilenmemektedir. Buna karşın yüksek NaCl konsantrasyonlarında giderme etkinliklerinde bir miktar azalmalar meydana gelmektedir. Bunun sebebi muhtemelen yüksek konsantrasyonlarda ortamda bol miktarda bulunan Cl^- iyonlarının az da olsa adsorpsiyonu sonucu fosfat iyonlarının adsorpsiyon etkinliğini azaltmasıdır.

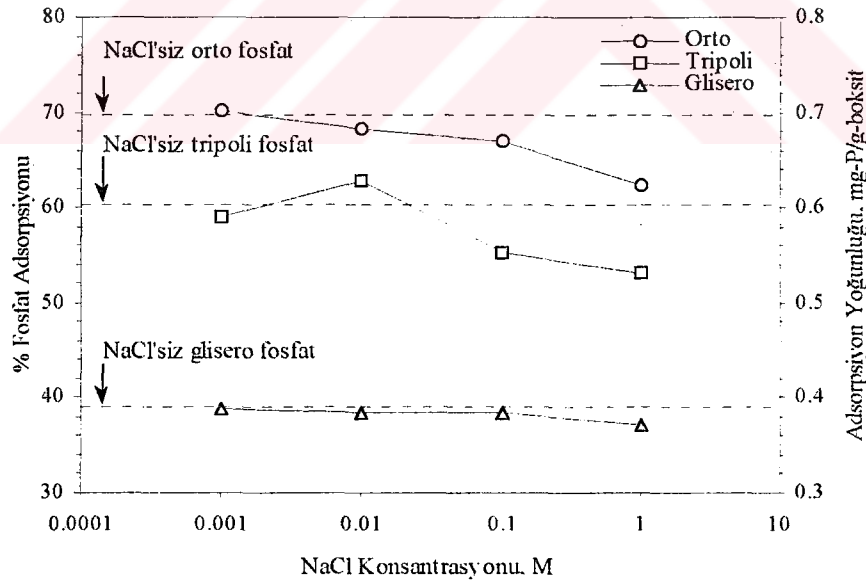
Metallurjik proseslerde artık olarak elde edilen curuflarla yapılan bir çalışmada ortamdaki NaCl varlığının, konsantrasyonu ile orantılı olarak fosfat adsorpsiyon etkinliğini azalttığı belirtilmektedir (Yamada vd., 1986).

Ortamdaki iyonların adsorpsiyon üzerine etkilerinin, adsorpsiyonun meydana geldiği diffüz tabakanın özellikleri ile ilgili olduğu belirtilmektedir. Yapılan bir çalışmada anyon adsorpsiyonuna iyonik güç etkisinin önemli ölçüde kullanılan adsorbent ile ilgili olduğu belirtilmektedir. Zira meydana gelen yüzey kompleksleşme

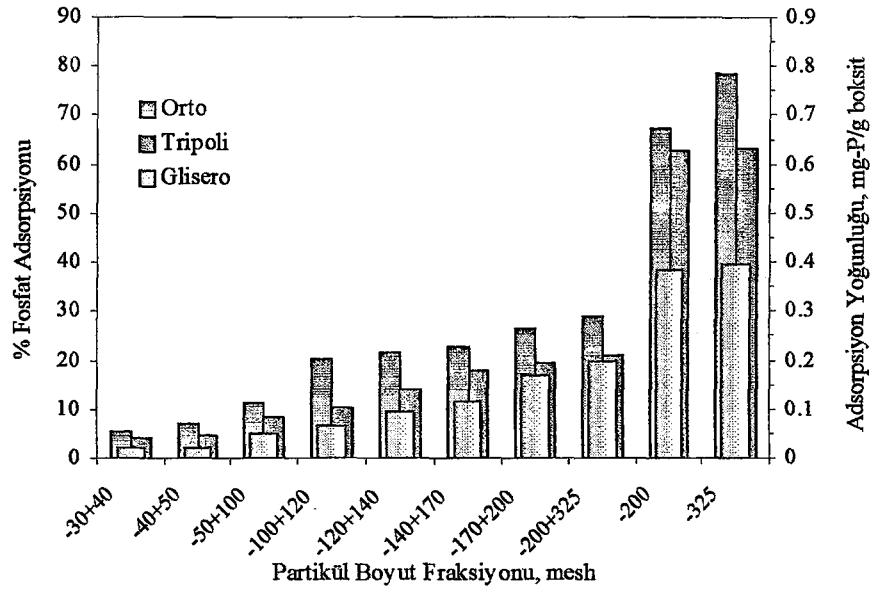
olayının adsorbentin mineral yapısıyla ilgili olduğu vurgulanmaktadır. Aynı çalışmada jeotit, jibsit, kaolinit ve kaolinitik ve montmorillonitik topraklar ile bor adsorpsiyonunun incelendiği ve adsorpsiyon etkinliğinin ilk üç adsorbent için iyonik güçten önemli ölçüde etkilenmediği ve bunun sebebinin bu tip adsorbentlerin iç küre kompleksleri oluşturması olduğu belirtilmektedir (Goldberg vd., 1993). Benzer durumun böhmite esaslı olan boksit için de geçerli olduğu söylenebilir.

9.4.5. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Partikül Büyüklüğünün Etkisi

Orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonuna boksitin partikül boyutunun etkisi Şekil 9.14’de görülmektedir. Her üç fosfat türü için de partikül boyutunun küçülmesiyle adsorpsiyon etkinlikleri artmaktadır. Bu durum beklenen bir durumdur. Zira partikül boyutunun küçülmesiyle boksitin spesifik yüzey alanı büyümekte ve dolayısıyla fosfatı bağlayan aktif yüzey merkezlerinin sayısı artmaktadır. Burada dikkati çeken bir durum -200 mesh’e kadar olan örneklerde giderme verimleri, -200+325 mesh fraksiyonundaki örnek de dahil olmak üzere, düşük olurken -200 mesh fraksiyonundaki örnek için aniden yükselmesidir. -200+325 fraksiyonundaki örnek için giderme



Şekil 9.13. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine iyonik gücün etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği; 10 g/l doz, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

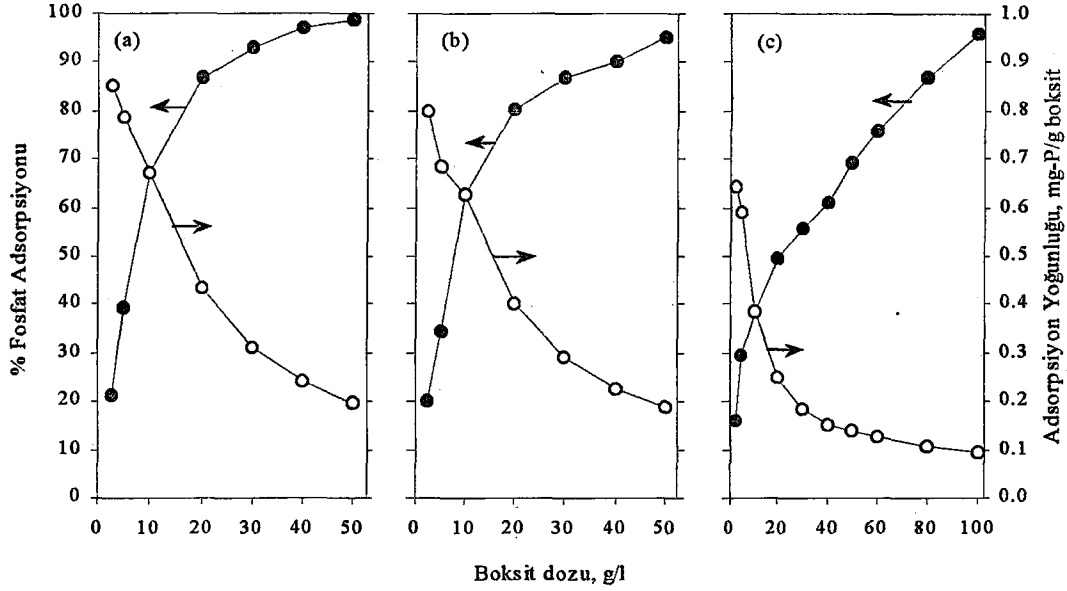


Şekil 9.14. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine partikül boyutunun etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 10 g/l doz, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

etkinlikleri orto, tripoli ve glisero fosfat için sırasıyla % 28.95, % 21.16 ve % 19.65 olurken, -200 mesh fraksiyonundaki örnek için bu değerler % 67.3, % 62.68 ve % 38.45 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum -200 mesh fraksiyonundaki örneğin ortalama partikül boyutunun, daha önce boksitin karakterizasyonu kısmında belirtildiği gibi 18.5 μm civarında olmasından dolayıdır. Zira -200+325 mesh fraksiyonundaki örnek için geometrik ortalama partikül büyüklüğü 63 μm civarındadır.

9.4.6. Orijinal Boksit ile Fosfat Giderilmesine Boksit Dozunun Etkisi

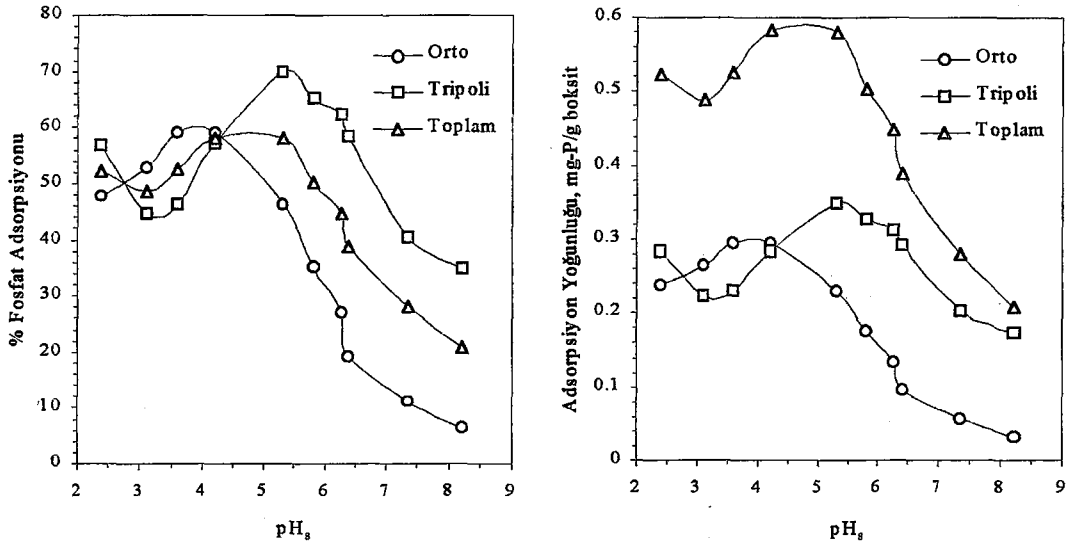
Orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonuna boksit dozunun etkisi Şekil 9.15’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi üç fosfat türü için de artan boksit dozu ile giderme verimleri artmakla beraber adsorpsiyon yoğunlukları azalmaktadır. Orto ve tripoli fosfat için 50 g/l doz kullanıldığında elde edilen son çözelti konsantrasyonları sırasıyla 0.12 ve 0.48 mg-P/l olurken, glisero fosfat için 100 g/l dozunda bile son konsantrasyon değeri 0.42 mg-P/l civarında olmaktadır.



Şekil 9.15. Orijinal boksit ile (a) orto, (b) tripoli ve (c) glisero fosfatın giderilmesine dozun etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

9.5. Orijinal Boksit ile Karışık Çözeltilerden Fosfatların Adsorpsiyonu

Genel olarak yüzey suları için en önemli fosfor kirlilik kaynağı olan evsel atıksularda orto, kondense ve organik fosfatların birlikte bulunduğu daha önce değinilmişti. Bu sebepten karışık çözeltilerde fosfatların giderilmesi üzerine en önemli parametre olan pH'nın etkisi araştırılmıştır. Bunun için ikili ve üçlü fosfat karışımlarıyla deneyler yapılarak, bir fosfat türünün giderme etkinliği üzerine diğerlerinin etkisinin nasıl olduğu ortaya konmaya çalışılmıştır. Eşit konsantrasyonlarda orto ve tripoli fosfat türlerini içeren çözeltilerden son pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam fosfat giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.16'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi orto ve tripoli fosfatın bireysel uzaklaştırılma verimleri sırasıyla son pH'sı 4.2 ve 5.3 olan karışımlarda % 59.2 ve 69.9 olarak gerçekleşmekte ve maksimum olmaktadır. Bu pH değerleri daha önce verilen bu fosfat türlerinin tek başına bulunduğu çözeltiler için elde edilen maksimum giderme değerlerinin oldukça altındadır. Ayrıca pH'ya bağlı giderilme verimlerinin değişim eğilimi de tek çözeltiler için elde edilen sonuçlarla benzer olmaktadır. Örneğin asidik çözeltide tripoli fosfatın giderilme verimi başlangıçta yüksekken artan pH ile düşmekte ve daha ileri pH değerlerinde tekrar



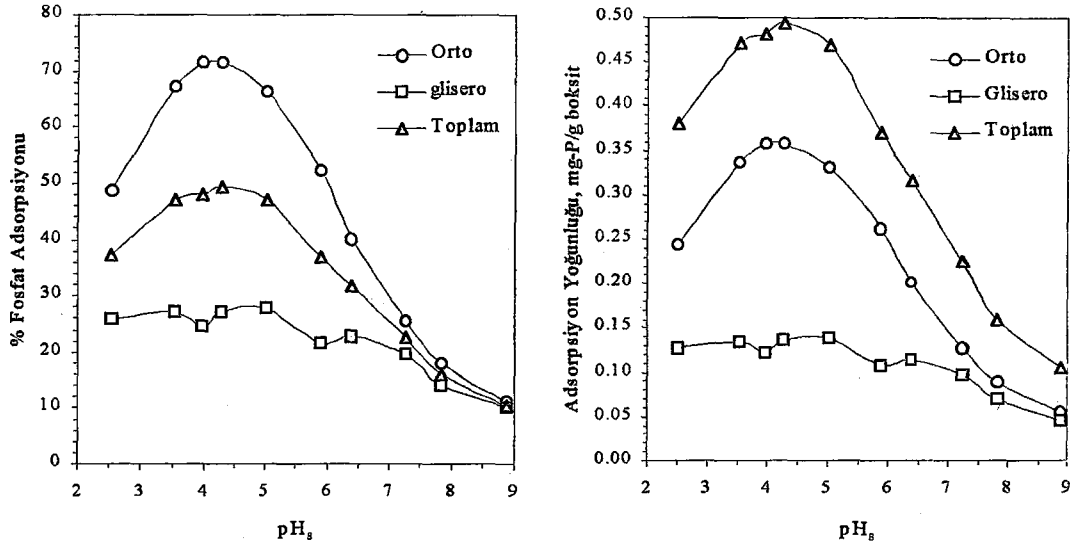
Şekil 9.16. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l tripoli fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

yükselmektedir. Bu durum tek fosfat türlerini çözeltilerle yapılan deneylerde de gözlenmiştir (Şekil 9.4.a).

Daha önceki deneylerde tripoli fosfatın giderilme etkinliğinin orto fosfattan daha düşük olduğu belirtilmişti. Ancak karışık çözeltide tripoli fosfatın bireysel giderilme verimleri orto fosfatın maksimum giderilmesinin gerçekleştiği pH değerinin üzerindeki değerlerde daha yüksek, altındaki değerlerde ise daha düşük olmaktadır. Bu durum adsorpsiyonun pH ile seçimli olarak gerçekleştiği şeklinde değerlendirilebilir. Önemli bir diğer husus da karışık çözeltide pH'ya bağlı olarak elde edilen toplam giderilme etkinliklerinin, her iki fosfat türü için, tek çözeltilerle elde edilen giderilme etkinliklerinin altında olmasıdır. Bu durum orto ve tripoli fosfatın karışık çözeltide birbirlerinin adsorpsiyon etkinliğini azaltıcı etki yaptığı fikrini akla getirmektedir.

Eşit konsantrasyonlarda orto ve glisero fosfat içeren çözeltilerden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.17'de görülmektedir.

Karışık orto ve glisero fosfat çözeltileriyle elde edilen glisero fosfatın bireysel giderme etkinliği oldukça geniş bir pH aralığında (2.5-6.4) önemli bir değişiklik göstermemekle beraber orto fosfat giderme verimi yaklaşık pH 4.2 civarında maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu pH değeri toplam giderme etkinliğinin de maksimum olduğu

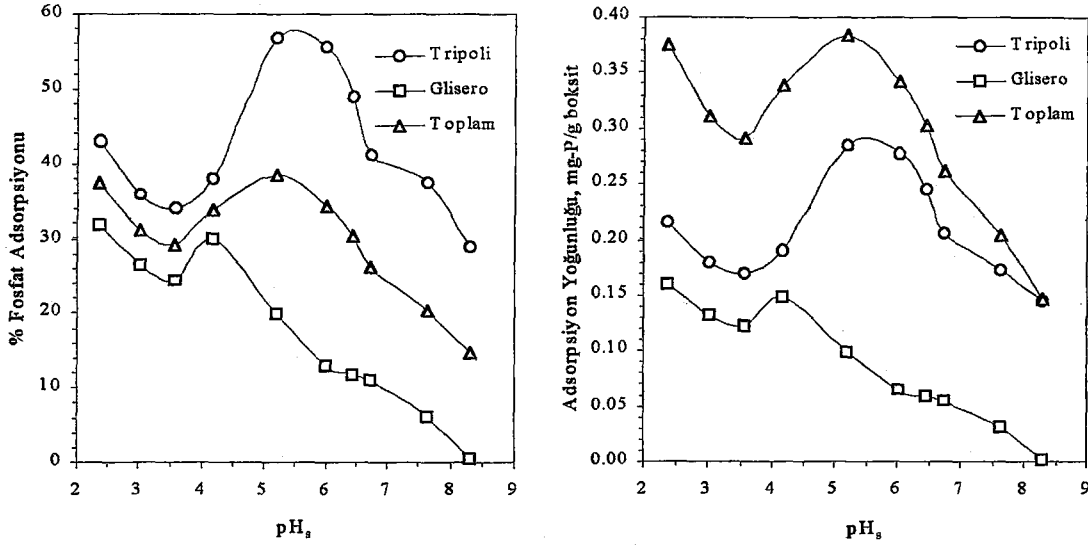


Şekil 9.17. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

değerdir. Bunun nedeni tek çözeltilerde glisero fosfatın boksit ile adsorpsiyon etkinliğinin orto fosfata nazaran çok düşük olması nedeniyle adsorpsiyonda etkin türün orto fosfat olmasıdır. 5 mg-P/l konsantrasyonundaki tek çözeltilerle yapılan deneylerde maksimum giderme etkinliği orto fosfat için pH 4.4 civarında % 89, glisero fosfat için ise pH 3.3 civarında % 48 olarak gerçekleşmekle beraber karışık çözeltilerde bu değerlerin oldukça altında sırasıyla % 71.6 ve % 27 civarında olmuştur. Dolayısıyla bu fosfat türlerinin de birbiri üzerine adsorpsiyon etkinliğini azaltıcı etkilerinin olduğu söylenebilir.

Eşit konsantrasyonlarda tripoli ve glisero fosfat içeren çözeltilerden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.18'de görülmektedir.

Glisero ve tripoli fosfat içeren karışık çözeltilerden bu fosfatların pH'ya bağlı olarak bireysel giderilme eğilimleri benzerlik arz etmektedir. Ancak maksimum giderme pH'ları farklı olup tripoli fosfat için 5.19, glisero fosfat için ise 4.17'dir. Bu pH'larda tripoli ve glisero fosfatın giderilme verimleri sırasıyla % 56.9 ve % 29.8 olarak gerçekleşmektedir. Elde edilen toplam giderme verimleri tek tür içeren çözeltilerden elde edilen verimlerle karşılaştırıldığında tripoli fosfat giderme etkinliğinden daha düşük, glisero fosfat giderme etkinliğinden ise daha yüksek olduğu görülmektedir. İki

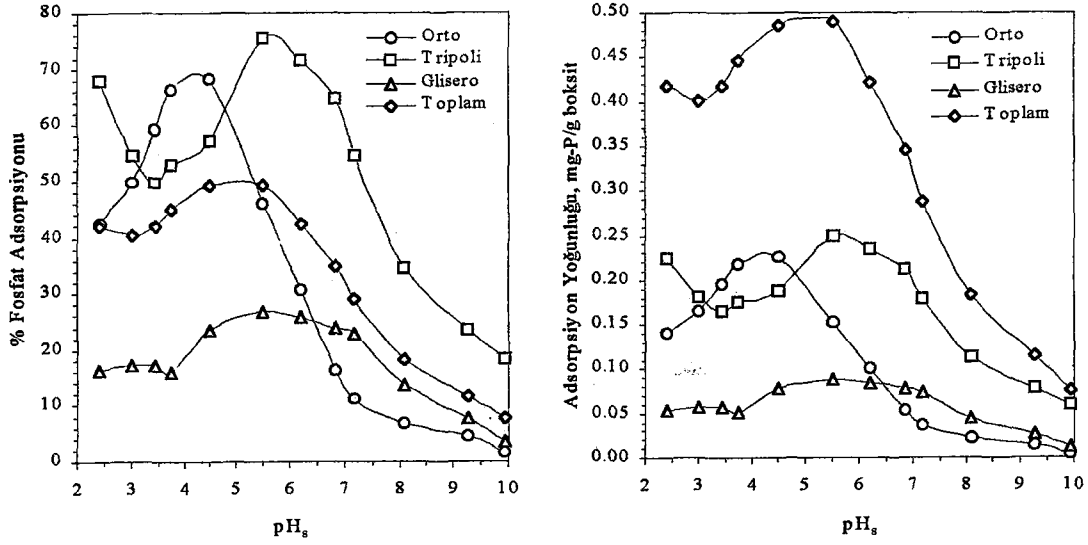


Şekil 9.18. Orijinal boksit ile karışık tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l tripoli ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

fosfat türünün de bireysel giderilme eğilimleri benzer olmakla birlikte birbirlerinin adsorpsiyon verimini azaltıcı yönde etkilemektedirler.

Eşit miktarlarda, orto, tripoli ve glisero fosfatları içeren çözeltilerden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.19'da görülmektedir.

Her üç fosfat türünün bir arada ve eşit konsantrasyonlarda bulunduğu çözeltilerde giderilme verimlerinin maksimum olduğu pH değerleri sırasıyla orto fosfat için 4.5, tripoli ve glisero fosfat için ise 5.5'dir. Maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği pH'larda bireysel giderilme verimleri orto, tripoli, glisero ve toplam fosfat için sırasıyla % 68.4, % 75.52, % 26.75 ve % 49.41 olarak gerçekleşmiştir. Glisero fosfatın adsorpsiyon verimi 3.5-7.5 arasındaki pH değerlerinde önemli bir değişiklik göstermezken bu bölgede orto ve tripoli fosfatın adsorpsiyonu önemli ölçüde pH ile azalmaktadır. Bu sebepten glisero fosfat ile orto ve tripoli fosfat türleri arasında bir yarışmadan söz etmek doğru değildir. Ancak orto ve tripoli fosfat için elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, daha önce yapılan tek fosfat türünü içeren deney sonuçlarının tersine tripoli fosfatın giderilme etkinliğinin yüksek oluşu, bu iki tür arasında seçimli bir adsorpsiyonun meydana geldiğini akla getirmektedir. Önemli bir diğer nokta elde edilen



Şekil 9.19. Orijinal boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağılı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (3.3 mg-P/l orto, 3.3 mg-P/l tripoli ve 3.3 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

toplam giderme etkinliğinin 10 mg-P/l konsantrasyonundaki tek fosfat türü içeren çözeltilerle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında orto ve tripoli fosfata göre daha düşük, glisero fosfata göre ise daha yüksek oluşudur.

İkili ve üçlü fosfat karışımlarıyla yapılan deneyler sonunda, tek fosfat türünü içeren çözeltilerle yapılan deneylere benzer olarak başlangıç ve son pH'lar arasında önemli farklar olduğu gözlenmiştir. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi giderilme mekanizmasının bir yüzey kompleksleşme reaksiyonu şeklinde olduğu fikrini desteklemektedir. Bu arada belirtilmesi gereken bir husus da sulu ortamda tripoli ve glisero fosfatın orto fosfata dönüşmesinin de mümkün olmasıdır. Özellikle tripoli fosfat ve orto fosfat içeren karışık çözeltilerde tripoli fosfat giderme etkinliğinin daha yüksek olarak meydana gelmesi bu durum ile ilgili olabilir. Zira tek fosfat türü içeren çözeltilerde orto fosfatın tripoli fosfata göre giderilme etkinliği daha yüksek olmaktadır. Glisero fosfat takdirinde ise bu olayın meydana gelme ihtimali veya diğer bir deyişle orto fosfata dönüşen kesri daha düşük olmalıdır. Zira glisero fosfatın çok etkin asidik şartlarda bile kolayca orto fosfata dönüşmediği belirlenmiştir.

9.6. Orijinal Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Daha önce üç fosfat türü için zamana bağlı olarak elde edilen son konsantrasyon değerleri çeşitli kinetik modellere uygulanarak orijinal boksit ile fosfat adsorpsiyonunun kinetiği ortaya konmaya çalışılmıştır. Literatürde adsorpsiyon olaylarının çeşitli kinetik ifadelerle uygunluğunun araştırıldığı pek çok çalışma mevcuttur.

Çeşitli araştırmacılar sulu ortamda fosfat adsorpsiyonunun basit 1. derece kinetik ile açıklanabileceğini belirtmektedirler. Chen vd. (1973a) alüminyum oksit ve kaolinit ile, Yao ve Millero (1996) mangan dioksit ile, Chien ve Clayton (1980) topraklarla orto fosfatın adsorpsiyonunun, Shang vd. (1990, 1992) orto fosfatın, glukoz-6-fosfatın, inositol mono ve hekza fosfatların adsorpsiyonunun ifadesi Eşitlik 9.4'deki gibi olan 1. derece kinetiğe uygunluğunu araştırmışlardır.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_a t \quad (9.4)$$

Ayrıca Shang vd. (1990) ve Chien ve Clayton (1980) yaptıkları çalışmalarda fosfat adsorpsiyonunun ifadesi Eşitlik 9.5'deki gibi olan 2. derece kinetiğe uygunluğunu da araştırmışlardır.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_s t \quad (9.5)$$

Bu eşitliklerde C_0 ve C sırasıyla başlangıçtaki ve herhangi bir t anındaki fosfat konsantrasyonu (mg-P/l) ve k_a ise adsorpsiyon hız sabitidir. Adsorpsiyon hız sabitinin 1. derece kinetik için birimi dk^{-1} , 2. derece kinetik için birimi $l/mg.dk$ 'dir.

Yukarıda bahsedilen kinetik modeller sulu ortamdaki fosfatın konsantrasyonunun zamanla değişimini esas almaktadır. Bazı çalışmalarda fosfat konsantrasyonunun adsorbent yüzeyindeki değişimini esas alarak geliştirilmiş 1. ve 2. derece kinetik ifadelerin deneysel dataya uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan kinetik eşitlik Lagergren eşitliği olarak bilinen hız ifadesi olup Eşitlik 9.6'daki gibidir.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a t \quad (9.6)$$

Burada q , herhangi bir t anındaki adsorplanan fosfat miktarını (mg-P/g), q_e ise dengede adsorplanan miktarı ifade eder. Bu eşitlik sulu ortamdan anyonların ve kationların adsorpsiyonunun araştırıldığı pek çok çalışmada kullanılmıştır (Panday vd., 1984; Panday vd., 1985; Singh vd., 1988; Chaturvedi vd., 1990; Sharma vd., 1990; Gupta vd., 1990; Singh vd., 1993).

Fox vd. (1989) sedimanlara fosfatın adsorpsiyonunu inceledikleri bir çalışmada adsorpsiyon olayını yüzeyde cereyan eden ikinci derece bir reaksiyon olarak düşünmek suretiyle Eşitlik 9.7'yi önermişlerdir.

$$\frac{C_0 - C_e}{2C_0C_e} \ln \left[\frac{C_0C_e - 2CC_e + CC_0}{C_0(C - C_e)} \right] = k_a t \quad (9.7)$$

Burada C_0 , C ve C_e sırasıyla başlangıçtaki, herhangi bir t anındaki ve dengedeki fosfat konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Shang vd. (1990) amorf alüminyum hidroksit ile organik ve inorganik fosfatların adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında ve Sanyal vd. (1993) topraklarla fosfat adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmada, Kuo ve Lotse (1974) tarafından geliştirilmiş olan 9.8 numaralı Modifiye Freundlich ifadesini kullanmışlardır.

$$\ln q = \ln(k_{mf}C_0) + (1/m) \ln t \quad (9.8)$$

Burada q (mg-P/g), herhangi bir t anındaki adsorpsiyon yoğunluğu, C_0 (mg-P/l) başlangıç konsantrasyonu, k_{mf} ve m ise reaksiyon hızı ile ilgili Modifiye Freundlich parametreleridir.

Chien ve Clayton (1980) topraklarda fosfatların adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğinin ortaya konması için Elovich eşitliği olarak bilinen ve ifadesi Eşitlik 9.9'daki gibi olan ifadeyi önermektedirler.

$$q = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (9.9)$$

Burada t ve q 'nın anlamı önceki eşitliklerle aynı olup, α ve β reaksiyon hızı ile ilgili sabitlerdir.

Adsorpsiyon datasının kinetik verileri elde etmek üzere değerlendirilmesi için en yaygın olarak kullanılan eşitliklerden biri de diffüzyon eşitliğidir (Shang vd., 1990; Gupta vd., 1990; Chaturvedi vd., 1990). Bu eşitlik,

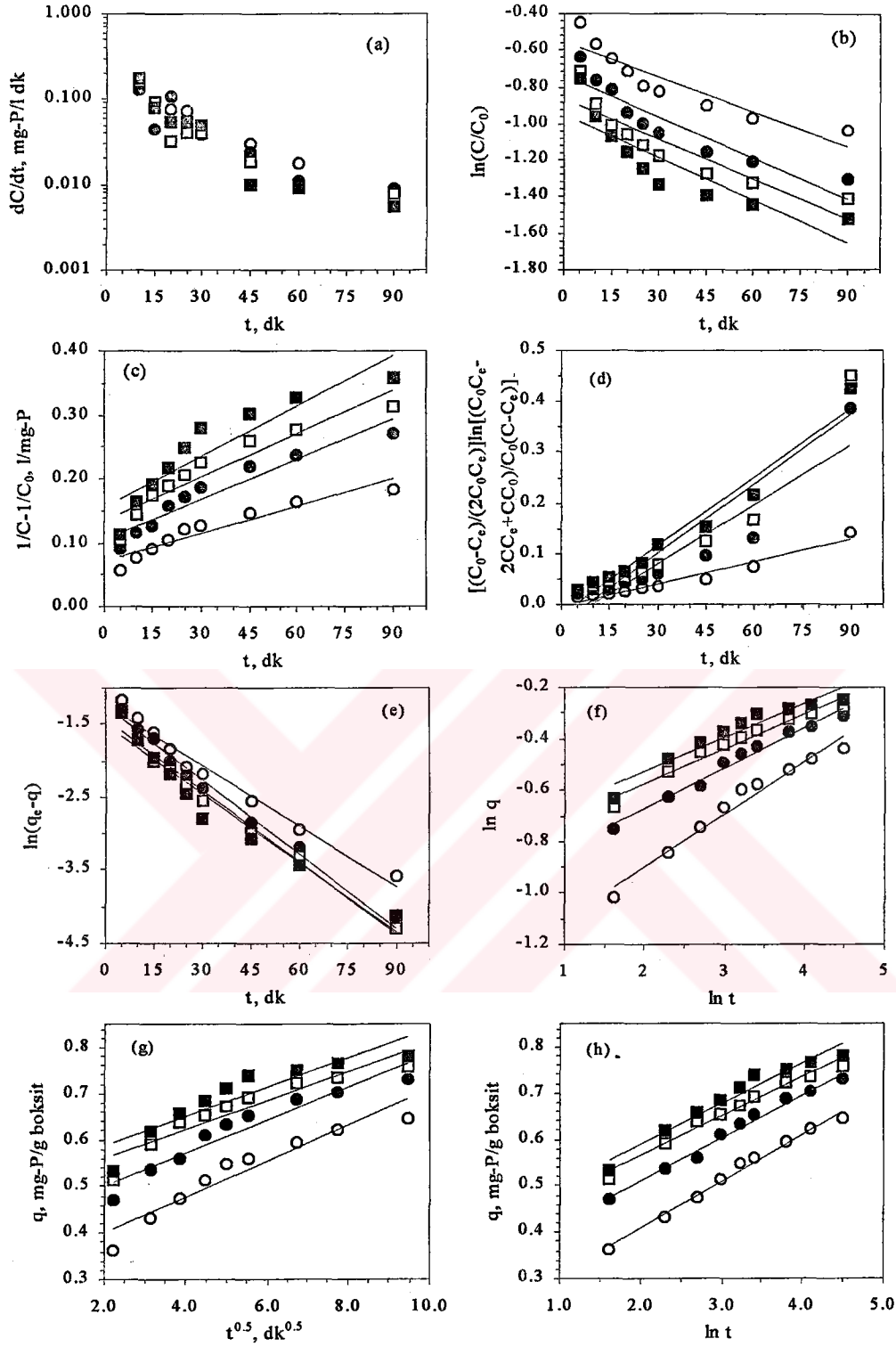
$$q = k_d t^{1/2} \quad (9.10)$$

şeklinde olup, burada k_d , diffüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) ifade eder.

Boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel data bu eşitliklere uygulanarak adsorpsiyon olayını en iyi temsil eden kinetik model belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için 5-1440 dk arasındaki sürelerde elde edilen son çözelti konsantrasyonlarından öncelikle her süre için konsantrasyon değişim hızları (dC/dt) belirlenerek bu hız değerlerinin 0.01 mg-P/l.dk 'nın altına düştüğü süreler denge süresi olarak kabul edilmiştir. Daha sonra bu noktaya kadar elde edilen veriler bu eşitliklere uygulanarak en küçük kareler metodunu kullanan lineer regresyon yöntemiyle regresyon katsayıları ve ilgili eşitliklerde yer alan parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla fosfat adsorpsiyon datasını değerlendirmek üzere 8. Bölümde hakkında bilgi verilen FORTRAN programı kullanılmıştır.

Orijinal boksit ile orto fosfatın adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın yukarıdaki eşitliklere uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 9.20'de görülmektedir. Ayrıca bütün sıcaklıklar için lineer regresyon sonucu elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından hesaplanan hız sabitleri ile diğer eşitlik parametreleri ve regresyon katsayıları toplu olarak Tablo 9.5'de görülmektedir.

Görüldüğü gibi 1. ve 2. derece basit kinetik ifadeler deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir. Bu durum fosfat adsorpsiyon kinetiğinin çözeltideki fosfor konsantrasyonu değişimindense yüzeydeki konsantrasyon değişimiyle daha ilgili olduğunu göstermektedir. Katı fazdaki fosfat konsantrasyonunun değişimini esas alan kinetik modelleri içerisinde en yüksek korelasyon katsayılarına sahip olanlar Lagergren, Modifiye Freundlich ve Elovich eşitlikleridir. Ancak bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda Modifiye Freundlich ve Elovich eşitliklerinde yer alan parametrelerin



Şekil 9.20. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda orto fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

Tablo 9.5. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelere Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R^2	0.8439	0.8524	0.8143	0.7572
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0064	0.0075	0.0073	0.0079
Basit 2.	R^2	0.8990	0.9111	0.8880	0.8364
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0014	0.0021	0.0023	0.0027
Lagergren	R^2	0.9787	0.9904	0.9826	0.9448
	k_a (dk ⁻¹)	0.0278	0.0339	0.0327	0.0314
Katı faz 2.	R^2	0.9540	0.8656	0.8878	0.9609
derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0015	0.0039	0.0046	0.0045
Modifiye Freundlich	R^2	0.9724	0.9762	0.9569	0.9321
	k_{mf}	0.0272	0.0375	0.0433	0.0453
	m	4.9330	6.4197	7.5534	7.5970
Por	R^2	0.9102	0.9118	0.8702	0.8243
Diffüzyon	k_d (mg/gdk ^{0.5})	0.0381	0.0352	0.0312	0.0317
Elovich	R^2	0.9895	0.9854	0.9777	0.9548
	α	0.7665	2.9950	9.1917	10.452
	β	9.8811	10.725	11.867	11.498

fizikokimyasal olarak net bir tanımının yapılamadığı belirtilmektedir (Kuo ve Lotse, 1974; Chien ve Clayton, 1980; Shang vd., 1990). Ayrıca diffüzyon eşitliğinin de sadece fiziksel diffüzyon prosesleri içeren adsorpsiyon olaylarında doğru bir yaklaşım sağlayacağı için alüminyum mineralleriyle fosfatın adsorpsiyon kinetiğinin bu modelle tarifi doğru olmayacaktır (Shang vd., 1980). Bu sonuçlardan boksitle orto fosfatın adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin Lagergren Eşitliği olduğu söylenebilir. Lagergren grafiğinden elde edilen farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri karşılaştırıldığında, sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye çıkarılmasıyla hız sabitinin belirgin olarak artmasına karşın daha yüksek sıcaklıklarda önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Diğer kinetik modeller her ne kadar boksit ile orto fosfat adsorpsiyonunun modellenmesi için uygun olmasalar da veya Elovich ve Modifiye Freundlich ifadelerinde yer alan parametreler fizikokimyasal olarak iyi tanımlanamasa da artan sıcaklıkla bu

ifadelerdeki parametrelerin değerlerindeki artışlar, adsorpsiyon hızının da arttığının bir göstergesidir.

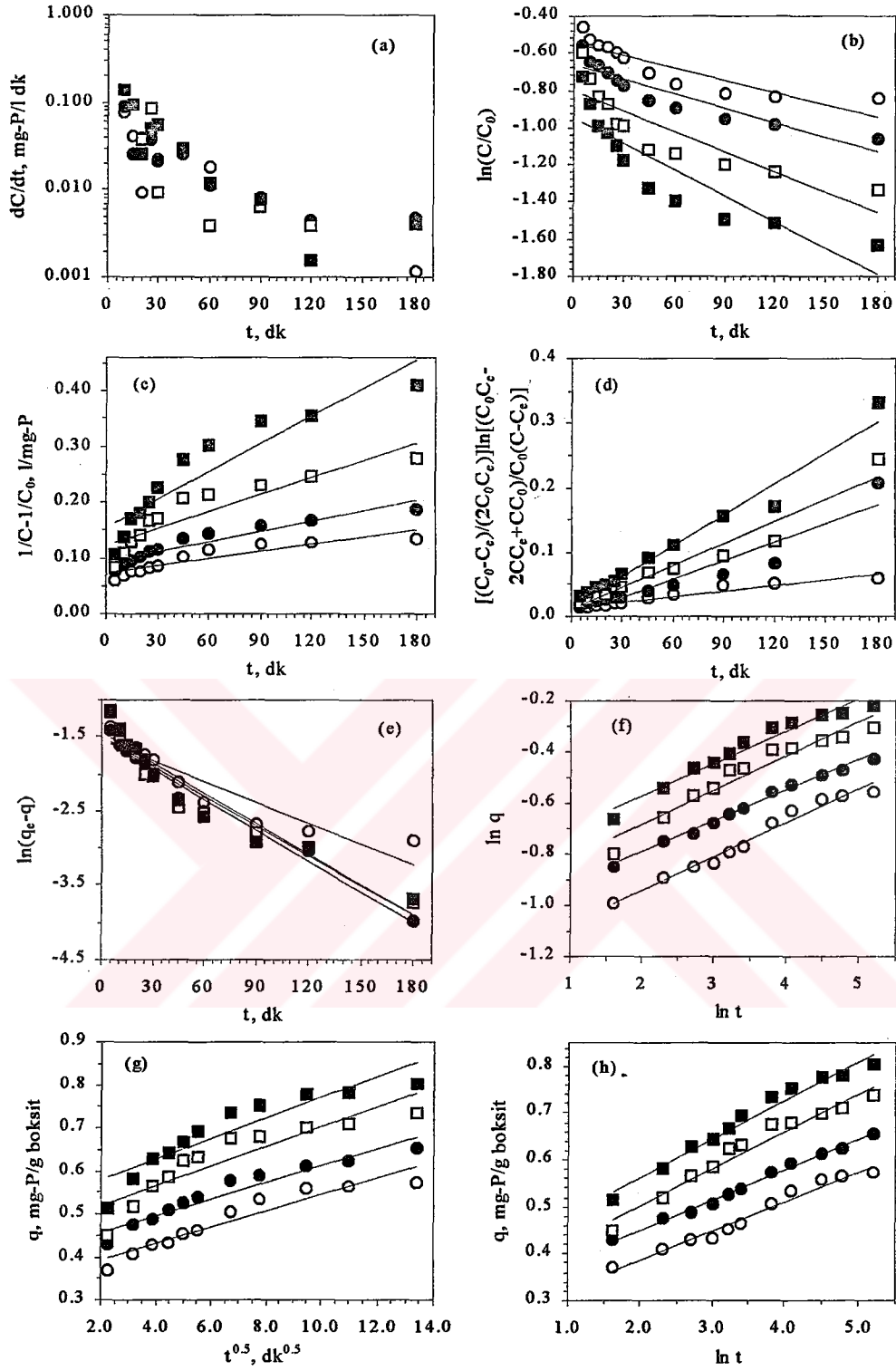
Orijinal boksit ile tripoli fosfatın adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın yukarıdaki eşitliklere uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 9.21’de korelasyon katsayıları ve hız sabitleri ise Tablo 9.6’da görülmektedir.

Zamana bağlı olarak, boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyon datasına en iyi uyumu gösteren eşitlikler, Modifiye Freundlich, Elovich ve Lagergren eşitlikleridir. Sıcaklıkla eşitlik parametrelerinde meydana gelen artışlar, adsorpsiyon hızının da sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Burada dikkati çeken bir husus tripoli fosfat adsorpsiyonu için elde edilen regresyon katsayılarının orto fosfata göre daha düşük oluşudur. Bunun sebebi muhtemelen tripoli fosfat adsorpsiyonunun bu eşitliklerle modellenmesi güç olan daha karışık bir mekanizmayla meydana gelmesidir. Zira daha önce bahsedildiği gibi, tripoli fosfatın adsorpsiyonunun yanında orto fosfata hidrolizlenmesi ve bu hidroliz ürünlerinin de adsorpsiyonunun meydana gelmesi mümkündür. Ayrıca buna ilave olarak adsorbe olmuş tripoli fosfatın da yüzeyde orto fosfata dönüşümü mümkündür.

Boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonunun kinetik değerlendirilmesine ait sonuçlar Şekil 9.22 ve Tablo 9.7’de verilmiştir.

Zamana bağlı olarak boksit ile glisero fosfatın farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon datası, 2. derece katı faz kinetik modeli dışındaki modellere uygunluk göstermektedir. Genellikle bütün modellerde sıcaklığın artışıyla belirlenen hız sabitlerinde de bir artış gözlenmektedir.

Orto, tripoli ve glisero fosfatların orijinal boksitle adsorpsiyonu için elde edilen kinetik veriler birlikte değerlendirildiğinde, bu üç fosfat türünün adsorpsiyon hızı hakkında kanıya varmak mümkündür. Bu fosfat türlerin için belirlenen hız sabitleri karşılaştırıldığı zaman adsorpsiyon hızlarının glisero fosfat > orto fosfat > tripoli fosfat sırasıyla arttığı görülmektedir. Hız sabitlerinden faydalanarak bu üç fosfat türü için aktivasyon enerjilerinin hesaplanması mümkündür. Ancak Lagergren hız sabitlerinin üç fosfat türü için de sıcaklıkla değişimi düzenli olmadığından, aktivasyon enerjileri Modifiye Freundlich eşitliğindeki hız sabitlerinden faydalanılarak ifadesi Eşitlik 9.11’deki gibi olan Arrhenius Denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 9.21. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda tripoli fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

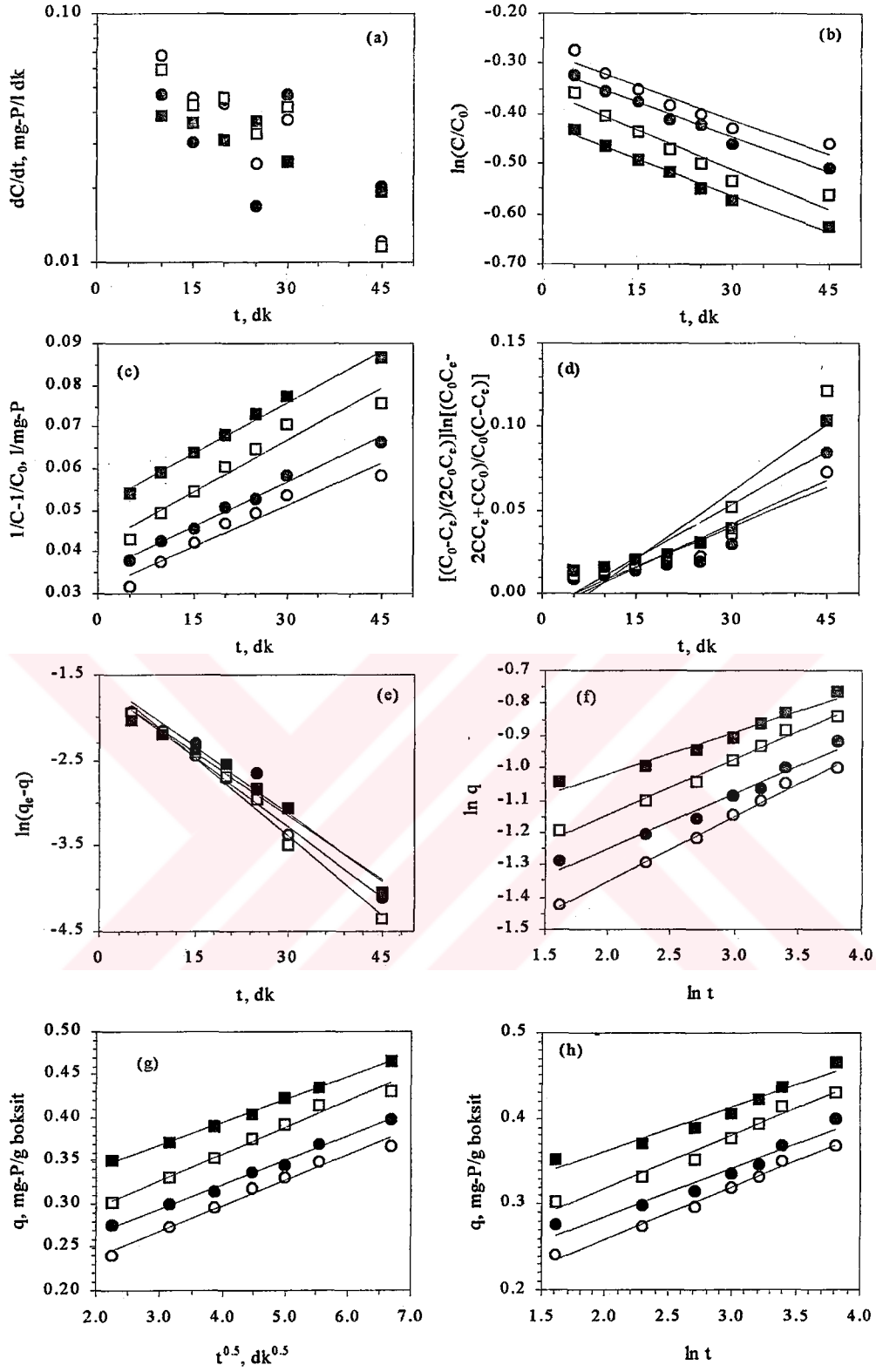
Tablo 9.6. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelere Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R ²	0.7708	0.8499	0.73981	0.7799
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0022	0.0026	0.0036	0.0046
Basit 2.	R ²	0.7926	0.89418	0.8204	0.8639
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0004	0.0006	0.0001	0.0002
Lagergren	R ²	0.8272	0.9792	0.9181	0.9217
	k _a (dk ⁻¹)	0.0091	0.0137	0.0134	0.0137
Katı faz 2.	R ²	0.8574	0.8991	0.9480	0.9693
derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0003	0.0010	0.0011	0.0016
Modifiye Freundlich	R ²	0.9692	0.9914	0.9350	0.9562
	k _{mf}	0.0300	0.0358	0.0387	0.0441
	m	7.5064	8.3822	7.5075	8.0386
Por	R ²	0.8943	0.9316	0.8186	0.8461
Diffüzyon	k _d (mg/gdk ^{0.5})	0.0188	0.0195	0.0229	0.0241
Elovich	R ²	0.9655	0.9935	0.9616	0.9745
	α	0.3985	0.3458	0.3213	0.2619
	β	12.111	12.604	15.562	16.039

Kuo ve Lotse (1974) ve Barrow ve Shaw (1975) yaptıkları fosfat adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin Modifiye Freundlich ifadesindeki hız sabitlerinden hesaplanabileceğini belirtmektedirler (Shang vd., 1990'dan).

$$k_{ads} = Z(e^{-E_a / RT}) \quad (9.11)$$

Burada, k_{ads} , adsorpsiyon hız sabiti; Z, Frekans faktörü; T, mutlak sıcaklık (K); E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve R ise ideal gaz sabitidir (8.314 J/mol K). Bu eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak elde edilen ifade gereği, 1/T değerlerine karşı $\ln k_{ads}$ değerlerinin grafiğe alınması sonucu meydana gelen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olacaktır. Dolayısıyla eğimden aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkündür.



Şekil 9.22. Orijinal boksit ile farklı sıcaklıklarda gliserol fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

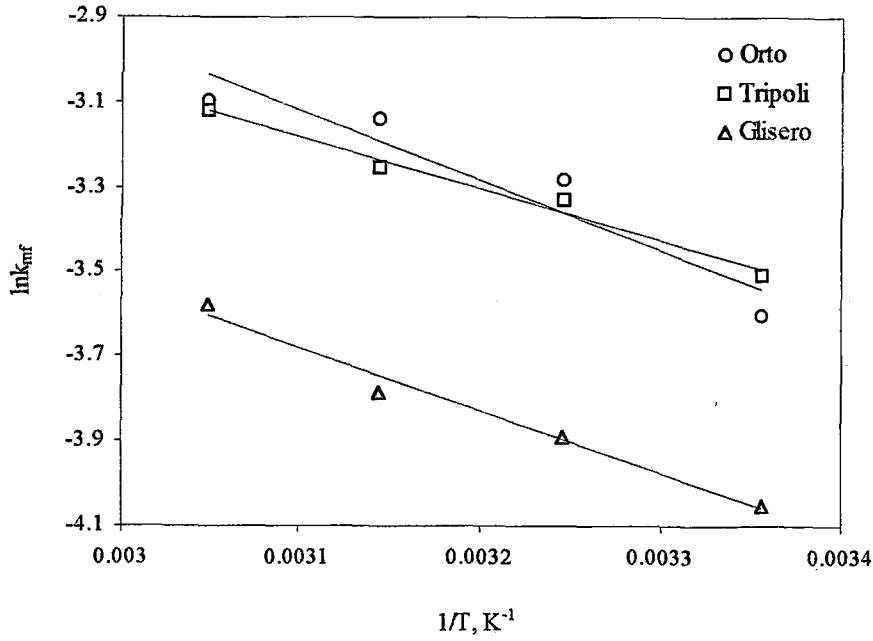
Tablo 9.7. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelere Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R^2	0.9240	0.9844	0.9378	0.9838
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0046	0.0047	0.0052	0.0049
Basit 2.	R^2	0.9367	0.9892	0.9487	0.9899
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0007	0.0007	0.0008	0.0008
Lagergren	R^2	0.9957	0.9611	0.9882	0.9775
	k_a (dk ⁻¹)	0.0548	0.0529	0.0617	0.0499
Katı faz 2.	R^2	0.8972	0.8032	0.8631	0.8335
derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0016	0.0017	0.0027	0.0021
Modifiye Freundlich	R^2	0.9954	0.9697	0.9878	0.9707
	k_{mf}	0.0174	0.0205	0.0227	0.0279
	m	4.9841	5.9313	5.8752	7.7760
Por	R^2	0.9782	0.9928	0.9814	0.9961
Diffüzyon	k_d (mg/gdk ^{0.5})	0.0294	0.0280	0.0304	0.0260
Elovich	R^2	0.9917	0.9488	0.9791	0.9564
	α	0.1392	0.1747	0.1949	0.2575
	β	16.642	17.976	16.231	19.335

Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyonu için elde edilen Arhenius grafikleri Şekil 9.23’de görülmektedir. Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için sırasıyla 13.74, 10.04 ve 12.31 kJ/mol’dür. Görüldüğü gibi hesaplanan aktivasyon enerjileri üç fosfat türü için de birbirine yakın değerlerdir.

9.7. Orijinal Boksit İçin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda orto, tripoli ve glisero fosfat için elde edilen denge eğrileri daha önce verilmişti. Bu denge bilgileri çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanarak orijinal boksit ile fosfat adsorpsiyonu için en uygun model belirlenmeye çalışılmış ve bazı termodinamik parametreler ortaya konmuştur. Bunun için adsorpsiyon denge datası



Şekil 9.23. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için Arhenius grafikleri

lineerleştirilmiş şekilleri 9.12-9.15 eşitlikleri ile temsil edilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Frumkin izotermine uygulanmıştır.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{bQ^0} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (9.12)$$

$$\ln q = \ln K_f + (1/n_f) \ln C_e \quad (9.13)$$

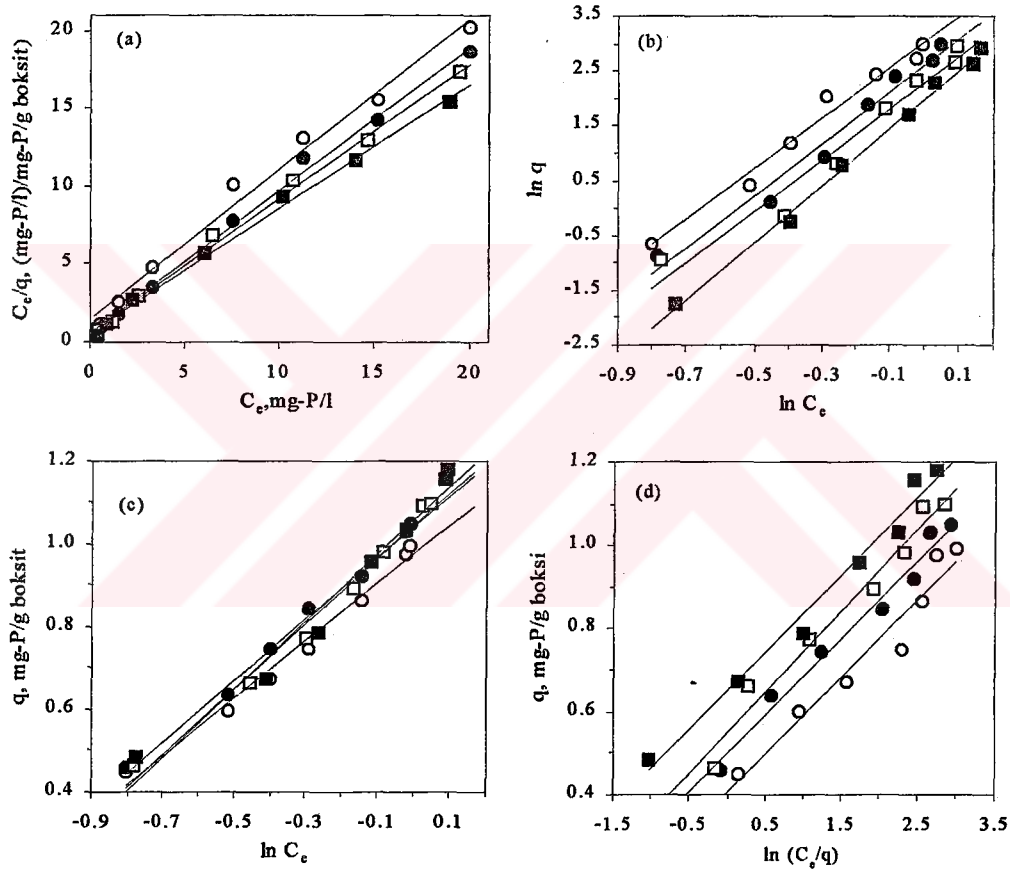
$$q = n_T \ln K_T + n_T \ln C_e \quad (9.14)$$

$$q = A + B \ln(C_e/q) \quad (9.15)$$

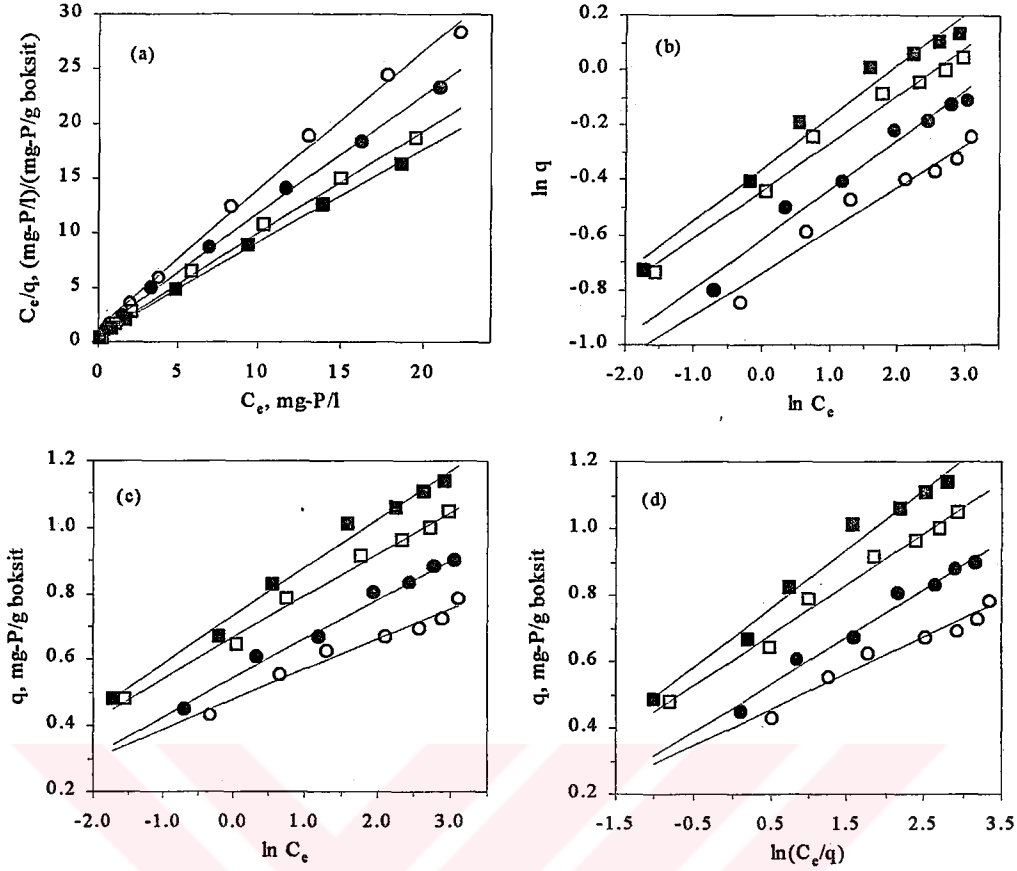
Bu eşitliklerde C_e , dengedeki fosfat konsantrasyonu (mg-P/l); q , denge durumunda birim miktar adsorbent başına tutulan fosfatın miktarı (mg-P/g boksit); b , Q^0 , K_F , n_F , K_T , n_T , A ve B izoterm sabitleridir. Langmuir eşitliğinde C_e 'ye karşı C_e/q 'nın; Freundlich eşitliğinde $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q$ 'nın; Temkin eşitliğinde $\ln C_e$ 'ye karşı q 'nın ve Frumkin ifadesinde $\ln(C_e/q)$ 'ya karşı q 'nın grafiğe alınmasıyla elde edilen doğruların eğimlerinden ve kaymalarından ilgili izotermelere ait sabitler bulunabilir. Bunun için daha önce kinetik hesaplamalarda kullanılan FORTRAN

programından yararlanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonlarına karşı elde edilen denge konsantrasyonlarının data olarak girilmesi sonucu bütün izoterm değerleri program yardımıyla hesaplanarak, lineer regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Orto, tripoli ve glisero fosfat için elde edilen adsorpsiyon izotermi serisiyle Şekil 9.24, 9.25 ve 9.26'da görülmektedir.



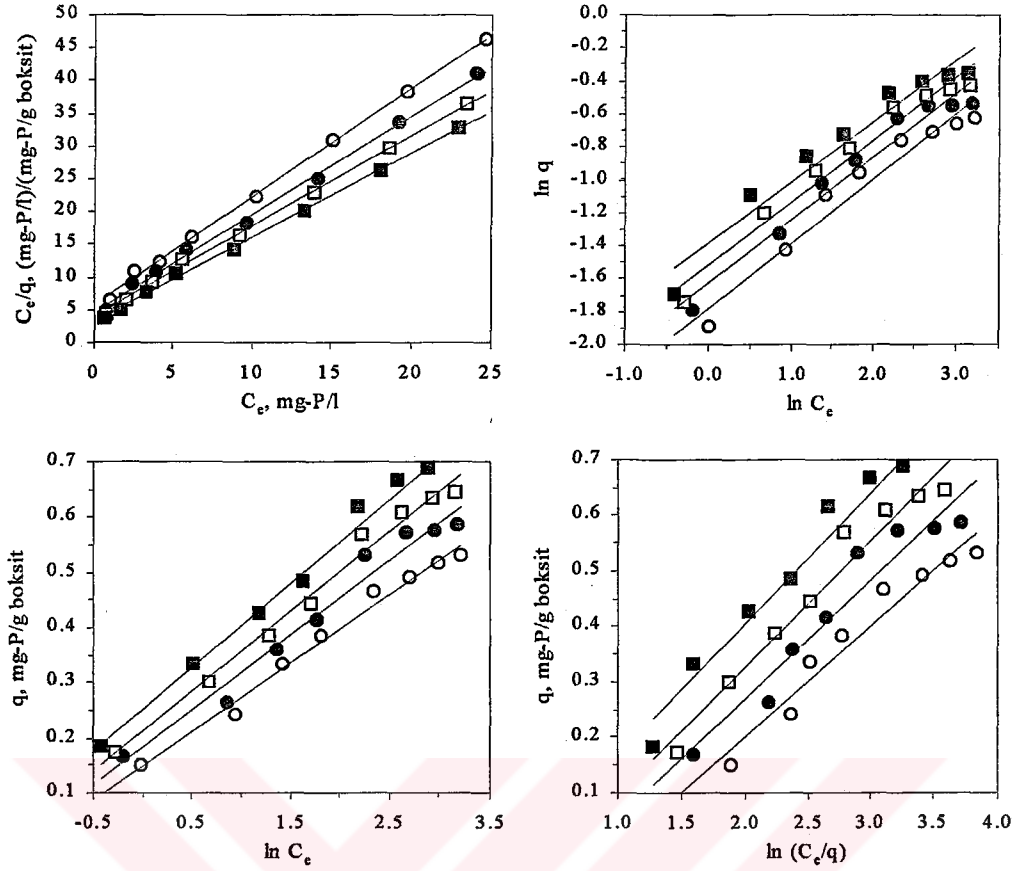
Şekil 9.24. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermi: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermi (O 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).



Şekil 9.25. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermeleri (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

Elde edilen izotermelere ait farklı sıcaklıklar için regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri orto tripoli ve glisero fosfatlar için sırasıyla Tablo 9.8, 9.9 ve 9.10'da verilmiştir.

Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için elde edilen denge datası dört izoterm de uyum göstermektedir. Ancak en yüksek regresyon katsayıları Langmuir izotermi için elde edilmektedir. Sposito (1989), yaptığı sınıflandırmada L-tipi olarak adlandırdığı denge eğrileri oluşturan adsorpsiyon sistemlerinin tarif edilmesi için en uygun izotermelerin Langmuir ve Freundlich izotermeleri olduğunu belirtmektedir. Frumkin ve Temkin izotermelerinin de Langmuir izoterminden bazı kabullerle türetildiği düşünülürse bu dört izoterm türünün L tipi denge eğrisi oluşturan sistemleri temsilinin mümkün olduğu düşünülebilir.



Şekil 9.26. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermeleri (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

Bu izotermelerden boksit ile fosfatların adsorpsiyonuna ait bazı termodinamik sonuçların çıkarılması mümkündür. Langmuir parametreleri olan Q^0 ve b bu açıdan özel bir öneme sahiptir. Q^0 , tek tabaka kapasitesi olarak bilinir ve adsorbentin etkinliği hakkında bilgi verir. Diğer Langmuir parametresi olan b , adsorpsiyon enerjisiyle ilgili parametre olup, adsorpsiyon entalpisi ile ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$\ln b = \ln b^0 - \Delta H^0 / RT \quad (9.16)$$

Bu eşitlik gereğince $\ln b$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi bulunabilir. Boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için çizilen $1/T$ - $\ln b$ grafikleri Şekil 9.27’de görülmektedir.

Tablo 9.8. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere Ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

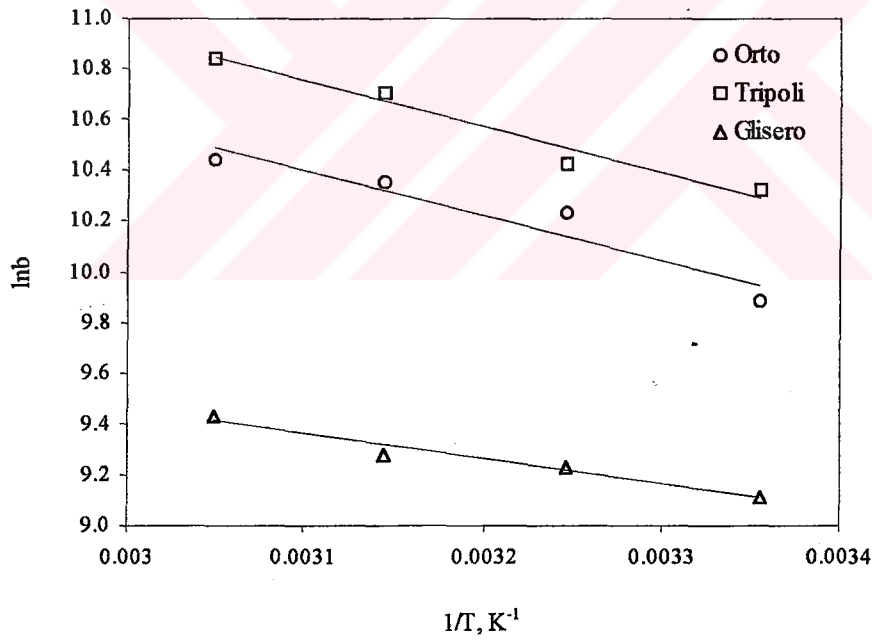
Adsorpsiyon İzotermeleri, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9873	0.9943	0.9954	0.9940
	Q^0 (mg-P/g boksit)	1.0453	1.0835	1.1386	1.2125
	b (l/mg)	0.6311	0.9012	1.0142	1.1017
Freundlich	R^2	0.9807	0.9762	0.9585	0.9955
	K_f (mg-P/g boksit)	0.5225	0.5836	0.6202	0.6860
	$1/n_F$	0.2128	0.2040	0.2063	0.1911
Temkin	R^2	0.9574	0.9873	0.9819	0.9831
	K_T	34.405	54.951	58.879	114.152
	n_T	0.1478	0.1488	0.1569	0.1514
Frumkin	R^2	0.9435	0.9804	0.9680	0.9817
	A	0.4038	0.4969	0.5477	0.6470
	B	0.1862	0.1862	0.1960	0.1871

Tablo 9.9. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

Adsorpsiyon İzotermeleri, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9952	0.9985	0.9980	0.9990
	Q^0 (mg-P/g boksit)	0.7870	0.9270	1.0610	1.1624
	b (l/mg)	0.9783	1.0864	1.4404	1.6535
Freundlich	R^2	0.9543	0.9720	0.9808	0.9743
	K_f (mg-P/g boksit)	0.4790	0.5399	0.6467	0.6986
	$1/n_F$	0.1560	0.1793	0.1717	0.1864
Temkin	R^2	0.9713	0.9886	0.9919	0.9894
	K_T	181.400	98.043	198.802	148.471
	n_T	0.0920	0.1192	0.1266	0.1464
Frumkin	R^2	0.9575	0.9807	0.9877	0.9826
	A	0.4003	0.4583	0.6038	0.6686
	B	0.1082	0.1445	0.1524	0.1792

Tablo 9.10. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

Adsorpsiyon İzotermeleri, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9990	0.9962	0.9981	0.9985
	Q^0 (mg-P/g boksit)	0.6063	0.6683	0.7286	0.7817
	b (l/mg)	0.2934	0.3285	0.3466	0.4033
Freundlich	R^2	0.9526	0.9593	0.9615	0.9497
	K_f (mg-P/g boksit)	0.1696	0.1965	0.2202	0.2522
	$1/n_F$	0.3933	0.3851	0.3795	0.3678
Temkin	R^2	0.9867	0.9722	0.9882	0.9899
	K_T	3.2627	3.7361	4.2100	5.1895
	n_T	0.1253	0.1367	0.1456	0.1528
Frumkin	R^2	0.9465	0.9319	0.9643	0.9592
	A	-0.1966	-0.1637	-0.1338	-0.0668
	B	0.2004	0.2159	0.2301	0.2358



Şekil 9.27. Orijinal boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesi için $1/T$ - $\ln b$ grafikleri.

Bu yöntemle orto, tripoli ve glisero fosfat için adsorpsiyon entalpileri sırasıyla 14.68, 15.06 ve 8.17 kJ/gmol-P olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun serbest entalpi ve entropi değişimleri Eşitlik 9.17 ve 9.18'den hesaplanmıştır.

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / RT \quad (9.17)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T \quad (9.18)$$

Bu eşitlikler yardımıyla orto, tripoli ve glisero fosfat için farklı sıcaklıklarda hesaplanan serbest entalpi ve entropi değişimleri Tablo 9.11'de görülmektedir.

Üç fosfat türü için de adsorpsiyon entalpilerinin pozitif işaretli oluşu olayın endotermik olarak cereyan ettiğini göstermektedir. Bu durumu hesaplanan Langmuir tek tabaka kapasitelerinden ve adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti olan K_f değerlerinden de gözlemek mümkündür. Zira üç fosfat türü için de sıcaklığın artmasıyla tek tabaka kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon olayının serbest enerji değişiminin negatif işaretli oluşu, olayın kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca serbest enerji değişimlerinin sıcaklığın artışıyla mutlak değer olarak artması, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Panday vd., 1985).

Tablo 9.11. Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklarda Belirlenen Serbest Enerji ve Entropi Değişimleri.

Fosfat Türü	Sıcaklık, °C	$-\Delta G$, kJ/gmol	ΔS , kJ/gmol. K
Orto Fosfat	25	24.482	0.1314
	35	26.216	0.1328
	45	27.379	0.1323
	55	28.466	0.1315
Tripoli Fosfat	25	25.568	0.1363
	35	26.695	0.1356
	45	28.307	0.1364
	55	29.573	0.1361
Glisero Fosfat	25	22.584	0.1032
	35	23.632	0.1033
	45	24.541	0.1029
	55	25.726	0.1033

Entropi değişimlerinin pozitif işaretli oluşu ise adsorbent ve adsorbe olan fosfat iyonundaki yapısal değişiklikler ile yorumlanabilir. Özellikle tripoli fosfat adsorpsiyonu için entropi değerlerinin nisbeten yüksek oluşu ve sıcaklıkla artışı, tripoli fosfat adsorpsiyonu sırasında daha önce belirtildiği gibi bir kısmının hidrolitik degradasyona uğrayarak orto fosfata dönüştüğü fikrini desteklemektedir.

Langmuir izoterminden elde edilen sonuçların, adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini ortaya koyabileceği belirtilmektedir. Bunun için bazı araştırmacılar değeri aşağıdaki ifadeyle belirlenen boyutsuz ayırma faktöründen (r) faydalanılabileceğini belirtmektedirler.

$$r = 1/(1+bC_0) \quad (9.19)$$

Burada b, Langmuir parametresi, C_0 (mg-P/l) başlangıç konsantrasyonu ve r, boyutsuz ayırma faktörü olup değeri 1'den büyük ise prosesin uygulanabilir olmadığı, 1'e eşit ise izoterm tipinin lineer olduğu, 0 ile 1 arasında ise uygulanabilir olduğu ve şayet 0'a eşit ise prosesin irreversibil olduğu belirtilmektedir (Poots vd., 1976; McKay vd., 1980).

Orto, tripoli ve glisero fosfatın boksit ile adsorpsiyonu için araştırılan bütün sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki hesaplanan r değerleri 0 ile 1 arasındadır. Ayrıca r değerleri, üç fosfat türü için de artan sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu ile 0'a yaklaşmakta, diğer bir deyişle adsorpsiyon prosesinin irreversibiliti artmaktadır. Hesaplanan r değerleri üç fosfat türü için karşılaştırıldığında uygulanabilirlik orto ve tripoli fosfat için aşağı yukarı aynı iken glisero fosfat için daha düşüktür.

Helby (1952) (McKay vd., 1980'den), Freundlich izoterm parametresi n_f 'in değerine göre de adsorpsiyon prosesinin kalitesi hakkında karar verilebileceğini belirtmektedir. Buna göre n_f 'in değeri 2-10 arasında ise iyi bir adsorpsiyondan söz etmek mümkündür. Orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için araştırılan tüm sıcaklıklardaki n_f değerleri sırasıyla 5, 6 ve 2.6 civarındadır. Sonuç olarak boksit ile orto ve tripoli fosfatın adsorpsiyonu iyi olarak nitelendirilebilir. Glisero fosfat için hesaplanan n_f değerleri sınıra yakın olduğu için adsorpsiyon prosesinin iyi olduğundan bahsetmek doğru olmayacaktır.

9.8. Orijinal Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Kütle Transfer Hesaplamaları

McKay vd. (1981), yaptıkları bir çalışmada adsorpsiyon prosesleri için bazı kabullerle elde edilen genel kütle transferinin Eşitlik 9.20'deki gibi olduğunu önermişlerdir.

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta_L S_s (C - C_s) \quad (9.20)$$

Bu eşitliğin uygun sınır ve başlangıç şartları kullanılarak çözülmesiyle Eşitlik 9.21'in elde edildiği belirtilmektedir.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + mK_L} + \frac{mK_L}{1 + mK_L} \exp\left[-\frac{1 + mK_L}{mK_L} \beta_L S_s t\right] \quad (9.21)$$

Burada C_0 ve C , sırasıyla başlangıçta ve herhangi bir t anındaki adsorbe olan madde konsantrasyonu (mg-P/l); β_L , yüzey kütle transfer katsayısı (cm/dk); S_s , hacime dayalı özgül yüzey (cm^{-1}); K_L , Langmuir sabitini (cm^3/g) ve m ise birim hacim çözelti başına kullanılan adsorbent miktarını (g/cm^3) göstermektedir. S_s ve m değerleri Eşitlik 9.22 ve 9.23'den hesaplanabilir. Langmuir sabiti K_L ise b ve Q° parametrelerinin çarpımıyla bulunur.

$$m = W / V \quad (9.22)$$

$$S_s = \frac{6m}{d_p \rho (1 - \epsilon)} \quad (9.23)$$

Burada, W adsorbent miktarı (g); V çözelti hacmi (cm^3); d_p ortalama partikül çapı (cm); ρ adsorbentin yoğunluğu (g/cm^3) ve ϵ ise adsorbentin porozitesidir.

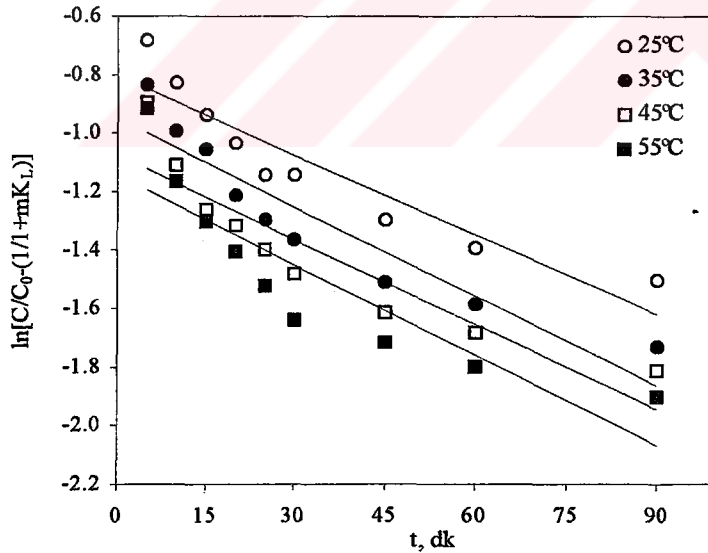
9.21 Eşitliğinin logaritması alınarak doğru denklemine dönüştürülebilir. T değerlerine karşı $\ln[C/C_0 - (1/(1+mK_L))]$ değerlerinin grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden β_L hesaplanabilir.

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK_L} \right] = \ln \left[\frac{mK_L}{1 + mK_L} \right] - \left[\frac{1 + mK_L}{mK_L} \beta_L S_s t \right] \quad (9.24)$$

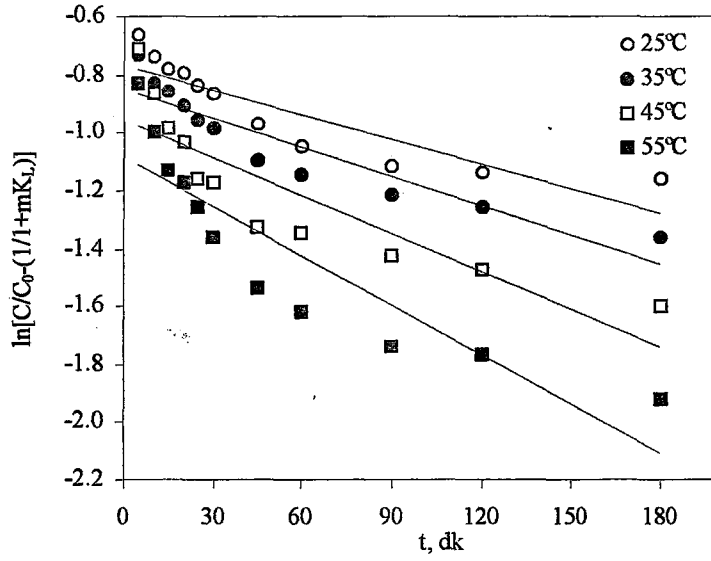
Boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki kütle transfer katsayılarını belirlemek üzere çizilen, zamana karşı $\ln[C/C_0 - (1/1+mK_L)]$ grafikleri sırasıyla Şekil 9.28, 9.29 ve 9.30'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi üç fosfat türü için de başlangıçta belirgin bir lineerlik olmasına rağmen ilerliyen süreyle bu lineerlik bozulmaktadır. Bu durum muhtemelen adsorpsiyon prosesinin başlangıcında film difüzyonu etkin olmasına rağmen ilerliyen süre ile mekanizmanın değişik hal almasından dolayıdır.

Singh vd. (1993) yaptıkları bir Cr(VI) adsorpsiyon çalışmasında difüzyon katsayısının aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabileceğini belirtmektedirler.

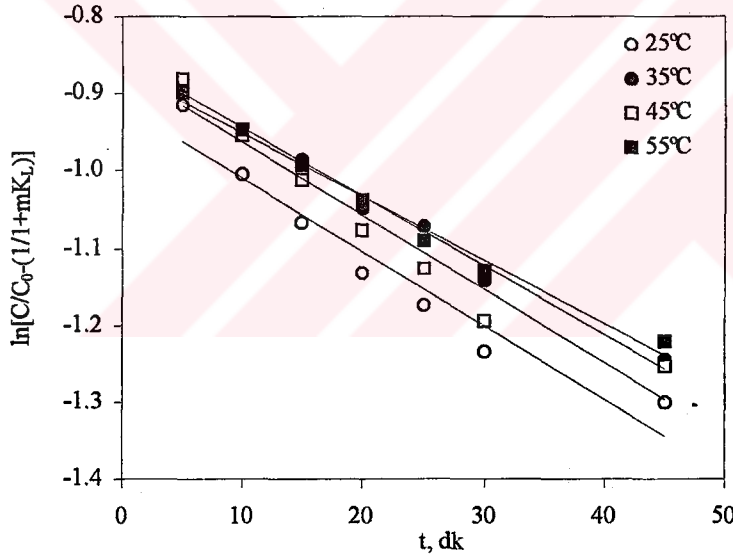
$$t_{1/2} = 0.03 \frac{r_0^2}{D} \quad (9.25)$$



Şekil 9.28. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0 - (1/1+mK_L)]$ grafikleri



Şekil 9.29. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/(1+mK_L))]$ grafikleri



Şekil 9.30. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen $t-\ln[C/C_0-(1/(1+mK_L))]$ grafikleri

Burada, r_0 , adsorbent partikülünün yarı çapı (cm) ve D por diffüzyon katsayısıdır (cm^2/dk). Eşitlikteki $t_{1/2}$, adsorpsiyon reaksiyonunun yarılanma süresi olup, bu çalışmada farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitlerinden faydalanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$t_{1/2} = 0.693 / k_a \quad (9.26)$$

9.25 ve 9.26 eşitliklerinin birlikte çözülmesiyle farklı sıcaklıklardaki por diffüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Orto, tripoli ve glisero fosfatların orijinal boksit farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için hesaplanan kütle transfer katsayıları ve por diffüzyon katsayıları Tablo 9.12’de verilmiştir.

Kütle transfer katsayısının değeri her üç fosfat türü için de artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum orijinal boksit ile fosfat adsorpsiyonunun endotermik karakterli oluşunun bir başka göstergesidir. Por diffüzyon katsayısı ise her üç fosfat türü için sıcaklıkla düzensiz bir değişme göstermektedir. Bu durum da adsorpsiyon prosesinin diffüzyon kontrollü olarak gerçekleşmediğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

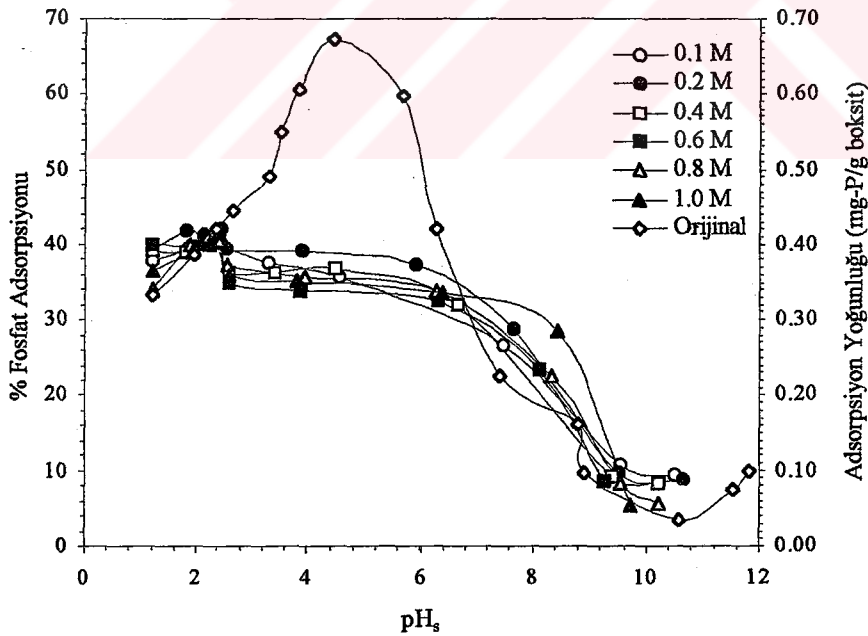
Tablo 9.12. Orijinal boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Adsorpsiyonu için Hesaplanan Kütle Transfer ve Por Diffüzyon Katsayıları.

Fosfat Türü	Sıcaklık, °C	$\beta_L \times 10^4, \text{ cm dk}^{-1}$	$D \times 10^9, \text{ cm}^2 \text{ dk}^{-1}$
Orto Fosfat	25	3.582	1.038
	35	3.744	1.261
	45	3.798	1.218
	55	3.840	1.171
Tripoli Fosfat	25	1.146	0.346
	35	1.176	0.511
	45	1.212	0.496
	55	1.230	0.509
Glisero Fosfat	25	2.796	2.041
	35	3.001	1.968
	45	3.126	2.292
	55	3.312	1.860

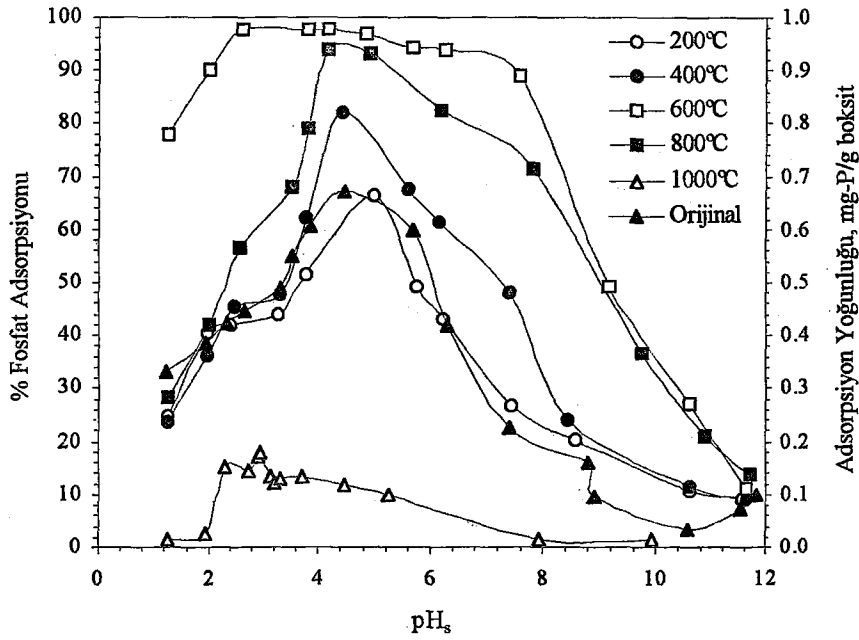
9.9. Aktifleştirme Çalışmaları

Shiao ve Akashi (1977) kırmızı çamur ile fosfatın adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında asitle muamele ederek ve ısıtarak kırmızı çamurun adsorpsiyon kabiliyetinin artırılabilirliğini belirtmektedirler. Ayrıca Treyball (1981), boksitin ısıtılarak aktifleştirilebildiğini belirtmektedir. Alüminanın da belli bir dereceye kadar asitle muamelesiyle aktifleştirilebileceği belirtilmektedir (Gangoli ve Thodos, 1973). Literatürde ferrokrom curufunun ve pirit külünün fosfat adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için asit ile aktifleştirilmesinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur (Tümen vd., 1988; Tümen vd., 1989).

Boksitin fosfat adsorpsiyon kabiliyetini arttırmak üzere asitle muamele edilerek ve ısıtılarak aktifleştirilmesi araştırılmıştır. Bunun için -200 mesh fraksiyonundaki boksit örneklerinin 0.1-1.0 M konsantrasyonlarındaki HCl çözeltileri ile muamele edilmesiyle ve 200-1000 °C sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilen örneklerle pH'ya bağlı olarak standart orto fosfat adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. HCl ile aktifleştirilmiş örneklerle ve ısıtılarak aktifleştirilmiş örneklerle yapılan deneylerin sonuçları sırasıyla Şekil 9.31 ve 9.32'de görülmektedir.



Şekil 9.31. Farklı Konsantrasyonlarda HCl ile muamele edilerek aktifleştirilen boksit örnekleriyle pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (Aktifleştirme Şartları: 50 g -200 mesh boksit örneği, 1 l HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında 2 st kaynatma. Adsorpsiyon Şartları: 10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 10 g/l doz; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).



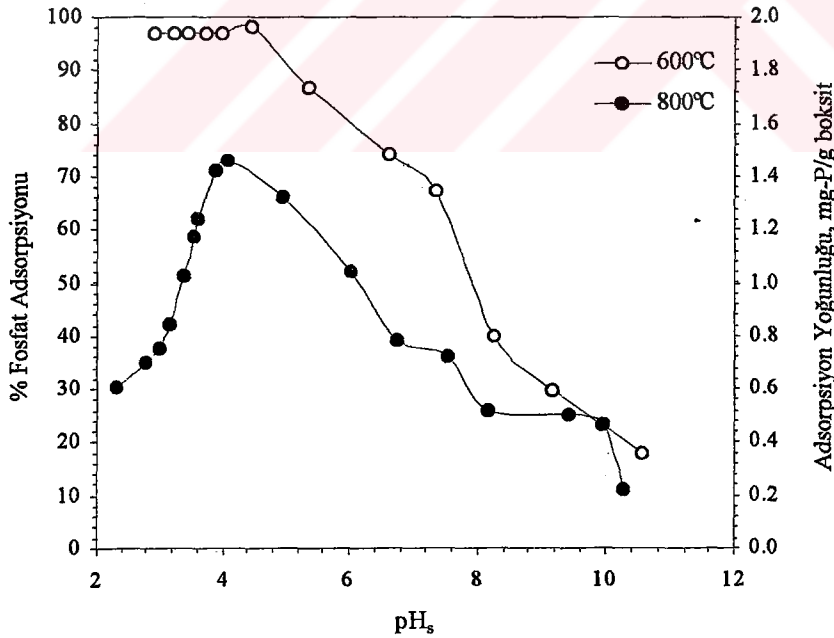
Şekil 9.32. Farklı Sıcaklıklarda Isıtılarak aktifleştirilen boksit örnekleriyle pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (Aktifleştirme Şartları: 50 g -200 mesh boksit örneği farklı sıcaklıklarda 2 st ısıtıldı. Deney Şartları: 10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 10 g/l doz; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).

Şekil 9.31'den görüldüğü üzere boksitin farklı konsantrasyonlarda HCl ile muamelesi sonucu fosfat adsorpsiyon etkinliği önemli ölçüde azalmaktadır. Orijinal boksit ile son pH'sı 4.45 olan karışımdan % 67.3'lük bir fosfat giderme etkinliği elde edilirken asitle muamele edilen örnekler ile pH 1.5-7 arasında yaklaşık olarak % 40 civarında bir giderme etkinliği elde edilmektedir. Asitle muamele edilen örneklerin en belirgin özelliği geniş bir pH aralığında yaklaşık aynı giderme etkinliğine sahip olmasıdır. Bu durum adsorpsiyon yöntemleriyle atık su arıtımında bir avantaj olarak kabul edilmektedir (Maeda vd., 1992). Ancak boksite ilave bir işlem uygulayarak daha düşük giderme etkinliğine sahip bir adsorbent elde edildiği düşünülürse bu avantajlı durumun önemli olmadığı söylenebilir.

Isıtılarak aktifleştirilmiş örneklerle yapılan standart adsorpsiyon deneyleri sonucunda, ısıtma sıcaklığının belli bir noktaya kadar artırılmasıyla giderme etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. Isıtılarak aktifleştirilmiş boksit örnekleriyle en yüksek giderme verimleri orijinal boksite benzer olarak pH 4-5 aralığında elde edilmiştir. Bu

aralıkta sırasıyla 200, 400, 600, 800 °C'de ısıtılan örnekler için giderme verimleri sırasıyla % 66, % 82, % 98 ve % 94 civarında gerçekleşmiştir. Buna karşın 1000 °C'de ısıtılan örneklerle elde edilen giderme etkinlikleri önemli ölçüde azalarak en yüksek verim pH 3 civarında % 18 olarak gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi ısıtma ile aktifleştirme işlemiyle giderme etkinliği önemli ölçüde artmaktadır. 600 ve 800 °C sıcaklıklarda ısıtılmış örnekler ile ortamdaki orto fosfatın tamamına yakını giderilebilmektedir. Bu iki örnek arasındaki temel fark, 600 °C'de elde edilen örneğin geniş bir pH aralığında giderme etkinliğinin yüksek olmasına karşın 800 °C'de elde edilen örneğin giderme etkinliğinin dar bir pH bölgesinde yüksek oluşudur. Bu farkın daha net bir şekilde ortaya konması ve çalışmanın devamında kullanılacak aktif boksit örneğinin belirlenmesi için daha düşük bir dozda pH'ya bağlı olarak standart adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 5 g/l adsorbent dozu kullanılarak yapılan standart adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 9.33'de görülmektedir.

Şekil 9.33'den görüldüğü gibi adsorbent dozunun yarıya düşürüldüğü durumda 800 °C'de aktifleştirilmiş örneklerle elde edilen giderme verimleri belirgin bir şekilde azalırken, 600 °C'de aktifleştirilmiş örneklerle elde edilen giderme etkinliklerinde önemli



Şekil 9.33. 600 ve 800°C'de ısıtılarak elde edilmiş aktif boksit örnekleriyle 5 g/l dozda pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).

bir değişiklik yoktur. Burada dikkati çeken husus 10 g/l ve 5 g/l dozlarında 600 °C’de elde edilen örnek ile ulaşılan gidreme verimlerinin rakamsal değer olarak yaklaşık aynı olmasına karşın adsorpsiyon yoğunluklarının hemen hemen iki katına çıkmasıdır. Bu durumda en uygun aktif örneğin 600 °C’de 2 saat ısıtılarak elde edilen örnek olduğu belirlenmiştir. Bundan böyle bu örnek “aktif boksit” olarak anılacaktır. Bundan sonraki bölümde bu örnek kullanılarak sulu ortamdan fosfatların giderilmesine çeşitli faktörlerin etkisi araştırılmıştır.

9.9.1 Aktifleşmenin Mekanizması

Aktif boksit örneğiyle fosfatların adsorpsiyon deney sonuçlarına geçmeden önce, boksitin asitle ve ısıtma ile aktifleştirme çalışmaları sırasında, aktifleşmenin mekanizmasını ortaya koymak amacıyla yapılan testlerin sonuçlarından bahsedilecektir. Asit ile aktifleştirme çalışmaları sırasında, işlem sonrası ağırlık değişmeleri tayin edilmiş ve elde edilen artık asit çözeltilerinde demir ve alüminyum analizleri yapılmıştır. Bu şekilde belirlenen yüzde ağırlık azalmaları ve demir ve alüminyumun çözünme yüzdeleri Tablo 9.13’de görölmektedir. Görüldüğü gibi kullanılan asit konsantrasyonuna bağlı olarak ağırlık azalmaları artmaktadır. Bu durum da boksitten çözünerek çözeltiliye geçen Fe ve Al miktarlarıyla ilgilidir. Zira artan asit konsantrasyonuyla boksitten çözünerek uzaklaşan Fe ve Al miktarları artmaktadır. Muhtemelen asit ile muamele sonucu giderme veriminde meydana gelen düşüşler bu durum ile ilgilidir.

Tablo 9.13. Asitle Aktifleştirmesi Sonrası Meydana Gelen Ağırlık Kayıpları, Fe ve Al Çözünme Yüzdeleri

HCl Kons., M	%Ağırlık Azalması	Fe Çözünme %’si	Al Çözünme %’si
0.1	4.10	1.03	0.29
0.2	5.81	1.52	1.06
0.4	8.86	12.30	2.59
0.6	10.31	18.97	4.22
0.8	13.22	29.55	5.89
1.0	15.93	42.18	8.14

Ligand değişimi ile meydana geldiğine inanılan fosfat adsorpsiyon olayında aktif yzey merkezleri önemli rol oynamaktadır. Asit ile muameleyle bu yzey merkezlerinin zözünerek uzaklaşması sonucu bu merkezlerin miktarında meydana gelen azalmalar giderme etkinliğinin dűşmesine neden olmaktadır. Aktifleřme mekanizmasının açıklanmasına katkıda bulunmak üzere asit ile muamele edilen örneklerin XRD analizleri yapılmıştır. Bu örneklerin XRD analizleri sonucu gözlenen mineral fazları Tablo 9.14’de görűlmektedir (XRD difraktogramları Ek.7’de verilmiştir). Tablodan görűldűęü gibi asitle işlem görműş örneklerde, orijinal boksit örneğinde var olan, diaspor ve kalsit fazları gözlenmemektedir. Bu durum muhtemelen kalsitin zözünerek uzaklaşmasının yanında diasporun kısmen zözünme kısmen de faz değiştirmesinden dolaydır. Bunun yanında XRD analizleri sırasında miktarı oldukça az olan diasporun perdelenmesi sonucu gözlenmemiş olması da mümkündür. Zira diaspor fazının zözünürlűęünün böhmite göre dűřük olması sebebiyle tamamen zözünmesi beklenemez. Ayrıca orijinal boksitte var olduğu görünen kuvarsın asitle işlem görműş örneklerde olmadığı gözlenmektedir. Kuvarsın aside karşı reaktif olmadığı dűřünülrse, orijinal boksitin aslında kuvars iğermediği fikrini doğurmaktadır. 1 M HCl ile aktifleştirilmiş boksit örneğinin yapılan kimyasal analizleri, örneğin % 61.17 Al₂O₃, % 8.89 Fe₂O₃, % 7.70 SiO₂, % 0.37 CaO % 2.57 TiO₂, % 0.157 P₂O₅ ve % 0.047 V₂O₅ iğerdiğini göstermektedir. Bu analiz sonuçları orijinal boksite ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında, asitle muamele sonrası boksitin Al iğeriğinin arttığı, ancak Fe ve Ca iğeriğinin önemli oranda Si iğeriğinin ise az bir miktar azaldığı görűlmektedir. Fosfata karşı reaktivitesi daha yüksek olan demirin miktarındaki azalma adsorpsiyon etkinliğinin dűşmesine neden olabilir. Ayrıca Ca miktarındaki azalmanın da adsorpsiyon etkinliği üzerine etkilerinin olması mümkündür. Yapılan bazı zalışmalarda Ca iğeren adsorbentlerin, yzeyinde zözünmeyen kompleksler oluşturarak fosfatın adsorpsiyonuna neden olduğu belirtilmektedir (Vordonis vd., 1988; Roques vd., 1991; Gray ve Schwab, 1993).

Elde edilen bu sonuçlara dayanak teşkil etmesi açısından bazı denemeler yapılmıştır. Bu amaçla 1.0 M HCl zözeltisiyle aynı şartlarda bir aktifleştirme işlemi yapıldıktan sonra elde edilen karışım soğutulup, pH’sı 7 civarına gelinceye kadar NaOH ilave edilerek nötrale edilmiştir. Daha sonra asitle aktive edilen örneklere benzer olarak hazırlanan bu örnekle pH’ya bağlı standart adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sonunda adsorpsiyon etkinliğinin asitle aktifleştirilmiş örneklere benzer olduğu

belirlenmiştir. Bu örneğin yapılan XRD analizlerinde asitle aktifleştirilmiş örneklerden farklı olarak diaspor fazının kaybolmadığı gözlenmiştir. Diğer bir deneme ise 1 M NaOH çözeltisi ile aktifleştirme yapılarak gerçekleştirilmiş ve yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu örneğin XRD analizlerinde ise asitle aktifleştirilmiş örneklerden farklı olarak kalsit fazının kaybolmadığı gözlenmiştir. Bu örneklerle ait XRD analiz sonuçları Tablo 9.14'e ilave edilmiştir.

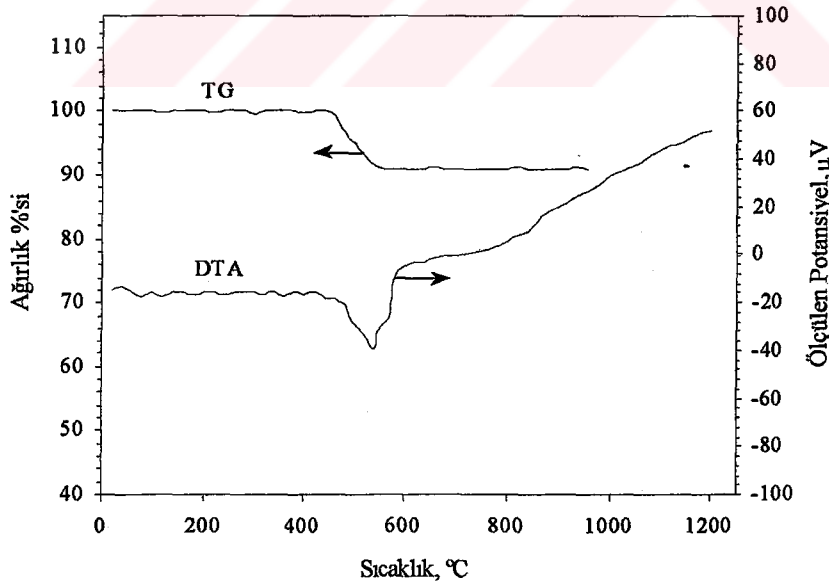
Diğer önemli bir husus da bu işlemler sonucunda mineralojik ve kimyasal yapının değişmesiyle ilgili olarak yüzey özelliklerinin değişme ihtimalinin de olmasıdır. Bunun ortaya konması için asit ile muamele görmüş boksit örneklerinin Tek Noktalı N₂-BET yöntemiyle spesifik yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 M HCl ile aktifleştirilmiş örnekler için yüzey alanları sırasıyla 16, 17, 15, 16, 17 ve 18 (± 0.5) m²/g olarak tespit edilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi orijinal boksitin tek noktalı N₂-BET yöntemiyle belirlenen yüzey alanının 11 ± 0.5 olduğu düşünülürse, yüzey alanlarının bir miktar arttığı söylenebilir. Bu durum, adsorpsiyon etkinliğinin azalmasının boksitin kimyasal özelliklerinin değişmesiyle daha çok ilgili olduğu izlenimini vermektedir.

Tablo 9.14. Asitle aktifleştirilmiş Örneklerde XRD Analizleri Sonucu Belirlenen Mineral Fazları

Mineral Fazları	Böhm	Diaspor	Kaolinit	Hematit	Anatas	Kalsit	Kuvars
Örnekler							
Orijinal Boksit	+	+	+	+	+	+	+?
0.1 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
0.2 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
0.4 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
0.6 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
0.8 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
1.0 M HCl	+	-?	+	+	+	-	-
1.0 M HCl+Nötralizasyon	+	+	+	+	+	-	-
1.0 M NaOH	+	-?	+	+	+	+	-

En yüksek adsorpsiyon etkinliği ısıtma ile aktifleştirilen örneklerle elde edildiği için, ısıtma ile aktifleşmenin mekanizması daha detaylı olarak incelenmiştir. Bunun için ısıtılmış örneklerin, ağırlık değişim tayinleri, XRD analizleri, spesifik yüzey alanı analizleri, partikül boyut dağılımı analizleri ve önemli komponentler yönünden kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boksitin termal analizleri de yapılmıştır.

200, 400, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda ısıtılan boksit örnekleri için belirlenen ağırlık azalmaları sırasıyla % 0.78, % 2.04, % 9.65, % 11.99 ve % 12.47'dir. Isıtma işlemi sırasında meydana gelen olayları ortaya koymak üzere boksitin yapılan diferansiyel termal analiz ve termal gravimetrik analiz sonuçları Şekil 9.34'de görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen termal gravimetrik analiz eğrisinden görüldüğü gibi 465 °C'ye kadar ısıtılan boksit örneğinde belirgin bir ağırlık kaybı görülmemektedir. Bu sıcaklıkta, örnek ağırlık kaybetmeye başlamakta ve 566 °C'de ağırlığının % 9.08'ini kaybetmektedir. Bu miktar 600 °C'de aktifleştirilmiş örnek için belirlenen ağırlık kaybı miktarı ile büyük bir uyum içerisinde. Boksitin diferansiyel termal analiz sonucunda ise 536 °C'de bir pik yaptığı gözlenmektedir. Bu noktada elde edilen pik endotermik karakterli olup 420.56 J/g'lık bir ısının absorplandığı ölçülmüştür.



Şekil 9.34. Boksitin termal analizleri sonucu elde edilen DTA ve TG eğrileri

Bu konuda yapılan çalışmalarda boksitin DTA analizleri sırasında 510-585 °C arasında elde edilen tek endotermik pikin böhmite ve diaspor yapılarındaki alümina hidratların varlığını gösterdiği belirtilmektedir (Gado ve Orban, 1979). Dolayısıyla boksitin DTA ve TG analizlerinden 465 °C’de başlayan ve 566 °C’de son bulan ağırlık kaybının böhmite ve diasporun dehidratasyonuna tekabül ettiği açıktır. Zira boksitte bulunan böhmite ve diaspor miktarları göz önüne alınarak aşağıdaki reaksiyon gereği uzaklaşan bağlı su miktarı için stokiometrik bir hesap yapıldığında TG ile belirlenen ağırlık azalmasıyla aşağı yukarı aynı olan bir değerin bulunduğu belirlenmiştir.



Ayrıca farklı sıcaklıklarda ısıtılmış olan boksit örnekleri XRD analizlerine tabi tutularak mineralojik yapının ısıtma etkisiyle nasıl değiştiği belirlenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucu gözlenen mineral fazları Tablo 9.15’de görülmektedir (Örneklere ait difraktogramlar Ek.7’de verilmiştir).

Tablodan görüldüğü gibi 600 °C’de ısıtılmış örneklerde böhmite ve diaspor fazı kaybolurken, dehidrate α -alümina fazı oluşmaktadır. Yine aynı sıcaklıkta kalsit fazının da kaybolduğu gözlenmektedir. Muhtemelen kalsit dekompozisyona uğrayarak CaO ve CO₂’ye dönüşmektedir. Ayrıca yapıdaki anatas halindeki TiO₂, kısmen rutil

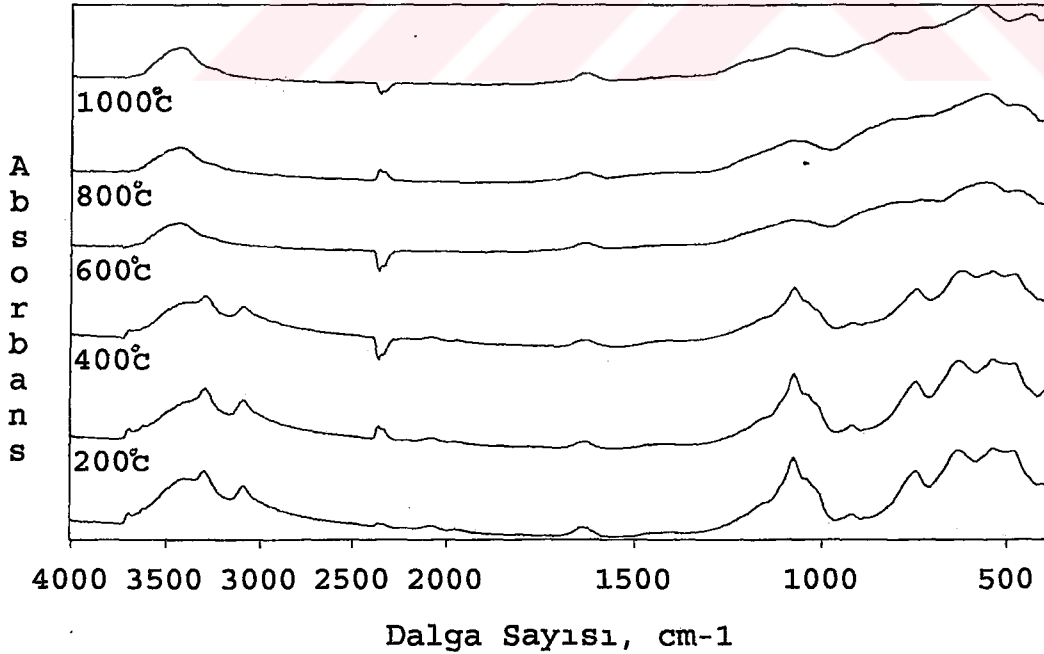
Tablo 9.15. Isıtılarak Aktifleştirilmiş Örneklerin XRD Analizleri Sonucu Belirlenen Mineral Fazları

Mineral Fazları Örnek	Böhmite	Diaspor	Kaolinite	Hematite	Kuvars	Kalsit	Anatas	Rutil	α -Alümina	Korundum
Orjinal	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
200 °C	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-
400 °C	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-
600 °C	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-
800 °C	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-
1000 °C	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+

modifikasyonuna dönüşmektedir. 800 °C'de mevcut mineral fazlarında önemli bir değişiklik olmazken, 1000 °C'de, oluşan alümina, en yoğun alüminyum oksit modifikasyonlarından olan korunduma dönüşmektedir. Beklendiği üzere kaolinit ve hematit fazlarında bu sıcaklık aralığında bir değişme meydana gelmemektedir. Isıtma işlemi neticesinde vuku bulan dehidratasyon olayı sebebiyle kimyasal bileşimin değişmesi kaçınılmazdır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin önemli komponentler yönünden yapılan analizleri sonucunda artan sıcaklıkla, boksit örneklerinin alüminyum, demir, silis, kalsiyum ve titanyum içeriklerinin arttığı belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış örneklerin yapılan FTIR analizleri sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 9.35'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 600, 800 ve 1000 °C'de ısıtılarak elde edilmiş örnekler için elde edilen spektrumlarda 750, 1073 ve 3290 cm^{-1} 'de gözlenen böhmite ait karakteristik pikler kaybolmaktadır. Ayrıca 3100 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen hidroksil gruplarına ait pikin de bu örneklerde kaybolduğu gözlenmektedir.

Görüldüğü gibi ısıtma neticesinde boksitin mineralojik ve kimyasal yapısı önemli ölçüde değişikliğe uğramaktadır. Bu değişiklikler neticesinde boksitin



Şekil 9.35. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan boksit örneklerine ait FTIR spektrumları

fizikokimyasal özelliklerinin değişmesi de beklenir. Bu amaçla ısıtılmış boksit örnekleri Tek Noktalı N₂-BET yöntemiyle yüzey alanı tayinlerine ve partikül boyut dağılımı analizlerine tabi tutulmuştur. Yapılan analizler sonucu 200, 400, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda elde edilen örneklerin yüzey alanları sırasıyla 12±0.5, 12±0.5, 86±0.5, 28±0.5 ve 0.8±0.1 m²/g olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi 200 ve 400 °C sıcaklıklarda yüzey alanında önemli bir değişiklik olmazken, 600 °C’de spesifik yüzey alanı yaklaşık 8 kat artmaktadır. Bu durum dehidratasyon sonucu uzaklaşan suyun oluşturduğu gözeneklerin önemli bir alan artışına sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir. Sıcaklığın artırılmasıyla yüzey alanlarının önemli ölçülerde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum muhtemelen yüzeyde sıcaklık artışıyla meydana gelen lokal erimeler sonucu gözeneklerin kapanarak, yüzeyin gözeneksiz camsı bir hal almasından dolayıdır. Yapılan partikül boyut dağılımı analizlerinde aynı sıcaklıklarda ısıtılan örnekler için ortalama partikül boyut büyüklükleri sırasıyla 21.65, 24.85, 26.34, 26.06 ve 20.73 µm olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla belli bir noktaya kadar aglomerasyonla veya yapının genleşmesi sonucu ortalama partikül büyüklükleri artmaktadır. 800 °C’nin üzerinde ise yüksek sıcaklık sonucu partiküllerin aşırı gerilmelerden dolayı parçalanması veya büzüşmesi sebebiyle ortalama partikül boyutlarında azalmalar gözlenmektedir.

Bu tartışmalar ışığında ısıtma ile aktifleşmenin boksitteki hidrate mineral fazlarının dehidratasyonu sonucu yapının daha gözenekli bir hal alması ve spesifik yüzey alanının büyümesi sebebiyle fosfat giderme etkinliğinin artmasını sağladığı belirtilebilir. 600 °C’de ısıtılarak elde edilen örnek için en iyi sonuçlar elde edilirken daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen menfi etkiler sonucu giderme etkinliği düşmektedir. Çalışmanın bundan sonraki kısmında 600 °C’de ısıtılan boksit ile fosfat adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları verilecektir. Çalışmada kullanılan bu aktif örneğe ait bazı fizikokimyasal özellikler toplu olarak Tablo 9.16’da görülmektedir.

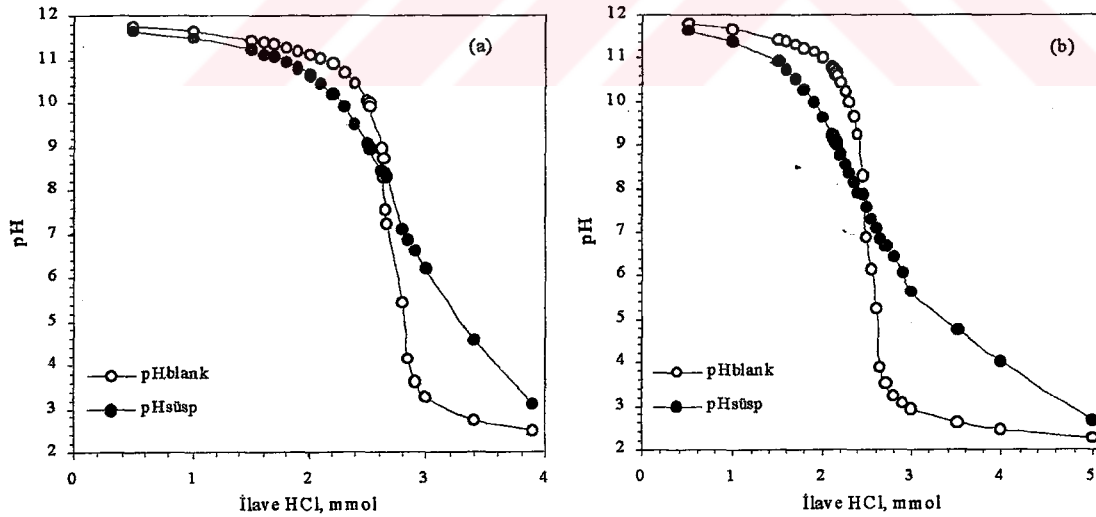
9.9.2. Aktif Yüzey Yoğunluğunun Belirlenmesi

Deneylerde kullanılan orijinal boksitin ve bundan 600 °C’de ısıtılarak elde edilen aktif boksitin kimyasal yüzey özelliklerini ortaya koymak amacıyla bazı hesaplamalar yapılmıştır. Bunun için orijinal ve aktif boksitin potansiyometrik titrasyon yolu ile

Tablo 9.16. Aktif Boksitin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Fizikokimyasal Özellik	Değeri
Ortalama Partikül Boyutu (μm)	26.34
Modal Değer (μm)	43.77
Tek Noktalı N_2 -BET Yüzey alanı (m^2/g)	86.0 ± 0.5
Görünür Yoğunluk (g/cm^3)	1.3225
Gerçek Yoğunluk (g/cm^3)	3.9844
Porozite (cm^3/cm^3)	0.668
Ortalama Por Çapı (μm)	0.0242
PZNPC	7.87

PZNPC analizi sırasında elde edilen datadan faydalanarak yüzey hidroksil gruplarının sayısını belirlemek mümkündür (Tamura vd., 1983). Bunun için öncelikle potansiyometrik titrasyon datasından faydalanarak her bir pH değeri için yüzeyde oluşan net proton yüklerinin hesaplanması gerekir. Orijinal ve aktif boksit için elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri Şekil 9.36'da görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere ilave edilen asit miktarlarına karşı, blank çözelti ve boksit içeren süspansiyonların pH'ları grafiğe alınmıştır. Süspansiyon ve blank çözeltinin titrasyon

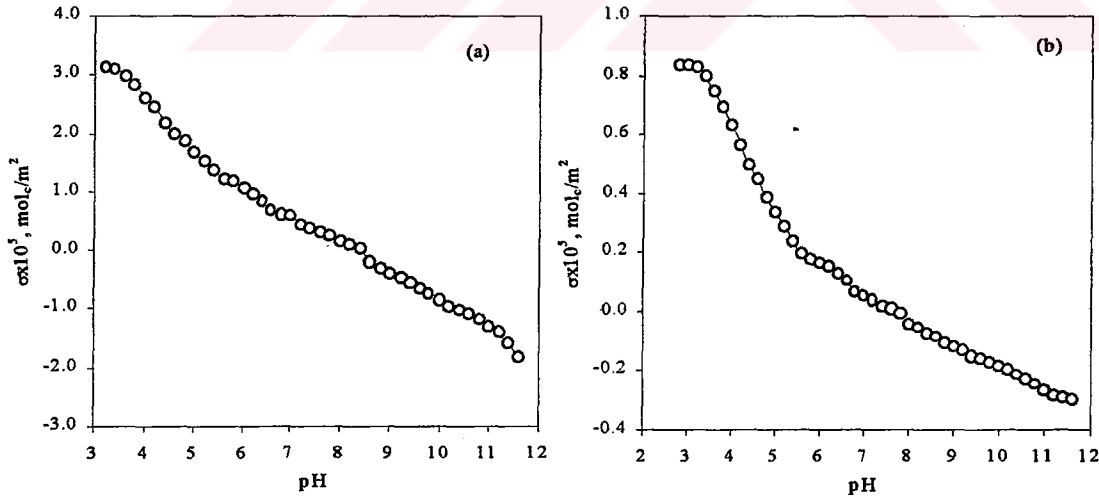


Şekil 9.36. Orijinal (a) ve aktif (b) boksit için elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

eğrilerinin kesiştiği noktaya karşılık gelen pH değeri PZNPC noktasıdır. Bu nokta, net proton yükünün sıfır olduğu noktadır. Bu noktanın altındaki pH değerlerinde yüzey pozitif, üstündeki pH değerlerinde ise negatif yüklüdür. Zira yüzeyin bu durumlarda 9.1 ve 9.2 nolu reaksiyonlarla tanımlanması mümkündür. Dolayısıyla PZNPC'nin altındaki pH değerlerinde yüzeyde hakim olan tür SOH_2^+ ve üstündeki değerlerde SO^- 'dir. Böylece net proton yükü, bu iki türün miktarları arasındaki farktan hesaplanabilir. Her hangi bir pH değeri için bu miktarlar, titrasyon eğrilerinde, aynı pH'yı sağlamak üzere ilave edilen asit miktarları arasındaki farka eşittir. Bu fark, Δx (mol) ile ve net proton yükü de σ (mol/m^2) ile gösterilirse (Tamura vd., 1996),

$$\Delta x = \sigma S = ([\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-]) S \quad (9.28)$$

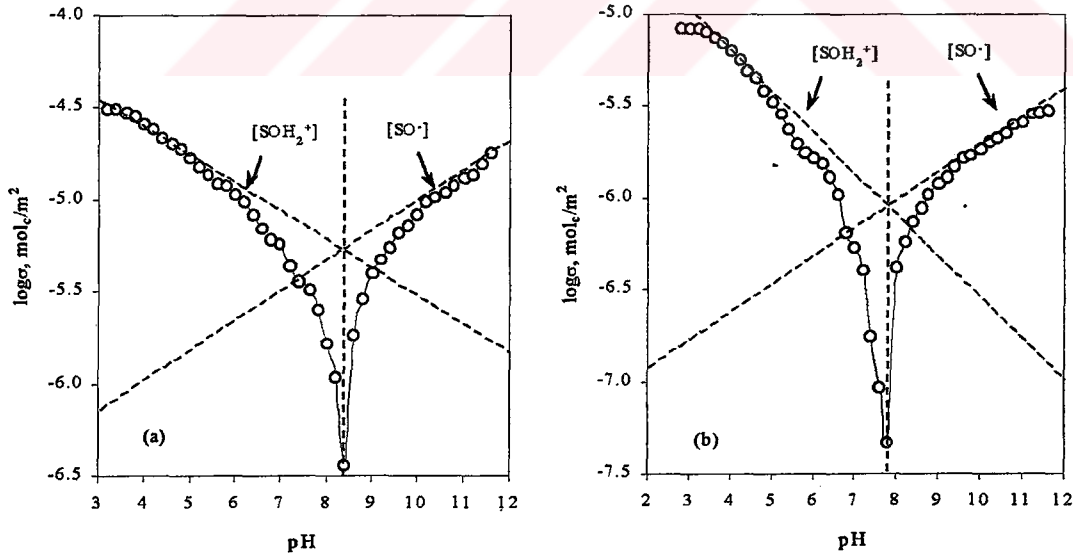
Burada σ , klombik yüke eşdeğer mol sayılarıyla ifade edilebilir. Yani 1 mol_e, 96500 clomb'u ifade etmektedir. Bu şekilde farklı pH'lar için hesaplanan Δx 'lerden σ değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilirse pH'ya bağlı olarak yüzey yüklerinin değişimi belirlenmiş olur. Orijinal ve aktif boksit için elde edilen pH- σ grafikleri Şekil 9.37'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her iki örnek için de PZNPC noktasının



Şekil 9.37. Orijinal (a) ve aktif (b) boksit için elde edilen pH- σ eğrileri (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

altındaki pH'larda yüzey pozitif, üstündeki pH'larda ise negatif yüklenmektedir. Burada dikkati çeken husus birim yüzey alanı başına aktifleşme sonrası net yük yoğunluklarının azalmış olmasıdır. Ancak birim ağırlık bazında değerlendirildiğinde yaklaşık iki katlık bir artış söz konusudur. Diğer bir deyişle aktifleşme sonrası boksitin H^+ veya OH^- adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Tamura vd. (1983), pH'ya karşı net yüzey yüklerinin mutlak değerinin grafiğe alınmasıyla elde edilecek eğriden faydalanarak, oluşan yüzey türlerinin ve yüzey hidroksil gruplarının miktarının hesaplanmasının mümkün olduğunu belirtmektedirler. Orijinal ve aktif boksit için pH'ya bağlı olarak elde edilen net yüzey yükü grafikleri Şekil 9.38'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen eğrilerin PZNPC noktasından önceki kısmının başlangıç bölgesine çizilen teğetin SOH_2^+ türlerinin, PZNPC'den sonraki parçanın üst noktasından itibaren çizilen teğetinde SO^- türlerinin miktarını temsil ettiği belirtilmektedir. Bu sonuca, asidik şartlarda yüzeydeki SO^- ve SOH türlerinin SOH_2^+ yanında ihmal edilebilecek kadar az olması veya bazik şartlarda SOH_2^+ ve SOH türlerinin SO^- yanında ihmal edilebilecek kadar az olması düşüncesiyle varılabilir. Böylece pH'ya bağlı olarak SOH_2^+ ve SO^- türlerinin miktarları belirlendikten sonra 9.1 ve 9.2 reaksiyonları için denge sabitlerini veren eşitlikler yazılarak toplam



Şekil 9.38. Orijinal (a) ve aktif (b) boksit için pH- $\log|\sigma|$ grafiklerinden faydalanarak yüzey türlerinin belirlenmesi (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

yüzey hidroksil gruplarının sayısı hesaplanabilir. Toplam yüzey hidroksil gruplarının miktarı

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] \quad (9.29)$$

Asidik çözeltide SO^- miktarı ihmal edilebilir olduğundan,

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] \quad (9.30)$$

yazılabilir. 9.1 eşitliği için denge sabiti yazılırsa,

$$K = [\text{SOH}_2^+] / [\text{SOH}] [\text{H}^+] \quad (9.31)$$

Burada, $[\text{SOH}]$ yerine $[\text{SOH}]_T - [\text{SOH}_2^+]$ yazılır ve düzenlenirse,

$$1/[\text{SOH}_2^+] = 1/(K [\text{SOH}]_T [\text{H}^+]) + 1/[\text{SOH}]_T \quad (9.32)$$

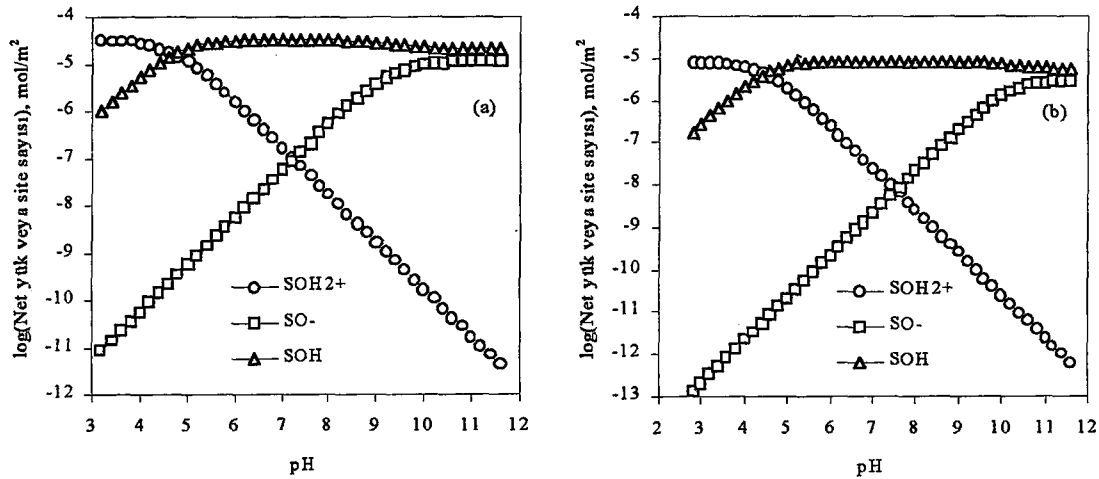
şeklinde bir doğru denklemi elde edilir. Bu denklem gereği $1/[\text{H}^+]$ değerlerine karşı $1/[\text{SOH}_2^+]$ değerlerinin grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğimi $1/[\text{SOH}]_T$ 'ye eşit olacaktır. Bu şekilde orijinal ve aktif boksit için toplam yüzey hidroksil gruplarının miktarı sırasıyla $3.195 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ (~19 adet OH/nm²) ve $8.36 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ (~5 adet OH/nm²) olarak bulunmuştur. Birim yüzey alanı bazında aktifleştirmeye yüzey hidroksil gruplarının miktarında her ne kadar bir azalma gözlenirse de birim ağırlık bazında bu miktar artmıştır. Zira yüzey alanları göz önüne alınarak bir hesap yapıldığında hidroksil gruplarının miktarının orijinal ve aktif boksit için sırasıyla $3.51 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ve $7.19 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi birim ağırlık başına hidroksil grup miktarında yaklaşık iki katlık bir artış mevcuttur.

Burada bahsedilen yüzey hidroksil grupları sulu ortamda teşekkül eden hidroksil grupları olup, adsorbenti oluşturan minerallerin yapılarında bulunan hidroksillerle ilgili değildir. Zira daha önce yapılan tartışmalarda boksitin aktifleştirilmesi sırasında tamamen dehidratasyona uğrayarak böhmite fazının kaybolduğu belirtilmişti. Dolayısıyla oksidik adsorbentler sulu ortamda amfoterik reaksiyonlar vererek yüzeylerinde hidroksil

grupları oluştururlar. Bu hidroksil grupları, özellikle ligand değişimi ile meydana gelen adsorpsiyon olaylarında, adsorbentin etkinliğini belirleyici önemli bir unsurdur. Ayrıca toplam hidroksil gruplarının miktarı yanında her bir türün miktarının pH ile değişimi de önemlidir. Sulu ortamda oluşan SOH , SOH_2^+ ve SO^- türlerinin miktarları, PZNPC'nin altındaki ve üstündeki noktalar için uygun kabuller yapılarak 9.32 numaralı eşitlik yardımıyla bulunabilir. Buna göre PZNPC'nin altındaki pH'larda SOH türünün miktarı toplam hidroksil miktarından SOH_2^+ 'nin çıkarılmasıyla, PZNPC'nin üstünde ise toplam hidroksil miktarından SO^- 'nin çıkarılmasıyla bulunur. Orijinal ve aktif boksit için bu şekilde pH'ya bağlı olarak belirlenen yüzey türlerinin miktarları Şekil 9.39'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi gerek orijinal boksit için gerekse aktif boksit için maksimum adsorpsiyon etkinliğinin elde edildiği pH bölgesi olan 3-5 aralığında baskın yüzey türleri SOH_2^+ ve SOH 'dır. Elde edilen bu sonuçlar daha önce önerilen ligand değişimiyle yüzey komplekslerinin oluştuğu şeklindeki mekanizmayı desteklemektedir.

9.10. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Çalışmaları

Aktif boksitle yapılan fosfat adsorpsiyon deneylerinde orto, kondense ve organik fosfatların giderilmesi üzerine pH'nın, temas süresinin, başlangıç konsantrasyonunun



Şekil 9.39. Orijinal (a) ve aktif (b) boksit için pH'ya bağlı olarak hesaplanan yüzey türlerinin miktarları (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

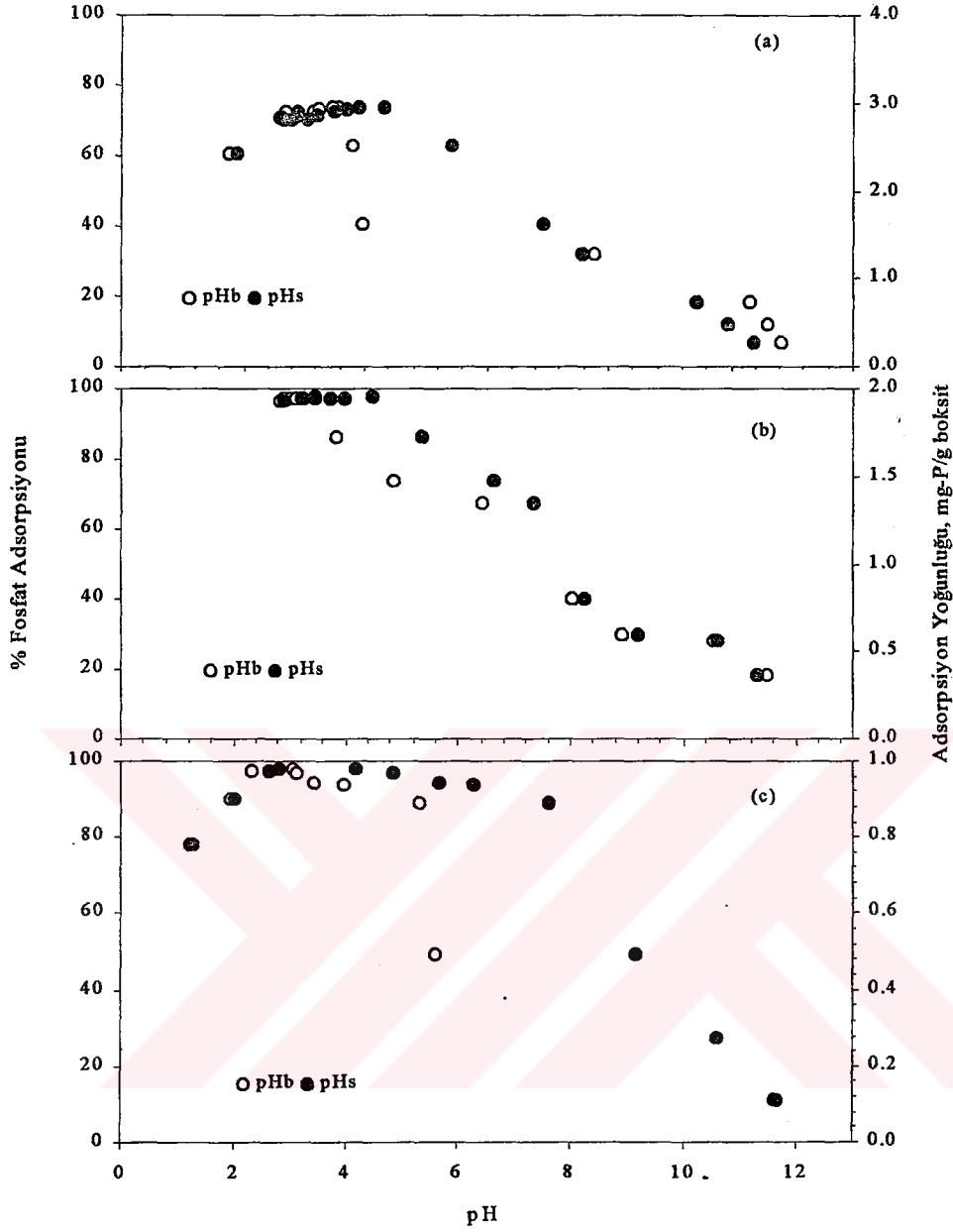
sıcaklığın, adsorbent dozunun ve iyonik gücün etkileri incelenmiştir. Aktif boksit ile fosfat giderme çalışmalarında da kondense fosfat bileşiği olarak tripoli fosfat, organik fosfat bileşiği olarak da glisero fosfat kullanılmıştır. Aktif boksit ile elde edilen deney sonuçları orijinal boksit ile elde edilen sonuçlarla aynı sırada verilmiş ve birbiriyle mukayese edilmiştir.

9.10.1. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi

Aktif boksit ile fosfatların giderilmesine pH'nın etkisi üç farklı doz için araştırılmıştır. Bunun sebebi, her üç fosfat türü için maksimum giderme pH'sı belirlenirken diğer parametrelerin etkilerinin de gözlenebileceği bir dozun seçilmesidir. Farklı aktif boksit dozları için başlangıç ve son pH'lara bağlı olarak elde edilen orto, tripoli ve glisero fosfat giderilme etkinlikleri ve adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla Şekil 9.40, 9.41 ve 9.42'de görülmektedir.

Orto fosfatın aktif boksit ile maksimum giderme etkinliği, son pH'ları, 2.5 g/l dozunda 2.65-4.32 arasında olan karışımlarla, 5 g/l dozunda 2.11-4.46 arasında olan karışımlarla ve 10 g/l dozunda ise 2.02-7.60 arasında olan karışımlarla elde edilmektedir. Bu durumlarda giderilme verimleri sırasıyla yaklaşık % 71, % 96 ve % 98 civarında olmaktadır. İlk bakışta 5 ve 10 g/l dozları için elde edilen fosfat adsorpsiyon etkinlikleri arasında önemli bir fark olmadığı düşünülebilir. Bu durum aslında adsorpsiyon dengesinin kurulması neticesinde, denge gereği ortamda kalan fosfatın konsantrasyonunun yüksek dozlar için birbiriyle mukayese edilebilir seviyelerde olmasından dolayıdır. Doz artışının etkisi esasen gidermenin etkin olduğu pH aralığının genişlemesiyle kendini göstermektedir.

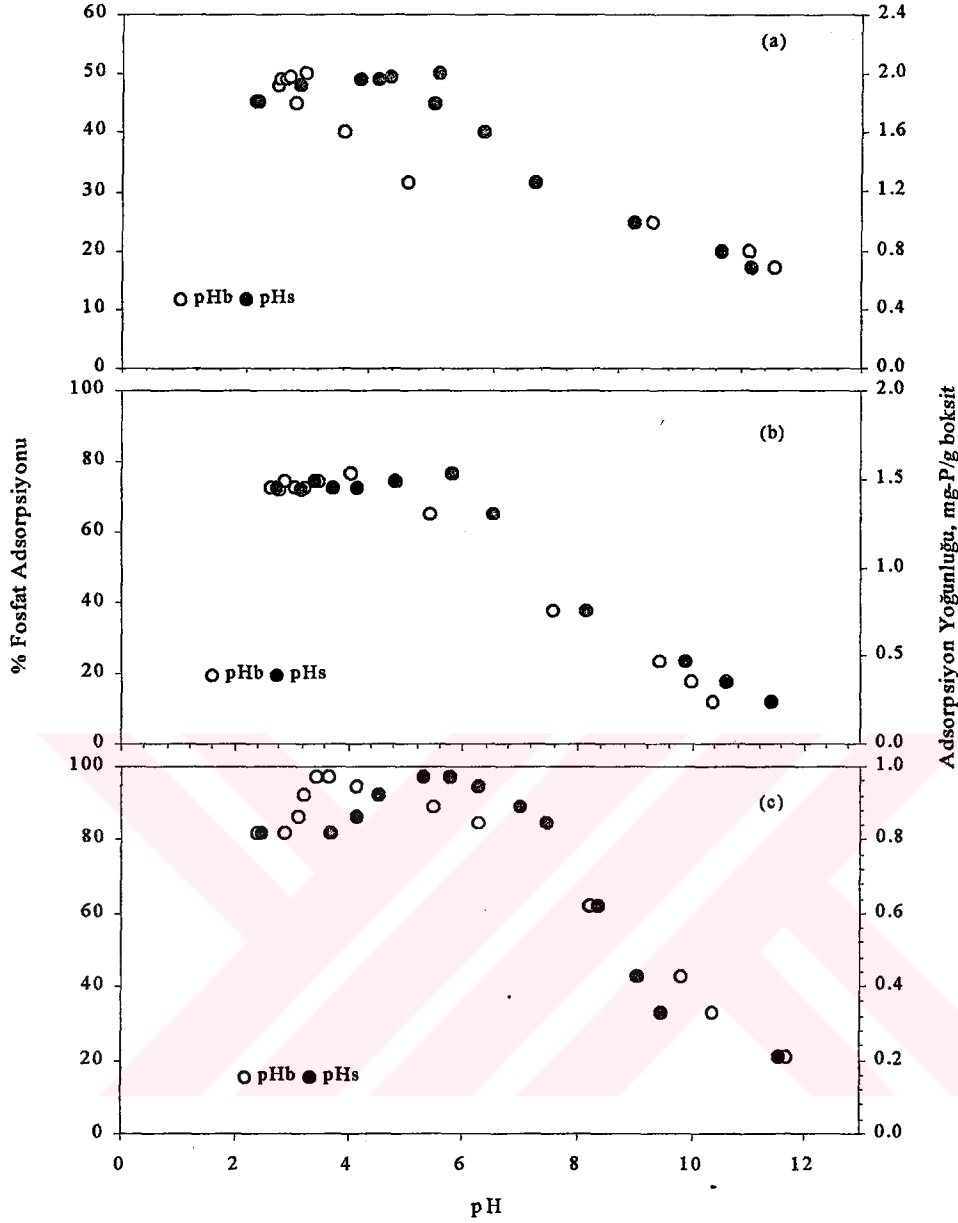
Aktif boksit ve orijinal boksit ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, aktif örneğin 2.5 g/l dozuyla ulaşılan giderme veriminin orijinal boksit ile 10 g/l dozuyla ulaşılan verimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Fosfat giderme etkinlikleri arasındaki fark adsorpsiyon yoğunluklarından daha net olarak görülebilir. Aynı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden, yaklaşık aynı son konsantrasyonları elde etmek üzere aktif örnekle 2.5 g/l dozu kullanılarak elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu,



Şekil 9.40. Aktif boksit ile orto fosfat giderilmesine pH'nın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, (a) 2.5 g/l, (b) 5.0 g/l ve (c) 10 g/l doz, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

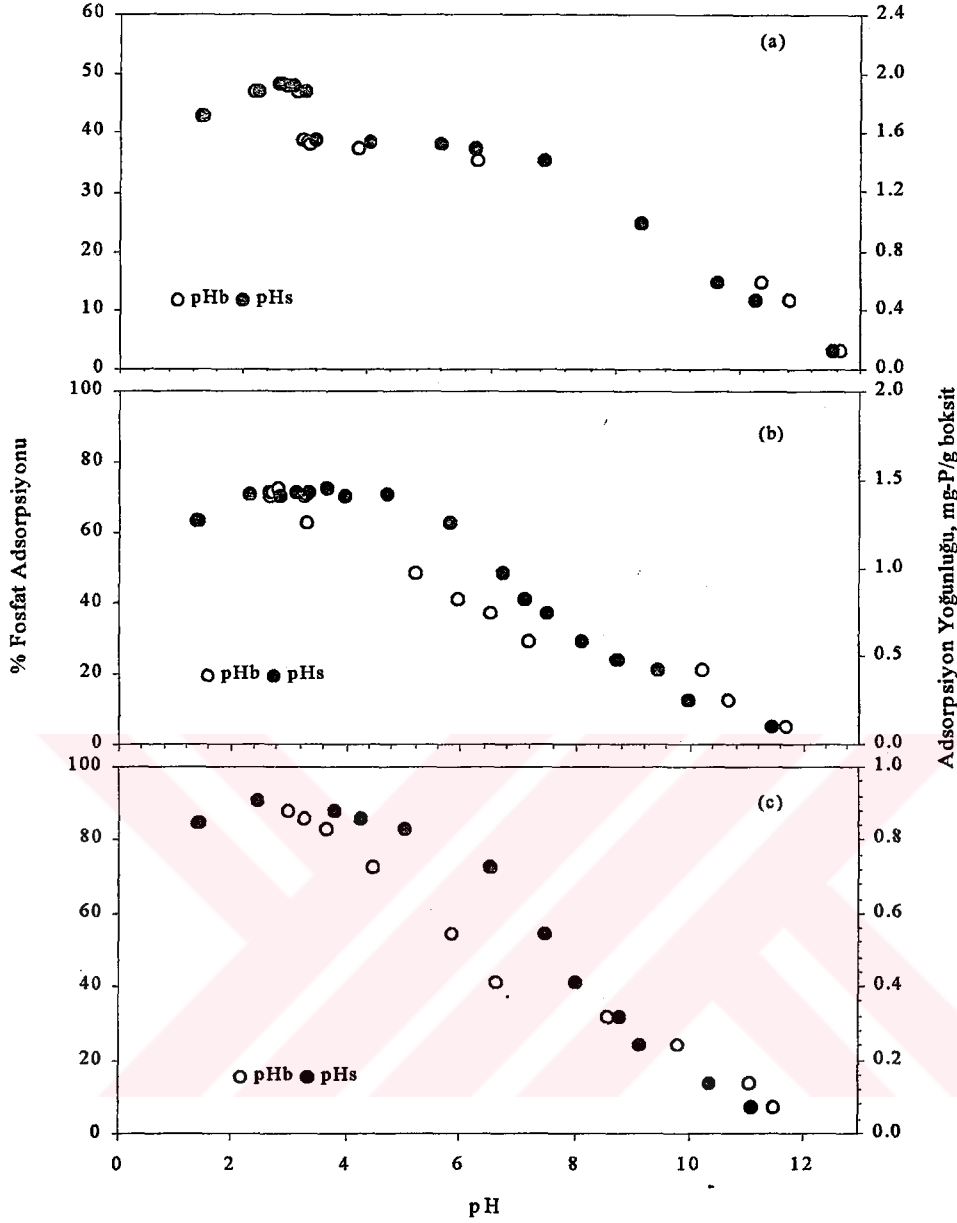
orijinal örnekle 10 g/l dozu kullanılarak elde edilen adsorpsiyon yoğunluğunun yaklaşık dört katından fazladır.

Aktif boksit ile tripoli fosfatın adsorpsiyonunda farklı dozlarda pH'ya bağlı olarak elde edilen giderme etkinlikleri, eğilim olarak orto fosfata benzemekle beraber daha düşük seviyelerde meydana gelmiştir. 2.5, 5 ve 10 g/l dozlar için yüksek



Şekil 9.41. Aktif boksit ile tripoli fosfat giderilmesine pH'nın etkisi (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, (a) 2.5 g/l, (b) 5.0 g/l ve (c) 10 g/l doz, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği son pH aralıkları sırasıyla 2.9-5.13, 2.74-5.81 ve 2.48-7.75'dir. Bu durumlarda giderme verimleri sırasıyla % 49, % 73 ve % 95 civarında olmaktadır. Yine yüksek giderme etkinliğinin elde edildiği pH aralığının artan doz ile genişlediği görülmektedir. Orijinal boksit ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, boksitin aktifleştirilmesiyle tripoli fosfatın adsorpsiyon etkinliğinin önemli ölçüde arttığı söylenebilir.



Şekil 9.42. Aktif boksit ile glisero fosfat giderilmesine pH'nın etkisi (10 mg-P/l glisero fosfat konsantrasyonu, (a) 2.5 g/l, (b) 5.0 g/l ve (c) 10 g/l doz, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

Benzer durum, aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için de gözlenmektedir. Yüksek giderme verimlerinin elde edildiği pH_s aralıkları 2.5, 5.0 ve 10 g/l dozları için sırasıyla 2.28-3.03, 2.33-4.72 ve 1.42-5.06'dır. Bu pH aralıklarında giderme etkinlikleri sırasıyla yaklaşık % 47, % 71 ve % 88 olmaktadır.

Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların maksimum adsorpsiyon etkinliklerinin gerçekleştiği pH değerleri orijinal boksit için belirlenen pH değerleri ile

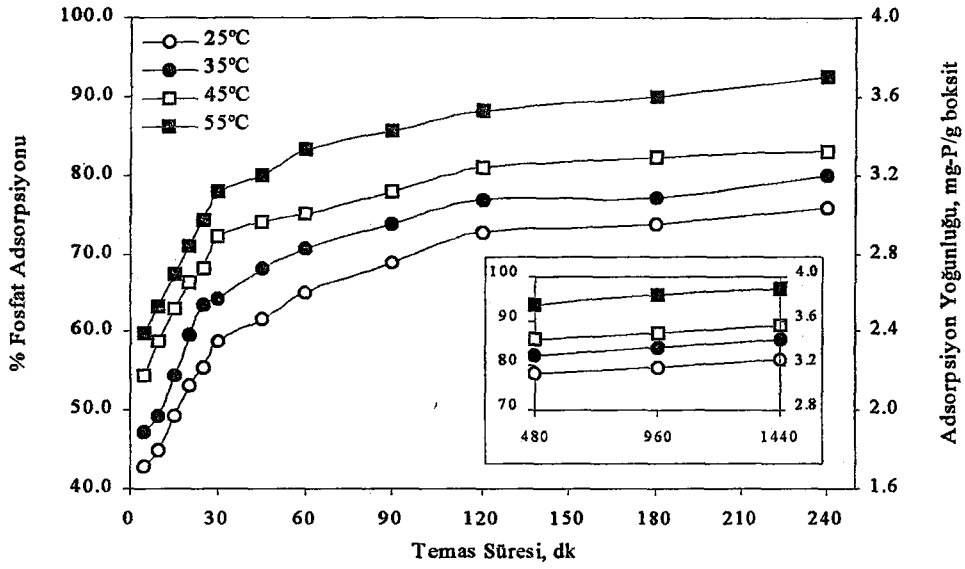
karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Bu durum, fosfat türlerinin pH'ya bağlı olarak sulu ortamda meydana getirdiği anyonik türlerin adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu izlenimini vermektedir. Ayrıca her üç fosfat türü için, başlangıç ve son pH'lar arasındaki fark ve bu farkın artan doz ve giderme verimi ile artışı, orijinal boksit ile fosfat adsorpsiyonu için önerilen ligand değişim mekanizmasının aktif boksit için de geçerli olduğunu göstermektedir.

Üç fosfat türü için farklı dozlarda pH'ya bağlı olarak yapılan deneyler sonucunda çalışmanın kalan kısmında kullanılacak adsorbent dozuna ve pH'ya karar verilmiştir. Uygun adsorbent dozu olarak, sıcaklık ve süre etkilerinin de gözlenebileceği dozlar seçilmiştir. Bu durum göz önüne alınarak seçilen adsorbent dozları orto fosfat için 2.5 g/l, tripoli ve glisero fosfat için ise 5 g/l'dir. Seçilen bu dozlarda başlangıç ve son pH'nın sırasıyla orto fosfat için 3.48 ve 4.32, tripoli fosfat için 4.05 ve 5.81, glisero fosfat için ise 3.32 ve 4.72 değerleri en uygun pH değerleri olarak seçilmiştir. Bu noktaların seçilmesinin sebebi, adsorpsiyon etkinliğinin en yüksek olduğu ve nötral bölgeye en yakın pH değerleri olmalarıdır.

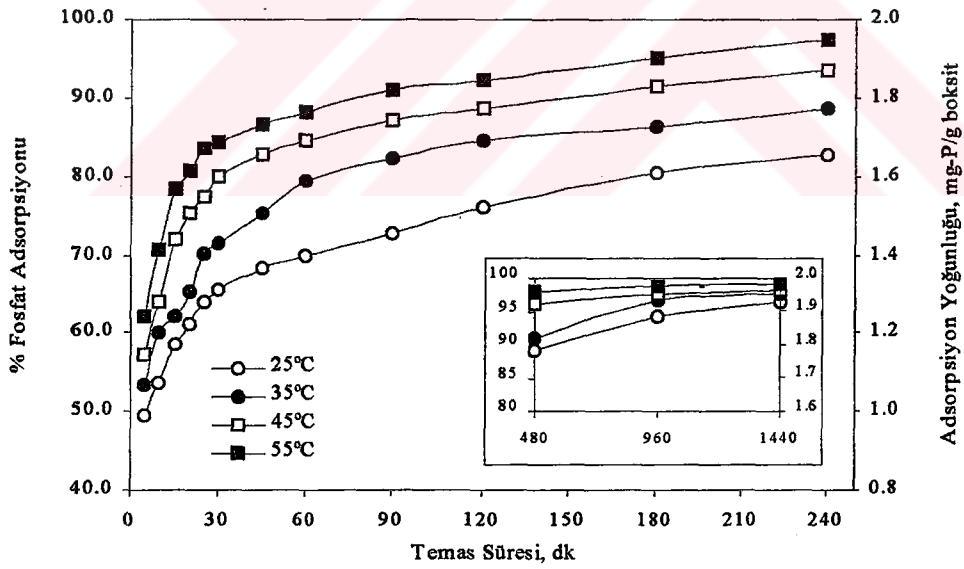
9.10.2. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Temas Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi

Aktif boksit ile orto fosfatın, tripoli fosfatın ve glisero fosfatın adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 5-1440 dk arasında farklı sürelerde yapılan deneylerle incelenmiştir. Orto, tripoli ve glisero fosfatların farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla Şekil 9.43, 9.44. ve 9.45'de görülmektedir.

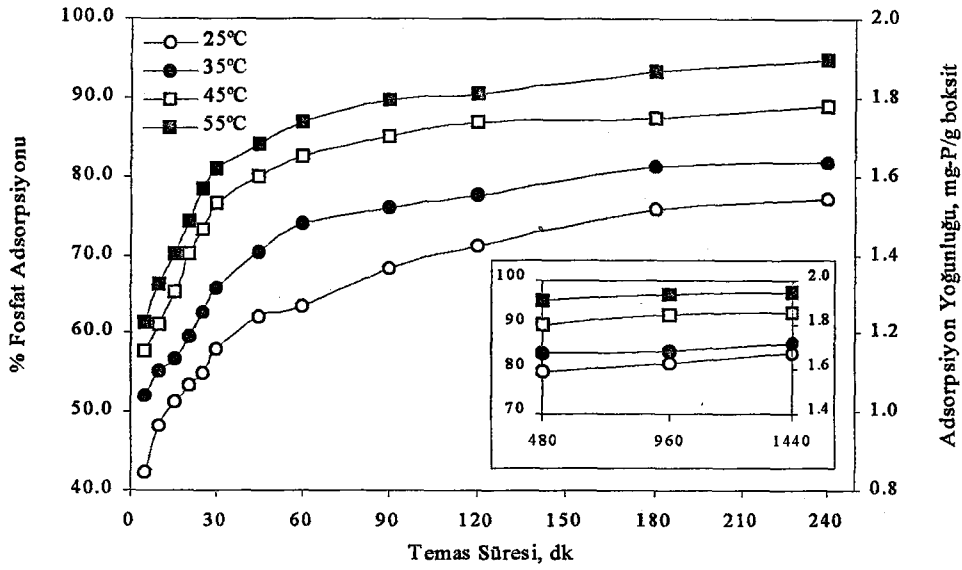
Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi, orijinal boksit ile elde edilen sonuçlar için benzerlik arz etmektedir. İlerleyen süre ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimlerinde artışlar meydana gelmektedir. Zamana bağlı olarak, üç fosfat türü için de başlangıçtaki adsorpsiyon hızlı olarak cereyan etmekte, süre ilerledikçe bu hız düşmektedir. Aktif boksit ile orijinal boksit için elde edilen sonuçlardan farklı olarak glisero fosfat adsorpsiyonunda, konsantrasyon değişim hızının daha uzun süreler sonunda 0.01 mg-P/l dk değerinin altına düştüğü belirlenmiştir. Orto ve glisero fosfat için dengeleme süreleri 2 saat, tripoli fosfat içinse 4 saat olarak



Şekil 9.43. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=3.48$).



Şekil 9.44. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=4.05$).



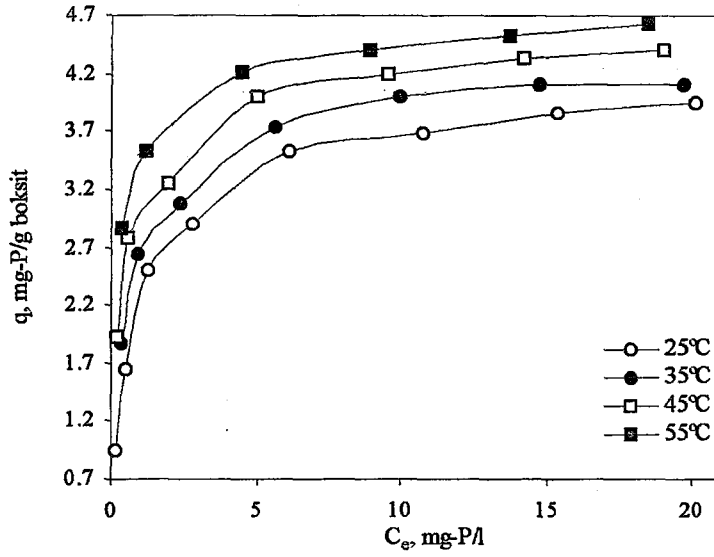
Şekil 9.45. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=3.32$).

seçilmiştir. Bu süreler sonunda 25, 35, 45 ve 55°C'deki giderme verimleri sırasıyla orto fosfat için % 72.71, % 76.75, % 81.05 ve % 88.26; tripoli fosfat için % 82.85, % 88.62, % 93.68 ve % 97.43; glisero fosfat için ise % 71.13; % 77.22; % 86.85 ve % 90.56 olarak gerçekleşmiştir.

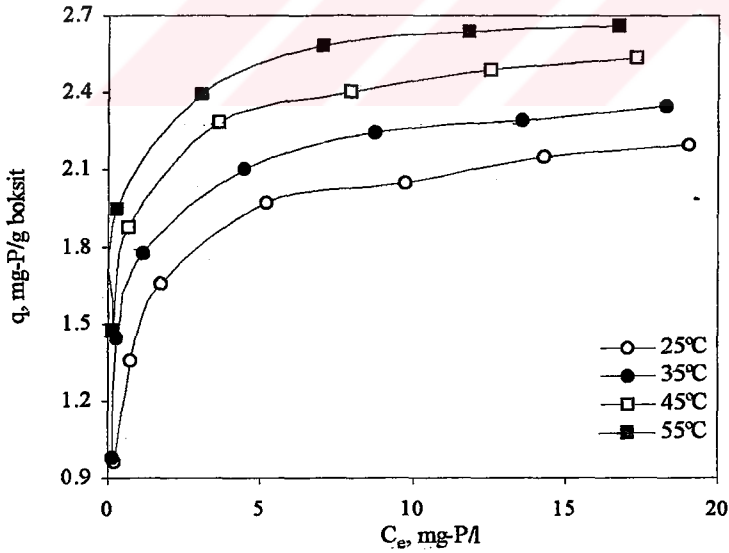
Her üç fosfat türü için de artan sıcaklıkla giderme verimlerinin artması adsorpsiyon olayının kimyasal karakterli olduğu izlenimini vermektedir. Ayrıca, zamana bağlı olarak karışım son pH'larındaki artışlar orijinal boksit ile adsorpsiyon için önerilen ligand değişim mekanizmasının aktif boksit için de geçerli olduğunu göstermektedir.

9.10.3. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

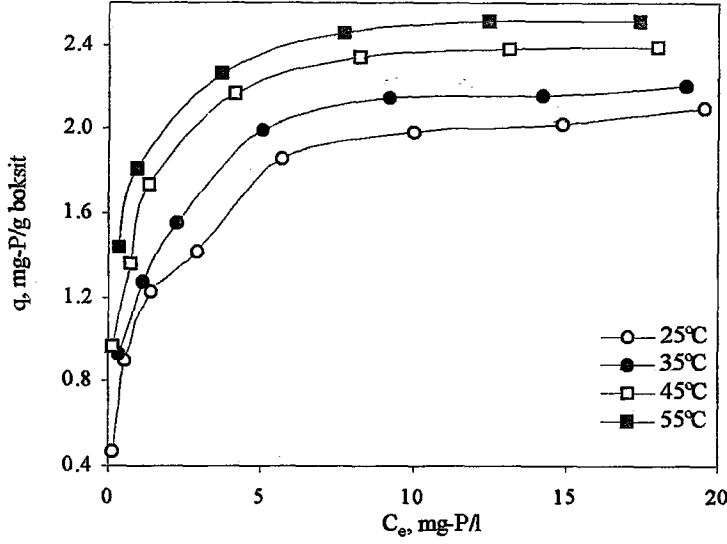
Aktif boksit ile fosfat adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla üç fosfat türü ile konsantrasyonları 2.5-30.0 mg-P/l arasında değişen çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Elde edilen son konsantrasyonlara karşı adsorpsiyon yoğunlukları grafiğe alınarak denge eğrileri çizilmiştir. Orto, tripoli ve glisero fosfatlar için elde edilen denge eğrileri sırasıyla Şekil 9.46, 9.47 ve 9.48'de görülmektedir.



Şekil 9.46. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.48$, $pH_s=4.32$).



Şekil 9.47. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 4 saat temas süresi, $pH_b=4.05$, $pH_s=5.88$).



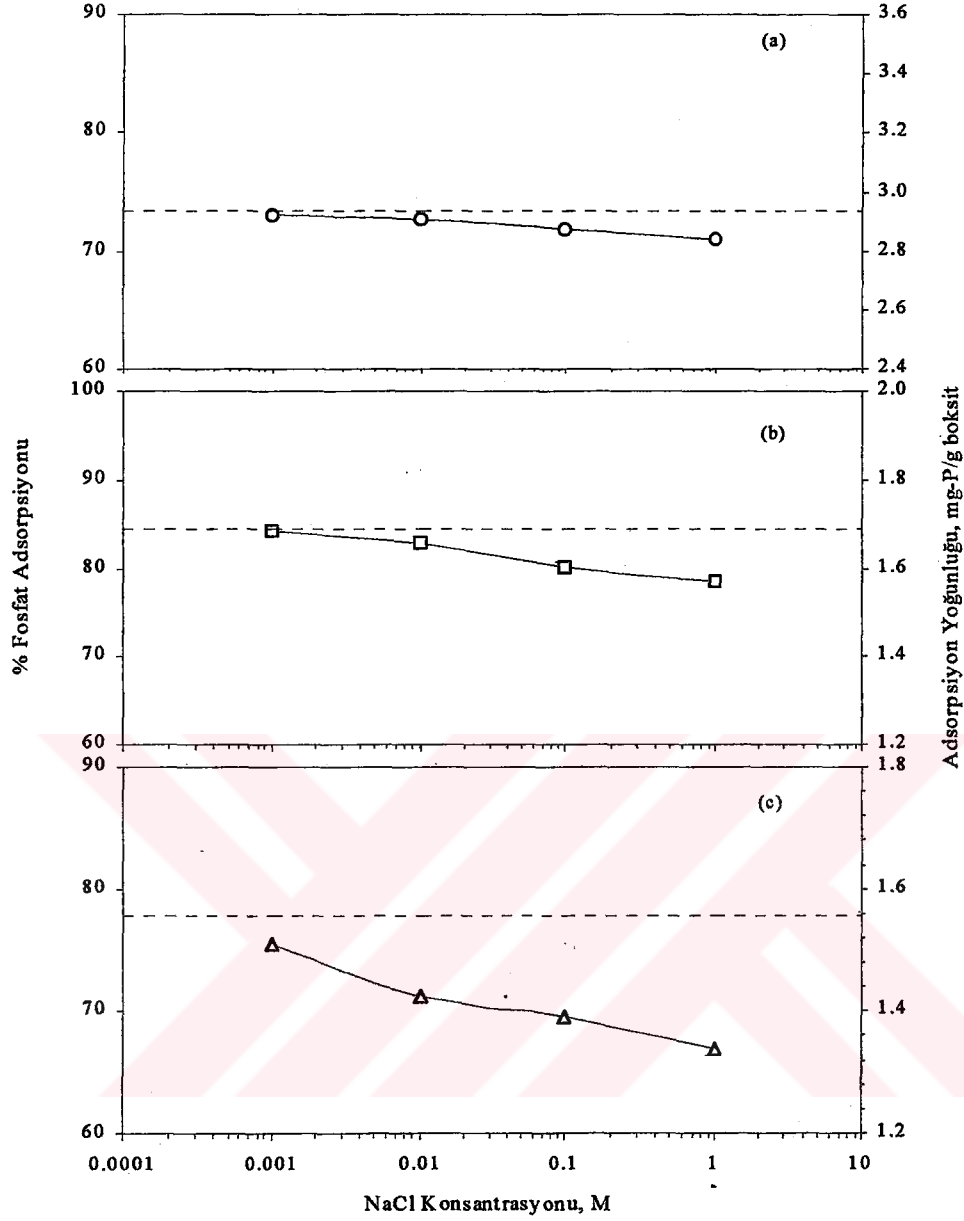
Şekil 9.48. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.32$, $pH_s=4.72$).

Şekillerden görüldüğü gibi aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyon denge eğrileri orijinal boksit için elde edilen denge eğrilerine benzerdir. Bunlar, Sposito'nun (1989) sınıflandırmasına göre L tipi eğriler grubuna girmektedir.

Her üç fosfat türü için sıcaklığa bağlı olarak denge eğrilerinde meydana gelen yükselmeler, adsorpsiyon olayının orijinal boksitte olduğu gibi kimyasal karakterli olduğunu ve endotermik olarak gerçekleştiğini çağrıştırmaktadır.

9.10.4. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Ortamın İyonik Gücünün Etkisi

Orto, tripoli ve glisero fosfatın aktif boksit ile giderilmesine ortamın iyonik gücünün etkisi Şekil 9.49'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi artan NaCl konsantrasyonu ile fosfat adsorpsiyon verimleri bir miktar azalmaktadır. Orto ve tripoli fosfat için bu azalmalar az olurken, glisero fosfat için oldukça belirgindir. Bu durum glisero fosfatın, Cl^- iyonlarının negatif yük yoğunluğu oluşturan muhtemel bir adsorpsiyonundan, orto ve tripoli fosfata göre daha çok etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 9.49. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine iyonik gücün etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, (a) Orto fosfat: 2.5 g/l doz, $pH_b=3.48$, $pH_s=4.32$, 2 saat temas süresi; (b) tripoli fosfat: 5 g/l doz, $pH_b=4.05$, $pH_s=5.81$, 4 saat temas süresi; (c) glisero fosfat: 5 g/l doz, $pH_b=3.32$, $pH_s=4.72$, 2 saat temas süresi, kesikli çizgiler NaCl'siz ortam için elde edilen sonuçları temsil etmektedir).

Diğer bir deyişle Cl^- iyonlarının adsorpsiyonuyla yüzeyin negatif yüklerle yüklenmesi sonucu negatif yüklü anyonik glisero fosfat anyonlarının adsorpsiyon etkinliği düşmektedir.

9.10.5. Aktif Boksit ile Fosfat Giderilmesine Dozun Etkisi

Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyonuna dozun etkisi Şekil 9.50’de görülmektedir. Dozun artmasıyla her üç fosfat türünün giderme verimi artmaktadır.

Farklı dozlarla yapılan çalışmalar, fosfatların sulu çözeltideki konsantrasyonlarının tayin limitlerinin altına düşmesi için farklı miktarlarda aktif boksite ihtiyaç gösterdiğini ortaya koymaktadır. Orto, tripoli ve glisero fosfat için sırasıyla 10, 15 ve 20 g/l’nin üzerindeki dozlarda çözeltideki fosfat konsantrasyonları tayin limitinin altına düşmektedir. Bu dozlar için orto, tripoli ve glisero fosfatların çözeltideki konsantrasyonları ise sırasıyla 0.27, 0.19 ve 0.18 mg-P/l olmaktadır.

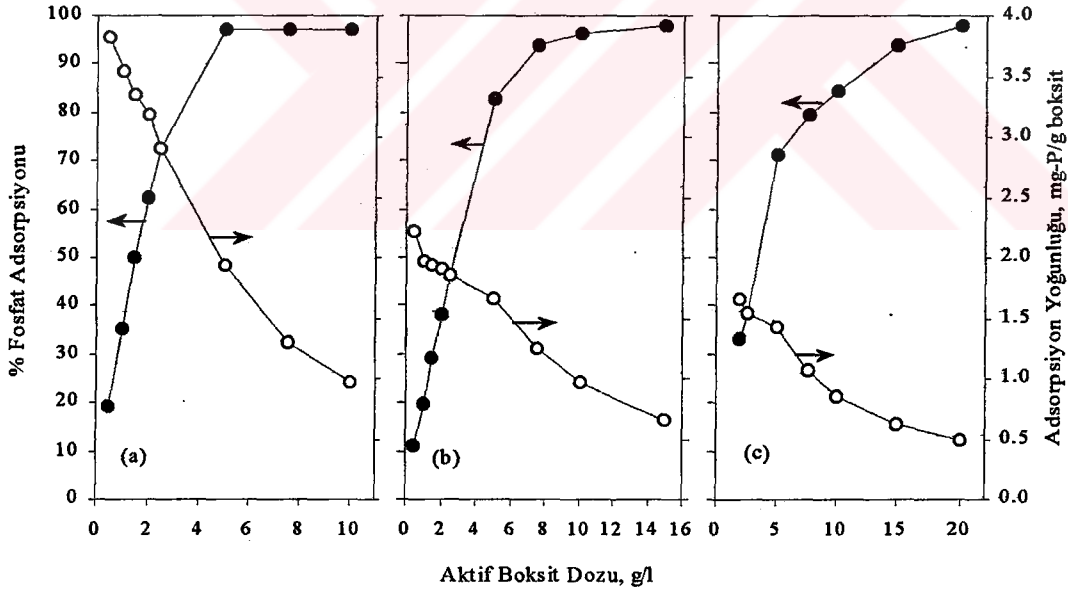
9.11. Aktif Boksit ile Karışık Çözeltilerden Fosfatların Adsorpsiyonu

Orijinal boksit ile yapılan çalışmaya paralel olarak aktif boksit ile de ikili ve üçlü karışımlardan fosfatların giderilmesi pH’ya bağlı olarak incelenmiştir. Bunun için eşit konsantrasyonlarda fosfat türlerini içeren çözeltiler 5 g/l dozunda ve 2 saat süre ile çalkalama deneylerine tabi tutularak farklı pH’larda meydana gelen bireysel ve toplam giderme etkinlikleri belirlenmiştir.

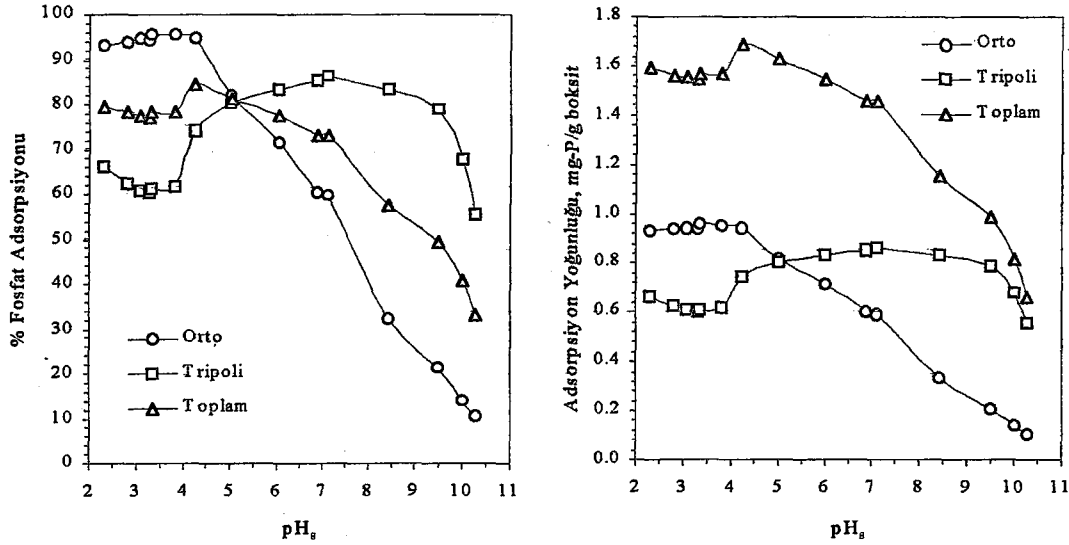
Eşit konsantrasyonlarda orto ve tripoli fosfatları içeren karışımlar için farklı pH’larda elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.51’de görülmektedir. Görüldüğü gibi pH 2.3-4.2 aralığında çözeltideki orto fosfatın tamamına yakını adsorplanmaktadır. Tripoli fosfatın bu aralıktaki adsorpsiyon verimi % 60’lar civarındadır. Artan pH ile orto fosfat giderme verimi hızla azalırken, tripoli fosfat giderme verimi artarak % 85’lere kadar ulaşmaktadır. Orto fosfata göre uygulanan doz yüksek olmasına rağmen, pH’nın yükselmesiyle giderme veriminin azalması, orto fosfat adsorpsiyonunun önemli ölçüde pH’ya bağlı olduğunu göstermektedir. Buna karşılık tripoli fosfatın adsorpsiyon verimi 9.5’e kadar olan yüksek pH’larda bile oldukça yüksektir. Bu da tripoli fosfat giderme etkinliğinin önemli ölçüde pH’ya bağlı olmakla beraber, konsantrasyonunun azalmasıyla maksimum gidermenin elde edildiği pH aralığının genişlemesiyle açıklanabilir. Elde edilen toplam giderme verimleri orto ve tripoli fosfat için 5 g/l doz ile yapılan tek çözelti deneyleriyle

karşılaştırıldığında orto fosfat için elde edilen giderme verimlerinden daha düşük, tripoli fosfat için elde edilen verimlerden ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Adeta bu iki fosfat türü için elde edilen sonuçların bir ortalaması izlenimini vermektedir.

Aktif boksit ile, eşit konsantrasyonlarda orto ve glisero fosfat içeren çözeltilerden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.52'de görülmektedir. Aktif boksit ile pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel orto ve glisero fosfat giderme verimi eğrileri ve toplam giderme verimi eğrileri orijinal boksitle elde edilen sonuçlara benzer olarak paralellik göstermektedir. Gerek orto fosfatın gerekse glisero fosfatın zayıf asidik ortamlarda giderme verimleri yüksek olup artan pH ile azalmaktadır. Orijinal boksitle elde edilen sonuçlardan farklı olarak asidik şartlarda da ($\text{pH} < 3.5$) orto ve glisero fosfat adsorpsiyon verimleri nispeten yüksektir.



Şekil 9.50. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilmesine dozun etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 0.01 M NaCl, 25°C, (a) Orto fosfat: $\text{pH}_b=3.48$, $\text{pH}_s=4.32$, 2 saat temas süresi; (b) tripoli fosfat: $\text{pH}_b=4.05$, $\text{pH}_s=5.81$, 4 saat temas süresi; (c) glisero fosfat: $\text{pH}_b=3.32$, $\text{pH}_s=4.72$, 2 saat temas süresi).

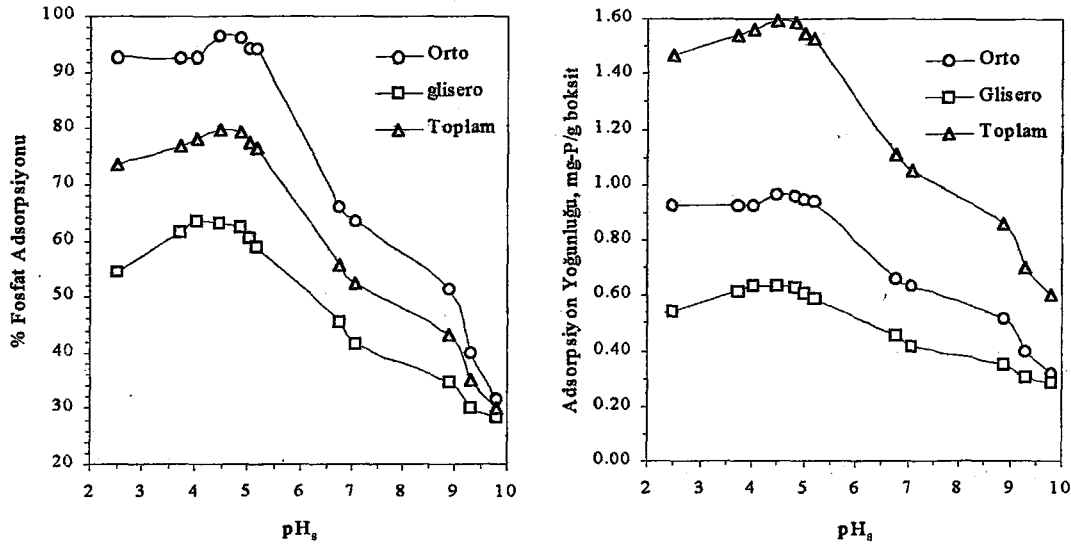


Şekil 9.51. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l tripoli fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

Aktif boksit ile eşit konsantrasyonlarda tripoli ve glisero fosfat içeren çözeltilerden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.53'de görülmektedir.

Eşit miktarlarda tripoli ve glisero fosfat içeren çözeltilerden aktif boksit ile elde edilen bireysel giderme verimleri, tripoli fosfat için pH 7 civarında, glisero fosfat için ise pH 4.5 civarında maksimum olmaktadır. Burada da yine iki farklı pH bölgesinde yarışma söz konusudur. pH 2.5-5 aralığında glisero fosfatın adsorpsiyonu baskınken, pH 5'in üzerinde tripoli fosfatın adsorpsiyonu daha baskındır. Toplam giderme verimi ise oldukça geniş bir pH aralığında (2.5-7.5) çok fazla değişmemekte ve % 60-70 civarında olmaktadır.

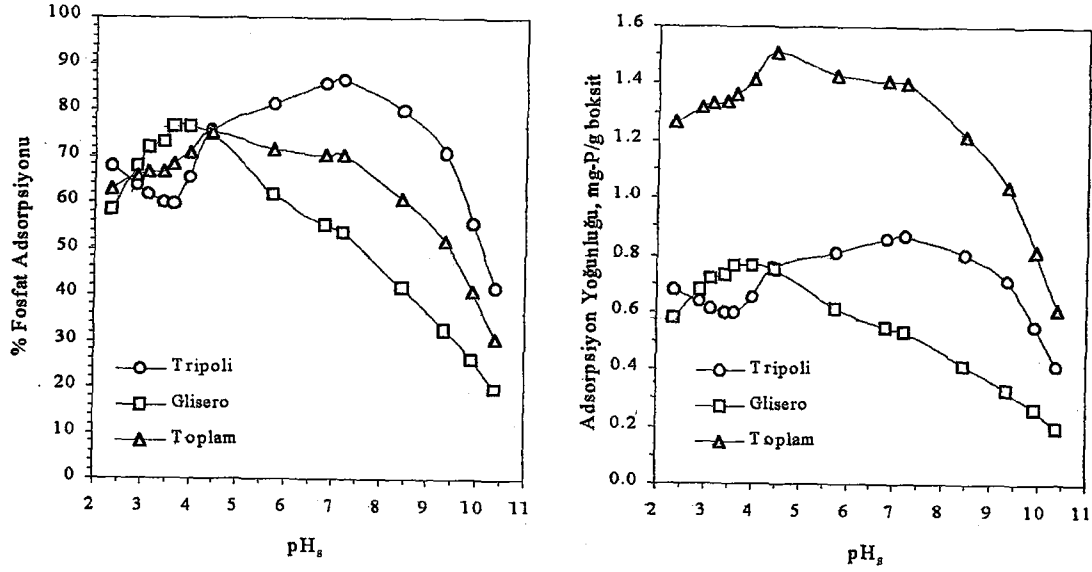
Eşit miktarlarda, orto, tripoli ve glisero fosfatları içeren çözeltilerden aktif boksit kullanılarak pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderilme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları Şekil 9.54'de görülmektedir. Görüldüğü gibi glisero ve orto fosfatın bireysel giderme verimleri pH 4 civarında maksimum iken tripoli fosfatın düşük pH'lardan başlayarak daha yüksek pH'lara (~pH 6.5) kadar giderme verimi maksimum olmaktadır.



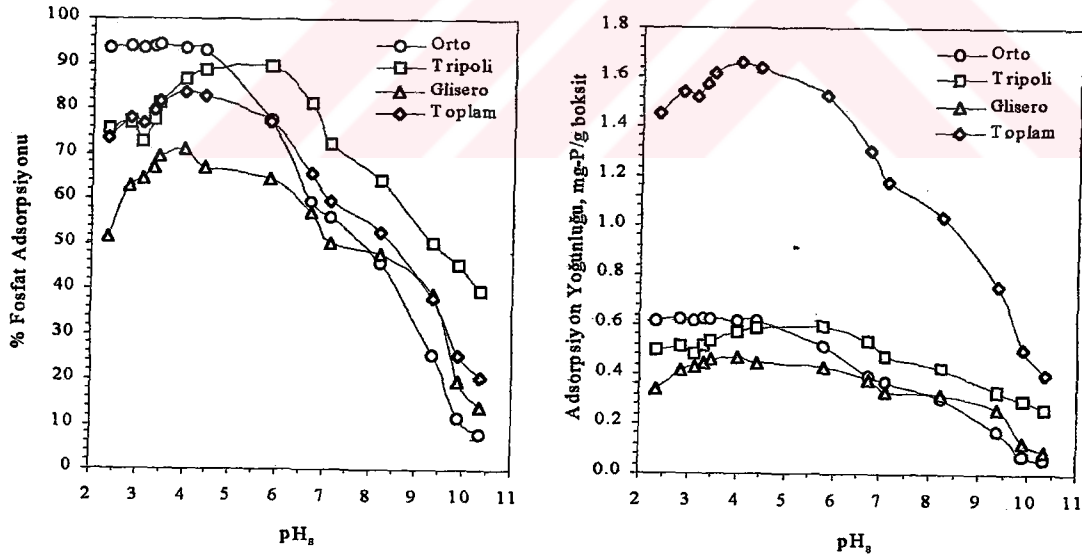
Şekil 9.52. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-gliserol fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l gliserol fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

Üçlü karışık fosfat çözeltisinden toplam giderme verimi pH 2.3-5.8 arasında oldukça yüksek olup % 73-83 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar her bir fosfat türünün tek başına bulunduğu çözeltilerle 5 g/l dozunda yapılan deney sonuçlarıyla kıyaslandığında, orto fosfata göre düşük, gliserol ve tripoli fosfata göre yüksektir.

Karışık çözeltilerle yapılan deney sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde, ikili ve üçlü karışımlarla elde edilen toplam giderme verimlerinin genellikle zayıf asidik ortamlarda % 80'ler civarında olduğu görülmektedir. Bu durum özellikle orto fosfata göre kullanılan 5 g/l dozunun yüksek oluşu sebebiyle, bu türün yüksek oranlarda giderilmesi sonucu meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle orto fosfat içeren karışımlarda gidermenin maksimum olduğu pH değeri, orto fosfatın bireysel maksimum giderme pH'sına yakın olmaktadır.



Şekil 9.53. Aktif boksit ile karışık tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (5 mg-P/l tripoli ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).



Şekil 9.54. Aktif boksit ile karışık orto fosfat-tripoli fosfat-glisero fosfat çözeltilerinden pH'ya bağlı olarak elde edilen bireysel ve toplam giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (3.3 mg-P/l orto, 3.3 mg-P/l tripoli ve 3.3 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

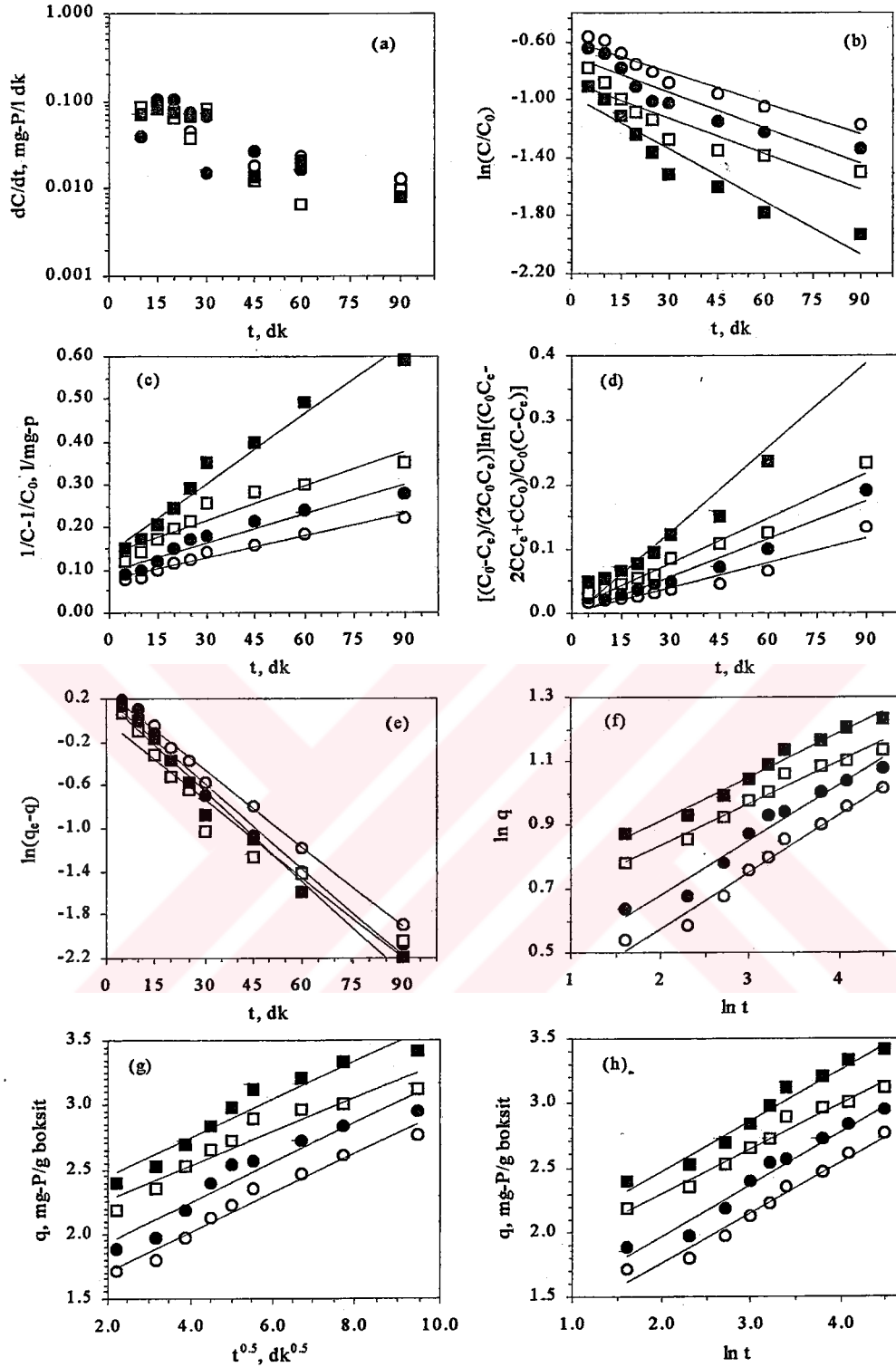
9.12. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Aktif boksit kullanılarak farklı fosfat türleri için farklı sıcaklıklarda zamana karşı elde edilen konsantrasyon değerleri, daha önce orijinal boksit ile yapılan çalışmada olduğu gibi çeşitli kinetik ifadelerle uygulanmıştır. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyon datasının farklı kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 9.55, 9.56 ve 9.57’de görülmektedir. Ayrıca bu modellere ait korelasyon katsayıları, hesaplanan hız sabitleri ve diğer parametreler, bu üç fosfat türü için sırasıyla Tablo 9.17, 9.18 ve 9.19’da görülmektedir.

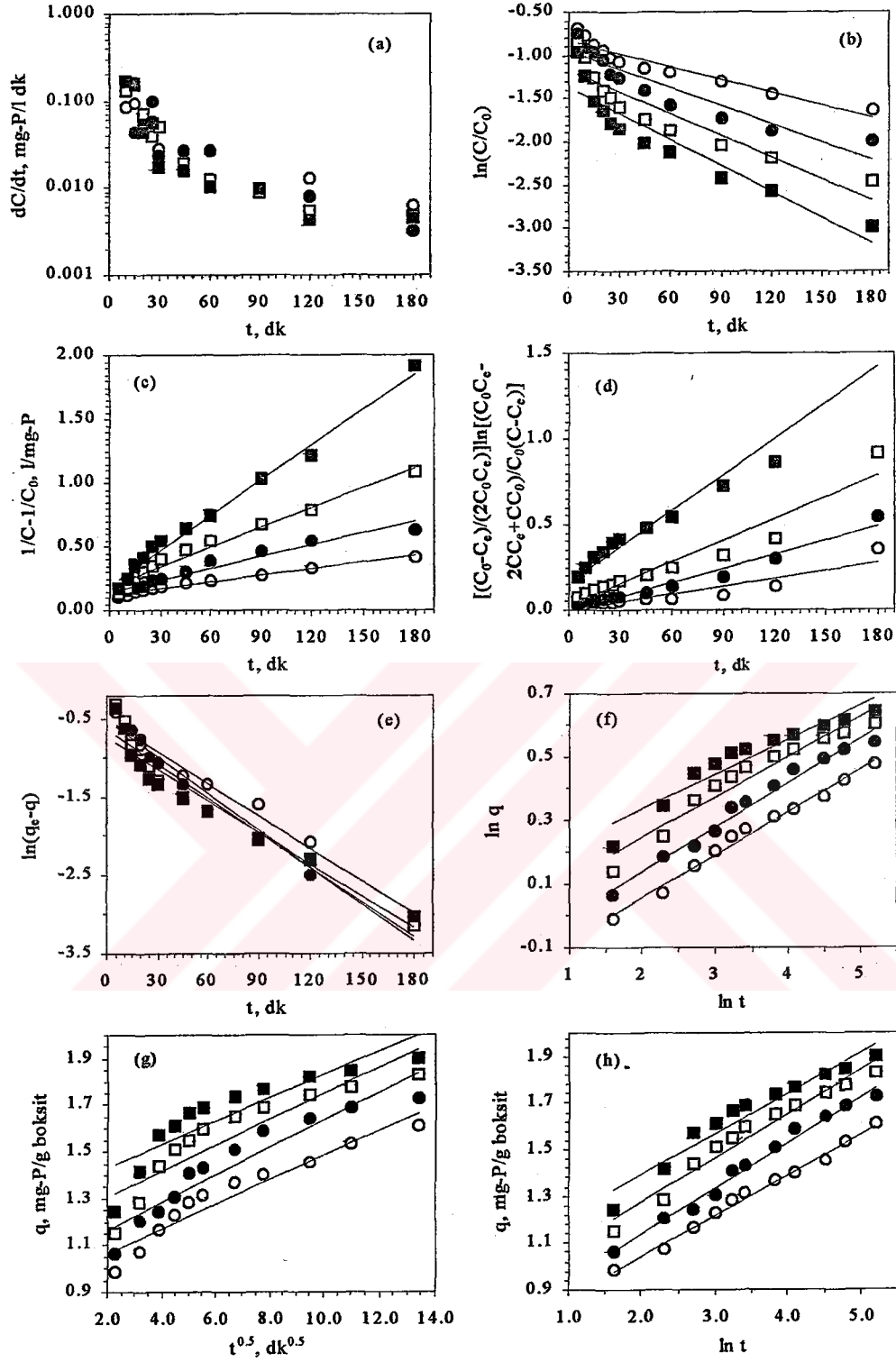
Şekillerden ve tablolardan görüleceği gibi aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyonu için en uygun kinetik modeller, orijinal boksitle elde edilen sonuçlara benzer olarak, Lagergren, Modifiye Freundlich ve Elovich modelleridir. Lagergren modeli ile belirlenen birinci derece hız sabitlerinin değeri, sıcaklığa bağlı olarak hızın artışı tam olarak yansıtmamaktadır. Buna karşın Modifiye Freundlich ifadesinden elde edilen hız ile ilgili model parametresi k_{mf} değerleri sıcaklık etkisini belirgin bir şekilde yansıtmaktadır. Sanyal vd. (1993) Modifiye Freundlich ifadesinden elde edilen model parametresinin değerinin sıcaklıkla artmasının adsorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmesinden dolayı olabileceğini belirtmektedirler.

Chien ve Clayton (1980), Elovich parametreleri olan α ve β ’nın değerlerine bakarak reaksiyon hızı hakkında kanıya varmanın mümkün olduğunu belirtmektedirler. Buna göre α ’nın değerindeki artış veya β ’nın değerindeki azalma reaksiyon hızının artışı göstermektedir. Buna göre her üç fosfat türü için de aktif boksit ile adsorpsiyon hızının sıcaklıkla arttığı söylenebilir.

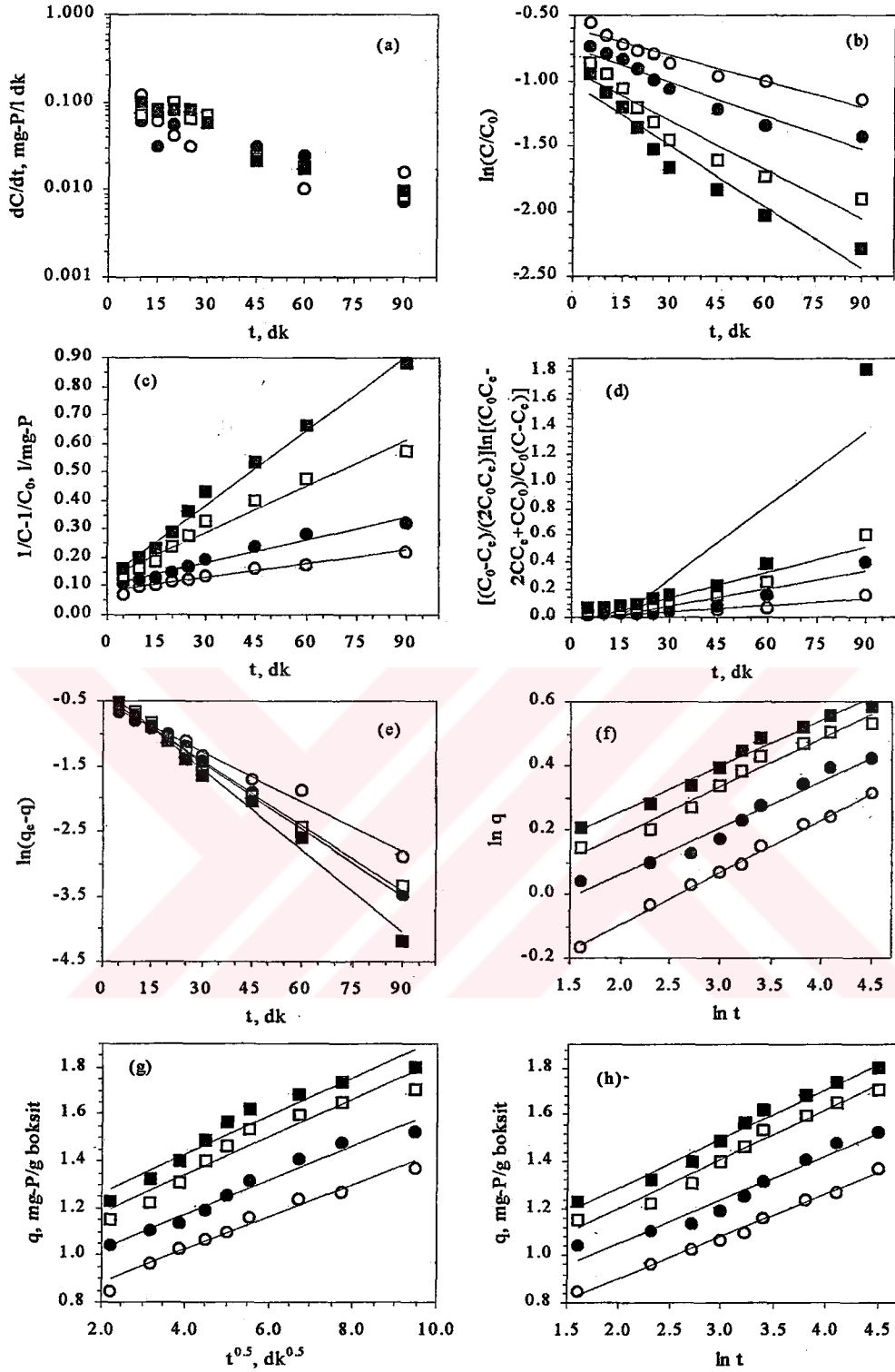
Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatlar için Modifiye Freundlich hız sabitlerinden faydalanarak çizilen Arrhenius grafikleri Şekil 9.58’de görülmektedir. Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 12.14, 9.08 ve 10.67 kJ/mol’dür. Görüldüğü gibi aktifleştirilmiş boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri, orijinal boksit için hesaplanan değerlere göre düşük olmaktadır.



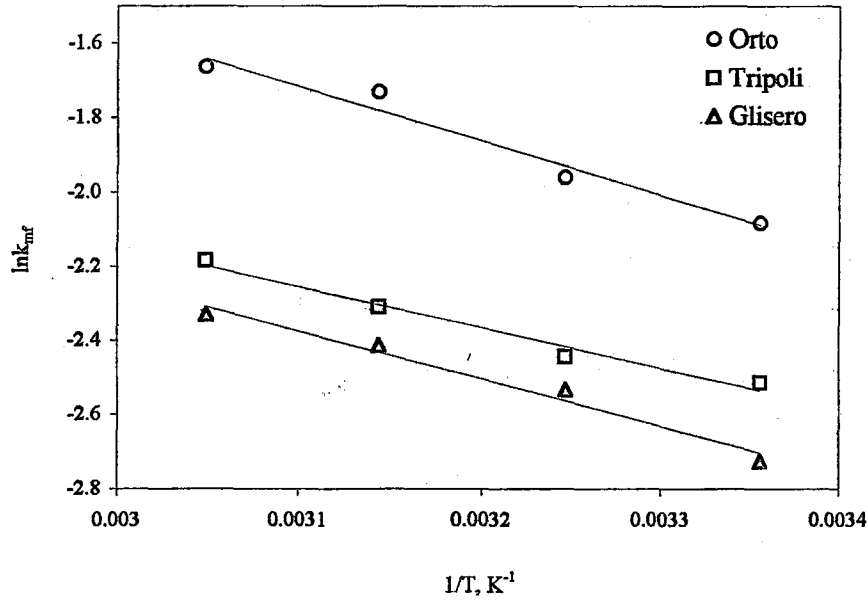
Şekil 9.55. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda orto fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).



Şekil 9.56. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda tripoli fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen datanın kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).



Şekil 9.57. Aktif boksit ile farklı sıcaklıklarda gliserol fosfat adsorpsiyonu için zamana bağlı olarak elde edilen verinin kinetik değerlendirilmesi (a) Konsantrasyon değişim hızı değerleri, (b) Basit 1. Derece kinetik, (c) basit 2. Derece kinetik, (d) katı faza dayalı 2. Derece kinetik, (e) Lagergren eşitliği, (f) Modifiye Freundlich eşitliği, (g) Diffüzyon eşitliği, (h) Elovich Eşitliği (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).



Şekil 9.58. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri

Tablo 9.17. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelerine Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R ²	0.9270	0.8720	0.8436	0.90351
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0072	0.0082	0.0081	0.0122
Basit 2.	R ²	0.9655	0.9292	0.9025	0.9651
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0018	0.0023	0.0027	0.0054
Lagergren	R ²	0.9926	0.9770	0.9487	0.9784
	k _a (dk ⁻¹)	0.0244	0.0267	0.0244	0.0281
Katı faz 2. derece	R ²	0.9230	0.9553	0.9680	0.9560
	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0013	0.0019	0.0023	0.0044
Modifiye Freundlich	R ²	0.9780	0.9612	0.9716	0.9750
	k _{mf}	0.1245	0.1405	0.177	0.1895
	m	5.602	5.8521	7.6512	7.3483
Por	R ²	0.9641	0.9196	0.9038	0.9310
Diffüzyon	k _d (mg/gdk ^{0.5})	0.1521	0.1553	0.1304	0.1503
Elovich	R ²	0.9736	0.9674	0.9767	0.9756
	α	0.9841	1.1563	1.6087	1.6941
	β	2.5681	2.4642	2.8960	2.5492

9.13. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler

Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için elde edilen denge verileri orijinal boksit benzer olarak çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Üç fosfat türü için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich, Frumkin ve Tempkin izotermi sırasıyla 9.59, 9.60 ve 9.61’de görülmektedir. Ayrıca bu izotermi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri, orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için sırasıyla Tablo 9.20, 9.21 ve 9.22’de verilmiştir.

Görüldüğü gibi aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyon verileri dört izotermle de uyum göstermekle beraber, en yüksek regresyon katsayıları orijinal

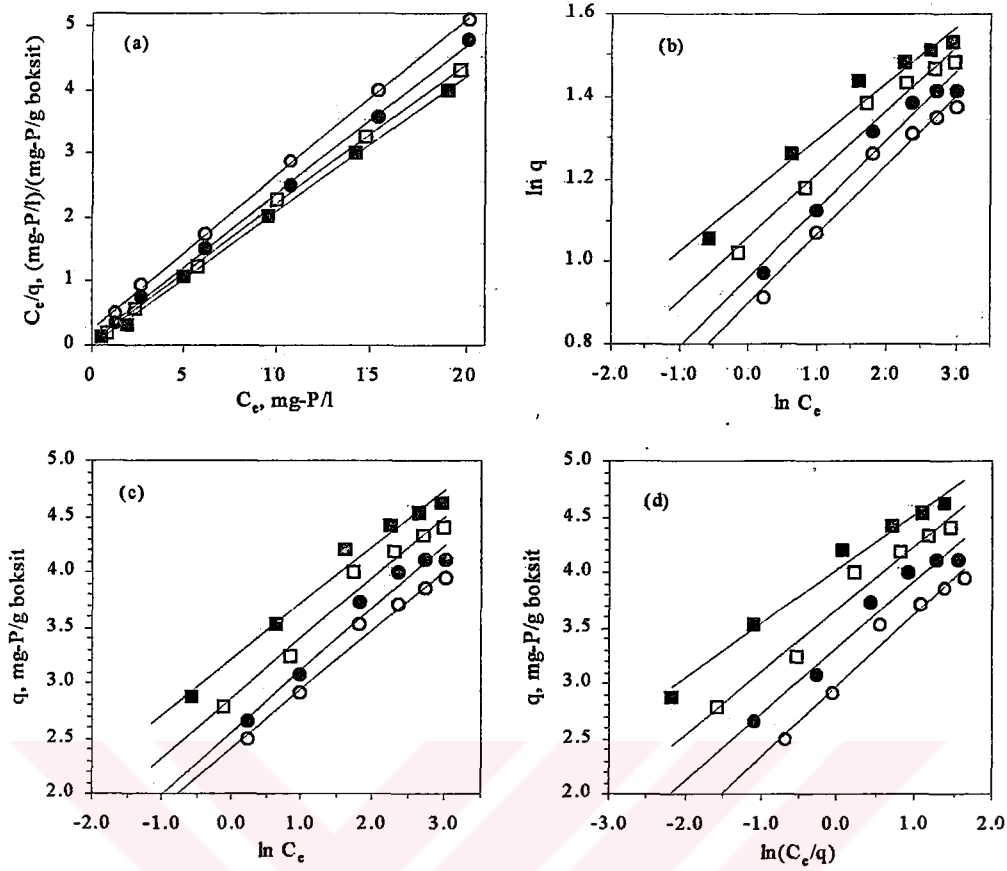
Tablo 9.18. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyon Verilerinin Farklı Kinetik İfadelere Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R^2	0.9056	0.8692	0.8500	0.8740
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0050	0.0069	0.0083	0.0101
Basit 2.	R^2	0.9700	0.9522	0.9745	0.9877
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0017	0.0031	0.0052	0.0092
Lagergren	R^2	0.9798	0.9681	0.9445	0.9258
	k_a (dk ⁻¹)	0.0138	0.0157	0.0148	0.0135
Katı faz 2.	R^2	0.8587	0.9623	0.9282	0.9627
derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0016	0.0027	0.0042	0.0070
Modifiye Freundlich	R^2	0.9866	0.9789	0.9317	0.9089
	k_{mf}	0.0809	0.0868	0.0993	0.1124
	m	7.4250	7.1139	7.8889	9.1785
Por	R^2	0.9296	0.9003	0.8165	0.7836
Diffüzyon	k_d (mg/gdk ^{0.5})	0.0523	0.0588	0.0547	0.0494
Elovich	R^2	0.9930	0.9869	0.8991	0.9410
	α	0.7040	0.7464	0.8991	1.0530
	β	5.7924	5.0865	5.2800	5.7880

boksitte olduğu gibi Langmuir izotermi ile elde edilmektedir. Burada esasen izotermilerden elde edilen sonuçlar önemlidir. Aktifleştirilmiş boksit için Langmuir tek tabaka kapasiteleri, orijinal boksit için belirlenen değerlerin çok üstündedir. Örneğin, orijinal boksit ile 25°C’de orto, tripoli ve glisero fosfatlar için hesaplanan tek tabaka kapasiteleri sırasıyla 1.045, 0.787 ve 0.606 mg-P/g iken, aktif boksit için bu değerler sırasıyla 4.129, 2.251 ve 2.227 mg-P/g olarak belirlenmiştir. Tek tabaka kapasitelerinde yaklaşık olarak 4 kat artışlar gerçekleşmiştir. Ayrıca yine artan sıcaklık ile tek tabaka kapasitelerinde artışlar meydana gelmektedir. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesi için çizilen $1/T-\ln b$ grafikleri Şekil 9.62’de görülmektedir. Bu şekilde orto, tripoli ve glisero fosfatlar için adsorpsiyon entalpileri, 25.362, 31.889 ve 34.889 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu değerler orijinal boksit için elde edilen

Tablo 9.19. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyon Datasının Farklı Kinetik İfadelere Uygulanması Sonucu Belirlenen Regresyon Katsayıları, Hesaplanan Hız Sabitleri ve Diğer Parametreler.

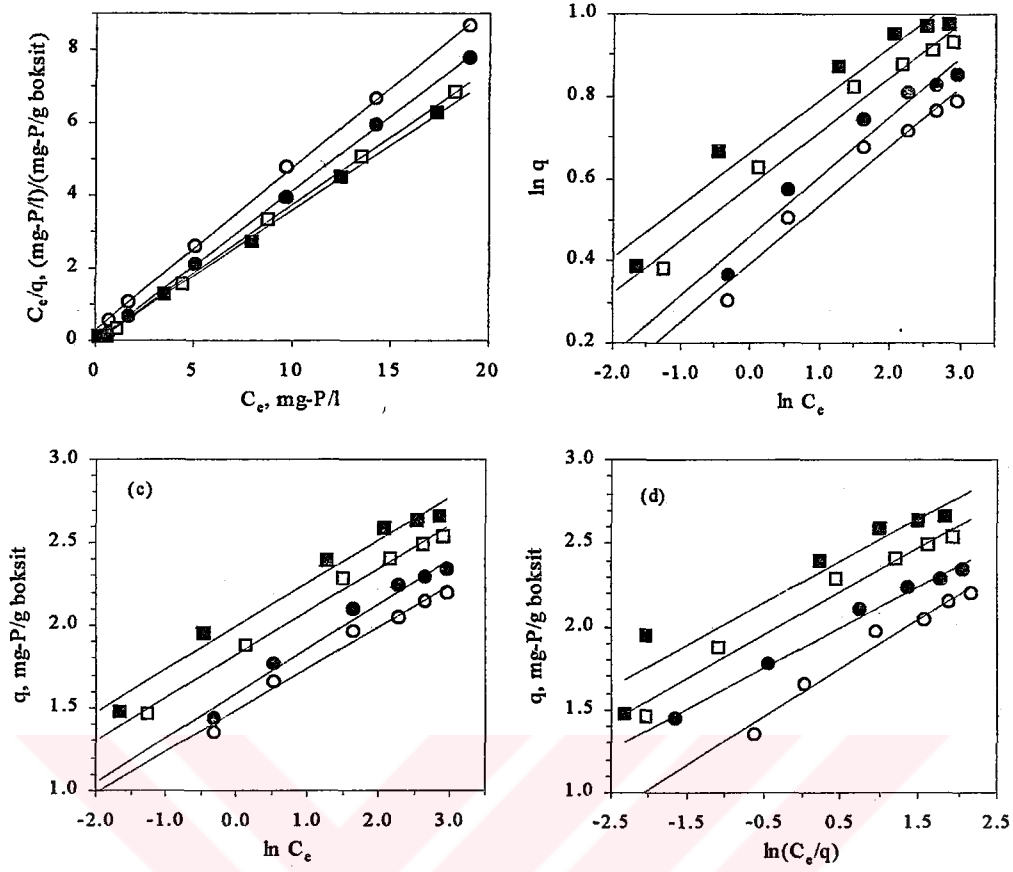
Kinetik İfadeler, Regresyon Katsayıları ve Hız Sabitleri		SICAKLIKLAR			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Basit 1.	R^2	0.9280	0.9365	0.9026	0.9275
Derece	k (dk ⁻¹)	0.0066	0.0088	0.0126	0.0158
Basit 2.	R^2	0.9665	0.9650	0.9664	0.9907
Derece	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0016	0.0027	0.0054	0.0087
Lagergren	R^2	0.9887	0.9945	0.9918	0.9920
	k_a (dk ⁻¹)	0.0259	0.0345	0.0336	0.0418
Katı faz 2. derece	R^2	0.8704	0.8792	0.9006	0.7692
	k (l mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0016	0.0042	0.0062	0.0180
Modifiye Freundlich	R^2	0.9954	0.9641	0.9736	0.9809
	k_{mf}	0.0655	0.0794	0.0895	0.0973
	m	6.0891	6.8601	6.7249	7.0597
Por	R^2	0.9670	0.9684	0.9282	0.9305
Diffüzyon	k_d (mg/gdk ^{0.5})	0.0694	0.0731	0.0806	0.0812
Elovich	R^2	0.9931	0.9523	0.9749	0.9829
	α	0.5464	0.6846	0.7789	0.8610
	β	5.5860	5.4177	4.7533	4.7020



Şekil 9.59. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermeleri (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

Tablo 9.20. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

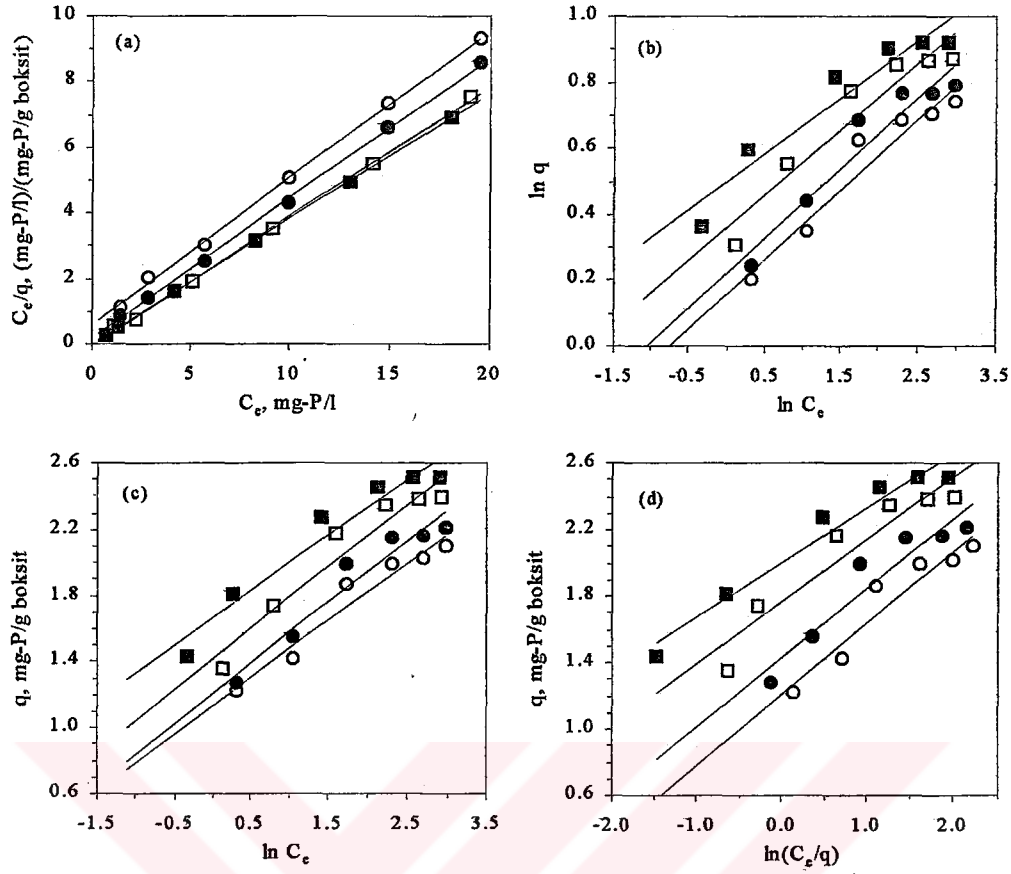
Adsorpsiyon İzotermeleri, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9996	0.9997	0.9996	0.9996
	Q^0 (mg-P/g boksit)	4.1285	4.2802	4.5141	4.6802
	b (l/mg)	0.9681	1.3539	1.6683	2.5622
Freundlich	R^2	0.9698	0.9678	0.9717	0.9745
	K_f (mg-P/g boksit)	2.4590	2.7396	3.0292	3.3825
	$1/n_F$	0.1685	0.1512	0.1375	0.1169
Temkin	R^2	0.9815	0.9743	0.9770	0.9882
	K_T	87.267	208.61	508.607	2671.73
	n_T	0.5387	0.5101	0.4886	0.4346
Frumkin	R^2	0.9709	0.9634	0.9685	0.9832
	A	2.9928	3.3313	3.6736	4.0291
	B	0.6440	0.5972	0.5639	0.4908



Şekil 9.60. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermeler: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermeleri (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

Tablo 9.21. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermelere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

Adsorpsiyon İzotermeleri, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9993	0.9995	0.9995	0.9998
	Q^0 (mg-P/g boksit)	2.2511	2.3722	2.5574	2.6808
	b (l/mg)	1.5060	2.5254	3.3135	5.0825
Freundlich	R^2	0.9627	0.9841	0.9595	0.8989
	K_f (mg-P/g boksit)	1.4804	1.7140	1.8752	2.0353
	$1/n_F$	0.1424	0.1163	0.1177	0.1105
Temkin	R^2	0.9813	0.9942	0.9818	0.9378
	K_T	555.09	2901.31	3697.51	9175.48
	n_T	0.2527	0.2182	0.2333	0.2290
Frumkin	R^2	0.9715	0.9915	0.9337	0.9163
	A	1.6015	1.8726	2.0835	2.2722
	B	0.2934	0.2465	0.2633	0.2542



Şekil 9.61. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermiler: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Frumkin İzotermi (○ 25°C, ● 35°C, □ 45°C, ■ 55°C).

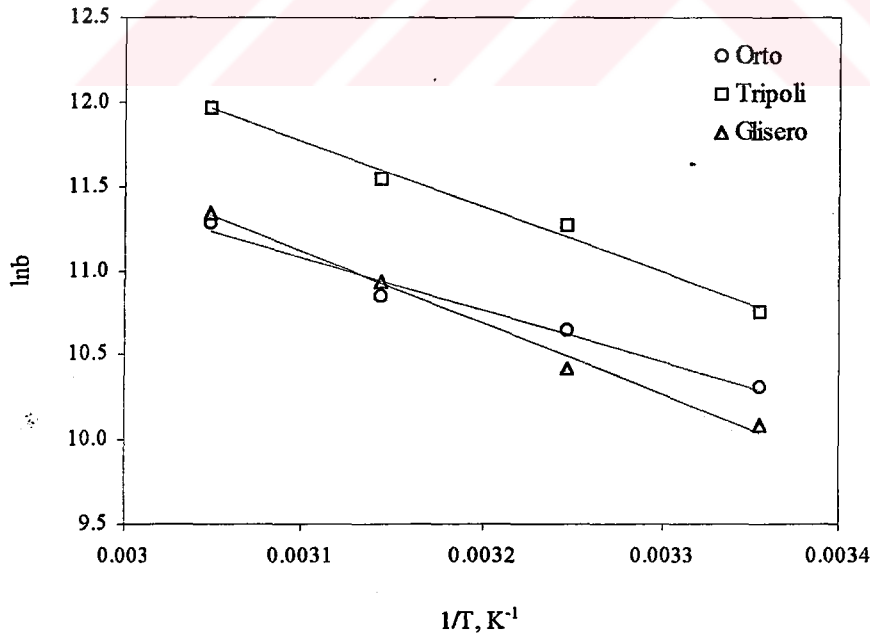
Tablo 9.22. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Elde Edilen İzotermilere ait Regresyon Katsayıları ve Hesaplanan İzoterm Parametreleri

Adsorpsiyon İzotermi, regresyon katsayıları ve izoterm parametreleri		SICAKLIK			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	R^2	0.9991	0.9996	0.9999	0.9999
	Q^0 (mg-P/g boksit)	2.2271	2.3170	2.4727	2.5725
	b (l/mg)	0.7702	1.0839	1.8091	2.7238
Freundlich	R^2	0.9366	0.9213	0.9067	0.9540
	K_F (mg-P/g boksit)	1.1747	1.3205	1.5703	1.7717
	$1/n_F$	0.2111	0.1962	0.1692	0.1436
Temkin	R^2	0.9491	0.9404	0.9372	0.9724
	K_T	26.3752	46.111	146.526	597.448
	n_T	0.3455	0.3400	0.3184	0.2831
Frumkin	R^2	0.9149	0.9028	0.9022	0.9594
	A	1.2128	1.4309	1.7672	2.0003
	B	0.4289	0.4134	0.3752	0.3282

değerlerle karşılaştırıldığında, aktif boksit ile fosfat adsorpsiyonunun daha kuvvetli endotermik olduğu görülmektedir.

Orto, tripoli ve glisero fosfatın aktif boksit ile farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için hesaplanan serbest enerji ve entropi değişimleri Tablo 9.23’de görülmektedir. Üç fosfat türü için de serbest enerji değişimi negatif işaretli olup sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Dikkati çeken bir husus tripoli fosfat ve glisero fosfat için entropi değişimlerinin, adsorpsiyon kapasiteleri daha düşük olmakla beraber, orto fosfata nazaran daha yüksek oluşudur. Bu durum glisero ve tripoli fosfatın adsorpsiyon sırasında yapısal değişikliklere uğradığı izlenimini vermektedir.

Aktif boksit ile fosfat adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir sabitlerinden hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü (r) değerleri üç fosfat türü için de bütün sıcaklıklarda ve bütün başlangıç konsantrasyonlarında oldukça küçüktür. Orto, tripoli ve glisero fosfat için r değerleri sırasıyla 0.13, 0.10 ve 0.15’den küçüktür (McKay vd., 1980). Bu durum adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Freundlich izoterm parametresi n_f ’in hesaplanan değerlerinin 2-10 arasında oluşu sebebiyle, adsorpsiyon prosesi iyi olarak niteledirilebilir (Helby, 1952; McKay vd., 1980’den).



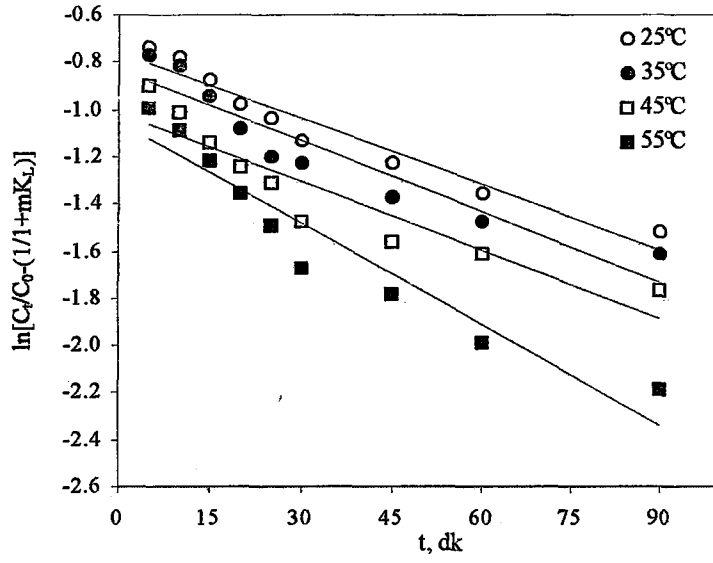
Şekil 9.62. Aktif Boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesi için $1/T$ - $\ln b$ grafikleri.

9.14. Aktif Boksit ile Fosfat Adsorpsiyonu İçin Kütle Transfer Hesaplamaları

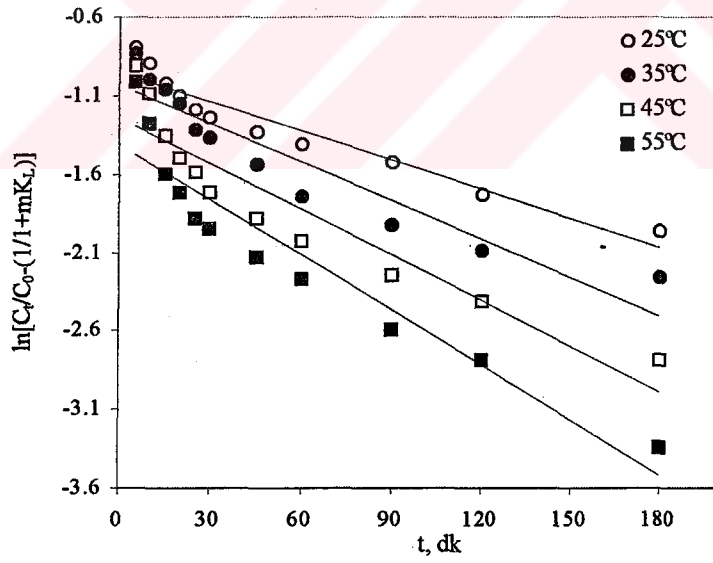
Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon datası, McKay vd. (1981) tarafından geliştirilen kütle transfer eşitliğine uygulanmıştır. Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için, farklı sıcaklıklardaki kütle transfer katsayılarını belirlemek üzere çizilen zamana karşı $\ln[C/C_0 - (1/1+mK_L)]$ grafikleri sırasıyla Şekil 9.63, 9.64 ve 9.65’de görülmektedir. Ayrıca hesaplanan kütle transfer katsayıları ve por diffüzyon katsayıları Tablo 9.24’de görülmektedir. Aktif boksit adsorpsiyonu için hesaplanan kütle transfer katsayıları, daha önce orijinal boksit için belirlenen değerlerle karşılaştırıldığında çok daha büyük olduğu görülmektedir. Kütle transfer katsayılarındaki bu büyüme aktiflenmiş bir adsorpsiyonun göstergesidir. Ayrıca farklı fosfat türleri için belirlenen kütle transfer katsayıları arasındaki ilişki adsorpsiyon kapasiteleri ile paralellik arz etmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi en büyük olan orto fosfat için kütle transfer katsayıları da daha büyüktür.

Tablo 9.23. Aktif Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklarda Belirlenen Serbest Enerji ve Entropi Değişimleri.

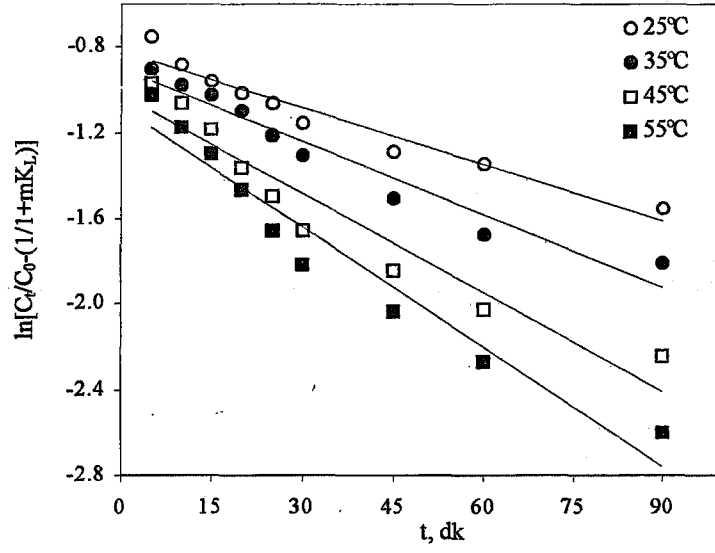
Fosfat Türü	Sıcaklık, °C	-ΔG, kJ/gmol	ΔS, kJ/gmol. K
Orto Fosfat	25	25.542	0.1708
	35	27.258	0.1708
	45	28.695	0.1700
	55	30.767	0.1711
Tripoli Fosfat	25	26.637	0.1963
	35	28.855	0.1972
	45	30.509	0.1962
	55	32.635	0.1967
Glisero Fosfat	25	24.975	0.2009
	35	26.689	0.1999
	45	28.909	0.2007
	55	30.934	0.2007



Şekil 9.63. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen t - $\ln[C/C_0 - (1/(1+mK_d))]$ grafikleri



Şekil 9.64. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen t - $\ln[C/C_0 - (1/(1+mK_d))]$ grafikleri.



Şekil 9.65. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen t - $\ln[C/C_0-(1/(1+mK_L))]$ grafikleri.

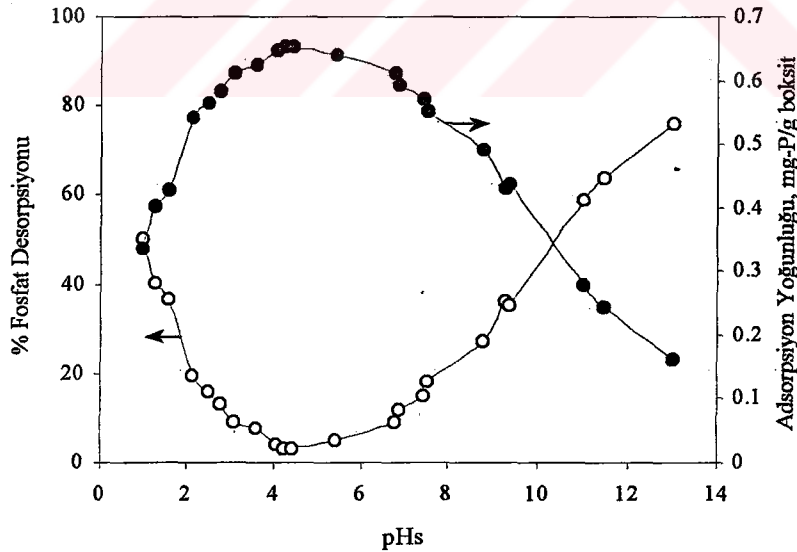
Tablo 9.24. Aktif boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Adsorpsiyonu için Hesaplanan Kütle Transfer ve Por Diffüzyon Katsayıları.

Fosfat Türü	Sıcaklık, °C	$\beta_L \times 10^3, \text{cm dk}^{-1}$	$D \times 10^9, \text{cm}^2 \text{dk}^{-1}$
Orto Fosfat	25	1.968	1.830
	35	2.022	2.004
	45	2.052	1.836
	55	2.094	2.106
Tripoli Fosfat	25	0.678	1.038
	35	0.696	1.182
	45	0.702	1.110
	55	0.708	1.014
Glisero Fosfat	25	0.918	1.944
	35	0.948	2.586
	45	0.984	2.526
	55	0.996	3.138

Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyonu için hesaplanan diffüzyon katsayıları, orijinal boksite göre genelde yüksektir. Ancak, aktifleştirme sonrası boksitin porozitesindeki önemli artış göz önüne alındığında, por diffüzyonunun etkin olduğu bir adsorpsiyon prosesinde bu artışların daha yüksek olması beklenir. Bu durumun meydana gelmemesi, adsorpsiyon prosesinde por diffüzyonunun önemli rol oynamadığı izlenimini vermektedir.

9.15. Desorpsiyon Çalışmaları

Orijinal ve aktif boksit ile çeşitli fosfat türlerinin adsorpsiyonu için elde edilen, fosfat adsorbe etmiş katı artık desorpsiyon deneylerine tabi tutulmuştur. Bunun için, 25°C sıcaklıkta, en uygun giderme pH'sında, dozunda ve süresinde elde edilen fosfat adsorbe etmiş boksit örnekleri, yine aynı şartlarda farklı pH'lardaki su örnekleriyle 2 saat boyunca çalkalanarak desorpsiyon deneylerine tabi tutulmuştur. Orijinal boksit ile orto fosfatın adsorpsiyonu sonucu elde edilen örnekler için pH'ya bağlı olarak belirlenen desorpsiyon verimleri ve pH ile adsorpsiyon yoğunluğundaki değişimler Şekil 9.66'de görülmektedir. En yüksek desorpsiyon etkinlikleri aşırı asidik ve bazik



Şekil 9.66. Orijinal boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden orto fosfatın desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l orto fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=3.3$ $pH_s=4.45$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.673 mg-P/g boksit olan örnekler, 10 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

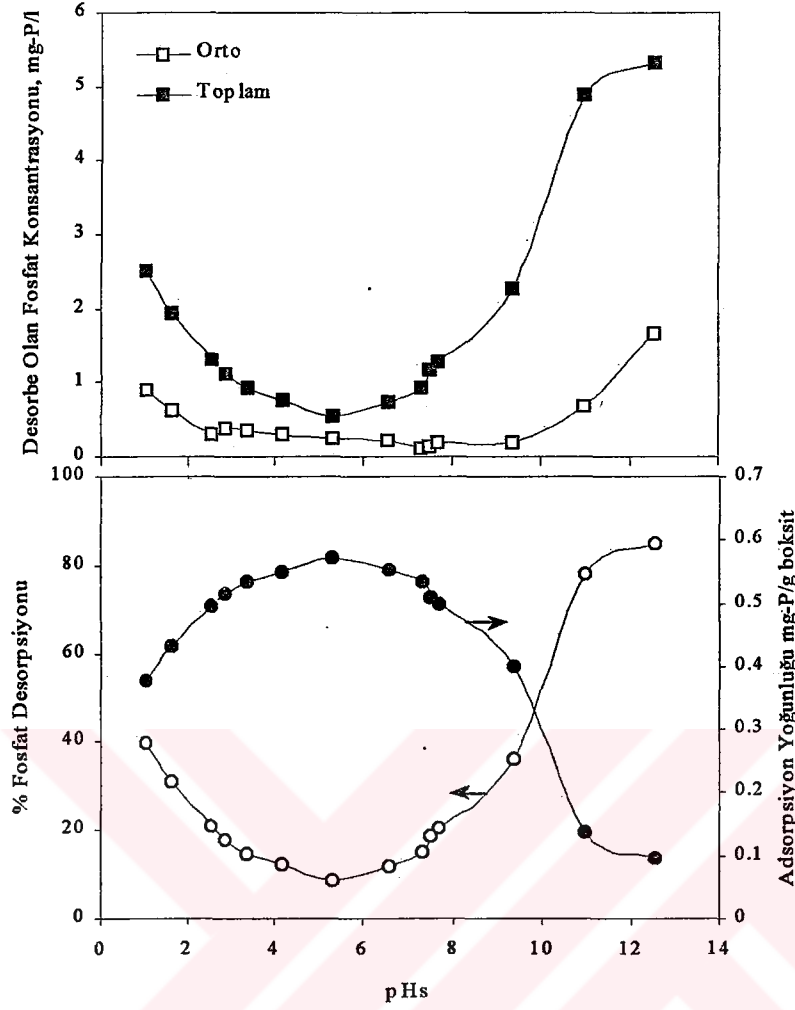
pH'larda meydana gelmektedir. En düşük desorpsiyon veriminin elde edildiği pH, yaklaşık olarak, orijinal boksit ile orto fosfatın maksimum adsorpsiyonunun gerçekleştiği pH 4.5 civarındadır. Bu pH'da desorpsiyon verimi % 3 civarında olup çözeltiye geçen orto fosfatın konsantrasyonu 0.2 mg-P/l civarındadır.

Asidik ve bazik pH'larda desorpsiyon veriminin yüksek oluşu, muhtemelen adsorpsiyon sırasında ligand değişimi ile meydana gelen yüzey kompleksinin çözünmesinden dolayıdır. Dikkati çeken diğer bir husus bazik ortamlardaki desorpsiyon eğiliminin asidik ortamlara göre daha yüksek oluşudur. Bu durum adsorpsiyon olayı için önerilen ve 9.3 numaralı eşitlikle tarif edilen ligand değişim mekanizmasını doğrulayıcı niteliktedir. Bu mekanizma gereği yüzey hidroksilleriyle fosfat anyonunun yer değiştirmesi sırasında ortamdaki aşırı hidroksil iyonu varlığı dengenin desorpsiyon yönüne kaymasına neden olacaktır.

Orijinal boksit ile en uygun şartlarda elde edilen tripoli fosfat adsorbe etmiş örneklerden, fosfatın desorpsiyonuna pH'nın etkisi Şekil 9.67'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen desorpsiyon çözeltiğinde hem orto, hem de toplam (orto+kondense) fosfat analizleri gerçekleştirilmiştir. Zira desorbe olan toplam fosfat miktarının özellikle aşırı asidik ve bazik durumlarda önemli bir kısmını orto fosfatlar oluşturmaktadır.

Tripoli fosfatı adsorbe etmiş orijinal boksit örneklerinden fosfatın desorpsiyon verimi, orto fosfata benzer olarak asidik ve bazik ortamlarda yüksek, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH'lar civarında ise düşüktür. Desorbe olan fosfatın önemli bir kısmının orto fosfata dönüşmüş olması, daha önce önerilen adsorpsiyon ile birlikte hidrolitik degradasyonun meydana geldiği fikrini desteklemektedir. Buna göre adsorpsiyon esnasında tripoli fosfatın asit ve yüzey katalizli olarak orto fosfata parçalanması veya adsorpsiyon sonrası yüzeyde böyle bir parçalanma olayının meydana gelmesi mümkün görünmektedir. Ayrıca bazik pH'larda desorbe olan orto ve kondense fosfat miktarlarının yüksek oluşu, yine önerilen ligand değişim mekanizmasının doğruluğunu destekler mahiyettedir.

Orijinal boksit ile glisero fosfatın adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden glisero fosfatın desorpsiyonuna pH'nın Etkisi Şekil 9.68'de görülmektedir.



Şekil 9.67. Orijinal boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l tripoli fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 4 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=3.45$ $pH_s=5.65$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.627 mg-P/g boksit olan örnekler, 10 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

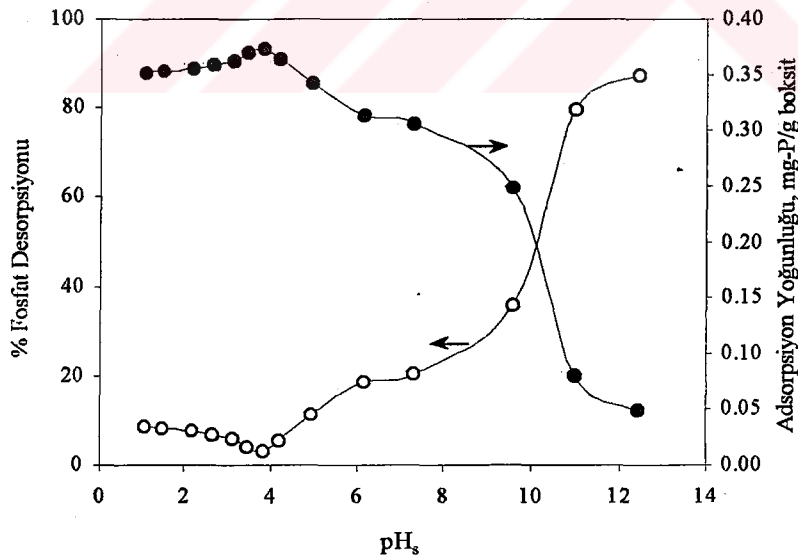
Glisero fosfatın desorpsiyon veriminin pH ile değişimi de orto ve tripoli fosfata benzerdir. Maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği pH civarında desorpsiyon verimi düşüktür. Ayrıca ilave olarak asidik pH'larda da desorpsiyon verimleri düşük olarak elde edilmiştir. Zira glisero fosfatın asidik pH bölgesinde adsorpsiyon etkinliği pH'dan bağımsız görünmektedir.

Glisero fosfat desorpsiyon çözeltilerinde de orto fosfat analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonrası bütün pH'larda elde edilen çözeltilerdeki orto fosfat konsantrasyonlarının tayin limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu durum glisero

fosfatın, tripoli fosfatın aksine orto fosfata dönüşme eğiliminin çok zayıf olduğunu göstermektedir.

Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi sırasıyla Şekil 9.69, 9.70 ve 9.71'de görülmektedir. Aktif boksit örneklerinden fosfatların desorpsiyon eğilimi, orijinal boksite benzerdir. Her üç fosfat türü için de adsorpsiyonun maksimum olduğu pH'lar civarında elde edilen desorpsiyon verimleri minimum seviyelerdedir. Orto, tripoli ve glisero fosfat için sırasıyla son pH'sı 5.05, 5.26 ve 4.31 olan karışımlardaki desorpsiyon verimleri %5.67, % 11.83 ve % 5.08'dir.

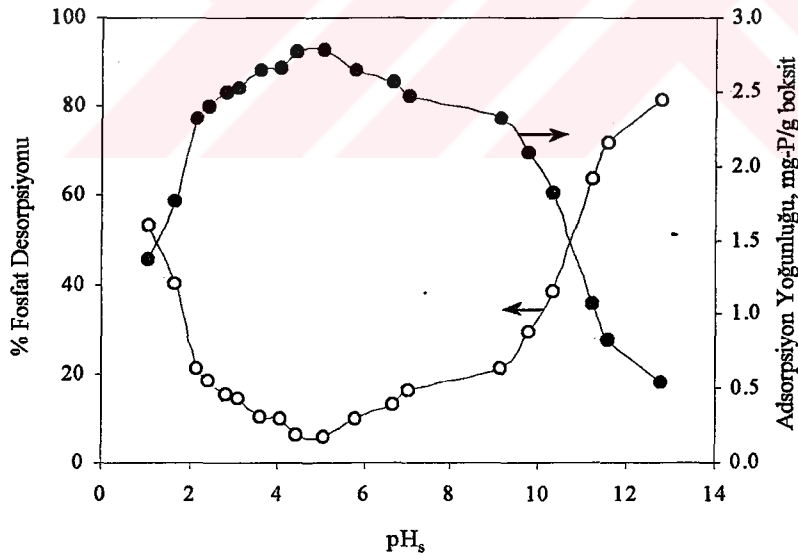
Dikkati çeken bir durum, aşırı asidik ve bazik şartlarda aktif boksit için elde edilen desorpsiyon verimlerinin, orijinal boksite göre yüksek olmasıdır. Aktif boksitin, porozitesinin orijinal boksitin yaklaşık iki katı olduğu düşünüldüğünde, adsorpsiyon olayının kimyasal etkiler yanında fiziksel etkilerle de meydana gelerek, desorpsiyona daha uygun bir durumun oluştuğu fikrini akla getirmektedir. Ancak meydana gelen artışların az olduğu ve dolayısıyla fiziksel bir adsorpsiyon olsa bile, bunun yüzey kompleksleşmesi yanında önemli bir miktar teşkil etmediği söylenebilir.



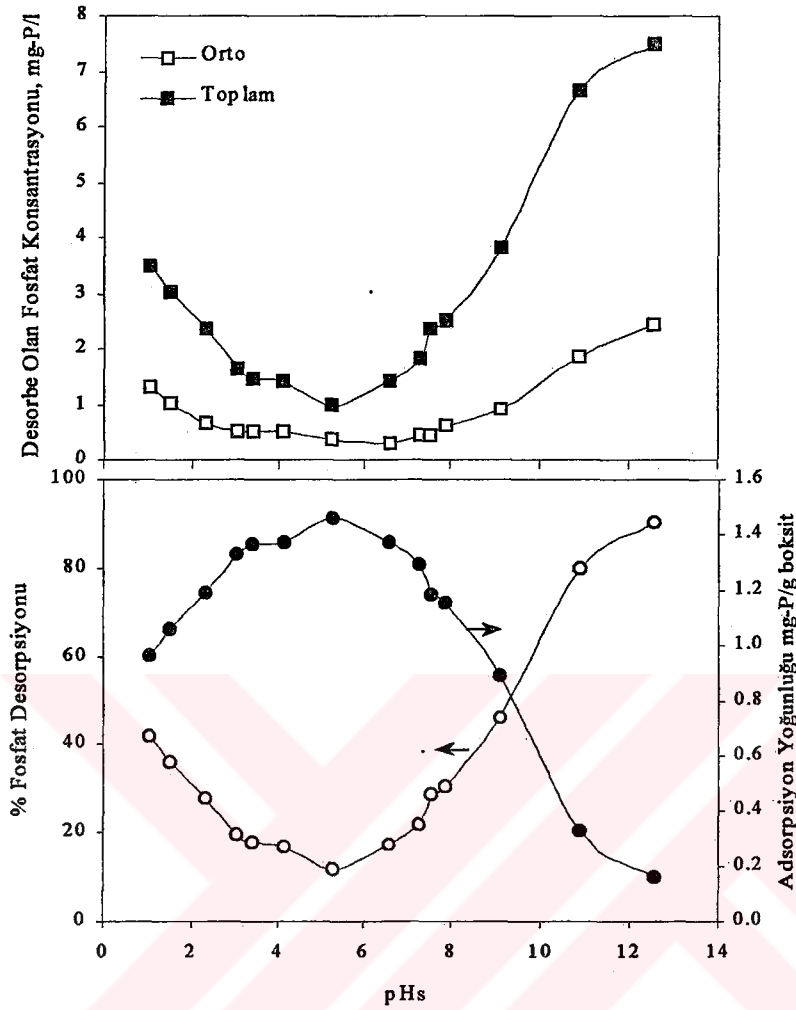
Şekil 9.68. Orijinal boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden glisero fosfat desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l glisero fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 1 saat temas süresi, 25 °C, pH₀=2.76, pH_s= 3.2; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.385 mg-P/g boksit olan örnekler, 10 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

Hem orijinal hem de aktif boksit için gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinde, desorpsiyon veriminin yüksek olduğu pH 8'in üzerinde karışımların başlangıç ve son pH'ları arasında farklar gözlenmiştir. Her üç fosfat türü için de bu pH bölgesinde başlangıç pH'sına göre son pH'ların bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum daha önce önerilen adsorpsiyonun ligand değişimiyle yüzey kompleksleri oluşturarak meydana geldiği şeklindeki mekanizmayı doğrulayıcı niteliktedir. 9.3 nolu eşitlikte dengenin desorpsiyon yönüne kayması nedeniyle ortamdaki OH⁻ iyonları ile fosfat anyonu yer değiştirecek ve desorbe olan fosfat miktarına bağlı olarak çözeltiye H⁺ iyonları geçecektir. Bunun sonucu olarak da karışım pH'larında azalmalar meydana gelecektir.

Aktif boksit için yapılan tripoli fosfat desorpsiyon deneylerinde de çözeltiye önemli oranlarda orto fosfat geçtiği belirlenmiştir. Bu durum daha önce de belirtilen tripoli fosfatın hidrolitik degradasyonu sonucu orto fosfata dönüşmesinden dolayıdır. Desorpsiyon deneyleri de daha önce tripoli fosfat adsorpsiyon mekanizmasının karışık olduğu sonucunu desteklemektedir.

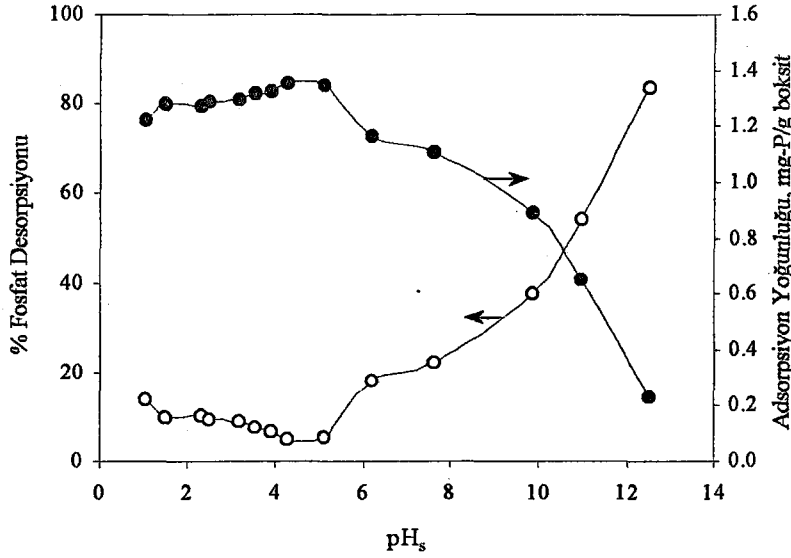


Şekil 9.69. Aktif boksit ile orto fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden orto fosfatın desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l orto fosfat çözeltisi, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, pH₀=3.48 pH_s= 4.32; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 2.952 mg-P/g boksit olan örnekler, 2.5 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).



Şekil 9.70. Aktif boksit ile tripoli fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden fosfatların desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l tripoli fosfat çözeltisi, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl, 4 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=4.90$, $pH_s= 5.88$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 1.657 mg-P/g boksit olan örnekler, 5.0 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

Aktif boksit için elde edilen glisero fosfat desorpsiyon deney sonuçları, orijinal boksite benzerdir. Vurgulanması gereken önemli bir sonuç, orijinal boksite benzer olarak, glisero fosfat adsorbe etmiş aktif boksitin desorpsiyonu sonrası elde edilen çözeltilerde yapılan orto fosfat analizlerinde tayin sınırları içerisinde orto fosfat varlığına rastlanmamış olmasıdır.

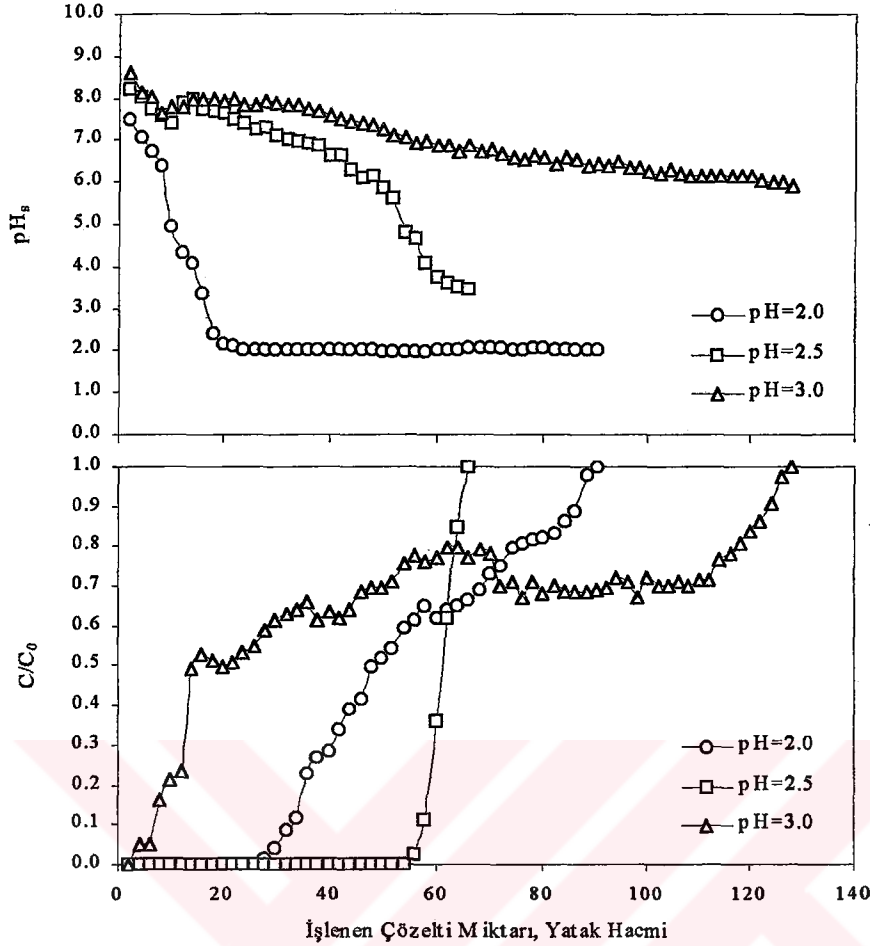


Şekil 9.71. Aktif boksit ile glisero fosfat adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerden glisero fosfat desorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l glisero fosfat çözeltisi, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, pH₀=3.32, pH_s= 4.72; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 1.423 mg-P/g boksit olan örnekler, 5.0 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

9.16. Sürekli adsorpsiyon Çalışmaları

Fosfatların boksit kullanılarak giderilmesinin sürekli bir sistemde incelenmesi amacıyla -50+100 mesh fraksiyonuna sahip boksit örneği ile farklı başlangıç pH'larına sahip çözeltilerle kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemeler, bu boyut fraksiyonundan daha küçük fraksiyonlar ile bir akış elde edilemediğini göstermiştir. Bu sebepten kolon çalışmaları sadece -50+100 mesh fraksiyonundaki orijinal boksit örneği ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonları 10 mg-P/l ve pH'ları 2, 2.5 ve 3 olan orto, tripoli ve glisero fosfat çözeltileri için kolonda işlenen çözelti miktarına bağlı olarak elde edilen son pH'lar ve bağlı konsantrasyonlar sırasıyla Şekil 9.72, 9.73 ve 9.74'de görülmektedir.

Kolon sisteminde sürekli olarak orto fosfatın giderilmesi önemli ölçüde çözelti başlangıç pH'sına bağlıdır. Başlangıç pH'sı 2 olan orto fosfat çözeltisi için kolon hacminin yaklaşık 25 katı kadar çözelti geçirildiği durumda elde edilen çıkış çözeltisindeki fosfat konsantrasyonu tayin limitlerinin altında olmaktadır. Bu durum,



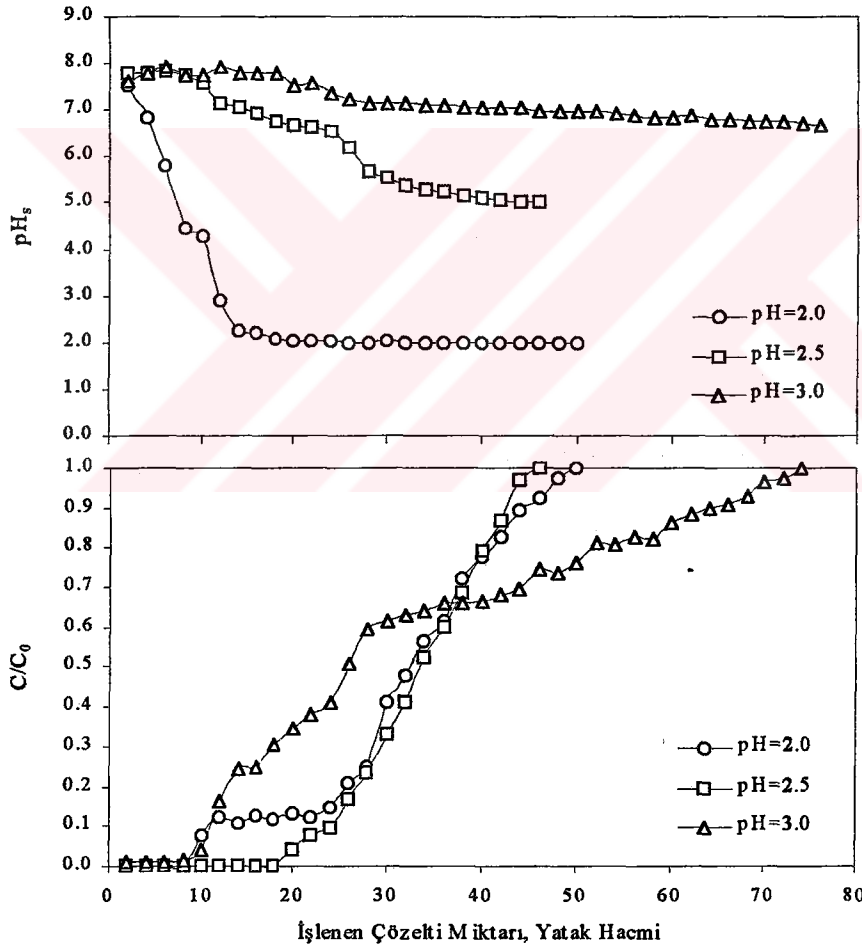
Şekil 9.72. Farklı pH'lardaki çözeltilerden orto fosfatın kolon sisteminde giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25 ± 5 ml/saat akış hızı; 25 °C).

pH'sı 2.5 ve 3 olan çözeltiler için sırasıyla kolon hacminin 54 ve 4 katı çözeltiler geçirildiğinde elde edilmektedir. Dolayısıyla en iyi sonuçların başlangıç pH'sı 2.5 olan çözeltiyle elde edildiği söylenebilir. Çözeltiye tayin limitlerinde fosfat geçtiği ana kadar birim adsorbent ağırlığı başına giderilen fosfat miktarları başlangıç pH'ları 2, 2.5 ve 3 olan çözeltiler için sırasıyla 0.130, 0.270 ve 0.02 mg-P/g civarında olmuştur. Kolon çıkış konsantrasyonlarının giriş konsantrasyonlarına eşit oluncaya kadar birim adsorbent tarafından tutulan fosfat miktarları ise aynı pH'lar için sırasıyla 0.268, 0.301 ve 0.226 mg-P/g olarak belirlenmiştir.

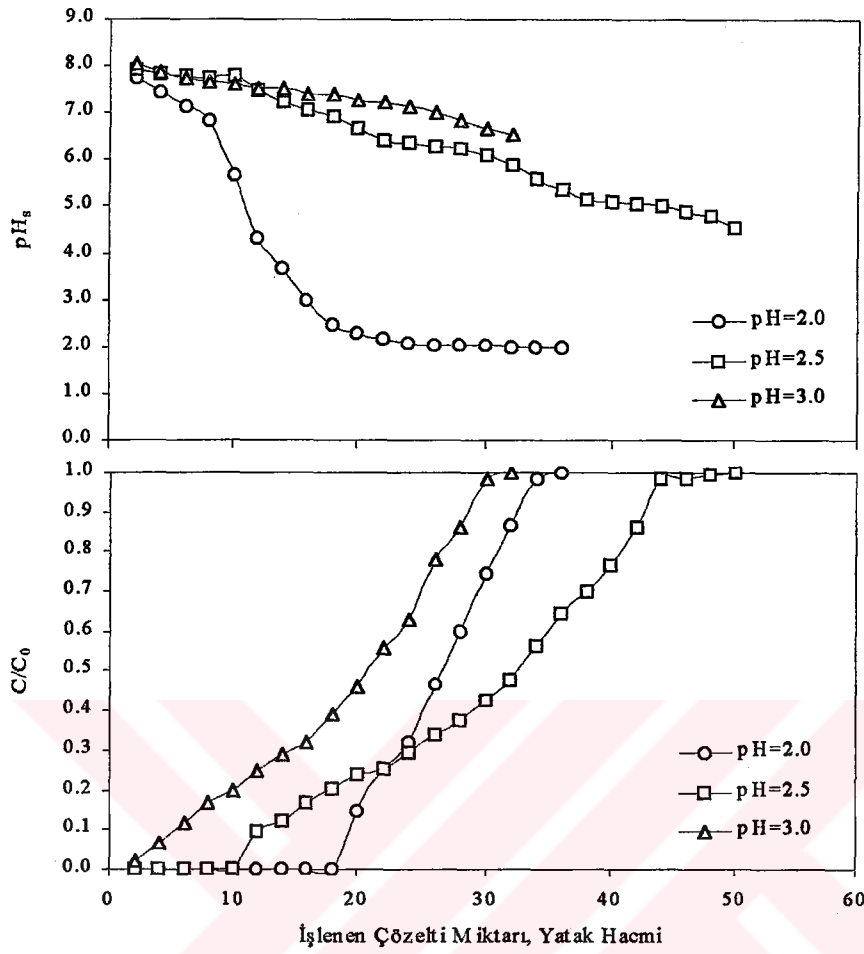
Görüldüğü gibi üç farklı pH için elde edilen fosfat giderme eğrileri farklı şekiller arz etmektedir. Başlangıç pH'sı 2 olan fosfat çözeltisi için belli bir periyot boyunca bağıl konsantrasyon değerleri sıfır iken, daha sonra yavaşça artarak 1'e ulaşmakta,

pH'sı 2.5 olan çözelti için aniden yükselerek 1'e ulaşmakta ve pH'sı 3 olan çözelti için ilk örneklerden itibaren bağıl konsantrasyon değerleri 0.5-0.8 civarında seyredip yaklaşık yatak hacminin 120 katı çözelti geçirildikten sonra 1 değerine ulaşmaktadır.

Kolon çalışması sırasında gözlenen son çözelti pH'ları da önemlidir. Her üç başlangıç pH'sı için gözlenen ilk periyotlardaki pH'lar oldukça yüksektir. Bu durumda pH 2, 2.5 ve 3.0 çözeltileri için ilk periyot pH'ları sırasıyla 7.51, 8.23 ve 8.61 olmuştur. Kolondan geçirilen çözelti hacminin artmasıyla pH'lar giderek azalmaktadır. Başlangıç pH'sı 2 olan çözelti için, kolon hacminin 20 katı kadar çözelti geçirildiğinde elde edilen son pH değeri başlangıç pH'sı civarında olmaktadır. Başlangıç pH'sı 2.5 ve 3 olan



Şekil 9.73. Farklı pH'lardaki çözeltilerden tripoli fosfatın kolon sisteminde giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25 ± 5 ml/saat akış hızı; 25°C).



Şekil 9.74. Farklı pH'lardaki çözeltilerden glisero fosfatın kolon sisteminde giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25 ± 5 ml/saat akış hızı; 25°C).

çözeltiler için ise bağl konsantrasyon değerlerinin 1'e eşit olduğu durumda bile elde edilen son pH'lar başlangıç pH'sına göre yüksek olup sırasıyla 3.45 ve 5.92 olarak belirlenmiştir. Bu durum muhtemelen ligand değişimiyle meydana gelen fosfat adsorpsiyonunun yanında çeşitli mineral fazlarının çözünmesi sonucu asidin harcanmasına atfedilebilir.

Tripoli ve glisero fosfat çözeltileriyle yapılan deneylerde de işlenen çözelti miktarına bağlı olarak elde edilen bağl konsantrasyon değişimleri ve pH değişimleri benzer eğilimler göstermektedir. Ancak tripoli ve glisero fosfat durumunda her üç pH'daki çözeltiler için gerek kolon çıkış çözeltilisinde tayin limitlerinde fosfat belirlendiği ana kadar gerekse çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşit olduğu ana kadar işlenen çözelti miktarları orto fosfata göre oldukça düşüktür.

Dolayısıyla birim yatak ağırlığı başına giderilen fosfat miktarları da daha az olarak gerçekleşmiştir. Tripoli fosfat durumunda pH 2, 2.5 ve 3 olan çözeltiler için çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşit olduğu ana kadar birim adsorbent ağırlığı başına giderilen fosfat miktarları sırasıyla 0.152, 0.163 ve 0.155 mg-P/g olarak belirlenmiştir. Bu değerler glisero fosfat için sırasıyla 0.126, 0.145 ve 0.089 mg-P/g'dır. Bu durum kesikli deneylerle elde edilen sonuçlara benzer olarak sürekli sistemde fosfatların giderilme etkinliğinin glisero fosfat < tripoli fosfat < orto fosfat sırasıyla arttığını göstermektedir. Ayrıca vurgulanması gereken bir noktada tripoli ve glisero fosfat için belirlenen bu adsorpsiyon yoğunluklarının, aynı fraksiyondaki örneklerle yapılan kesikli deneyler sonucu elde edilen adsorpsiyon yoğunluklarından oldukça yüksek olduğudur. Sonuç olarak sürekli sistemde fosfatların boksit ile giderilmesinin daha etkin bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

9.17. Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası XRD ve IR Analizleri

Orijinal ve aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyon çalışmaları sonrası elde edilen katı artıklar adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasına katkı sağlamak üzere XRD ve IR analizlerine tabi tutulmuştur. Ancak yapılan çalışmalar sonrası pek fazla açıklayıcı bilgi elde edilememiştir. Fosfatı adsorbe etmiş örneklerin yapılan XRD analizlerinde her hangi bir fosfat mineral fazının oluşumu gözlenememiştir. Bu durum fosfatın adsorpsiyonu sonucu yüzeyde oluşan fazların amorf olduğu izlenimini vermektedir. Orijinal boksit için yapılan XRD analizlerinde vurgulanması gereken önemli bir husus, adsorpsiyon sonrası kalsit fazının kaybolduğudur. Bu durum her üç fosfat için de adsorpsiyonun zayıf asidik ortamda yapılması sebebiyle normaldir. Aktif boksit için yapılan analizlerde ise her hangi bir faz değişimi gözlenmemektedir.

Adsorpsiyon sonrası yapılan IR analizlerinde fosfatların adsorpsiyonuna işaret eden her hangi bir bulgu elde edilememiştir. Bu durum muhtemelen adsorbe olmuş fazın miktarının toplam kütle içerisindeki payının düşük olması sebebiyle IR analizleriyle gözlenememesinden dolayıdır.

10. SONUÇLAR

Alüminyum endüstrisinin ham maddesi olan boksit kullanılarak sulu ortamdan inorganik orto ve kondense fosfatların ve organik fosfatların uzaklaştırılmasının araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Boksitin yapılan kimyasal analizlerinde önemli ölçüde, alüminyum, demir ve silisyum'dan oluştuğu belirlenmiştir. Bu analizlerle boksitin yaklaşık % 57 Al_2O_3 , % 17 Fe_2O_3 ve % 9 SiO_2 içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan XRD ve FTIR analizleri sonucu boksitteki alüminyumun önemli bir kısmının böhmit, az bir kısmının da kaolinit ve diaspor yapılarında bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca demirin hematit ve silisyumun önemli ölçüde kaolinit yapılarında bulunduğu ve bir miktar da anatas yapısında titanyum ve kalsit yapısında da kalsiyum içerdiği tespit edilmiştir.
2. -200 mesh fraksiyonundaki boksitin yapılan fizikokimyasal testleri sonucu, spesifik yüzey alanının $11.0 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$; porozitesinin 0.310; ortalama partikül boyutunun ve ortalama por çapının sırasıyla 18.54 ve $3.689 \mu\text{m}$; görünür ve gerçek yoğunluğunun sırasıyla 1.4713 ve 2.1311 g/cm^3 ve son olarak PZNPC değerinin 8.39 olduğu belirlenmiştir.
3. Orijinal boksit ile fosfatların uzaklaştırılmasında ortam pH'sı etkin bir parametredir. pH'ya bağlı olarak orto fosfat, üç farklı kondense fosfatın ve üç farklı organik fosfatın giderilmesi için yapılan deneylerden elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.
 - a) 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki orto fosfat çözeltilerinden maksimum giderme verimi, başlangıç pH'sı 3.3 ve son pH'sı 4.45 olan karışımlardan 2 saatlik bir temas süresi sonunda % 67.3 olarak elde edilmiştir. Değişik ortam pH'larında yapılan deneylerde karışımların son pH'larının başlangıç pH'larına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.
 - b) Tripoli, piro ve heksameta fosfat çözeltileri ile yapılan deneylerde de orto fosfata benzer olarak karışım son pH'larının başlangıç pH'larına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tripoli, piro ve heksameta fosfat için en uygun gidermenin elde edildiği çözelti son pH'ları sırasıyla 5.4, 5.7 ve 6.6'dır. Bu pH değerlerinde elde edilen giderme verimleri sırasıyla yaklaşık % 58, % 78 ve %

90 olarak bulunmuştur. Ayrıca kondense fosfat adsorpsiyon deneyleri sonunda çözeltilerde yapılan orto fosfat analizleri, kondense fosfatların asidin ve mineral yüzeylerinin katalitik etkisiyle kısmen orto fosfata dönüştüğünü göstermektedir. Böylece kondense fosfatların boksit tarafından adsorpsiyonunun, hidrolitik degradasyon olaylarını da içeren karışık bir mekanizmaya sahip olduğu söylenebilir.

- e) Organik fosfatların orijinal boksit ile adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi glisero fosfat, glukoz-1-fosfat ve ATP için incelenmiştir. Üç fosfat türü için de asidik pH'larda giderme veriminin yüksek olduğu ve artan pH ile azaldığı belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg-P/l olan glisero fosfat, glukoz-1-fosfat ve ATP çözeltileri için en uygun gidermenin elde edildiği çözelti son pH'ları 3-4 arasındadır. Bu durumda elde edilen giderme verimleri sırasıyla yaklaşık % 40, % 29 ve % 55 olarak belirlenmiştir. Organik fosfat türlerinin adsorpsiyon etkinliğinin önemli ölçüde bileşiği meydana getiren organik grupların fonksiyonelliği ile ilgili olduğu kanısına varılmıştır. Yapılan bazı testlerle glisero fosfatın, adsorpsiyon işlemi sırasında tespit edilebilir oranda orto fosfata dönüşmediği belirlenmiştir.
4. Boksit ile fosfatların giderilmesine sürenin etkisi 25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda 5-1440 dk arasında değişen farklı süreler için incelenmiş ve en uzun sürenin sonunda bile her üç fosfat için adsorpsiyon olayının çok yavaş olmakla beraber devam ettiği belirlenmiştir. Bu nedenle, diğer parametrelerin etkisinin inceleneceği bir dengeleme süresini belirlemek için, konsantrasyon değişim hızlarının 0.01 mg-P/l.dk civarına ulaştığı süreler seçilmiştir. Buna göre orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyonu için sırasıyla dengelenme süreleri 2, 4 ve 1 saat olarak belirlenmiştir. Her üç fosfat türü için de artan sıcaklıkla çözeltilerden fosfat giderme verimlerinin arttığı belirlenmiştir.
5. Başlangıç konsantrasyonunun etkileri 25-55°C arasındaki sıcaklıklarda 2.5-30 mg-P/l arasında değişen konsantrasyonlar için incelenmiştir. Her üç fosfat türü için de elde edilen denge eğrilerinin L tipi eğriler olarak sınıflandırılan artan denge konsantrasyonuyla, adsorpsiyon yoğunluklarının belli bir noktaya kadar hızlı, daha sonra yavaş artışlar arz eden eğriler ile temsil edildiği belirlenmiştir. Orto, tripoli ve glisero fosfatlar için aynı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerde artan

sıcaklık ile denge konsantrasyonlarının düştüğü ve dolayısıyla adsorpsiyon yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir.

6. Ortamda bulunan NaCl konsantrasyonunun artışının orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyonuna, bir miktar azaltıcı etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Maksimum giderme şartlarında ve ortamda NaCl bulunmadığı durumda, bu fosfat türleri için elde edilen giderme verimleri sırasıyla % 68.8, % 60.3 ve 39.1 olurken, 1.0 M NaCl içeren çözeltilerde yapılan çalışmada elde edilen giderme verimleri % 62.5, % 53.2 ve % 37.2 olarak gerçekleşmiştir.
7. Boksit ile fosfatların adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Maksimum giderme şartlarında -30+40 mesh fraksiyonuyla orto, tripoli ve glisero fosfat için elde edilen giderme verimleri sırasıyla % 5.6, % 4 ve % 2 civarında gerçekleşirken, -325 mesh fraksiyonuyla bu değerler %78.5, % 63.1 ve % 39.6 olarak bulunmuştur.
8. Fosfatların giderilmesine boksit dozunun etkisinin oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki orto ve tripoli fosfat çözeltileri için 50 g/l dozunda % 95'in üzerinde bir adsorpsiyon verimi sağlanırken, glisero fosfat için bu etkinlik ancak yaklaşık iki kat miktardaki boksitle gerçekleşmektedir.
9. İkili ve üçlü karışık çözeltilerden fosfatların adsorpsiyonunun pH'ya bağlılığının incelendiği çalışmada aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.
 - a) Orto ve tripoli fosfatları 5'er mg-P/l olarak içeren çözeltilerden bu türlerin bireysel uzaklaştırılma verimleri sırasıyla son pH'sı 4.2 ve 5.3 olan çözeltilerde maksimum olmakta ve % 59.2 ve % 69.9 olarak gerçekleşmektedir. Bu durumlarda elde edilen toplam giderme verimleri her iki pH için de yaklaşık aynı olup % 58 civarındadır. Bu iki fosfat türünün karışık çözeltiden adsorpsiyonu için bir yarışma durumunun olduğu söylenebilir.
 - b) Eşit konsantrasyonlarda orto ve glisero fosfat içeren çözeltilerden maksimum bireysel giderme verimleri, orto fosfat için son pH'sı 4.2 civarında olan karışımla % 72 civarında elde edilirken, glisero fosfat için 2.5-6.4 pH aralığında yaklaşık sabit olup % 27 civarındadır. Tek çözeltilerle elde edilen sonuçlarla

kıyaslandığında bu fosfat türlerinin birbiri üzerine adsorpsiyon etkinliğini azaltıcı etki yaptığı görülmektedir.

- c) Eşit konsantrasyonlarda ve 5'er mg-P/l tripoli ve glisero fosfat içeren çözeltiler için maksimum bireysel giderme etkinlikleri sırasıyla son pH'nın 5.19 ve 4.17 olduğu durumlarda sırasıyla % 56.9 ve % 29.8 olarak gerçekleşmektedir. Bu iki tür için de pH'ya bağlı olarak seçimli bir adsorpsiyondan söz edilebilir.
- d) Her üç fosfat türünün bir arada ve 3.3'er mg-P/l konsantrasyonda bulunduğu karışık çözeltilerde giderilme verimlerinin maksimum olduğu pH değerleri sırasıyla orto fosfat için 4.5, tripoli ve glisero fosfat için ise 5.5 civarındadır. Bu şartlarda gözlenen maksimum orto, tripoli ve glisero fosfat adsorpsiyon verimleri % 68.4, % 75.5 ve % 26.8 olarak gerçekleşirken toplam fosfat için % 49.4'dür.

İkili ve üçlü karışık fosfat çözeltileriyle yapılan deneylerde, pH'ya bağlı olarak gözlenen seçimlilik muhtemelen, fosfat türlerinin fizikokimyasal özelliklerinden dolayıdır. Özellikle sulu ortamda pH'ya bağlı olarak meydana gelen disosiasyon neticesinde oluşan tür sayısı karışık çözeltilerde oldukça fazla olacağından, çözelti ortamı kompleks bir hal alacaktır. Bu sebepten adsorpsiyonun seçimli olarak meydana gelişini net bir şekilde açıklamak güçtür.

Karışık çözeltilerden fosfatların adsorpsiyon etkinliğinin pH ile değişimi, tek çözeltilerden elde edilen sonuçlardan oldukça farklıdır. Dolayısıyla adsorpsiyon etkinliğinin pH'nın yanında önemli ölçüde çözelti kompozisyonuna bağlı olduğu açıktır. Sulardan fosfatın adsorpsiyonla giderilmesi için yapılan çalışmalarda genellikle bu durum göz ardı edilmektedir. Evsel atık suların farklı konsantrasyonlarda farklı fosfat türlerini içerdiği düşünülerek, adsorbentin değişik fosfat türlerini içeren karışık çözeltilerle test edilmesi gerekir.

10. Üç fosfat türü için de farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon datası çeşitli kinetik modellere uygulanmıştır. Bütün sıcaklıklarda üç fosfat türü için de datanın, katı adsorbent fazındaki adsorbe olan madde miktarının zamanla değişimini esas alan birinci derece Lagergren, Modifiye Freundlich ve Elovich kinetik modellerine iyi bir uyum sağladığı belirlenmiştir. Üç fosfat türü için de hesaplanan Lagergren hız sabitlerinin ve Modifiye Freundlich ve Elovich modellerindeki hız ile ilgili parametrelerin değerlerinin sıcaklıkla genel olarak

arttığı belirlenmiştir. Orto, tripoli ve glisero fosfat için Modifiye Freundlich eşitliğindeki hız sabitlerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 13.74, 10.04 ve 12.31 kJ/mol'dür.

11. Farklı fosfat türleri için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge datası, çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve her üç fosfat türü için elde edilen datanın Langmuir, Freundlich, Frumkin ve Tempkin izotermi ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Bu izotermilerden elde edilen sonuçlar aşağıdadır.

- a) Orto, tripoli ve glisero fosfat için Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu üç fosfat türü için 25°C'de belirlenen Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.045, 0.787 ve 0.606 mg-P/g'dır. Elde edilen sonuçlardan boksitin adsorpsiyon ilgisinin orto fosfat > tripoli fosfat > glisero fosfat sırasıyla azaldığı belirlenmiştir.
- b) Çalışılan sıcaklık aralığında fosfatların adsorpsiyon entalpilerinin sabit olduğu düşünülerek yapılan hesaplamalarda orto, tripoli ve glisero fosfat için adsorpsiyon entalpileri 14.68, 15.06 ve 8.17 kJ/gmol-P olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpilerinin pozitif değerli oluşu söz konusu adsorpsiyon olayının önemli ölçüde kimyasal karakterli olduğunu göstermektedir.
- c) Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitelerinden faydalanarak hesaplanan serbest enerji değişimleri üç fosfat türü için de negatif olarak bulunmuştur. Bu durum fosfatların boksite adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana gelen bir olay olduğunu göstermektedir.
- d) Hesaplanan adsorpsiyon entropi değişimlerinin pozitif işaretli oluşu ve artan sıcaklıkla değerindeki artışlar, muhtemelen adsorbent veya adsorplanan iyonda yapısal değişikliklerden meydana gelmektedir ve tripoli fosfat için daha belirgindir.
- e) Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir parametresi olan b değerlerinden üç fosfat türü için hesaplanan r ayırma faktörü değerlerinin 0 ile 1 arasında oluşu adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Freundlich parametresi olan n_f 'in 2-10 arasında bulunuşu da bu sonucu desteklemektedir.

12. Orijinal boksit ile fosfatların adsorpsiyonu için hesaplanan kütle transfer ve difüzyon katsayılarının değerin sıcaklıkla değişimi, kinetik ve termodinamik bulguları destekleyici niteliktedir. Artan sıcaklıkla kütle transfer katsayısı, β_L , değerleri artmaktadır.
13. Boksitin adsorpsiyon etkinliğinin artırılması amacıyla yapılan aktifleştirme çalışmalarında elde edilen sonuçlar şöyledir:
- a) Boksitin asit ile muamelesi sonucu adsorpsiyon etkinliğinde azalma gözlenmiştir. Buna karşılık boksitin belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla adsorpsiyon kabiliyeti önemli ölçüde artmaktadır.
 - b) Asitle muamele edilen boksit örneklerinin yüzey alanlarında orijinal boksite göre önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir.
 - c) Asitle aktifleştirme sırasında artan asit konsantrasyonlarıyla önemli miktarda demir ve alüminyumun çözündüğü belirlenmiştir.
 - d) Asitle muamele görmüş örneklerin XRD analizlerinde, kalsit fazının çözünme sonucu kaybolduğu belirlenmiştir. X-Işını difraktogramlarında diaspor fazı da gözlenmemekle beraber, bu durumun çözünmeden dolayı olduğuna inanılmamaktadır. Bu durum muhtemelen bir faz değişimi yada oluşan silisik asit jeli tarafından bu fazın perdelenmesi sonucu XRD analizleriyle gözlenememesinden dolayıdır.
 - e) Asitle muamele sonucu, muhtemelen, fosfata ilgisi yüksek aktif yüzey merkezlerindeki bileşenler çözünerek uzaklaşmakta veya kaolinit yapısındaki silisin çözünmesi sonucu oluşan silisik asit jeli tarafından bu merkezler kaplanmaktadır. Bu durum adsorpsiyon etkinliğinin azalmasına yol açmaktadır.
 - f) Isıtma ile aktifleştirilmiş örneklerle en iyi sonuçlar 600 °C'de 2 saat ısıtılmış boksit örneği ile elde edilmiştir.
 - g) 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki orto fosfat çözeltileriyle 10 g/l dozunda pH'ya bağlı olarak yapılan standart adsorpsiyon deneylerinde, ısıtılarak aktifleştirilmiş örnekler için maksimum gidermenin elde edildiği pH aralığı 4-5 olarak belirlenmiştir. Bu aralıkta 200, 400, 600, 800 ve 1000 °C'de ısıtılarak elde edilen örnekler için giderme verimleri sırasıyla % 66.4, % 82.3, % 97.8, % 93.9 ve % 18.0 olarak belirlenmiştir.

12. Orijinal boksit ile fosfatların adsorpsiyonu için hesaplanan kütle transfer ve difüzyon katsayılarının değerin sıcaklıkla değişimi, kinetik ve termodinamik bulguları destekleyici niteliktedir. Artan sıcaklıkla kütle transfer katsayısı, β_L , değerleri artmaktadır.
13. Boksitin adsorpsiyon etkinliğinin arttırılması amacıyla yapılan aktifleştirme çalışmalarında elde edilen sonuçlar şöyledir:
- a) Boksitin asit ile muamelesi sonucu adsorpsiyon etkinliğinde azalma gözlenmiştir. Buna karşılık boksitin belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla adsorpsiyon kabiliyeti önemli ölçüde artmaktadır.
 - b) Asitle muamele edilen boksit örneklerinin yüzey alanlarında orijinal boksite göre önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir.
 - c) Asitle aktifleştirme sırasında artan asit konsantrasyonlarıyla önemli miktarda demir ve alüminyumun çözündüğü belirlenmiştir.
 - d) Asitle muamele görmüş örneklerin XRD analizlerinde, kalsit fazının çözünme sonucu kaybolduğu belirlenmiştir. X-Işını difraktogramlarında diaspor fazı da gözlenmemekle beraber, bu durumun çözünmeden dolayı olduğuna inanılmamaktadır. Bu durum muhtemelen bir faz değişimi yada oluşan silisik asit jeli tarafından bu fazın perdelenmesi sonucu XRD analizleriyle gözlenememesinden dolayıdır.
 - e) Asitle muamele sonucu, muhtemelen, fosfata ilgisi yüksek aktif yüzey merkezlerindeki bileşenler çözünerek uzaklaşmakta veya kaolinit yapısındaki silisin çözünmesi sonucu oluşan silisik asit jeli tarafından bu merkezler kaplanmaktadır. Bu durum adsorpsiyon etkinliğinin azalmasına yol açmaktadır.
 - f) Isıtma ile aktifleştirilmiş örneklerle en iyi sonuçlar 600 °C'de 2 saat ısıtılmış boksit örneği ile elde edilmiştir.
 - g) 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki orto fosfat çözeltileriyle 10 g/l dozunda pH'ya bağlı olarak yapılan standart adsorpsiyon deneylerinde, ısıtılarak aktifleştirilmiş örnekler için maksimum gidermenin elde edildiği pH aralığı 4-5 olarak belirlenmiştir. Bu aralıkta 200, 400, 600, 800 ve 1000 °C'de ısıtılarak elde edilen örnekler için giderme verimleri sırasıyla % 66.4, % 82.3, % 97.8, % 93.9 ve % 18.0 olarak belirlenmiştir.

- h) Boksitin yapılan DTA ve TG analizleriyle bu sıcaklık civarında önemli bir ağırlık kaybı olduğu ve bunun da boksiti oluşturan alüminyum oksit hidratların dehidratasyonu sonucu meydana geldiği belirlenmiştir.
 - i) Isıtılarak aktifleştirilmiş örneklerin yapılan yüzey alanı tayinlerinde 600 °C'ye kadar ısıtılmış örnekler için yüzey alanının arttığı ve bu sıcaklığın üzerinde azaldığı belirlenmiştir. Dehidratasyon sonucu boksitin yapısında meydana gelen kılcal kanalcıklar yüzey alanının artışına yol açabilir. Aktifleştirilmiş boksitin porozitesinde meydana gelen yaklaşık iki katlık artış bu durumu doğrulamaktadır.
 - j) Isıtılmış örneklerin XRD analizleri, hidrate boksit fazlarının artan sıcaklıkla kaybolduğunu ve daha kompakt yapıli alümina minerallerinin oluştuğunu göstermiştir.
 - k) Isıtılarak elde edilen örneklerin ortalama partikül büyüklüğünün 600 °C'ye kadar artan sıcaklıklarla bir miktar arttığı bu sıcaklığın üzerinde azaldığı belirlenmiştir.
 - l) Orijinal ve aktif boksit için potansiyometrik titrasyon datasından belirlenen yüzey hidroksil gruplarının miktarı sırasıyla 3.51×10^{-4} ve 7.19×10^{-4} mol OH/g'dır. Görüldüğü gibi aktifleştirme sonrası adsorpsiyonda önemli rol oynayan yüzey hidroksil gruplarının miktarında yaklaşık iki katlık bir artış meydana gelmektedir.
14. En iyi sonuçların elde edildiği 600 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksitin yapılan fizikokimyasal testlerinde spesifik yüzey alanının 86.0 ± 0.5 m²/g; porozitesinin 0.668; ortalama partikül boyutunun ve ortalama por çapının sırasıyla 26.34 ve 0.0242 µm; görünür ve gerçek yoğunluğunun sırasıyla 1.3225 ve 3.9844 g/cm³ ve son olarak PZNPC değerinin 7.87 olduğu belirlenmiştir.
15. 600 °C'de ısıtılarak elde edilen aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatların adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin araştırıldığı deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.
- a) Aktif boksit ile fosfatların uzaklaştırılması için ihtiyaç duyulan doz miktarları orijinal boksite göre daha düşüktür. Belirlenen en uygun aktif boksit dozu orto fosfat için 2.5 g/l, tripoli ve glisero fosfatlar için ise 5.0 g/l'dir.
 - b) 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki fosfat çözeltileri için uygun adsorbent dozlarında maksimum gidermenin elde edildiği karışım son pH'ları orto, tripoli

ve glisero fosfatlar için sırasıyla 4.32, 5.8 ve 4.72'dir. Bu pH'larda elde edilen giderme verimleri sırasıyla % 73.8, % 76.7 ve % 71.3'dür.

16. Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyonuna sürenin etkisi, orijinal boksit ile elde edilen sonuçlara benzerdir. 25-55°C sıcaklık aralığında konsantrasyon değişim hızının 0.01 mg-P/l.dk civarına düştüğü süreler orto, glisero fosfatlar için 2 saat, tripoli fosfat için ise 4 saat olarak belirlenmiştir.
17. Aktif boksit ile fosfatlar için elde edilen denge eğrileri orijinal boksitteki benzer olarak L tipi eğrilerdir. Ancak daha düşük dozlarla çalışıldığı için denge konsantrasyonlarına karşı elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu değerleri daha büyük olarak gerçekleşmiştir.
18. Ortamdaki NaCl varlığının adsorpsiyon verimi üzerine bir miktar azaltıcı etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ortamda NaCl olmadığı durumda elde edilen giderme verimleri orto, tripoli ve glisero fosfat için sırasıyla % 73.5, % 84.5 ve % 77.7 olarak gerçekleşirken, ortamda 1.0 M NaCl olduğu durumda bu değerler, % 71, % 78.5 ve % 67 civarında olmaktadır.
19. Aktif boksit ile % 95'in üzerinde bir giderme etkinliği sağlamak üzere 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarında orto fosfat için 5 g/l, tripoli fosfat için 7.5 g/l ve glisero fosfat için ise 20 g/l civarında doza ihtiyaç duyulmaktadır.
20. Aktif boksit ile 10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonunda eşit miktarlarda fosfatları içeren ikili ve 9.9 mg-P/l başlangıç konsantrasyonundaki üçlü karışımlarla 5 g/l dozunda pH'ya bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.
 - a) 5'er mg-P/l konsantrasyonunda orto ve tripoli fosfatları içeren çözeltilerden elde edilen bireysel giderme verimlerinin maksimum olduğu son pH aralıkları orto fosfat için 2.5-4.2, tripoli fosfat için ise 4.5-9.5'dir. En yüksek toplam giderme verimi pH 4.2 civarında % 85 olarak gerçekleşmektedir.
 - b) Orto ve glisero fosfatları 5'er mg-P/l konsantrasyonunda içeren çözeltilerden elde edilen bireysel giderme verimlerinin maksimum olduğu son pH aralıkları orto fosfat için 2.5-5.2, glisero fosfat için 3.7-5.0'dir. Toplam giderme verimleri de 2.5-5.2 son pH aralığında en yüksek olup % 75'ler civarındadır.

- c) Eşit konsantrasyonlarda tripoli ve glisero fosfatları içeren çözeltilerinden elde edilen bireysel giderme verimlerinin maksimum olduğu pH aralıkları tripoli fosfat için 5.8-7.2, glisero fosfat için ise 3.1-4.5'dir. Toplam giderme verimleri ise pH 4.5 civarında maksimum olup % 75 civarındadır.
- d) Orto, tripoli ve glisero fosfatları 3.3'er mg-P/l konsantrasyonunda içeren çözeltilerden elde edilen bireysel giderme verimlerinin maksimum olduğu pH aralıkları orto fosfat için 2.4-4.4, tripoli fosfat için 3.4-6.7 ve glisero fosfat için de 2.8-4.4'dür. Maksimum toplam giderme veriminin elde edildiği pH aralığı ise 2.35-5.8 olup bu aralıkta % 75-85 civarındadır.
21. Aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyon kinetiği için de en iyi uyum, orijinal boksite benzer olarak adsorbe olmuş fazdaki fosfor konsantrasyon değişimini esas alan birinci derece kinetik modellerle sağlanmaktadır. Üç fosfat türü için de hesaplanan hız sabitleri sıcaklıkla artmakta olup orto, tripoli ve glisero fosfatların aktif boksit ile adsorpsiyonu için aktivasyon enerjileri sırasıyla 12.14, 9.08 ve 10.67 kJ/mol'dür. Orijinal boksitle yapılan çalışmayla kıyaslandığında aktivasyon enerjilerinde azalmalar meydana geldiği görülmektedir.
22. Farklı sıcaklıklarda aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyon denge datasının izotermelere uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.
- a) Langmuir izoterminden hesaplanan tek tabaka kapasitesi sıcaklıkla yükselmekte olup 25°C'deki, orto, tripoli ve glisero fosfat için belirlenen Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 4.129, 2.251 ve 2.227 mg-P/g'dır. Aktif boksitin fosfatlara karşı adsorpsiyon ilgisi, orijinal boksitle yapılan çalışmada olduğu gibi orto fosfat > tripoli fosfat > glisero fosfat sırasıyla azalmaktadır .
- b) Aktif boksit ile orto, tripoli ve glisero fosfatın adsorpsiyon entalpileri endotermik olup değerleri sırasıyla 25.36, 31.89 ve 34.89 kJ/mol'dür.
- c) Üç fosfat türü için de farklı sıcaklıklardaki serbest enerji değişimleri negatif olarak bulunmuştur. Bu durum aktif boksitle fosfatların adsorpsiyonunun da kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.
- d) Belirlenen entropi değişimleri pozitif işaretlidir ve değeri tripoli ve glisero fosfat için orto fosfata göre daha yüksektir. Bu iki fosfat türünün adsorpsiyon olayı sırasında yapısal değişikliklere uğradığı izlenimini vermektedir.

- e) Langmuir sabiti b ve Freundlich parametresi n_f 'den yapılan değerlendirmeler, aktif boksit ile üç fosfat türünün de adsorpsiyonunun iyi olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.
23. Aktif boksitle fosfatların adsorpsiyonu için hesaplanan kütle transfer katsayısı, üç fosfat türü için de artan sıcaklık ile kütle transfer hızının arttığını göstermektedir. Ayrıca orijinal boksit için elde edilen değerlerle kıyaslandığında kütle transfer katsayılarının önemli ölçüde arttığı, buna karşılık por diffüzyon katsayılarının değerinde önemli değişiklikler olmadığı görülmektedir.
24. Orto, tripoli ve glisero fosfatı adsorbe etmiş orijinal ve aktif boksit örnekleriyle pH'ya bağlı olarak yapılan desorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.
- a) Gerek orijinal, gerekse aktif boksit tarafından adsorbe olmuş fosfatların desorpsiyonu önemli ölçüde pH'ya bağlıdır. Aşırı asidik ve bazik şartlarda desorpsiyon verimleri yüksek olmaktadır. Her iki adsorbentle de fosfatların adsorpsiyon verimlerinin maksimum olduğu pH'larda desorpsiyon verimleri minimum olmaktadır.
 - b) Bazik pH'larda gözlenen desorpsiyon verimleri, asidik pH'lara nazaran oldukça yüksektir.
 - c) Her iki adsorbentle tripoli fosfatın desorpsiyonu çalışmasında, desorbe olarak çözeltiye geçen fosfatın önemli bir kesrinin orto fosfat olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık glisero fosfatın desorpsiyon çözeltilerinde orto fosfat miktarlarının tayin limitlerinin altında olduğu belirlenmiştir. Bu durum tripoli fosfatın adsorpsiyonu sırasında kısmen orto fosfata parçalandığını göstermektedir.
 - d) Desorpsiyon sırasında çözelti son pH'larının başlangıç pH'larına göre düşük oluşu, meydana geldiği düşünülen ligand değişim mekanizmasını doğrulamaktadır.
25. -50+100 mesh fraksiyonundaki orijinal boksit ile yapılan sürekli adsorpsiyon deneyleri, orto, tripoli ve glisero fosfatın giderilme etkinliğinin önemli ölçüde çözelti pH'sına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek giderme etkinlikleri orto, tripoli ve glisero fosfat için başlangıç pH'ları 2.5 olan çözeltilerle elde edilmektedir. Bu pH'ya sahip çözeltiler ile kolon çıkış konsantrasyonunun giriş

konsantrasyonuna eşit olduğu ana kadar çözelti işlenmesi neticesinde elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları bu fosfat türleri için sırasıyla 0.301, 0.163 ve 0.145 mg-P/g olarak belirlenmiştir. -50+100 mesh fraksiyonundaki orijinal boksit için sürekli deneylerle elde edilen fosfat giderme kapasiteleri, uygun giderme şartlarında kesikli deneylerle elde edilen giderme kapasitelerinden daha yüksek olmuştur.

26. Orijinal ve aktif boksit ile fosfatların adsorpsiyonu sonrası elde edilen örneklerde yapılan XRD ve IR analizlerinden, yüzeyde adsorbe olmuş fosfatların durumu hakkında önemli bir bilgi elde edilememiştir. Bu durum muhtemelen yüzeyde adsorbe olmuş fosfatların amorf fazlar meydana getirmesinden ve bunların miktarının da az olması sebebiyle IR analizlerinde gözlenememesinden dolayıdır.

Sonuç olarak önemli ölçüde alüminyum minerallerinden oluşan boksit cevheri, etkin bir adsorbent olarak sulu ortamdan fosfatların uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Zira boksit iyi bir adsorbentte aranan, ekonomiklik, geniş bir pH aralığında kullanılabilme, adsorpsiyon sonrası tekrar değerlendirilebilme gibi özelliklere sahiptir. Tabiattan çıkarılan ham bir madde olması sebebiyle oldukça ucuz olan boksitin maliyetini yükseltecek en önemli unsur taşıma ve öğütme masrafları olacaktır. Boksitten alümina üretimi yapan tesisler civarında, bu materyalin su arıtımı amacıyla kullanılması taşıma ve öğütme masraflarını da minimuma indirgeyecektir. Zira alümina üretimi için oldukça ince bir şekilde öğütülen boksit, su arıtımında kullanıldıktan sonra tekrar alümina üretimi için kullanılabilir. Adsorpsiyon sonrası boksitin fosfor içeriğinde meydana gelen artış, teknolojik olarak alümina üretimi için işlenmesine engel teşkil edecek seviyede değildir. Ayrıca düşük maliyeti sebebiyle fosfat gidermek amacıyla yüksek dozlarda kullanıldığında geniş bir pH aralığında etkin olacağından, arıtım prosesinin kontrolü daha kolay olacak ve pH ayarlanması için kullanılan kimyasallar için ilave maliyetler azalacaktır.

KAYNAKLAR

- ADAMSON, A. W., 1967, **Physical Chemistry of Surface**, 2nd Ed., Jhon Wiley and Sons., NewYork.
- AINSWORTH, C.C., SUMMER, M.E., HURST, V.J., 1985, Effect of Aluminum Substitution in Goethite on Phosphorus Adsorption: I. Adsorption and Isothopic Exchange, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 49: 1142-1149.
- ALTUNDOĞAN, H. S., ÖZER, A., ERDEM, M., GÜR, F., ORHAN, R., TÜMEN, F., 1998, Tripolifosfatın Hidrolizine TiO_2 'nin Etkisi, **UKMK3, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, 1-4 Eylül 1998, Erzurum.
- AMES, L. L. Jr., DEAN, R. B., 1970, Phosphorus Removal from Effluent in Alumina Columns, **Journal of WPCF**, 42(5): R161-R172.
- AMJAD, Z., 1990, Influence of Polyelectrolytes on The Precipitation of Amorphous Calcium Phosphate, **Colloid and Surfaces**, 48: 95-106.
- APHA, AWWA, WPCF, 1989, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 17th Ed., Port City Press, 4-166-178, Washington DC.
- ARVIN, E., 1985, Biological Removal of Phosphorus from Wastewater, **CRC Crit. Rev. Environ. Control.**, 15: 25-64.
- ASTM, 1982, **Standard Test Methods for Phosphorus in Water**, D 515-82, p. 611-623.
- BARNARD, J. L., 1976, A Review of Biological Phosphorus Removal in The Activated Sludge Process, **Water SA**, 2: 136-144.
- BARRON, V., HERRUZO, M., TORRENT, J., 1988, Phosphate Adsorption by Aluminous Hematites of Different Shapes, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:647-651.
- BARROW, N. J., SHAW, T. C., 1975, The Slow Reactions between Soil and Anions. Effect of Time and Temperature on The Decrease in Phosphate Concentration in The Soil Solution, **Soil Science**, 119: 167-177.
- BATUR, A. N., 1977, (Doktora Tezi), **Sularda Bulunan Fosfatların Demir(III) Tuzları ile Giderilmesine Ait İki Çalışma Modeli**, İTÜ Kimya Fakültesi, İstanbul.
- BAYSAL, B., 1956, **Modern Kolloidler**, (R. B. DEAN'den Çeviri), Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul.
- BENEDEK, A., HAMIELEC, A. E., BANCSI, J. J., ISHIGE, T., 1976, **Assessment of Polyelectrolytes for Phosphorus Removal**, Research Report No. 37, Environment Canada.
- BERKEM, A. R., BAYKUT, S., 1980, **Fizikokimya**, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayın Evi Matbaası, 787-816, İstanbul.
- BEST, A. G., HATTON, C. J., RACHWAL, A. J., HURLEY, B., 1985, Biological Phosphorus and Nitrogen Removal at an Experimental Full-Scale Plant in The UK, **Water Sci. Technol.**, 17(11/12): 212-235.
- BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR, S. B., 1993a, Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationship. Literature, Experimental Methodology, Justification and Effects of Process Variables, **Water Research**, 27(2): 303-312.

- BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR, S. B., 1993b, Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationship. Effect of Adsorption Operating Variables and Related Relationships, **Water Research**, 27(2): 313-324.
- BHARGAVA, D. S., SHELDARKAR, S. B., 1993c, Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationship. Isotherm Relationships and Utility in The Field, **Water Research**, 27(2): 325-335.
- BISHOP, D. F., STAMBERG, J. B., 1971, **Removal of Nitrogen and Phosphorus From Wastewater**, US Patent 3 617 540, November 2, 1971.
- BLEAM, W.F. PFEFFER, P.E., GOLDBERG, S., TAYLOR, R.W., DUDLEY, R., 1991, A ^{31}P Solid State Nuclear Magnetic Resonance Study of Phosphate Adsorption at the Boehmit-Aqueous Solution Interface, **Langmuir**, 7: 1702-1712.
- BLOCK, J., 1971, **Removal of phosphate Ion by Flotation with An Anionic Surfactant**, US Patent 3 583 909, June 8, 1971.
- BOLLER, M., 1985, Full Scale Experience with Tertiary Contact Filters, **Proceeding from the 1st Gothenburg Symposium**, 1984, (Ed. Grohman, A., et al.), Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- BOND, A. J., STRAUB, W., 1964, **Eutrophication**, Jhon Wiley and Sons., New York.
- BRATTEBO, H., ODEGAARD, H., 1986, Phosphorus Removal by Granular Activated Alumina, **Water Research**, 20(8): 977-986.
- BRIDGWATER, A. V., MUMFORD, C. J., 1979, **Waste Recycling and Pollution Control Handbook**, George Goldwin Ltd., 130-131, London.
- BULUSU, K. R., KULKARNI, D. N., LUTODE, S.L., 1978, Phosphate Removal by Serpentine Mineral, **Indian J. Environ. Hlt.**, 20(3): 268-271.
- BUZZEL, J. C., SAWYER, C. N., 1967, Removal of Algal Nutrients from Raw Wastewater with Lime, **Journal of WPCF**, 39(10): R16-R24.
- CHATURVEDI, A. K., YADAVA, K. P., PATHAK, K. C., SINGH, V. N., 1990, Defloridation of Water by Adsorption on Fly Ash, **Water, Air and Soil Pollution**, 49: 51-61.
- CHEN, Y. S. R., BUTLER, J. N., STUMM, W., 1973a, Kinetic Study of Phosphate Reaction with Aluminum Oxide and Kaolinite, **Environmental Science**, 7(4): 327-332.
- CHEN, Y. S. R., BUTLER, J. N., STUMM, W., 1973b, Adsorption of Phosphate on Alumina and Kaolinite from Dilute Aqueous Solutions, **Journal of Colloid and Interface Science**, 43(2):421-436.
- CHIEN, S. H., CLAYTON, W. R., 1980, Application of Elovich Equation to The Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 44: 265-268.
- CORBRIDGE, D. E. C., 1974, **The Structural Chemistry of Phosphorus**, Elsevier, 542, Amsterdam.
- CSANADY, A., IMRE, A., ORBAN, M., 1979, **Physico-Chemical Characteristic and Analyses of Bauxite, Red Mud, Alumina Hydrate and Alumina**, Group Training in Production of Alumina , UNIDO, ALUTERV-FKI, Budapest, 5:47-71.
- DALAS, E., KOUTSOUKOS, P.G., 1990, Phosphate Adsorption at The Porous Glass/Water and SiO_2 /Water Interfaces, **Journal of Colloid and Interface Science**, 134(2): 299-304.

- DAVIS, J. A., JAMES, R. O., LECKIE, J. O., 1978, Surface Ionization and Complexation at Oxide/Water Interface: 1. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, **Journal of Colloid and Interface Science**, 74(1): 32-43.
- DAVIS, J. A., LECKIE, J. O., 1980, Surface Ionization and Complexation at Oxide/Water Interface: 3. Adsorption of Anions., **Journal of Colloid and Interface Science**, 74(1): 32-43.
- DEBORAH, L. V., MARCIA, H. B., 1979, High Calcium Fly Ash for Tertiary Phosphorus Removal, **Water & Sewage Works**, 6: 62-104.
- DOEMEL, W. N., BROOKS, A. E., 1975, Detergent Phosphorus and Algal Growth, **Water Research**, 9:713-719.
- ECKENFELDER, W. W., 1989, **Industrial Water Pollution Control**, McGraw-Hill Book Company, 376-381, New York.
- EPA, 1979, **Methods for Chemical Analysis Water and Wastes**, Method. 365.2, Environment Monitoring and Support Laboratory, Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- FATALIEVA, A. A., GASHIMOV, A. I., FINOGENOVA, L. T., 1988, Combined Use of Lime and Water Glass for Treatment of Phosphate-Containing Wastewater, **Khimiya I Tekhnologiya Vody**, 10(2): 171-172.
- FERGUSON, J. F., JENKINS, D., EASTMAN, J., 1973, Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values, **Journal WPCF**, 45(4): 620-631.
- FERRO-GARCIA, M.A., CORRASCO-MARIN, F., RIVERA-UTRILLA, C., UTRERA-HIDALGO, E., MORENO-CASTILLA, C., 1990, The Use of Activated Carbon Columns for The Removal of Ortho-phosphate Ions from Aqueous Solutions, **Carbon**, 28(1): 91-95.
- FINE, L. O., JENSEN, W., 1981, Phosphate In Waters: Reduction Using Northern Lignite Fly Ash, **Water Resources Bulletin**, 17(5): 895-897.
- FOX, I., MALATI, M. A., PERRY, R., 1989, The Adsorption and Release of Phosphate from Sediments of A River Receiving Sewage Effluent, **Water Research**, 23(6): 725-732.
- GADO, P., ORBAN, M., 1979, **Mineralogical and Textural Investigation of Bauxite, Red Mud and Alumina**, Group Training in Production of Alumina, UNIDO, ALUTERV-FKI, Budapest, 4:98-99.
- GANGOLI, N., THODOS, G., 1973, Phosphate Adsorption Studies, **Journal WPCF**, 45(5): 842-849.
- GANGOLI, N., THODOS, G., 1974, Kinetics of Phosphate Adsorption on Alumina and Fly Ash, **Journal WPCF**, 46(8): 2035-2042.
- GILLEMONT, L. (Editor), 1991, **Workshop on Co-Products and By-Products of The Bayer Alumina Production**, 25 Nov.-6 Dec. 1991, Budapest, 26-27.
- GİRGİN, İ., 1979, **Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi Artığı Kırmızı Çamurun İncelenmesi ve Yararlanma Yollarının Araştırılması**, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Fak. Analitik Kimya Kürsüsü, Ankara.
- GOLDBERG, S., SPOSITO, G., 1985, On The Mechanism of Specific Phosphate Adsorption by Hydroxylated Mineral Surfaces: A Review, **Commun in Soil Sci. Plant. Anal.**, 16(8): 801-821.
- GOLDBERG, S., FORSTER, H. S., HEICK, E. L., 1993, Boron Adsorption Mechanism on Oxide, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 57: 704-708.

- GORCHEV, H. G., STUMM, W., 1963, The Reaction of Ferric Iron with Ortho-phosphate, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 25: 567-574.
- GRAY, C. A., SCHWAB, A. P., 1993, Phosphorus Fixing ability of High pH, High Calcium, Coal Combustion, Waste Materials, **Water, Air and Soil Pollution**, 69: 309-320.
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., 1993, **Chemistry of The Elements**, Pergamon Press Ltd., 546-636, Oxford.
- GUPTA, G. S., PRASAD, G., SINGH, V. N., 1990, Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, **Water Research**, 24(1):45-50.
- HAHN, H. H., HOFFMANN, E., 1989, Naehrstoffelimination Phosphor, **WLB- Handbuch Umweltechnik**, (1989/1990), 62-72.
- HARWOOD, J. E., VAN STEENDEREN, R. A., KÜHN, A. L., 1969a, A Rapid Method for Orthophosphate Analysis At High Concentration in Water, **Water Research**, 3: 417-423.
- HARWOOD, J. E., VAN STEENDEREN, R. A., KÜHN, A. L., 1969b, A Comparison of Some Methods for Total Phosphate Analysis, **Water Research**, 3: 425-432.
- HAYES, K. F., LECKIE, J. O., 1987, Modelling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces, **Journal of Colloid and Interface Science**, 115(2): 564-572.
- HAWKE, D., CARPENTER, P. D., HUNTER, K. A., 1989, Competitive Adsorption of Phosphate on Goethite in Marine Electrolyte, **Environ. Sci. Technol.**, 23(2): 187-191.
- HELBY, W. A., 1952, Adsorption Isotherm Studies, **Chemical Engineering**, 5: 212-219.
- HINGSTON, F. J., POSNER, A. M., QUIRK, J. P., 1972, Anion Adsorption by Goethite and Gibbsite: I. The Role of The Proton in Determining Adsorption Envelopes, **J. Soil Sci.**, 23: 177-192.
- HLAVAY, J., FOLDI-POLYAK, K., INCZEDY, J., 1986, Municipal Wastewater Purification by Ion Exchange and Adsorption Methods, **5th Symposium on Ion Exchange, SIE 1986**, Lake Balaton, Hungary, 148-149.
- HSU, P.H., 1964, Adsorption of Phosphate by Aluminum and Iron in Soils, **Soil Sci. Soc. Am. Pro.**, 28(4):474-478.
- HSU, P. H., 1965, fixation of Phosphate by Aluminum and Iron in Acidic Soils, **Soil Science**, 99(6): 398-402.
- HSU, P.H., 1976, Comparision of Iron(III) and Aluminium in Precipitation of Phosphate from Solution, **Water Research**, 10: 903-907.
- HSU, P.H., RENNIE, A.A., 1962, Reaction of Phosphate in Aluminium Systems. I. Adsorption of Phosphate by X-Ray Amorph Aluminium Hydroxide, **Journal WPCF**, 42: 197-209.
- JAMES, B. R., RABENHORST, M. C., FRIGON, G. A., 1992, Phosphorus Sorption by Peat and Sand Amended with Iron Oxide or Steel Wool, **Water Environment Research**, 64(5): 699-705.
- JENKINS, D., FERGUSON, J. F., MENAR, A. B., 1971, Chemical Processes for Phosphate Removal, **Water Research**, 5:369-389.
- JOKO, I., 1985, Phosphorus Removal from Wastewater by The Cristalization Method, **Water Sci. Technol.**, 17(2/3): 121-132.

- JONES, P. H., 1973, Treatment in Municipal Plants: Innovation for Removal of Phosphorus, **Water Research**, 7: 211-226.
- KANEKO, S., NAKAJIMA, K., 1988, Phosphorus Removal by Crystallization Using a Granular Activated Magnesia Clinker, **Journal WPCF**, 60(7): 1239-1244.
- KIRK-OTHMER, 1971, **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, Interscience Publishers, Jhon Wiley, 2nd Ed., 1: 932-937, 15: 238-288, NewYork.
- KOUMANOVA, B., DRAME, M., POPANGALOCA, M., 1997, Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using Red Mud Wasted in Bauxite Bayer's Process, **Resources, Conservation and Recycling**, 19: 11-20.
- KUO, S., LOTSE, E. G., 1974, Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Hematite and Gibbsite, **Soil Science**, 116: 400-406.
- LEE, R., 1988, Lake Treatment with Alum, **Public Works**, August 1988: 56-58.
- LEE, G. F., RAST, W., JONES, R. A., 1978, Eutrophication of Water Bodies: Insights for an Age-old problem, **Environ. Sci. Technol.**, 12: 900-908.
- LEVIN, G. V., TOPOL, G. J., 1972, **Aerobic Removal of Phosphate from Activated Sludge**, US Patent 3 654 146, April 4, 1972.
- LI, Y., SCHULP, J. R., KLABUNDE, K. J., 1991, Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy of The Adsorption of Organophosphorus Compounds on Heat-Treated Magnesium Oxide, **Langmuir**, 7(7): 1394-1399.
- LIBERTI, L., LOPEZ, A., PASSINO, R., 1985, Phosphate Removal and Recovery from Wastewater by Anion Exchange Resin, **Proc. Int. Conf. Management Strategies for Phosphorus in Tnhe Environment**, Selper Ltd, UK, 136-141.
- LIJLEMA, L., 1980, Interaction of Orthophosphate with Iron (III) and Aluminium Hydroxide, **Environ. Sci. Technol.**, 14(5): 537-540.
- LONG, D. A., NESBITT, J. B., 1975, Removal of Soluble Phosphorus in An Activated Sludge Plant, **Journal WPCF**, 47(1): 170-184.
- MAEDA, S., OHKI, A., SAIKOJI, S., NAKA, K., 1992, Iron(III) Hydroxide-Loaded Coral Lime Stone as an Adsorbent for Arsenic(III) and Arsenic(V), **Seperation Science and Technology**, 25(5): 547-555.
- MALINA, J. F., TIYAPORN, S., 1964, Effect of Synthetic Detergents on Lime-Soda Ash treatment, **Journal AWWA**, July. 1964: 727-738.
- MARTIN, R. R., SMART, R. St. C., TAZAKI, K., 1988, Direct Observation of Phosphate Precipitation in The Goethite/Phosphate System, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52: 1492-1500.
- MASON, C. F., 1991, **Biology of Freshwater Pollution**, 2nd Ed., Longman Scientific and Technical, 95-137, Hong Kong.
- McKAY, G., OTTERBURN, M. S., SWEENEY, G., 1980, The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents-IV.Silica: Equilibria and Column Studies, **Water Research**, 14:305-313.
- McKAY, G., OTTERBURN, M. S., SWEENEY, G., 1981, Surface Mass Transfer Process During Colour Removal from Effluent Using Silica, **Water Research**, 15: 327-331.

- McGRAW-HILL, 1982, **McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology**, 5th Ed, 10: 172-178, Newyork.
- MEHADI, A.A., TAYLOR, R. W., 1988, Phosphate Adsorption by Two Higly-Weathered Soils, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:627-632.
- MELLOR, J. W., 1971, **A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry**, Longmans, Green and Co, VIII: 891-993, London.
- MERENKOVA, B. M., TSEKHOVOL'SKAYA, D. I., 1985, Quantitative Determination of Bouxite Mineral Composition by IR Spectroscopy, **Industrial Laboratory**, 50(8): 767-770.
- MERGAERT, K., VANDERHAEGEN, B., VERSTRAETE, W, 1992, Applicability and Trends of Anaerobic Pre-Treatment of Municipal Wastewaters: Review Paper, **Water Research**, 26(8): 1025-1033.
- MERRIL, D. T., JORDAN, R. M., 1975, Lime-Induced Reactions in Municipal Wastewaters, **Journal WPCF**, 47: 2783-2808.
- MORRIS, J. C., 1974, **Modern Chemical Methods**, International Institute for Hydrology and Environmental Engineering, Delft.
- MORRIS, J. H., PERKINS, P. G., ROSE, A. E. A., SMITH, W. E., 1977, The Chemistry and Binding Properties of Aluminum Phosphates, **Chem. Soc. Revs.**, 6: 173-194.
- MOTT, C. J. B., 1981, **Anion and Ligand Exchange**, in **Chemistry of Soil Process**, (Ed. D. J. Greenland and M. H. B. Hayes), John Wiley and Sons, Inc., 179-219, New York.
- MOUTIN, T., GAL, J. Y., EL HALOUANI, H., PICOT, B., BONToux, J., 1992, Decrease of Phosphate Concentration in High Rate Pond by Precipitation of Calcium Phosphate: Theoretical and Experimental Results, **Water Research**, 26(11): 1445-1450.
- MURPHY, J., RILEY, J. P., 1962, A Modified Single Solution Method for The Determination of Phosphate in Natural Waters, **Analytica Chim. Acta**, 27: 31-36.
- NESBITT, J. B., 1969, Phosphorus Removal-The State of The Art, **Journal WPCF**, 41(5): 701-703.
- NYQUIST, R. A., KAGEL, R. O., 1971, **Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹)**, Academic Press, Inc., 7-17, Orlando.
- ODEGAARD, H., BALMER, P., HANAEUS, J., 1987, Chemical Precipitation in Highly Loaded Stabilization Ponds in Cold Climates: Scandinavian Experiences, **Wat. Sci. Technol.**, 19(12): 71-77.
- OGNALAGA, M., FROSSARD, E., THOMAS, F., 1994, Glucose-1-Phosphate and Myo-Inositol Hexaphosphate Adsorption Mechanisms on Goethite, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 58:332-337.
- PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N., 1984, Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution on Fly Ash-Wollastonite, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 34A:367-374.
- PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N., 1985, Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash, **Water Research**, 19(7): 869-873.
- PARFITT, R. L., ATKINSON, R. J., SMART, R. St. C., 1975, The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxide, **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 39: 837-841.
- PHILP, D., 1985, Phosphorus Pemoval at The Lower Molonglo Water Quality Control Centre, **Journal WPCF**, 57(8): 841-846.

- PICOT, B., HALOUANI, H.E., CASELLAS, C., MOERSIDIK, S., BONToux, J., 1991, Nutrient Removal by High Rate Pond System in A Mediterrean Climate (France), **Wat. Sci. Technol.**, 23: 1535-1541.
- POLLARD, S. J. T., FWLER, G. D., SOLLARS, C. J., PERRY, R., 1992, Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review, **The Science of The Total Environment**, 116: 31-52.
- POLLIO, F. X., KUNIN, R., 1968, Tertiary Treatment of Municipal Sewage Effluents, **Environ. Sci. Technol.**, 2: 54-63.
- POOTS, V. J. P., McKAY, G., HEALY, J. J., 1976, Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents-II: Wood, **Water Research**, 10: 1067-1070.
- RETTMER, R. S., 1991, The Simultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in the Form of Magnesium-Ammonium-Phosphate, **Wat. Sci. Technol.**, 23: 659-667.
- ROQUES, H., JEUDY, N. L., LEBUGLE, A., 1991, Phosphate Removal from Wastewater by Half-Burned Dolomite, **Water Research**, 25: 959-965.
- RUTHVEN, D. M., 1984, **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley and Sons, 29-31, New York.
- SANYAL, S. K., De DATTA, S. K., CHAN, P. Y., 1993, Phosphate Sorption-Desorption Behaviour of Some Acidic Soils of South and Southeast Asia, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 57: 937-945.
- SARIKAYA, Y., 1993, **Fizikokimya**, Gazi Büro Kitabevi, 633-653, Ankara.
- SAWYER, C. N., 1965, Problem of phosphorus in Water Supplies, **Journal AWWA**, Nov. 1965: 1431-1439.
- SCHECHER, W. D., McAVOY, D. C., 1994, **MINEQL+: User's Manual**, Environmental Research Software, Hallowell, M.E.
- SHANG, C., HUANG, P.M. STEWART, J.W. B., 1990, Kinetics of Adsorption of Organic and Inorganic Phosphates by Short-Range Ordered Precipitate of Aluminum, **Canad. J. Soil Sci.**, 70: 461-471.
- SHANG, C., STEWART, J.W. B., HUANG, P.M., 1992, pH Effect on Kinetics of Adsorption of Organic and Inorganic Phosphates by Short-Range Ordered Precipitate of Aluminum and Iron, **Geoderma**, 53:1-14.
- SHARMA, Y. C., GUPTA, G. S., PRASAD, G., RUPAINWAR, D. C., 1990, Use of Wollastonite in The Removal of Ni(II) from Aqueous Solutions, **Water, Air and Soil Pollution**, 49: 69-79.
- SHIAO, S. J., AKASHI, K., 1977, Phosphate Removal from Aqueous Solution by Activated Red Mud, **Journal WPCF**, 49: 280-285.
- SİBER, S., 1980, Kimyasal ve Elektrokimyasal Metotla Atıksuda Fosfor Arıtımı, **VII. TÜBİTAK Bilim Kongresi**, İstanbul.
- SIEBRITZ, I. P., EKAMA, G. A., MARAIS, G. V. R., 1983, A Parametric Model for Biological Excess Phosphorus Uptake/Removal, **Water Sci. Technol.**, 10(5/6): 433-442.
- SIGMOND, G., CSUTKAY, J., HORVATH, G., KACSO, M., MOLNAR, A., SZABO, A., VARGA, L., 1980, **Study and Disposal and Utilization of Bauxite Residues (Final Report)**, Group Training in Production of Alumina, UNIDO, ALUTERV-FKI, Budapest, 8:27-33.

- SINGH, D. B., PRASAD, G., RUPAINWAR, D. C., SINGH, V. N., 1988, As(III) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption, *Water, Air and Soil Pollution*, 42: 373-386.
- SINGH, D. B., GUPTA, G. S., PRASAD, G., RUPAINWAR, D. C., 1993, The Use of Hematite for Chromium(VI) Removal, *J. Environ. Sci. Health*, A28(8): 1813-1826.
- SOLYMAR, K., ZÖLDI, J., TOTH, A. C., FEHER, I., BULKAI, D., 1979, *Manual for Laboratory, Group Training in Production of Alumina*, UNIDO, ALUTERV-FKI, Budapest, Chap. 2: 1-14.
- SPOSITO, G., 1989, *The Chemistry of Soils*, Oxford university Press, New York.
- STEEL, E. W., MCGHEE, J.J., 1979, *Water Supply and Sewage*, 15th Ed., McGraw-Hill International Book Company, 561-568, Tokyo.
- STUMM, W., MORGAN, J. J., 1981, *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley, New York.
- STUMM, W., MORGAN, J. J., 1962, Methods for the Removal of Phosphorus and Nitrogen from Sewage Plant Effluent, *J. Amer. Water. Works. Assoc.*, 54: 971-994.
- SUZUKI, M., 1991, Application of Fiber Adsorbents in Water Treatment, *Wat. Sci. Technol.*, 23: 1649-1658.
- ŞENGÜL, F., MÜEZZİNOĞLU, A., SAMSUNLU, A., 1986, Çevre Mühendisliği Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., MM/ÇEV 86 EY 122, İzmir.
- ŞENGÜL, F., 1987, Atıksulardan Fosfor Arıtımı, Uluslar Arası Çevre 87 Sempozyumu, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü ve B.Ü. Müh. Fak. Atık ve Kirlenme Denetimi Araştırma Grubu, İstanbul.
- TAMURA, H., MATIJEVIC, E., MEITES, L., 1983, Adsorption of Co^{2+} Ions on Spherical Magnetite Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2):303-14.
- TAMURA, H., KATAYAMA, N., FURUICHI, R., 1996, Modelling of Ion Exchange Reactions on Metal Oxides with The Frumkin Isotherm. 1. Acid-Base and Charge Characteristics of MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 and Al_2O_3 Surfaces and Adsorption Affinity of Alkali Metal Ions, *Environ. Sci. Technol.*, 30(4): 1198-1204.
- TCHOBANOGLIOUS, G., [Metcalf and Eddy, Inc], 1979, *Wastewater Engineering, Treatment-Disposal-Reuse*, TATA Mc Graw-Hill, New Delhi.
- TENNEY, M. W., STUMM, W., 1965, Chemical flocculation of Microorganisms in Biological Waste Treatment, *Journal WPCF*, 37:1370-1388.
- TOPKAYA, B., TÜMEN, F., 1987, The Determination of Suitable Coagulant Aid Materials for Sewage Treatment, *Journal of Firat University*, 2(1): 53-65.
- TREYBALL, R. E., 1981, *Mass Transfer Operations*, 3rd Ed., McGraw-Hill International Edition, 568, Singapore.
- TÜMEN, F., 1988, Removal of Phosphates from Aqueous Solutions by Fly Ash, *The Journal of Firat Univ. Sci. and Technology*, 3:1, 123-130.
- TÜMEN, F., ARSLAN, N., DAĞAŞAN, E., BİLDİK, M., 1989, Phosphate Removal by Pyrite Cinder, *Doğa TU J. Eng. and Environ.*, 13:1, 83-93.
- TÜMEN, F., ARSLAN, N., ÖZER, A., BİLDİK, M., 1988, Phosphate Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Ferrochrome Slag, *The Journal of Firat Univ. Sci. and Technology*, 3:2, 41-51.

- URANO, K., TACHIKAWA, H., 1991, Processes Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 1. Preparation Method and Adsorption Capability of A New Adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 1893-1896.
- ÜN, R., 1990, **Organik Kimya**, 2. Baskı, İ. Ü. Basım Evi Film Merkezi, 601-610, İstanbul.
- USLU, O., TÜRKMEN, A., 1987, **Su Kirliliği ve Kontrolü**, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, İzmir.
- VAN DER MEEREN, P., VAN DER DEELEN, J., BAERT, L., 1989, Monolayer Adsorption of Phosphate and Phospholipids on to Goethite, *Colloids and Surfaces*, 42: 9-22.
- VAN RIEMSDIJK, W. H., LYKLEMA, J., 1980, Reaction of Phosphate with Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) beyond the Adsorption Maximum, *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(1): 55-66.
- VIOLANTE, A., COLOMBO, C., BUONDONNO, A., 1991, Competitive Adsorption of Phosphate and Oxalate by Aluminum Oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 65-70.
- VORDONIS, L., KOUTSOUKOS, P.G., TZANNINI, A., LYCOURGHOTIS, A., 1988, Uptake of Inorganic Orthophosphate by Greek Fly Ashes Characterized Using Various Techniques, *Colloids and Surfaces*, 34: 55-68.
- WEBER, W. J., 1972, **Physicochemical Processes for Water Quality Control**, Wiley Interscience, 199-259.
- WENSHENG, Y., MILLERO, F. J., 1996, Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 30(2): 536-541.
- WHITE, R. G., 1964, **Handbook of Industrial Infrared Analysis**, Plenum Press, 215-312, New York.
- WINKLER, B. I., THODOS, G., 1971, Kinetics of Orthophosphate Removal from Aqueous Solution by Activated Alumina, *Journal WPCF*, 43 : 3, 474-482.
- YAMADA, H., KAYAMA, M., SAITO, K., HARA, M., 1986, A Fundamental Research on Phosphate Removal by Using Slag, *Water Research*, 20(5): 547-557.
- YEE, W. C., 1966, Selective Removal of Mixed Phosphates by Activated Alumina, *Journal AWWA*, Feb. 1966: 239-247.
- YEOMAN, S., STEPHENSON, T., LESTER, J.N., PERRY, R., 1988, The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review, *Environmental Pollution*, 49: 183-233.
- YAO, W., MILLERO, F. J., 1996, Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 30(2): 536-541.
- ZOLTEK, J., 1976, Identification of Orthophosphate Solids Formed by Lime Precipitation, *Journal WPCF*, 48(1): 179-182.

EKLER

Ek. 1. Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Çözelilerin Hazırlanışı

Fosfat tuzlarının analizinde standart olarak kullanılan ve deneylerde kullanılan 1000 mg-P/l konsantrasyonundaki çeşitli orto, kondense ve organik fosfat çözelilerinin hazırlanışı şöyledir:

Amonyum Fosfat Çözelisi: 4.258 g % 99.9 saflıktaki $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck, 1207) tuzu tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Sodyum Hidrojen Fosfat Çözelisi: 5.742 g % 97.8 saflıktaki $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 6576) tuzu tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Sodyum Pirofosfat Çözelisi : Yapılan analizlerle % 60.16 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 'den oluştuğu belirlenen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 6591) tuzundan 7.268 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Sodyum Tripoli Fosfat Çözelisi: Yapılan analizlerle % 91.9 saflıkta olduğu belirlenen $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Sigma 7758-29-4) tuzundan 4.305 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Sodyum Heksameta Fosfat Çözelisi: Yapılan analizlerle % 99.1 saflıkta olduğu belirlenen $(\text{NaPO}_3)_n$ tuzundan ($n \approx 6$, Merck, 6529) 3.462 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Glukoz Fosfat Çözelisi : % 89.4 oranında $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_9\text{PK}_2$ içerdiği belirlenen hidrate α -D-glukoz-1 fosfat potasyum tuzundan ($\text{H}_2\text{O}=2$ mol/mol) (Sigma, 5996-14-5) 12.131 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Adenosin Trifosfat Çözelisi: % 88.8 oranında $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3\text{Na}_2$ içerdiği belirlenen hidrate adenosin 5-trifosfat disodyum tuzundan ($\text{H}_2\text{O}=3.5$ mol/mol) (Sigma, 51963-61-2) 6.670 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Glisero Fosfat Çözelisi : % 71.1 oranında $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{Na}_2$ içerdiği belirlenen hidrate sodyum glisero fosfat tuzundan ($\text{H}_2\text{O}=1.61$ mol/mol) 9.816 g (Merck, 3108) tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Analizlerde ve deneylerde kullanılan diğer çözelilerin hazırlanışı ve kimyasal maddelerin özellikleri şöyledir:

0.1 N Sodyum Klorür çözelisi: % 99.9 saflıkta NaCl (Merck, 6400) tuzundan 5.890 g tartularak 1 l destile suda çözüldü.

Fenol Ftalein Çözelisi : 0.50 g fenol ftalein (BDH, 20088) tartularak 100 ml % 99'luk etil alkolde çözüldü.

5 N Sülfürik Asit Çözelisi : % 97'lik H_2SO_4 çözelisinden (Riedel De Haen, 17831) 136 ml alınarak 500 ml destile suya yavaşca ve soğutularak ilave edildi. Daha sonra destile suyla balon jojede 1 litreye tamamlandı.

11 N Sülfürik Asit Çözelisi : % 97'lik H_2SO_4 çözelisinden (Riedel De Haen, 17831) 300 ml alınarak 600 ml destile suya yavaşca ve soğutularak ilave edildi. Daha sonra destile suyla balon jojede 1 litreye tamamlandı.

Amonyum Molibdat Çözelisi: 20.0 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Merck, 1180) tuzu tartularak 500 ml destile suda çözüldü ve 4 °C'de plastik şişede muhafaza edildi.

Potasyum Antimon Tartarat çözelişi : 1.3715 g $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ (Merck, 8092) tuzundan tartularak 500 ml destile suda çözüldü.

0.1 M Askorbik Asit Çözelisi : 1.760 g askorbik asit (Merck, 127) tartularak 100 ml destile suda çözüldü ve 4°C'de muhafaza edildi.

Karışık Reaktif Çözelisi : 50 ml 5 N sülfürik asit, 5 ml Potasyum antimon tartarat, 15 ml amonyum molibdat ve 30 ml askorbik asit çözelilerinden alınarak sırayla karıştırıldı.

6 N Sodyum Hidroksit Çözelisi : 240.0 g NaOH (BDH, 10252) tartularak 1 litre destile suda soğutmak suretiyle çözüldü.

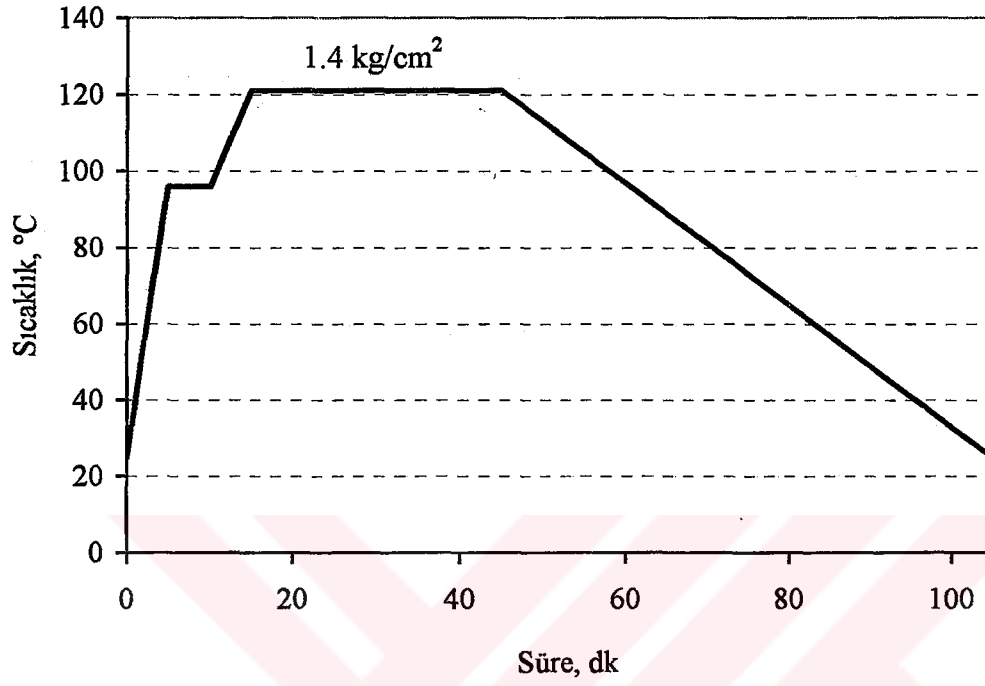
1 N Sodyum Hidroksit Çözelisi : 40.0 g NaOH (BDH, 10252) tartularak 1 litre destile suda soğutmak suretiyle çözüldü.

Derişik Nitrik Asit: % 65'lik HNO_3 (Merck, 443)

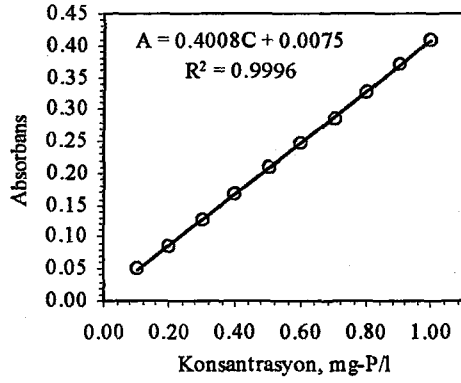
Derişik Hidroklorik Asit: % 37'lik (Merck, 1.00314)

Potasyum Bromür: FTIR analizlerinde kullanılmak üzere (Merck, 1.04907.0100)

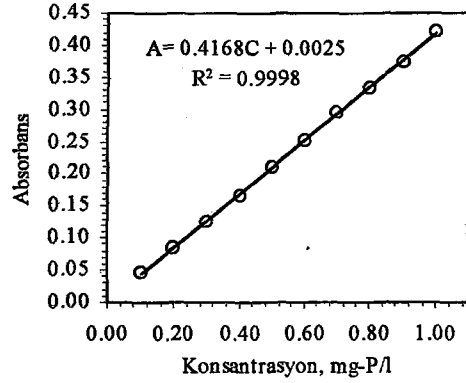
Ek. 2. Kondense Fosfatların Asit Hidroliziyle ve Organik fosfatların Per Sülfat Digestiyonuyla orto Fosfata Dönüştürülmesi için Kullanılan Otoklava Ait Isıtma Programı.



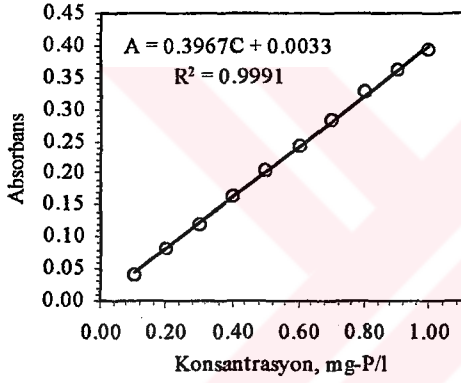
Ek. 3. Farklı Fosfat Türlerinin Analizinde Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri



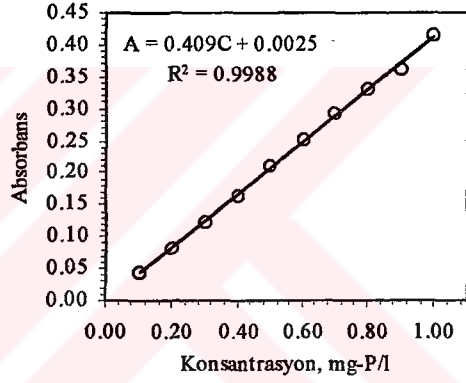
Şekil E3.1. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ için askorbik asit yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği.



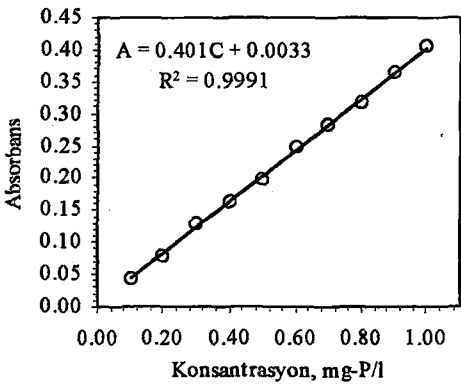
Şekil E3.2. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ için kondense fosfatların analizi için uygulanan hidroliz yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği.



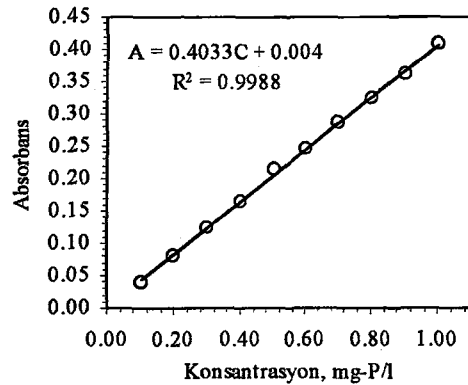
Şekil E3.3. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ için toplam fosfat analizi için uygulanan Per sülfat digestiyon işlemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği.



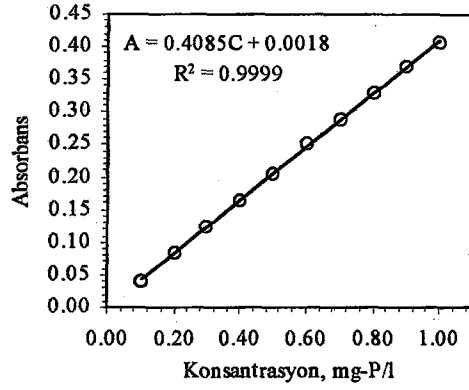
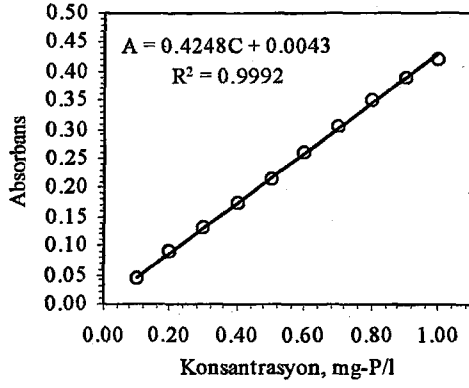
Şekil E3.4. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ için toplam fosfatların analizi için uygulanan HNO_3 - H_2SO_4 digestiyon yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil E3.5. Orto fosfat (Na_2HPO_4) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.

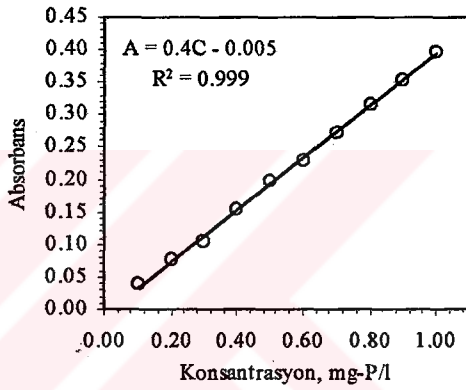
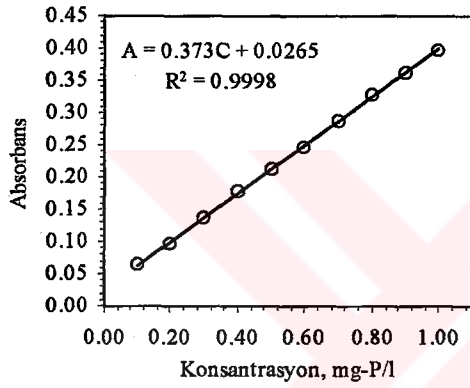


Şekil E3.6. Piro fosfat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.



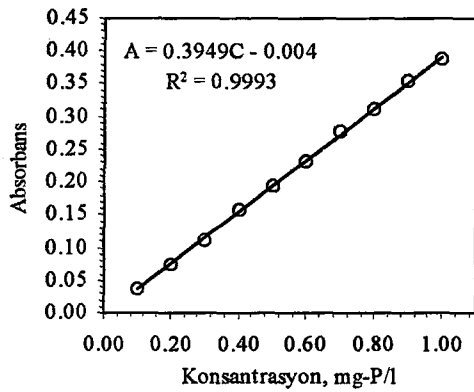
Şekil E3.7. Tripoli fosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.

Şekil E3.8. Heksa meta fosfat $[(\text{NaPO}_3)_6]$ analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.



Şekil E3.9. α -D-Glukoz-1-Fosfat analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.

Şekil E3.10. Adenosin tri fosfat (ATP) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.



Şekil E3.11. Glisero fosfat analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği.

Ek. 4. Hesaplamalarda Kullanılan Bilgisayar Programı

```

    DIMENSION T(50),TK(50),C(50,50),CM(50,50),XM(50,50),G(50,50),
    *Y(50,50),F(50,50),H(50,50),D(50,50),TT(50,50),CL(50,50),CF(50,50),
    *CG(50,50),FR(50,50),TL(50),CE(50),XME(50),S(10),SM(10),AT(10),
    *GJ(50),HJ(50),DJ(50),FJ(50),XJ(50),XR(50),AY(10),AZ(10),XL(50,50),
    *CN(50),CD(50,50),XD(50,50),CA(50,50),FF(50,50),FD(50,50),YJ(50),
    *FK(50,50),CR(50),CP(50),FE(50),FO(50),XF(50),FZ(50),QO(5),BO(5),
    *QN(5),QK(5),QM(5),QL(5),BC(5),QC(5),TB(5),DG(5),DS(5),QB(5),
    *QZ(50,50),BT(5),BETA(10),TH(5),PD(5),REL(50,50),E1(5),E2(5),EE(5),
    *E3(5),E4(5),E5(5),E6(5),E7(5),E8(5),E9(5),ORAN(50,50),DCT(50,50)
    OPEN(4,FILE='AGLS.XLS',STATUS='OLD',ACCESS='SEQUENTIAL')
    OPEN(UNIT=5,FILE='AGLS.DAT')
    READ(*,*) DOZ
    READ(*,*) R
    READ(*,*) V
    READ(*,*) DP
    READ(*,*) E
    READ(*,*) RO
    W=DOZ*(V/1000)
    EM=W/V
    SS=(6*EM)/(DP*RO*(1-E))
    READ(*,*) L
    READ(*,*) M
    READ(*,*) (S(J),J=1,L)
    READ(*,*) (T(I),I=1,M)
    READ(*,*) ((C(I,J),J=1,L),I=1,M)
    READ(*,*) CO
    READ(*,*) (CE(J),J=1,L)
    READ(*,*) K
    READ(*,*) (CN(N),N=1,K)
    READ(*,*) ((CD(N,J),J=1,L),N=1,K)
C**KINETİK HESAPLAMALARIN YAPILDIĞI BÖLÜM
    DO 18 J=1,L
        XME(J)=(CO-CE(J))/DOZ
        WRITE(*,25) S(J),XME(J),CE(J)
        WRITE(4,25) S(J),XME(J),CE(J)
    18 CONTINUE
    25 FORMAT('T=',F5.2,10X,'qe=',F7.4,10X,'Ce=',F7.4)
    DO 15 J=1,L
        DO 20 I=1,M
            CM(I,J)=C(I,J)
            XM(I,J)=(CO-CM(I,J))/DOZ
C**LAGERGRÜN İFADESİ BÖLÜMÜ(KATI FAZA DAYALI 1.DERECE HIZ İFADESİ)
            G(I,J)=ALOG(XME(J)-XM(I,J))
C**DALAS VE KOUTSOUKOS'UN 1.DERECE HIZ İFADESİ
            Y(I,J)=ALOG((CO-CE(J))/(CM(I,J)-CE(J)))
C**KATI FAZA DAYALI İKİNCİ DERECE HIZ İFADESİ BÖLÜMÜ
            H(I,J)=((CO-CE(J))/(2*CO*CE(J)))*
            *(ALOG((CO*CE(J)-2*CM(I,J)*CE(J)+CM(I,J)*CO))/(CO*(CM(I,J)-CE(J))))
C**SIVI FAZA DAYALI BİRİNCİ DERECE HIZ İFADESİ BÖLÜMÜ
            F(I,J)=ALOG(CM(I,J)/CO)
C**SIVI FAZA DAYALI İKİNCİ DERECE HIZ İFADESİ
            D(I,J)=(CO-CM(I,J))/(CO*CM(I,J))
C**MODİFİYE FREUNDLICH İFADESİ
            XL(I,J)=ALOG(XM(I,J))
    20 CONTINUE
    15 CONTINUE

```

```

C**POR DIFFUZYON HIZ SABITININ BULUNDUGU BOLUM
DO 17 I=1,M
TK(I)=T(I)**0.5
C**ELOVICH ESITLIGI
TL(I)=ALOG(T(I))
17 CONTINUE
DO 19 J=1,L
C**MUTLAK SICAKLIGIN TERSININ BULUNDUGU BOLUM
SM(J)=1/(273.0+S(J))
19 CONTINUE
WRITE(*,26) (T(I),I=1,M)
WRITE(4,26) (T(I),I=1,M)
WRITE(*,79)
WRITE(4,79)
79 FORMAT('/POR DIFFUZYONU ICIN t**0.5 DEGERLERI')
WRITE(*,26) (TK(I),I=1,M)
WRITE(4,26) (TK(I),I=1,M)
WRITE(*,77)
WRITE(4,77)
77 FORMAT('/ELOVICH ICIN Ln(t) DEGERLERI')
WRITE(*,26) (TL(I),I=1,M)
WRITE(4,26) (TL(I),I=1,M)
WRITE(*,83)
WRITE(4,83)
83 FORMAT('/KONSANTRASYON DEGERLERI')
DO 21 I=1,M
WRITE(*,261) (CM(I,J),J=1,L)
21 WRITE(4,261) (CM(I,J),J=1,L)
DO 175 J=1,L
DO 176 I=1,M-1
DCT(I,J)=(CM(I+1,J)-CM(I,J))/(T(I)-T(I+1))
176 CONTINUE
175 CONTINUE
WRITE(*,178)
WRITE(4,178)
178 FORMAT('/dC/dt DEGERLERI')
DO 22 I=1,M-1
WRITE(*,261) (DCT(I,J),J=1,L)
22 WRITE(4,261) (DCT(I,J),J=1,L)
WRITE(*,81)
WRITE(4,81)
81 FORMAT('/ADSORPSIYON YOGUNLUGU (x/m) DEGERLERI')
DO 23 I=1,M
WRITE(*,261) (XM(I,J),J=1,L)
23 WRITE(4,261) (XM(I,J),J=1,L)
WRITE(*,82)
WRITE(4,82)
82 FORMAT('/MODIFIYE FREUNDLICH IFADESI ICIN Ln(q) DEGERLERI')
DO 24 I=1,M
WRITE(*,261) (XL(I,J),J=1,L)
24 WRITE(4,261) (XL(I,J),J=1,L)
WRITE(*,36)
WRITE(4,36)
36 FORMAT('/LAGERGREN (KATI FAZ 1.DERECE) ESITLIGI DEGERLERI')
DO 31 I=1,M
WRITE(*,261) (G(I,J),J=1,L)
31 WRITE(4,261) (G(I,J),J=1,L)
WRITE(*,131)

```

```

WRITE(4,131)
131 FORMAT(/'DALAS VE KOUTSOUKOS 1.DERECE ESITLIGI DEGERLERI')
DO 32 I=1,M
WRITE(*,261) (Y(I,J),J=1,L)
32 WRITE(4,261) (Y(I,J),J=1,L)
WRITE(*,46)
WRITE(4,46)
46 FORMAT(/'KATIFAZ 2.DEDECE HIZ DEGERLERI')
DO 33 I=1,M
WRITE(*,261) (H(I,J),J=1,L)
33 WRITE(4,261) (H(I,J),J=1,L)
WRITE(*,56)
WRITE(4,56)
56 FORMAT(/'SIVIFAZ 1.DERECE HIZ DEGERLERI')
DO 34 I=1,M
WRITE(*,261) (F(I,J),J=1,L)
34 WRITE(4,261) (F(I,J),J=1,L)
WRITE(*,66)
WRITE(4,66)
66 FORMAT(/'SIVIFAZ 2.DERECE HIZ DEGERLERI')
DO 35 I=1,M
WRITE(*,261) (D(I,J),J=1,L)
35 WRITE(4,261) (D(I,J),J=1,L)
26 FORMAT (10F8.3)
C**IZOTERM HESAPLAMALARI
DO 91 J=1,L
DO 92 N=1,K
C**LANGMUIR IZOTERMI
XD(N,J)=(CN(N)-CD(N,J))/DOZ
CA(N,J)=CD(N,J)/XD(N,J)
C**FREUNDLICH IZOTERMI
FF(N,J)=LOG(CD(N,J))
FD(N,J)=LOG(XD(N,J))
C**TEMPKIN IZOTERMI  $q = L_n(KC)$ 
C**FRUMKIN IZOTERMI
FK(N,J)=LOG(CA(N,J))
92 CONTINUE
91 CONTINUE
DO 43 J=1,L
WRITE(*,29) J,S(J)
WRITE(4,29) J,S(J)
29 FORMAT(/'T(',I1,')=',F5.2)
DO 44 I=1,M
GJ(I)=G(I,J)
YJ(I)=Y(I,J)
HJ(I)=H(I,J)
FJ(I)=F(I,J)
DJ(I)=D(I,J)
XJ(I)=XM(I,J)
XR(I)=XL(I,J)
44 CONTINUE
CALL REG(M,T,GJ,AL,BL,RL)
WRITE(*,67)
WRITE(4,67)
67 FORMAT(/'LAGERGREN KATIFAZ 1.DERECE EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AL,BL,RL
WRITE(4,30) AL,BL,RL
E1(J)=(-1)*BL

```

```

WRITE(*,140)J,E1(J)
WRITE(4,140)J,E1(J)
140 FORMAT('k(',I1,')=',F10.5)
CALL REG(M,T,YI,A7,B7,R7)
WRITE(*,137)
WRITE(4,137)
137 FORMAT('/DALAS VE KOUTSOUKOS 1.DERECE EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) A7,B7,R7
WRITE(4,30) A7,B7,R7
E2(J)=B7*((CO-CE(J))/CO)
E8(J)=E2(J)*CE(J)/(CO-CE(J))
E9(J)=E2(J)/E8(J)
WRITE(*,150)J,E2(J),J,E8(J),J,E9(J)
WRITE(4,150)J,E2(J),J,E8(J),J,E9(J)
150 FORMAT('ka(',I1,')=',F10.5,5X,'kd(',I1,')=',F10.5,5X,'K(',I1,')=',
*F10.5)
CALL REG(M,T,HJ,AH,BH,RH)
WRITE(*,68)
WRITE(4,68)
68 FORMAT('/KATIFAZ 2.DERECE EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AH,BH,RH
WRITE(4,30) AH,BH,RH
E3(J)=BH
WRITE(*,140)J,E3(J)
WRITE(4,140)J,E3(J)
CALL REG(M,T,FJ,AF,BF,RF)
WRITE(*,69)
WRITE(4,69)
69 FORMAT('/SIVIFAZ 1.DERECE EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AF,BF,RF
WRITE(4,30) AF,BF,RF
E4(J)=(-1)*BF
WRITE(*,140)J,E4(J)
WRITE(4,140)J,E4(J)
CALL REG(M,T,DJ,AD,BD,RD)
WRITE(*,70)
WRITE(4,70)
70 FORMAT('/SIVIFAZ 2.DERECE EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AD,BD,RD
WRITE(4,30) AD,BD,RD
E5(J)=BD
WRITE(*,140)J,E5(J)
WRITE(4,140)J,E5(J)
CALL REG(M,TL,XR,AR,BR,RR)
WRITE(*,90)
WRITE(4,90)
90 FORMAT('/MODIFIYE FREUNDLICH EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AR,BR,RR
WRITE(4,30) AR,BR,RR
EE(J)=AR
E6(J)=EXP(EE(J))/CO
WRITE(*,140)J,E6(J)
WRITE(4,140)J,E6(J)
CALL REG(M,TK,XJ,AP,BP,RP)
WRITE(*,71)
WRITE(4,71)
71 FORMAT('/POR DIFFUZYONU EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AP,BP,RP

```

```

WRITE(4,30) AP,BP,RP
E7(J)=BP
WRITE(*,140)J,E7(J)
WRITE(4,140)J,E7(J)
CALL REG(M,TL,XI,AE,BE,RE)
WRITE(*,72)
WRITE(4,72)
72 FORMAT('/ELOVICH EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
WRITE(*,30) AE,BE,RE
WRITE(4,30) AE,BE,RE
30 FORMAT(5X,F7.4,3X,F10.5,3X,F7.5)
AY(J)=BL
AZ(J)=(-1)*AY(J)
AT(J)=ALOG(AZ(J))
TH(J)=(LOG(0.5)/AY(J))*60
PD(J)=0.03*(DP/2)**2/TH(J)
43 CONTINUE
WRITE(*,73)
WRITE(4,73)
73 FORMAT('/AKTIVASYON ENERJISI EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
CALL REG(L,SM,AT,AA,BA,RA)
WRITE(*,30) AA,BA,RA
WRITE(4,30) AA,BA,RA
WRITE(*,86) (CN(N),N=1,K)
WRITE(4,86) (CN(N),N=1,K)
WRITE(*,93)
WRITE(4,93)
93 FORMAT('/FARKLI SICAKLIKLARDA DENG KONSANTRASYONLARI')
DO 37 N=1,K
WRITE(*,261) (CD(N,J),J=1,L)
37 WRITE(4,261) (CD(N,J),J=1,L)
WRITE(*,330)
WRITE(4,330)
330 FORMAT('/FARKLI SICAKLIKLARDA ADSORPSİYON YOGUNLUKLARI')
DO 370 N=1,K
WRITE(*,261) (XD(N,J),J=1,L)
370 WRITE(4,261) (XD(N,J),J=1,L)
WRITE(*,94)
WRITE(4,94)
94 FORMAT('/LANGMUIR IZOTERM DEGERLERI(Ce/x/m)')
DO 38 N=1,K
WRITE(*,261) (CA(N,J),J=1,L)
38 WRITE(4,261) (CA(N,J),J=1,L)
WRITE(*,95)
WRITE(4,95)
95 FORMAT('/FREUNDLICH IZOTERMİ DEGERLERI'/Log(Ce)')
DO 39 N=1,K
WRITE(*,261) (FF(N,J),J=1,L)
39 WRITE(4,261) (FF(N,J),J=1,L)
WRITE(*,96)
WRITE(4,96)
96 FORMAT('Log(qe)')
DO 53 N=1,K
WRITE(*,261) (FD(N,J),J=1,L)
53 WRITE(4,261) (FD(N,J),J=1,L)
WRITE(*,97)
WRITE(4,97)
97 FORMAT('/TEMPKIN IZOTERMİ DEGERLERI Ln(C)')

```

```

DO 54 N=1,K
  WRITE(*,261) (FF(N,J),J=1,L)
54 WRITE(4,261) (FF(N,J),J=1,L)
  WRITE(*,98)
  WRITE(4,98)
98 FORMAT(/'FRUMKIN IZOTERM DEGERLERI(Ce/x/m)')
  DO 47 N=1,K
    WRITE(*,261) (FK(N,J),J=1,L)
47 WRITE(4,261) (FK(N,J),J=1,L)
86 FORMAT(6F10.5)
  DO 99 J=1,L
    WRITE(*,29) J,S(J)
    WRITE(4,29) J,S(J)
  DO 100 N=1,K
    CR(N)=CD(N,J)
    CP(N)=CA(N,J)
    FE(N)=FF(N,J)
    FO(N)=FD(N,J)
    XF(N)=XD(N,J)
    FZ(N)=FK(N,J)
100 CONTINUE
  CALL REG(K,CR,CP,A1,B1,R1)
  WRITE(*,101)
  WRITE(4,101)
101 FORMAT(/'LANGMUIR EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
  WRITE(*,30) A1,B1,R1
  WRITE(4,30) A1,B1,R1
  Q0(J)=1/B1
  B0(J)=(1/(Q0(J)*A1))
  QB(J)=(1/A1)*1000
  WRITE(*,105)Q0(J),B0(J)
  WRITE(4,105)Q0(J),B0(J)
105 FORMAT('Q0=',F10.5,5X,'b=',F10.5)
  CALL REG(K,FE,FO,A2,B2,R2)
  WRITE(*,102)
  WRITE(4,102)
102 FORMAT(/'FREUNDLICH EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
  WRITE(*,30) A2,B2,R2
  WRITE(4,30) A2,B2,R2
  QN(J)=B2
  QK(J)=EXP(A2)
  WRITE(*,106)QN(J),QK(J)
  WRITE(4,106)QN(J),QK(J)
106 FORMAT('n=',F10.5,5X,'K=',F10.5)
  CALL REG(K,FE,XF,A3,B3,R3)
  WRITE(*,103)
  WRITE(4,103)
103 FORMAT(/'TEMPKIN EGIM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
  WRITE(*,30) A3,B3,R3
  WRITE(4,30) A3,B3,R3
  QM(J)=B3
  QL(J)=EXP(A3/QM(J))
  WRITE(*,107)QM(J),QL(J)
  WRITE(4,107)QM(J),QL(J)
107 FORMAT('n=',F10.5,5X,'K=',F10.5)
  CALL REG(K,FZ,XF,A4,B4,R4)
  WRITE(*,104)
  WRITE(4,104)

```

```

104 FORMAT('FRUMKIN EGİM,KAYMA VE R2 DEGERLERI')
  WRITE(*,30) A4,B4,R4
  WRITE(4,30) A4,B4,R4
  QC(J)=B4
  BC(J)=EXP(A4/QC(J))
  WRITE(*,108)QC(J),BC(J)
  WRITE(4,108)QC(J),BC(J)
108 FORMAT('Qo/2D=',F10.5,5X,'b(Qo-1)=',F10.5)
  TB(J)=LOG(B0(J))
  DG(J)=(LOG(1/(B0(J)*31000)))*R*(S(J)+273.0)
99 CONTINUE
  WRITE(*,109)
  WRITE(4,109)
109 FORMAT('//ENTALPI DEGISIMI')
  CALL REG(L,SM,TB,A5,B5,R5)
  WRITE(*,114) A5,B5,R5
  WRITE(4,114) A5,B5,R5
114 FORMAT(3F15.5)
  DH=(-1)*B5*R
  WRITE(*,110)DH
  WRITE(4,110)DH
110 FORMAT('DH=',F15.5,3X,'J/mol')
  WRITE(*,113)
  WRITE(4,113)
113 FORMAT('//SERBEST ENTALPI VE ENTROPI DEGISIMI')
  DO 112 J=1,L
    DS(J)=(DH-DG(J))/(S(J)+273)
    WRITE(*,111)J,S(J),DG(J),DS(J)
    WRITE(4,111)J,S(J),DG(J),DS(J)
    111 FORMAT('T(',I1,')=',F10.5,3X,'DG=',F15.5,3X,'J/gmol',3X,'DS=',
      *F10.5,3X,'J/gmol.K')
112 CONTINUE
  WRITE(*,125)
  WRITE(4,125)
125 FORMAT('//KUTLE TRANSFER VE POR DIFFUZYON KATSAYISI')
  DO 120 J=1,L
    DO 121 I=1,M
      QZ(I,J)=LOG((C(I,J)/CO)-(1/(1+EM*QB(J))))
121 CONTINUE
    CALL REG(M,T,QZ,A5,B5,R5)
    BT(J)=B5
    BETA(J)=(-1)*(BT(J)/SS)*(EM*QB(J)/(1+EM*QB(J)))/60.0
    WRITE(*,122)J,S(J),J,BETA(J),PD(J)
    WRITE(4,122)J,S(J),J,BETA(J),PD(J)
122 FORMAT('T(',I1,')=',F10.5,3X,'BETA(',I1,')=',E11.4,3X,'cm/s',3X,
      *'D=',E11.4,3X,'cm2/s')
120 CONTINUE
  DO 126 J=1,L
    DO 127 N=1,K
      REL(N,J)=1/(1+((B0(J))*CN(N)))
127 CONTINUE
126 CONTINUE
  WRITE(*,128)
  WRITE(4,128)
128 FORMAT('//BOYUTSUZ AYIRMA FAKTORU DEGERLERI (R=1/1+bCo)')
  DO 57 N=1,K
    WRITE(*,261) (REL(N,J),J=1,L)
57 WRITE(4,261) (REL(N,J),J=1,L)

```

```

DO 160 I=1,M
DO 161 J=1,L
ORAN(I,J)=1-(1/(1+(CE(J)*V*0.001/XME(J)*W)))*((1-EXP((-1)*
*(1+(CE(J)*V*0.001/XME(J)*W))*(W*BETA(J)*100000*60*T(I/V))))
161 CONTINUE
160 CONTINUE
WRITE(*,266)
WRITE(4,266)
266 FORMAT('KUTLE TRANSFER KATSAYISI ICIN DEGERLER')
DO 270 I=1,M
WRITE(*,261) (QZ(I,J),J=1,L)
270 WRITE(4,261) (QZ(I,J),J=1,L)
WRITE(*,166)
WRITE(4,166)
166 FORMAT('TAKEUCHI VD.NIN DINAMIK MODELININ UYGULAMASI')
DO 260 I=1,M
WRITE(*,261) (ORAN(I,J),J=1,L)
260 WRITE(4,261) (ORAN(I,J),J=1,L)
261 FORMAT(1H , 8F9.5)
STOP
END
C**LINEER REGRASYON ALT PROGRAMI
SUBROUTINE REG(N,X,Y,A,B,RK)
DIMENSION X(N),Y(N)
TX=0.0
TY=0.0
TXK=0.0
TYK=0.0
TXY=0.0
DO 10 I=1,N
XI=X(I)
YI=Y(I)
XKI=X(I)**2
YKI=Y(I)**2
XYI=X(I)*Y(I)
TX=TX+XI
TY=TY+YI
TXK=TXK+XKI
TYK=TYK+YKI
TXY=TXY+XYI
XM=TX/I
XY=TY/I
PSDX=SQRT((I*TXK-TX**2)/I**2)
PSDY=SQRT((I*TYK-TY**2)/I**2)
SSDX=SQRT((I*TXK-TX**2)/I*(I+1))
PSDX=SQRT((I*TYK-TY**2)/I*(I+1))
B=((N*TXY)-(TX*TY))/((N*TXK)-(TX**2))
A=(TY-(B*TX))/N
R=ABS(((N*TXY)-(TX*TY))/SQRT((N*TXK-TX**2)*(N*TYK-TY**2)))
RK=R**2
10 CONTINUE
RETURN
END

```

Ek 5. Orijinal ve Aktifleştirilmiş boksitin Potansiyometrik Titrasyon Sonuçları

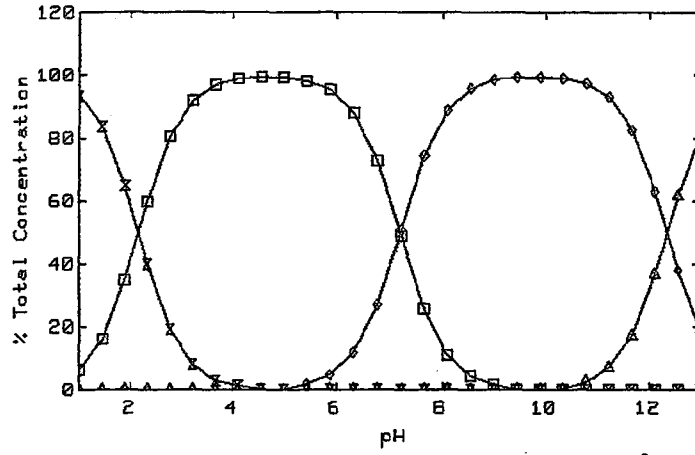
Tablo E5.1. Orijinal Boksit İçeren Süspansiyonun ve Blankın Titrasyonu Sırasında İlave Edilen Asit Miktarlarına Karşı Okunan pH Değerleri (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

İlave HCl, mmol	pH _{blank}	pH _{süsp}	İlave HCl, mmol	pH _{blank}	pH _{süsp}
0.50	11.77	11.65	2.51	9.99	8.98
1.00	11.63	11.48	2.52	9.93	8.94
1.50	11.44	11.22	2.62	8.98	8.46
1.60	11.39	11.12	2.63	8.73	8.42
1.70	11.33	11.05	2.64	8.34	8.40
1.80	11.27	10.95	2.65	7.56	8.39
1.90	11.20	10.82	2.66	7.21	8.31
2.00	11.11	10.66	2.80	5.44	7.11
2.10	11.01	10.46	2.85	4.13	6.84
2.20	10.88	10.21	2.90	3.64	6.62
2.30	10.69	9.91	3.00	3.26	6.22
2.40	10.43	9.50	3.40	2.75	4.56
2.50	10.04	9.05	3.90	2.49	3.11

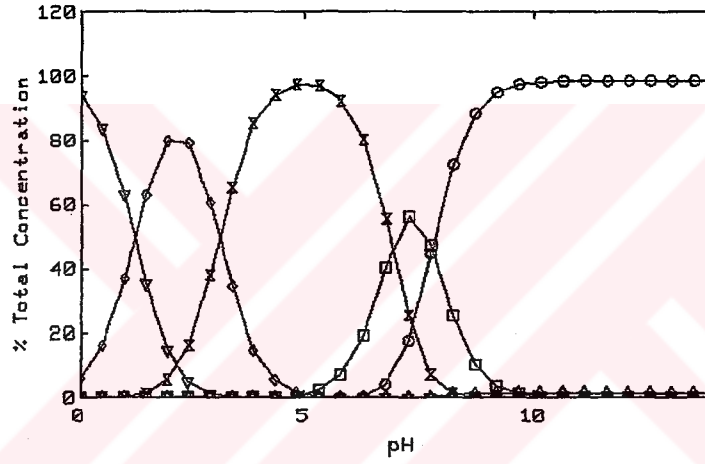
Tablo E5.2. Aktif Boksit İçeren Süspansiyonun ve Blankın Titrasyonu Sırasında İlave Edilen Asit Miktarlarına Karşı Okunan pH Değerleri (0.01 M NaCl ve 0.01 M NaOH içeren 200 ml hacminde çözeltiler; 12.5 g/l adsorbent dozu; 25 °C sıcaklık)

İlave HCl, mmol	pH _{blank}	pH _{süsp}	İlave HCl, mmol	pH _{blank}	pH _{süsp}
0.50	11.80	11.63	2.25	10.24	8.54
1.00	11.66	11.39	2.30	9.98	8.36
1.50	11.45	10.95	2.35	9.66	8.14
1.60	11.39	10.74	2.40	9.26	7.91
1.70	11.32	10.53	2.45	8.32	7.87
1.80	11.24	10.29	2.50	6.89	7.57
1.90	11.14	10.00	2.55	6.12	7.28
2.00	11.02	9.64	2.60	5.23	7.08
2.10	10.81	9.27	2.65	3.89	6.83
2.11	10.79	9.23	2.70	3.52	6.69
2.12	10.76	9.20	2.80	3.22	6.43
2.13	10.73	9.15	2.90	3.05	6.07
2.14	10.67	9.09	3.00	2.93	5.61
2.15	10.64	9.05	3.50	2.62	4.73
2.16	10.60	8.99	4.00	2.44	3.99
2.20	10.45	8.82	5.00	2.24	2.64

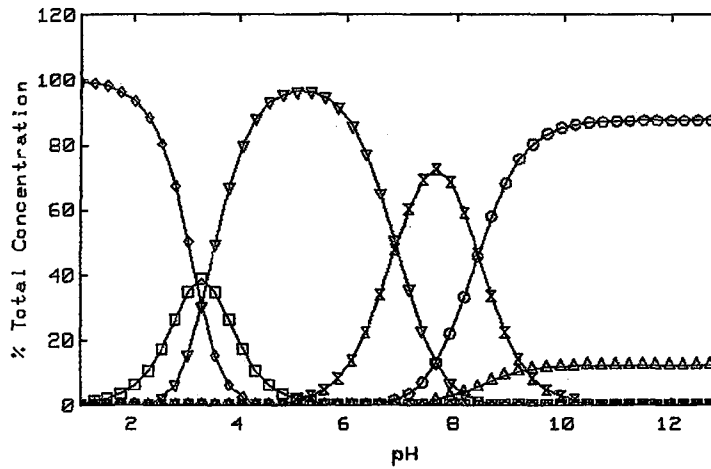
Ek 6. MINEQL+ Bilgisayar Programıyla Belirlenen Orto, Piro ve Tripoli Fosfat Tür Fraksiyonları



Şekil E6.1. Orto fosfat tür fraksiyonlarının pH ile değişimi (x H_3PO_4 , ◇ HPO_4^{2-} , □ H_2PO_4^- , Δ PO_4^{3-})

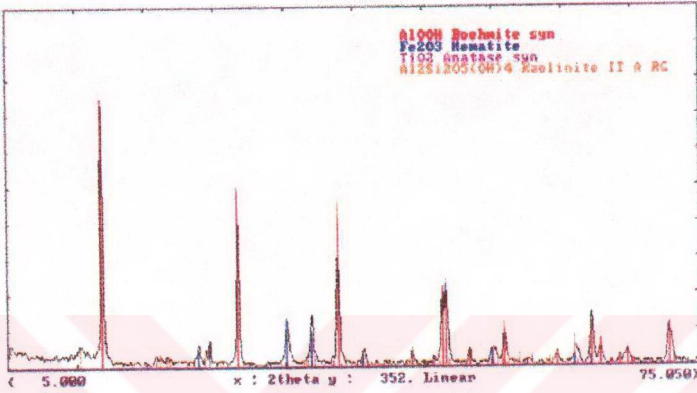


Şekil E6.2. Piro fosfat tür fraksiyonlarının pH ile değişimi (▽ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ◇ $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, x $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, □ $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, ONa $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$, Δ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)

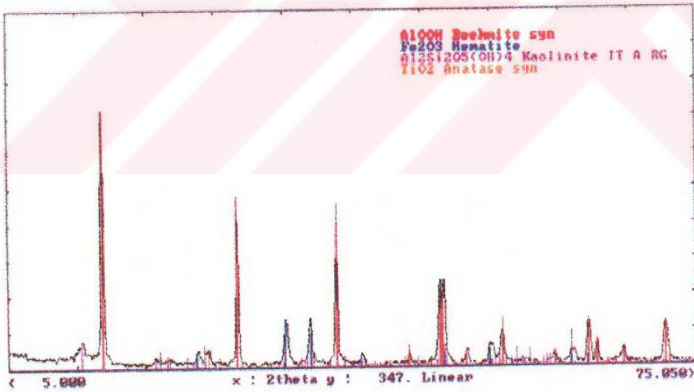


Şekil E6.3. Tripoli fosfat tür fraksiyonlarının pH ile değişimi (◇ $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^-$, □ $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$, ▽ $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, x $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$, ONa $\text{P}_3\text{O}_{10}^{4-}$, Δ $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$)

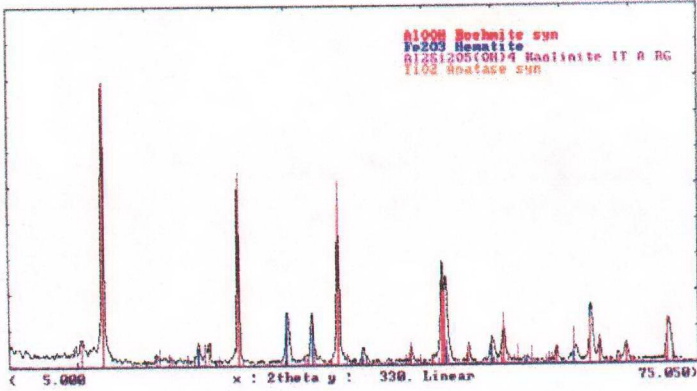
Ek.7. Farklı Yöntemlerle Aktifleştirilmiş Boksit örneklerine Ait X-Işını Difraktogramları



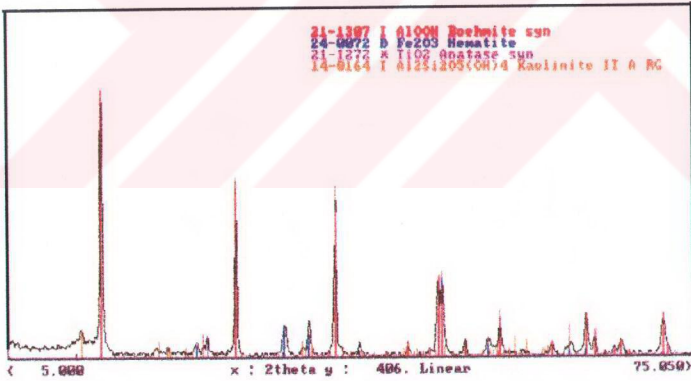
Şekil E7.1. 0.1 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



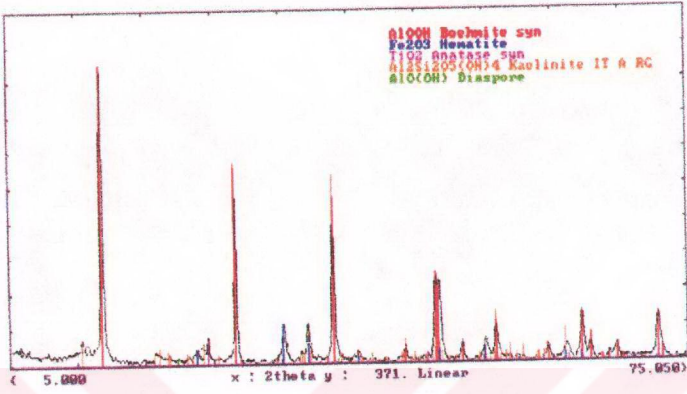
Şekil E7.2. 0.2 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



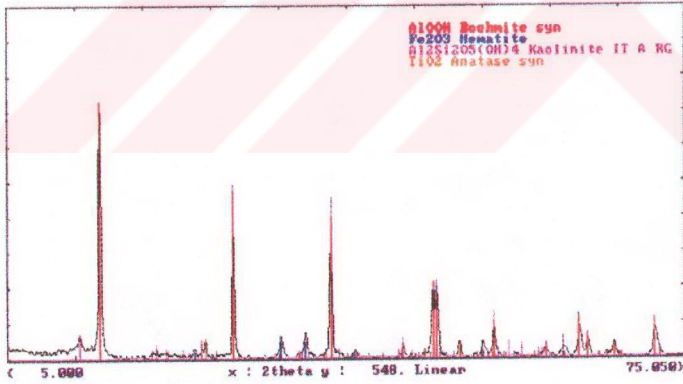
Şekil E7.3. 0.4 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



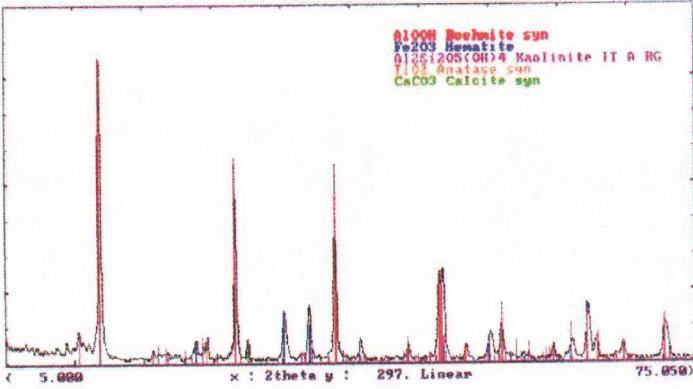
Şekil E7.4. 0.6 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



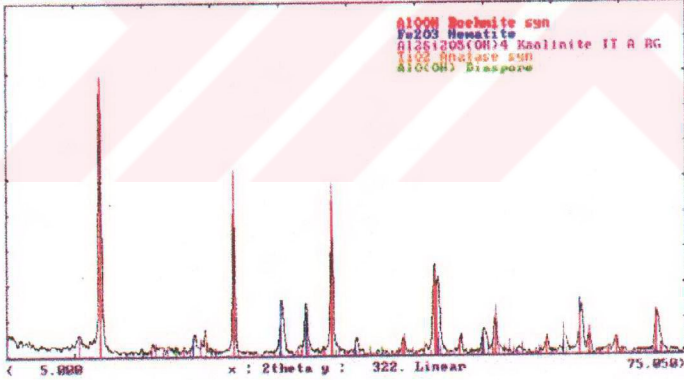
Şekil E7.5. 0.8 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



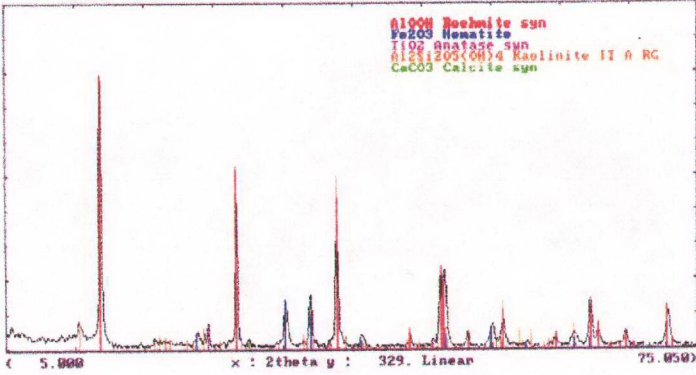
Şekil E7.6. 1.0 M HCl çözeltisi ile işlem görmüş boksite ait X-Işını difraktogramı



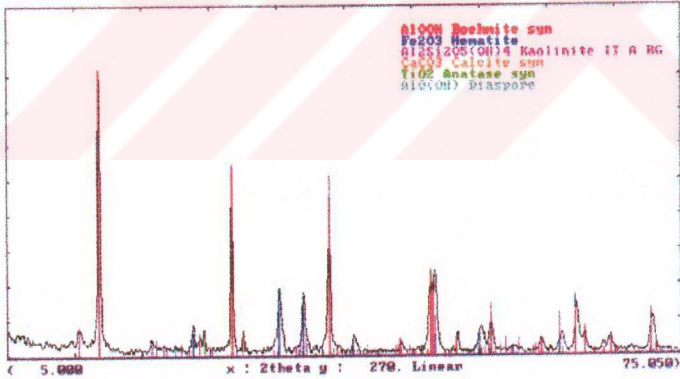
Şekil E7.7. 1.0 M NaOH çözeltisi ile işlem görmüş boksit ait X-Işını difraktogramı



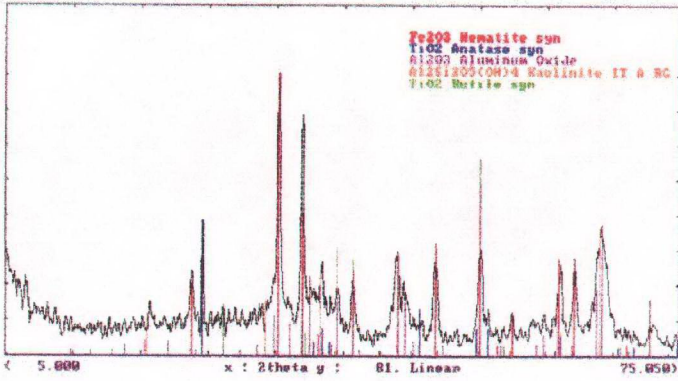
Şekil E7.8. 1.0 M HCl çözeltisi ile işlem gördükten sonra karışımın nötralizasyonu sonrası elde edilen boksit ait X-Işını difraktogramı



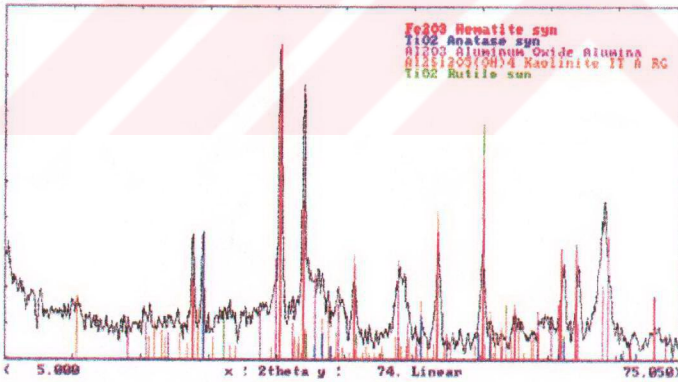
Şekil E7.9. 200 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksit ait X-Işın difraktogramı



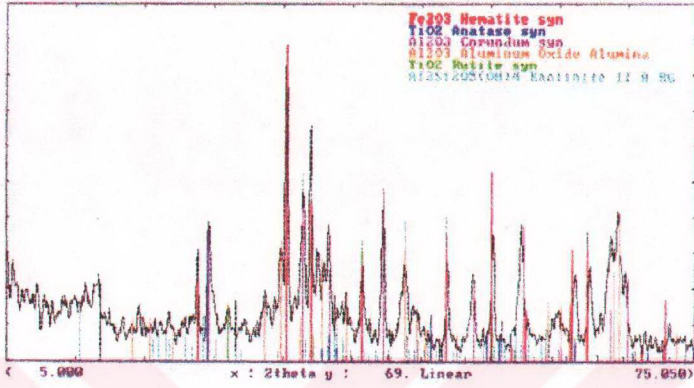
Şekil E7.10. 400 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksit ait X-Işın difraktogramı



Şekil E7.11. 600 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksite ait X-Işını difraktogramı



Şekil E7.12. 800 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksite ait X-Işını difraktogramı



Şekil E7.13. 1000 °C'de ısıtılarak aktifleştirilmiş boksite ait X-Işını difraktogramı

Ek 8. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler

Tablo E8.1. Orijinal Boksit İle Orto Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.22	1.21	33.14	0.3314
1.92	1.94	38.50	0.3850
2.32	2.35	42.21	0.4221
2.41	2.68	44.58	0.4458
2.62	3.31	48.97	0.4897
2.71	3.51	55.06	0.5506
2.97	3.85	60.57	0.6057
3.30	4.45	67.30	0.6730
3.49	5.68	59.94	0.5994
3.50	6.28	41.99	0.4199
5.22	7.39	22.42	0.2242
7.35	8.81	16.18	0.1618
8.04	8.91	9.69	0.0969
10.78	10.58	3.59	0.0359
11.83	11.53	7.39	0.0739
11.90	11.83	9.82	0.0982

Tablo E8.2. Orijinal Boksit İle Tripoli Fosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.30	1.24	60.66	0.6066
1.62	1.60	57.00	0.5700
1.73	1.74	53.59	0.5359
1.93	1.94	51.67	0.5167
2.26	2.32	52.07	0.5207
2.55	2.61	49.00	0.4900
2.92	3.27	46.18	0.4618
2.94	3.78	46.88	0.4688
3.19	4.59	53.12	0.5312
3.45	5.41	57.71	0.5771
3.72	6.08	55.94	0.5594
4.24	6.48	48.77	0.4877
5.56	6.97	43.50	0.4350
8.22	8.41	19.89	0.1989
9.65	9.57	18.41	0.1841
9.96	9.98	10.63	0.1063
11.71	11.74	10.72	0.1072
12.64	12.59	13.70	0.1370
12.94	12.96	11.58	0.1158

Tablo E8.3. Orijinal Boksit İle Piro Fosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l piro fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.61	1.62	64.29	0.6429
2.27	2.38	64.91	0.6491
3.01	3.71	66.46	0.6646
3.42	4.44	71.10	0.7110
3.61	5.67	77.68	0.7768
4.14	6.07	62.59	0.6259
5.76	6.91	49.66	0.4966
6.55	7.16	33.81	0.3381
8.36	8.82	18.79	0.1879
10.21	9.94	11.95	0.1195
11.71	11.71	2.79	0.0279
12.64	12.62	9.12	0.0912

Tablo E8.4. Orijinal Boksit ile Heksameta Fosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l heksameta fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.22	1.23	96.55	0.9655
1.51	1.56	97.10	0.9710
1.63	1.67	98.24	0.9824
2.28	2.30	97.20	0.9720
2.39	2.52	94.71	0.9471
2.66	3.03	92.44	0.9244
2.94	3.52	91.89	0.9189
3.23	4.19	87.49	0.8749
3.32	4.64	88.68	0.8868
3.46	5.74	89.14	0.8914
5.56	6.81	82.94	0.8294
6.55	7.09	68.24	0.6824
7.60	8.38	47.76	0.4776
9.61	9.28	28.68	0.2868
9.98	9.87	24.53	0.2453
11.68	11.76	15.46	0.1546
12.59	12.61	24.34	0.2434
12.60	12.64	24.02	0.2402

Tablo E8.5. pH'ya Bağlı Olarak Yapılan Kondense Fosfat Adsorpsiyon Deneyleri Sonrası Elde Edilen Çözeltilerdeki Orto Fosfat Konsantrasyonları (10 mg-P/l kondense fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _s	Tripoli	pH _s	Piro	pH _s	Heksameta
1.24	0.257	1.62	<0.10	1.23	0.123
1.60	<0.10	2.38	<0.10	1.56	<0.10
1.74	0.101	3.71	<0.10	1.67	<0.10
1.94	<0.10	4.44	<0.10	2.30	<0.10
2.32	<0.10	5.67	<0.10	2.52	<0.10
2.61	<0.10	6.07	<0.10	3.03	<0.10
3.27	<0.10	6.91	0.781	3.52	<0.10
3.78	<0.10	7.16	0.914	4.19	<0.10
4.59	<0.10	8.82	0.805	4.64	<0.10
5.41	0.104	9.94	0.718	5.74	0.130
6.08	0.147	11.71	0.698	6.81	<0.10
6.48	0.137	12.62	0.178	7.09	<0.10
6.97	0.574			8.38	<0.10
8.41	0.653			9.28	0.136
9.57	0.640			9.87	0.103
9.98	0.653			11.76	0.257
11.74	0.708			12.61	0.390
12.59	0.720			12.64	0.336
12.96	0.728				

Tablo E8.6. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l organik fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH ₀	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.20	1.13	35.29	0.3529
2.25	2.28	36.85	0.3685
2.76	3.23	39.98	0.3998
3.19	4.29	37.08	0.3708
3.36	5.46	36.58	0.3658
3.74	6.28	33.28	0.3328
4.13	6.67	30.37	0.3037
5.94	7.38	12.05	0.1205
8.65	8.72	7.13	0.0713
10.56	10.04	6.82	0.0682
11.59	11.34	6.45	0.0645
11.90	11.83	4.48	0.0448

Tablo E8.7. Orijinal Boksit ile Adenosin Trifosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l organik fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.22	1.23	56.43	0.5643
2.34	2.36	56.77	0.5677
2.64	3.09	54.73	0.5473
2.98	4.16	48.78	0.4878
3.39	5.70	38.91	0.3891
4.69	6.83	28.21	0.2821
6.98	8.09	15.97	0.1597
10.48	10.21	13.41	0.1341
11.42	11.34	7.47	0.0747

Tablo E8.8. Orijinal Boksit ile Glukoz-1-Fosfatın Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l organik fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 25 °C sıcaklık).

pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.24	1.20	27.43	0.2743
2.36	2.33	29.19	0.2919
2.90	3.19	29.14	0.2914
3.19	4.61	28.04	0.2804
4.09	6.39	24.39	0.2439
5.55	7.67	17.26	0.1726
6.98	8.92	10.18	0.1018
11.65	11.59	8.32	0.0832
10.94	11.98	7.39	0.0739

Tablo E8.9. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=3.3$).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.46	36.25	0.3625	3.64	47.22	0.4722
10	3.65	43.11	0.4311	3.87	53.58	0.5358
15	3.76	47.59	0.4759	3.91	55.82	0.5582
20	3.95	51.33	0.5133	3.94	61.06	0.6106
25	4.09	54.95	0.5495	3.81	63.30	0.6330
30	4.02	55.95	0.5595	3.90	65.18	0.6518
45	4.10	59.44	0.5944	3.94	68.67	0.6857
60	4.22	62.06	0.6206	4.14	70.28	0.7028
90	4.35	64.55	0.6455	4.16	73.02	0.7302
120	4.50	67.30	0.6730	4.12	74.40	0.7440
180	4.57	69.42	0.6942	4.28	75.68	0.7568
240	4.76	69.54	0.6954	4.32	76.15	0.7615
480	4.78	69.95	0.6995	4.80	75.77	0.7517
960	4.91	71.13	0.7113	5.03	75.40	0.7540
1440	5.03	71.45	0.7145	5.07	76.28	0.7628
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.52	51.21	0.5121	3.51	53.13	0.5313
10	3.67	59.07	0.5907	3.73	61.86	0.6186
15	3.83	63.68	0.6368	3.92	65.81	0.6581
20	3.88	65.30	0.6530	4.04	68.52	0.6852
25	4.56	67.29	0.6729	4.22	71.18	0.7118
30	4.56	69.29	0.6929	4.34	73.65	0.7365
45	4.18	72.12	0.7212	4.32	75.12	0.7512
60	4.41	73.48	0.7348	4.42	76.52	0.7652
90	4.60	75.78	0.7578	4.33	78.13	0.7813
120	4.44	77.12	0.7712	4.56	79.75	0.7975
180	4.57	77.97	0.7797	4.77	81.52	0.8152
240	4.78	78.45	0.7845	4.71	81.62	0.8162
480	4.83	80.14	0.8014	4.93	82.40	0.8240
960	4.98	80.51	0.8051	5.11	83.70	0.8370
1440	5.06	81.60	0.8160	5.22	84.51	0.8451

Tablo E8.10. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=3.45$).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.69	37.00	0.3700	3.98	42.89	0.4289
10	4.39	40.81	0.4181	4.49	47.36	0.4736
15	4.65	42.88	0.4288	4.66	48.65	0.4865
20	4.72	43.35	0.4335	4.83	50.64	0.5064
25	4.86	45.24	0.4524	4.91	52.65	0.5265
30	5.07	46.33	0.4633	5.01	53.71	0.5371
45	5.35	50.61	0.5061	5.29	57.48	0.5741
60	5.27	53.36	0.5336	5.37	59.12	0.5912
90	5.35	55.80	0.5580	5.61	61.24	0.6124
120	5.41	57.71	0.5771	5.63	62.53	0.6253
180	5.63	59.41	0.5941	5.82	65.36	0.6536
240	5.65	62.68	0.6268	5.80	67.24	0.6724
480	5.88	60.30	0.6030	6.13	70.30	0.7030
960	6.11	59.65	0.5965	6.18	79.84	0.7984
1440	6.14	65.72	0.6572	6.28	82.19	0.8219
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.95	44.87	0.4487	4.48	51.36	0.5136
10	4.56	51.83	0.5183	4.64	58.18	0.5818
15	4.74	56.42	0.5642	5.12	62.89	0.6289
20	4.98	58.31	0.5831	5.18	64.19	0.6419
25	5.22	62.54	0.6254	5.19	66.65	0.6665
30	5.23	63.01	0.6301	5.40	69.36	0.6936
45	5.49	67.36	0.6736	5.64	73.48	0.7348
60	5.55	67.95	0.6795	5.69	75.24	0.7524
90	5.75	69.83	0.6983	5.78	77.48	0.7748
120	5.81	71.01	0.7101	5.94	77.95	0.7795
180	6.09	73.60	0.7360	6.01	80.24	0.8024
240	6.06	75.96	0.7596	6.23	82.90	0.8290
480	6.09	81.64	0.8164	6.24	87.50	0.8750
960	6.18	85.01	0.8501	6.32	89.86	0.8986
1440	6.29	87.98	0.8798	6.46	90.74	0.9074

Tablo E8.11. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisinin İncelendiği Deneylerde Çözeltilerde Belirlenen Orto Fosfat Konsantrasyonları (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_0=3.45$).

Orto Fosfat Konsantrasyonları, mg-P/l				
Süre, dk	25°C	35°C	45°C	55°C
5	0.195	0.132	0.147	0.146
10	0.204	0.152	0.123	0.136
15	0.245	0.149	0.127	0.151
20	0.243	0.135	0.105	0.146
25	0.234	0.127	0.108	0.146
30	0.233	0.121	0.101	0.166
45	0.116	0.063	0.068	0.148
60	0.130	0.068	0.070	0.161
90	0.118	0.073	0.089	0.226
120	0.104	0.084	0.106	0.238
180	0.116	0.100	0.173	0.346
240	0.185	0.104	0.178	0.394
480	0.218	0.221	0.318	0.497
960	0.166	0.347	0.425	0.664
1440	0.151	0.500	0.544	0.771

Tablo E8.12. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l glisero fosfat konsantrasyonu, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_s=2.76$).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	2.87	24.03	0.2403	2.88	27.56	0.2756
10	2.93	27.41	0.2741	2.96	29.90	0.2990
15	2.93	29.69	0.2669	3.01	31.43	0.3143
20	3.02	31.86	0.3186	3.07	33.60	0.3360
25	3.07	33.11	0.3311	3.11	34.50	0.3450
30	3.10	34.98	0.3989	3.18	36.89	0.3689
45	3.12	36.80	0.3680	3.30	39.89	0.3989
60	3.21	38.45	0.3845	3.41	41.52	0.4152
90	3.22	39.42	0.3942	3.52	41.85	0.4185
120	3.23	39.98	0.3998	3.62	41.90	0.4190
180	3.81	40.09	0.4009	3.93	42.16	0.4216
240	4.13	39.84	0.3984	4.19	42.88	0.4288
480	4.41	40.77	0.4077	4.43	43.35	0.4335
960	4.80	41.89	0.4189	4.77	45.17	0.4517
1440	4.91	42.16	0.4216	4.99	47.57	0.4757
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	2.90	30.19	0.3019	2.92	35.17	0.3517
10	3.02	33.16	0.3316	3.05	37.10	0.3710
15	3.15	35.30	0.3530	3.16	38.91	0.3891
20	3.17	37.59	0.3759	3.23	40.45	0.4045
25	3.23	39.24	0.3924	3.30	42.29	0.4229
30	3.31	41.35	0.4135	3.41	43.56	0.4356
45	3.41	43.10	0.4310	3.61	46.45	0.4645
60	3.61	44.38	0.4438	3.73	48.20	0.4820
90	3.72	44.88	0.4488	3.81	48.99	0.4899
120	3.91	44.88	0.4488	3.96	49.42	0.4942
180	4.02	45.22	0.4582	4.02	51.07	0.5107
240	4.26	46.14	0.4614	4.23	51.94	0.5194
480	4.69	48.05	0.4805	4.45	52.67	0.5267
960	4.93	49.56	0.4956	4.96	54.01	0.5401
1440	5.20	51.64	0.5164	5.23	54.49	0.5449

Tablo E8.13. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.519	0.448	0.420	0.458
1.527	0.597	1.135	0.637
3.270	0.673	2.560	0.744
7.522	0.748	6.537	0.846
11.346	0.865	10.804	0.920
15.221	0.978	14.720	1.028
20.064	0.994	19.527	1.047
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.387	0.461	0.174	0.483
0.861	0.664	0.966	0.663
2.288	0.771	2.145	0.786
6.077	0.892	5.439	0.956
10.186	0.981	9.680	1.032
14.083	1.092	13.453	1.155
19.026	1.097	18.591	1.181

Tablo E8.14. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.712	0.429	0.496	0.451
3.733	0.627	3.303	0.670
8.290	0.671	6.957	0.804
13.071	0.693	11.682	0.832
17.732	0.727	16.190	0.881
22.170	0.783	21.015	0.899
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.212	0.479	0.177	0.482
2.126	0.787	1.732	0.827
5.865	0.913	4.900	1.010
10.388	0.961	9.401	1.061
15.015	0.999	13.897	1.111
19.517	1.048	18.605	1.140

Tablo E8.15. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.996	0.151	0.824	0.168
2.583	0.242	2.355	0.265
4.153	0.335	3.910	0.359
6.155	0.385	5.848	0.415
10.322	0.468	9.676	0.532
15.088	0.491	14.271	0.573
19.826	0.518	19.252	0.575
24.672	0.533	24.140	0.586
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.758	0.174	0.664	0.184
1.982	0.302	1.661	0.334
3.631	0.387	3.244	0.426
5.562	0.444	5.142	0.486
9.302	0.570	8.822	0.618
13.905	0.610	13.377	0.662
18.667	0.633	18.105	0.690
23.531	0.647	22.957	0.704

Tablo E8.16. Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Giderilmesine İyonik Gücün Etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

NaCl Kons., M	Orto Fosfat		Tripoli Fosfat		Glisero Fosfat	
	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g
0.000	69.79	0.6979	60.27	0.6027	39.07	0.3907
0.001	70.03	0.7003	59.01	0.5901	38.91	0.3891
0.010	68.29	0.6829	62.68	0.6268	38.45	0.3845
0.100	66.92	0.6692	55.12	0.5512	38.31	0.3831
1.000	62.43	0.6243	53.15	0.5315	37.18	0.3718

Tablo E8.17 Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Giderilmesine Partikül Boyutunun Etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 10 g/l doz, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

Boyut Fraks., mesh	Orto Fosfat		Tripoli Fosfat		Glisero Fosfat	
	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g
-30+40	5.57	0.0557	3.99	0.0399	1.95	0.0195
-40+50	6.82	0.0682	4.61	0.0461	1.95	0.0195
-50+100	11.31	0.1131	8.45	0.0845	4.90	0.0490
-100+120	20.29	0.2029	10.21	0.1021	6.79	0.0679
-120+140	21.29	0.2129	13.94	0.1394	9.40	0.0940
-140+170	22.79	0.2279	17.56	0.1756	11.59	0.1159
-170+200	26.53	0.2653	19.31	0.1931	16.85	0.1685
-200+325	28.95	0.2895	21.16	0.2116	19.65	0.1965
-200	67.30	0.6730	62.68	0.6268	38.45	0.3845
-325	78.47	0.7847	63.16	0.6316	39.60	0.3960

Tablo E8.18. Orijinal Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Giderilmesine Dozun Etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, orto fosfat: 2 saat temas süresi, $pH_b=3.3$, $pH_s=4.45$; tripoli fosfat: 4 saat temas süresi, $pH_b=3.45$, $pH_s=5.41$; glisero fosfat: 1 saat temas süresi, $pH_b=2.76$, $pH_s=3.2$).

Boksit Dozu, g/l	Orto Fosfat		Tripoli Fosfat		Glisero Fosfat	
	% Ads.	q, mg-P/g	% Ads.	q, mg-P/g	% Ads.	q, mg-P/g
2.5	21.29	0.8516	19.93	0.7972	16.11	0.6444
5	39.28	0.7856	34.25	0.6850	29.56	0.5912
10	67.30	0.6730	62.68	0.6268	38.45	0.3845
20	86.91	0.4347	80.41	0.4021	49.77	0.2489
30	93.14	0.3110	86.82	0.2894	55.79	0.1859
40	96.93	0.2423	90.15	0.2253	61.10	0.1528
50	98.81	0.1976	95.19	0.1904	69.35	0.1387
60					75.85	0.1264
80					86.78	0.1085
100					95.81	0.0958

Tablo E8.19. Orijinal Boksit ile Karışık Orto Fosfat-Tripoli Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l tripoli fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH_s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Toplam
2.38	47.72	56.88	52.38
3.11	52.96	44.58	48.77
3.59	59.06	46.24	52.65
4.20	59.19	57.18	58.18
5.31	46.22	69.94	58.08
5.82	35.24	65.34	50.29
6.26	27.00	62.52	44.76
6.40	19.30	58.46	38.88
7.35	11.26	40.52	27.95
8.20	6.58	34.92	20.75
pH_s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Toplam
2.38	0.2386	0.2844	0.5238
3.11	0.2648	0.2229	0.4877
3.59	0.2953	0.2312	0.5265
4.20	0.2959	0.2859	0.5818
5.31	0.2311	0.3497	0.5808
5.82	0.1762	0.3267	0.5029
6.26	0.1350	0.3126	0.4476
6.40	0.0965	0.2923	0.3888
7.35	0.0563	0.2026	0.2795
8.20	0.0329	0.1746	0.2075

Tablo E8.20. Orijinal Boksit ile Karışık Orto Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Orto Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.52	48.58	25.80	37.19
3.55	67.16	26.98	47.07
3.98	71.66	24.52	48.09
4.29	71.54	27.18	49.36
5.04	66.30	27.60	46.95
5.89	52.32	21.56	36.94
6.40	40.24	22.84	31.54
7.24	25.52	19.52	22.52
7.82	17.90	13.94	15.92
8.89	11.07	9.98	10.52
pH _s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Orto Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.52	0.2429	0.1290	0.3719
3.55	0.3358	0.1345	0.4707
3.98	0.3583	0.1226	0.4809
4.29	0.3577	0.1359	0.4936
5.04	0.3315	0.1380	0.4695
5.89	0.2616	0.1078	0.3694
6.40	0.2012	0.1142	0.3154
7.24	0.1276	0.0976	0.2252
7.82	0.0895	0.0697	0.1592
8.89	0.0554	0.0459	0.1052

Tablo E8.21. Orijinal Boksit ile Karışık Tripoli Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l tripoli ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.36	43.00	31.90	37.45
3.02	35.82	26.44	31.13
3.56	33.94	24.26	29.11
4.17	38.04	29.78	33.91
5.19	56.88	19.78	38.33
6.02	55.58	12.98	34.28
6.45	49.01	11.78	30.29
6.73	41.23	11.01	26.11
7.64	37.40	6.16	20.43
8.29	28.86	0.44	14.65
pH _s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.36	0.2150	0.1595	0.3745
3.02	0.1791	0.1322	0.3113
3.56	0.1697	0.1213	0.2911
4.17	0.1902	0.1489	0.3391
5.19	0.2844	0.0989	0.3833
6.02	0.2779	0.0649	0.3428
6.45	0.2450	0.0589	0.3029
6.73	0.2062	0.0551	0.2611
7.64	0.1735	0.0308	0.2043
8.29	0.1443	0.0022	0.1465

Tablo E8.22. Orijinal Boksit ile Karışık Orto Fosfat-Tripoli Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (3.3 mg-P/l orto, 3.3 mg-P/l tripoli ve 3.3 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; -200 mesh boksit örneği, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %			
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.39	42.51	67.94	16.27	42.24
3.02	49.70	54.61	17.42	40.58
3.43	59.31	49.61	17.40	42.10
3.73	66.30	52.94	15.88	45.04
4.50	68.40	57.00	23.51	49.15
5.51	45.91	75.52	26.79	49.41
6.19	30.79	71.36	25.69	42.61
6.85	16.27	64.52	23.94	34.91
7.16	10.97	54.49	22.73	29.14
8.07	7.00	34.52	13.82	18.44
9.26	4.55	23.42	8.00	11.71
9.94	1.54	18.25	3.51	7.77
pH _s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g			
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.39	0.1403	0.2242	0.0537	0.4182
3.02	0.1640	0.1802	0.0575	0.4017
3.43	0.1957	0.1637	0.0574	0.4168
3.73	0.2188	0.1757	0.0524	0.4459
4.50	0.2257	0.1881	0.0776	0.4865
5.51	0.1515	0.2492	0.0884	0.4891
6.19	0.1016	0.2355	0.0848	0.4219
6.85	0.0537	0.2129	0.0790	0.3456
7.16	0.0362	0.1798	0.0750	0.2885
8.07	0.0231	0.1139	0.0456	0.1826
9.26	0.0150	0.0773	0.0264	0.1159
9.94	0.0051	0.0602	0.0116	0.0769

Tablo E8.23. Farklı Konsantrasyonlarda HCl ile Muamele Edilerek Aktifleştirilen Boksit Örnekleriyle pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Orto Fosfat Adsorpsiyon Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (Aktifleştirme Şartları: 50 g -200 mesh boksit örneği, 1 l HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında 2 st kaynatma. Deney Şartları: 10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 10 g/l doz; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).

0.1 M			0.2 M		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
1.20	37.85	0.3785	1.20	39.10	0.3910
1.85	39.55	0.3955	1.83	41.71	0.4171
2.13	40.95	0.4095	2.14	41.25	0.4125
2.45	40.23	0.4023	2.44	41.98	0.4198
2.57	39.49	0.3949	2.57	39.49	0.3949
3.30	37.50	0.3750	3.90	39.20	0.3920
4.56	35.74	0.3574	5.92	37.24	0.3724
7.47	26.68	0.2668	7.67	28.71	0.2871
9.56	10.69	0.1069	9.51	9.57	0.0957
10.51	9.50	0.0950	10.65	8.96	0.0896
0.4 M			0.6 M		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
1.20	39.25	0.3925	1.21	40.05	0.4005
1.83	38.86	0.3886	1.95	39.73	0.3973
2.25	40.96	0.4096	2.21	39.90	0.3990
2.42	40.25	0.4025	2.41	40.99	0.4099
2.60	36.25	0.3625	2.59	35.00	0.3500
3.42	36.31	0.3631	3.90	33.91	0.3391
4.49	36.75	0.3675	6.29	32.50	0.3250
6.66	31.80	0.3180	8.11	23.46	0.2346
9.42	9.03	0.0903	9.25	8.57	0.0857
10.21	8.43	0.0843			
0.8 M			1.0 M		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
1.22	33.95	0.3395	1.22	36.51	0.3651
1.89	39.84	0.3984	1.94	38.94	0.3894
2.21	40.95	0.4095	2.25	39.90	0.3990
2.40	40.48	0.4048	2.41	41.98	0.4198
2.58	37.24	0.3724	2.59	36.00	0.3600
3.96	35.55	0.3555	3.80	35.07	0.3507
6.28	33.75	0.3375	6.36	33.63	0.3363
8.34	22.57	0.2257	8.44	28.46	0.2846
9.56	8.33	0.0833	9.72	5.33	0.0533
10.22	5.59	0.0559			

Tablo E8.24. Farklı Sıcaklıklarda Isıtılarak Aktifleştirilen Boksit Örnekleriyle pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Orto Fosfat Adsorpsiyon Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (Aktifleştirme Şartları: 50 g -200 mesh boksit örneği farklı sıcaklıklarda 2 st ısıtıldı. Deney Şartları: 10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 10 g/l doz; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).

200 °C			400 °C		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
1.25	24.93	0.2493	1.25	23.53	0.2353
1.96	40.49	0.4049	1.97	36.24	0.3624
2.41	41.82	0.4182	2.48	45.56	0.4556
3.27	43.98	0.4398	3.31	47.72	0.4772
3.78	51.58	0.5158	3.78	62.18	0.6218
5.00	66.42	0.6642	4.42	82.25	0.8225
5.73	49.21	0.4921	5.59	67.69	0.6769
6.21	43.23	0.4323	6.13	61.43	0.6143
7.44	26.55	0.2655	7.40	48.10	0.4810
8.58	20.04	0.2004	8.43	24.03	0.2403
10.61	10.55	0.1055	10.61	11.60	0.1160
11.58	8.97	0.0897	11.63	9.10	0.0910
600 °C			800 °C		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
1.26	77.89	0.7789	1.25	28.23	0.2823
2.02	90.23	0.9023	2.01	42.11	0.4211
2.64	97.59	0.9759	2.55	56.67	0.5667
3.82	97.80	0.9780	3.53	68.06	0.6806
4.18	97.65	0.9765	3.81	79.13	0.7913
4.87	96.84	0.9684	4.18	93.85	0.9385
5.68	94.10	0.9410	4.93	93.13	0.9315
6.27	93.97	0.9397	6.17	82.38	0.8238
7.60	88.91	0.8891	7.82	71.55	0.7155
9.16	49.22	0.4922	9.75	36.67	0.3667
10.61	27.25	0.2725	10.88	20.95	0.2095
11.65	10.97	0.1097	11.73	13.67	0.1367
1000 °C					
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g			
1.24	1.56	0.0156			
1.93	2.56	0.0256			
2.29	15.30	0.1530			
2.74	14.33	0.1433			
2.90	17.07	0.1707			
2.96	18.04	0.1804			
3.11	13.31	0.1331			
3.19	12.29	0.1229			
3.31	13.05	0.1305			
3.72	13.53	0.1353			
4.45	11.70	0.1170			
5.25	9.95	0.0995			
7.94	1.59	0.0159			
9.91	1.47	0.0147			

Tablo E8.25. 600 ve 800°C'de ısıtılarak elde edilmiş aktif boksit örnekleriyle 5 g/l dozda pH'ya bağlı olarak elde edilen orto fosfat giderme verimleri ve adsorpsiyon yoğunlukları (10 mg-P/l konsantrasyonunda orto fosfat çözeltileri; 2 saat çalkalama süresi; 25 °C sıcaklık).

600 °C			800 °C		
pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
2.91	96.85	1.9370	2.31	30.26	0.6052
3.22	96.89	1.9378	2.78	34.87	0.6974
3.45	96.92	1.9384	3.00	37.49	0.7498
3.72	97.02	1.9404	3.17	42.16	0.8432
3.99	97.12	1.9424	3.39	51.33	1.0266
4.46	97.97	1.9594	3.54	58.41	1.1682
5.35	86.56	1.7312	3.61	61.93	1.2386
6.64	73.98	1.4796	3.89	71.03	1.4206
7.34	67.19	1.3438	4.07	72.90	1.4580
8.25	39.86	0.7972	4.94	66.29	1.3258
9.19	29.59	0.5918	6.04	52.20	1.0440
11.32	18.55	0.3710	6.74	39.24	0.7848
			7.54	36.00	0.7200
			8.16	25.80	0.5160
			9.42	25.03	0.5006
			9.96	23.03	0.4606
			10.28	11.04	0.2208

Tablo E8.26. Aktif boksit ile Orto Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

2.5 g/l			
pH _h	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.74	1.90	60.42	2.4168
2.61	2.65	71.06	2.8424
2.66	2.80	70.30	2.8120
2.69	2.91	72.42	2.8968
2.79	3.05	70.56	2.8224
2.89	3.23	71.42	2.8568
3.16	3.50	72.55	2.9020
3.27	3.71	73.05	2.9220
3.57	3.89	73.50	2.9400
3.48	4.32	73.80	2.9520
3.80	5.44	62.81	2.5124
3.95	6.94	40.74	1.6296
7.78	7.59	31.89	1.2756
10.31	9.42	18.42	0.7368
10.61	9.96	12.06	0.4824
10.83	10.36	6.70	0.2680
5.0 g/l			
pH _h	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
2.82	2.91	96.85	1.9370
2.90	3.22	96.89	1.9378
3.01	3.45	96.92	1.9384
3.09	3.72	97.02	1.9404
3.23	3.99	97.12	1.9424
3.47	4.46	97.97	1.9594
3.86	5.35	86.56	1.7312
4.85	6.64	73.98	1.4796
6.42	7.34	67.19	1.3438
8.04	8.25	39.86	0.7972
8.91	9.19	29.59	0.5918
10.52	10.59	27.81	0.5562
11.50	11.32	18.55	0.3710
10.0 g/l			
pH _h	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.22	1.26	77.89	0.7789
1.92	2.02	90.23	0.9023
2.31	2.64	97.59	0.9759
2.82	2.82	97.80	0.9780
3.05	4.18	97.65	0.9765
3.14	4.87	96.84	0.9684
3.46	5.68	94.10	0.9410
4.00	6.27	93.97	0.9397
5.30	7.60	88.91	0.8891
5.61	9.16	49.22	0.4922
10.60	10.61	27.25	0.2725
11.64	11.65	10.97	0.1097

Tablo E8.27. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l tripoli fosfat konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

2.5 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
2.21	2.18	45.15	1.8060
2.54	2.90	48.06	1.9224
2.58	3.88	48.90	1.9560
2.67	4.16	49.06	1.9624
2.73	4.37	49.24	1.9696
2.83	5.06	44.89	1.7956
2.98	5.13	50.06	2.0024
3.60	5.85	40.18	1.6072
4.66	6.71	31.70	1.2680
8.56	8.25	24.77	0.9908
10.16	9.68	20.05	0.8020
10.57	10.17	16.99	0.6796
5.0 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
2.65	2.74	72.79	1.4558
2.80	3.16	72.09	1.4418
2.90	3.41	74.15	1.4830
3.05	3.74	72.33	1.4466
3.23	4.17	72.68	1.4536
3.50	4.82	74.21	1.4842
4.90	5.81	76.67	1.5334
5.44	6.51	64.97	1.2994
7.59	8.13	37.46	0.7492
9.42	9.85	23.23	0.4646
9.96	10.62	17.48	0.3496
10.36	11.41	12.17	0.2434
10.0 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
2.40	2.48	81.84	0.8184
2.90	3.71	82.13	0.8213
3.12	4.16	86.32	0.8632
3.26	4.53	92.34	0.9234
3.44	5.33	97.47	0.9747
3.66	5.79	97.05	0.9705
4.16	6.28	94.62	0.9462
5.49	7.02	89.02	0.8902
6.28	7.48	84.78	0.8478
8.21	8.35	61.95	0.6195
9.79	9.04	42.88	0.4288
10.37	9.45	32.76	0.3276
11.71	11.54	20.80	0.2080

Tablo E8.28. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Giderilmesine pH'nın Etkisi (10 mg-P/l glisero fosfat konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık).

2.5 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.34	1.37	42.77	1.7108
2.22	2.28	47.08	1.8832
2.60	2.63	48.34	1.9336
2.75	2.82	48.09	1.9236
2.89	3.03	47.08	1.8832
2.98	3.19	38.72	1.5488
3.07	4.05	38.25	1.5300
3.11	5.22	37.95	1.5180
3.85	5.77	37.31	1.4924
5.79	6.87	35.43	1.4172
8.43	8.43	24.79	0.9916
10.36	9.67	14.66	0.5864
10.82	10.29	11.62	0.4648
11.69	11.53	3.02	0.1208
5.0 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.41	1.39	63.28	1.2656
2.31	2.34	70.69	1.4138
2.57	2.87	70.12	1.4024
2.62	3.15	71.21	1.4242
2.70	3.34	71.21	1.4242
2.83	3.67	72.65	1.4530
3.29	3.99	70.12	1.4024
3.32	4.72	71.13	1.4226
3.52	5.81	63.03	1.2606
5.20	6.73	48.34	0.9668
5.94	7.12	41.00	0.8200
6.51	7.50	36.95	0.7390
7.20	8.11	29.10	0.5820
8.72	8.69	23.78	0.4756
10.22	9.45	21.00	0.4200
10.69	9.98	12.38	0.2476
11.69	11.46	5.04	0.1008
10.0 g/l			
pH _b	pH _s	% Adsorpsiyon	q, mg-P/g
1.43	1.42	84.55	0.8455
2.46	2.48	90.88	0.9088
3.00	3.81	88.10	0.8810
3.28	4.27	85.57	0.8557
3.65	5.06	82.86	0.8286
4.49	6.50	72.65	0.7265
5.86	7.46	54.42	0.5442
6.63	8.01	41.00	0.4100
8.58	8.76	31.88	0.3188
9.81	9.14	24.03	0.2403
11.05	10.38	13.65	0.1365
11.50	11.11	7.32	0.0732

Tablo E8.29. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=3.48$).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.69	42.92	1.717	3.68	47.22	1.889
10	3.88	44.92	1.797	3.76	49.21	1.968
15	4.03	49.21	1.968	3.93	54.45	2.178
20	4.11	53.22	2.129	4.02	59.69	2.388
25	4.15	55.49	2.220	4.19	63.43	2.537
30	4.29	58.76	2.350	4.20	64.17	2.567
45	4.50	61.52	2.461	4.44	68.16	2.726
60	4.61	65.04	2.601	4.55	70.66	2.826
90	4.70	68.96	2.758	4.94	73.61	2.944
120	4.80	72.71	2.908	4.95	76.75	3.070
180	4.91	73.86	2.954	5.17	77.1	3.084
240	5.02	75.75	3.030	5.21	79.84	3.194
480	5.20	78.1	3.124	5.31	82.07	3.283
960	5.48	79.45	3.178	5.51	84.2	3.368
1440	5.72	81.56	3.262	5.74	85.99	3.440
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.58	54.45	2.178	3.69	59.73	2.389
10	3.89	58.69	2.348	3.98	63.16	2.526
15	4.04	62.92	2.517	4.06	67.24	2.690
20	4.21	66.17	2.647	4.31	70.95	2.838
25	4.37	68.00	2.720	4.40	74.34	2.974
30	4.41	72.11	2.884	4.45	77.93	3.117
45	4.59	73.98	2.959	4.55	80.01	3.200
60	4.83	74.98	2.999	4.88	83.14	3.326
90	4.98	77.85	3.114	5.01	85.51	3.420
120	5.06	81.05	3.242	5.10	88.26	3.530
180	5.31	82.18	3.287	5.32	90.06	3.602
240	5.36	83.09	3.324	5.45	92.54	3.702
480	5.51	85.85	3.434	5.66	93.65	3.746
960	5.78	87.20	3.488	5.81	96.14	3.845
1440	5.81	88.99	3.560	5.99	97.05	3.882

Tablo E8.30. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, $pH_b=4.05$).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	4.19	49.47	0.989	4.45	53.30	1.066
10	4.73	53.71	1.074	4.68	60.06	1.201
15	4.93	58.42	1.168	4.87	62.18	1.244
20	5.15	61.24	1.225	4.99	65.24	1.305
25	5.20	64.07	1.281	5.26	70.19	1.404
30	5.25	65.48	1.310	5.28	71.36	1.427
45	5.57	68.25	1.365	5.44	75.36	1.507
60	5.61	69.90	1.398	5.51	79.37	1.587
90	5.65	72.82	1.456	5.66	82.15	1.643
120	5.81	76.15	1.523	5.82	84.50	1.690
180	5.82	80.50	1.610	5.85	86.39	1.728
240	5.88	82.85	1.657	5.91	88.62	1.772
480	6.01	88.95	1.779	6.06	90.95	1.819
960	6.19	94.28	1.886	6.17	96.58	1.932
1440	6.27	96.27	1.925	6.35	97.66	1.953
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g	pH_s	% Ads.	q, mg-P/g
5	4.17	57.36	1.147	4.20	62.25	1.245
10	4.75	63.95	1.279	4.76	70.76	1.415
15	4.88	71.91	1.438	4.91	78.42	1.568
20	4.99	75.36	1.507	5.01	80.60	1.612
25	5.18	77.32	1.546	5.21	83.42	1.668
30	5.22	79.80	1.596	5.33	84.30	1.686
45	5.49	82.62	1.652	5.41	86.65	1.733
60	5.71	84.50	1.690	5.57	88.20	1.765
90	5.56	87.09	1.742	5.75	91.10	1.822
120	5.70	88.74	1.775	5.90	92.38	1.845
180	5.99	91.56	1.831	6.01	95.02	1.900
240	6.03	93.68	1.874	6.11	97.43	1.949
480	6.10	96.03	1.921	6.21	97.90	1.958
960	6.22	97.61	1.952	6.40	98.80	1.976
1440	6.28	98.17	1.963	6.51	99.11	1.982

Tablo E8.31. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonuna Sürenin ve Sıcaklığın Etkisi (10 mg-P/l orto fosfat konsantrasyonu, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, pH_i=3.32).

Sıcaklık	25°C			35°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.65	42.27	0.845	3.66	52.14	1.043
10	3.96	48.34	0.967	3.75	55.18	1.104
15	4.07	51.38	1.028	4.01	56.70	1.134
20	4.20	53.41	1.068	4.13	59.48	1.190
25	4.33	54.93	1.099	4.37	62.78	1.256
30	4.37	57.96	1.159	4.39	65.70	1.314
45	4.93	62.03	1.241	4.52	70.37	1.407
60	4.65	63.53	1.271	4.58	73.96	1.479
90	4.71	68.35	1.367	4.61	76.18	1.524
120	4.70	71.13	1.423	4.64	77.72	1.554
180	4.89	75.69	1.514	4.78	81.26	1.625
240	4.99	76.96	1.539	4.91	81.77	1.635
480	5.06	79.35	1.587	4.96	83.73	1.675
960	5.21	81.26	1.625	5.03	84.05	1.681
1440	5.23	83.58	1.672	5.37	86.05	1.721
Sıcaklık	45°C			55°C		
Süre, dk	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g	pH _s	% Ads.	q, mg-P/g
5	3.71	55.66	1.155	3.71	61.33	1.226
10	3.78	61.19	1.224	3.80	66.24	1.325
15	4.06	65.26	1.305	4.06	70.03	1.401
20	4.15	70.12	1.402	4.11	74.16	1.483
25	4.34	73.25	1.465	4.17	78.21	1.564
30	4.55	76.69	1.534	4.30	81.05	1.621
45	4.61	79.93	1.599	4.41	84.15	1.683
60	4.69	82.54	1.651	4.62	86.93	1.739
90	4.71	85.11	1.702	4.69	89.80	1.796
120	4.81	86.85	1.737	4.80	90.56	1.811
180	4.90	87.43	1.745	4.82	93.24	1.865
240	4.95	88.81	1.776	4.88	94.92	1.898
480	5.09	90.03	1.801	4.99	95.45	1.909
960	5.12	92.16	1.843	5.11	96.63	1.933
1440	5.19	92.95	1.859	5.27	97.17	1.943

Tablo E8.32. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.48$, $pH_s=4.32$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.117	0.953	0.314	1.874
0.485	1.637	0.882	2.647
1.263	2.495	2.325	3.070
2.728	2.908	5.672	3.731
6.161	3.536	10.012	3.995
10.768	3.693	14.738	4.105
15.360	3.856	19.713	4.115
20.118	3.953		
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.209	1.916	0.322	2.871
0.567	2.773	1.174	3.530
1.895	3.242	4.490	4.204
5.004	3.998	8.976	4.410
9.538	4.185	13.685	4.526
14.165	4.334	18.444	4.622
19.011	4.396		

Tablo E8.33. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 4 saat temas süresi, $pH_b=4.05$, $pH_s=5.88$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.191	0.962	0.104	0.979
0.731	1.354	0.281	1.444
1.714	1.657	1.138	1.772
5.163	1.967	4.487	2.103
9.768	2.046	8.796	2.241
14.265	2.147	13.553	2.290
19.017	2.197	18.285	2.343
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.112	1.478	0.145	1.471
0.632	1.874	0.257	1.946
3.584	2.283	3.021	2.396
7.982	2.404	7.090	2.582
12.548	2.491	11.813	2.638
17.328	2.534	16.707	2.659

Tablo E8.34. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu için Farklı Sıcaklıklardaki Denge Bilgileri (2.5-30 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl konsantrasyonu, 2 saat temas süresi, $pH_b=3.32$, $pH_s=4.72$).

25°C		35°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.154	0.469	0.337	0.933
0.503	0.899	1.127	1.275
1.385	1.223	2.228	1.554
2.887	1.423	5.034	1.993
5.676	1.865	9.256	2.149
10.054	1.989	14.203	2.160
14.890	2.022	18.963	2.207
19.512	2.098		
45°C		55°C	
C_e , mg-P/l	q , mg-P/g	C_e , mg-P/l	q , mg-P/g
0.163	0.967	0.329	1.434
0.716	1.357	0.944	1.811
1.315	1.737	3.666	2.267
4.156	2.169	7.714	2.457
8.295	2.341	12.433	2.514
13.090	2.382	17.424	2.515
18.049	2.390		

Tablo E8.35. Aktif Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Giderilmesine İyonik Gücün Etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, (a) Orto fosfat: 2.5 g/l doz, $pH_b=3.48$, $pH_s=4.32$, 2 saat temas süresi; (b) tripoli fosfat: 5 g/l doz, $pH_b=4.05$, $pH_s=5.81$, 4 saat temas süresi; (c) glisero fosfat: 5 g/l doz, $pH_b=3.32$, $pH_s=4.72$, 2 saat temas süresi).

NaCl Kons., M	Orto Fosfat		Tripoli Fosfat		Glisero Fosfat	
	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g
0.000	73.49	2.940	84.47	1.689	73.73	1.555
0.001	73.04	2.922	84.15	1.683	75.48	1.510
0.010	72.71	2.908	82.85	1.657	71.13	1.423
0.100	71.85	2.874	80.16	1.603	69.52	1.390
1.000	70.96	2.838	78.43	1.569	66.97	1.339

Tablo E8.36. Aktif Boksit ile Orto, Tripoli ve Glisero Fosfatın Giderilmesine Dozun Etkisi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 0.01 M NaCl, 25°C, (a) Orto fosfat: $pH_b=3.48$, $pH_s=4.32$, 2 saat temas süresi; (b) tripoli fosfat: $pH_b=4.05$, $pH_s=5.81$, 4 saat temas süresi; (c) glisero fosfat: $pH_b=3.32$, $pH_s=4.72$, 2 saat temas süresi).

Boksit Dozu, g/l	Orto Fosfat		Tripoli Fosfat		Glisero Fosfat	
	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g	% Ads.	q , mg-P/g
0.5	19.09	3.818	11.04	2.208		
1.0	35.34	3.534	19.60	1.960		
1.5	50.16	3.344	28.95	1.930		
2.0	62.34	3.177	38.17	1.909	33.05	1.653
2.5	72.71	2.908	46.51	1.860	38.49	1.540
5.0	96.95	1.930	82.85	1.657	71.13	1.423
7.5	97.13	1.295	93.69	1.249	79.51	1.060
10.0	97.31	0.973	96.50	0.965	84.56	0.846
15.0			98.05	0.654	93.89	0.626
20.0					98.13	0.491

Tablo E8.37. Aktif Boksit ile Karışık Orto Fosfat-Tripoli Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l tripoli fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Toplam
2.32	93.16	66.22	79.60
2.82	94.04	62.34	78.19
3.07	94.64	60.80	77.72
3.29	94.24	60.26	77.25
3.34	95.64	61.20	78.42
3.82	95.42	61.70	78.56
4.24	94.74	74.32	84.53
5.02	82.12	80.51	81.31
6.02	71.45	83.29	77.46
6.87	60.56	85.48	73.02
7.13	59.74	86.28	73.01
8.44	32.26	83.16	57.71
9.48	21.04	78.62	49.47
9.99	14.06	67.94	41.00
10.27	10.64	55.58	33.11
pH _s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Toplam
2.32	0.932	0.662	1.592
2.82	0.941	0.623	1.564
3.07	0.946	0.608	1.554
3.29	0.942	0.603	1.545
3.34	0.956	0.612	1.568
3.82	0.954	0.617	1.571
4.24	0.947	0.743	1.691
5.02	0.821	0.805	1.626
6.02	0.715	0.833	1.549
6.87	0.606	0.855	1.460
7.13	0.597	0.863	1.460
8.44	0.333	0.832	1.154
9.48	0.210	0.786	0.989
9.99	0.141	0.679	0.820
10.27	0.106	0.556	0.662

Tablo E8.38. Aktif Boksit ile Karışık Orto Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l orto ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _s	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Orto Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.50	92.74	54.16	73.45
3.73	92.34	61.42	76.88
4.05	92.70	63.59	78.14
4.49	96.42	63.15	79.78
4.85	95.98	62.59	79.28
5.02	94.28	60.56	77.42
5.19	94.08	58.94	76.51
6.77	65.92	45.42	55.67
7.08	63.42	41.42	52.42
8.89	51.30	34.78	43.04
9.31	39.82	30.24	35.03
9.80	31.84	28.45	30.14
pH _s	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Orto Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.50	0.927	0.542	1.469
3.73	0.923	0.614	1.538
4.05	0.927	0.636	1.563
4.49	0.964	0.632	1.596
4.85	0.960	0.626	1.586
5.02	0.943	0.606	1.548
5.19	0.941	0.589	1.530
6.77	0.659	0.454	1.113
7.08	0.634	0.414	1.048
8.89	0.513	0.348	0.861
9.31	0.398	0.302	0.701
9.80	0.318	0.285	0.603

Tablo E8.39. Aktif Boksit ile Karışık Tripoli Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (5 mg-P/l tripoli ve 5 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler; 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH,	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %		
	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.35	67.92	58.20	63.06
2.90	63.74	67.72	65.73
3.13	61.48	71.76	66.62
3.44	60.10	73.26	66.68
3.62	59.76	76.30	68.03
3.99	65.46	76.16	70.81
4.46	75.62	74.88	75.25
5.74	81.08	61.52	71.30
6.81	85.80	54.96	70.38
7.21	86.72	53.62	70.17
8.45	80.06	41.52	60.79
9.33	71.14	32.66	51.90
9.91	55.48	26.12	40.80
10.40	41.80	19.74	30.77
pH,	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g		
	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.35	0.679	0.582	1.261
2.90	0.637	0.677	1.315
3.13	0.615	0.718	1.332
3.44	0.601	0.733	1.334
3.62	0.598	0.763	1.361
3.99	0.655	0.762	1.416
4.46	0.756	0.749	1.505
5.74	0.811	0.615	1.426
6.81	0.858	0.550	1.408
7.21	0.867	0.536	1.403
8.45	0.801	0.415	1.216
9.33	0.711	0.327	1.038
9.91	0.555	0.261	0.816
10.40	0.418	0.197	0.615

Tablo E8.40. Aktif Boksit İle Karışık Orto Fosfat-Tripoli Fosfat-Glisero Fosfat Çözeltilerinden pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri ve Adsorpsiyon Yoğunlukları (3.3 mg-P/l orto, 3.3 mg-P/l tripoli ve 3.3 mg-P/l glisero fosfat içeren çözeltiler, , 5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25°C sıcaklık).

pH _i	Bireysel ve Toplam Giderme Verimleri, %			
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.35	93.45	75.64	51.42	73.50
2.81	93.76	77.09	63.06	77.96
3.10	93.30	72.48	64.64	76.81
3.30	94.03	77.54	66.88	79.48
3.45	94.24	81.33	69.30	81.62
4.00	93.67	86.58	71.00	83.74
4.42	93.12	88.57	66.88	82.86
5.81	77.48	89.58	64.56	77.21
6.71	59.18	81.33	57.18	65.90
7.10	55.87	72.15	50.24	59.42
8.21	45.61	64.03	47.75	52.46
9.35	25.33	50.27	38.82	38.14
9.89	11.61	45.33	19.51	25.48
10.34	7.70	39.57	13.79	20.35
pH _i	Adsorpsiyon Yoğunlukları, mg-P/g			
	Orto Fosfat	Tripoli Fosfat	Glisero Fosfat	Toplam
2.35	0.617	0.499	0.339	1.455
2.81	0.619	0.509	0.416	1.544
3.10	0.616	0.478	0.427	1.521
3.30	0.621	0.512	0.441	1.574
3.45	0.622	0.537	0.457	1.616
4.00	0.618	0.571	0.469	1.658
4.42	0.615	0.585	0.441	1.641
5.81	0.511	0.591	0.426	1.529
6.71	0.391	0.537	0.377	1.305
7.10	0.369	0.476	0.332	1.177
8.21	0.301	0.423	0.315	1.039
9.35	0.167	0.332	0.256	0.755
9.89	0.077	0.299	0.129	0.505
10.34	0.051	0.261	0.091	0.403

Tablo E8.41. Orijinal Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Orto Fosfatın Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l orto fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=3.3$ $pH_s=4.45$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.673 mg-P/g boksit olan örnekler, 10. g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH_b	pH_s	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.09	1.01	50.32	0.334
1.39	1.28	40.32	0.402
1.71	1.60	36.43	0.428
2.17	2.15	19.61	0.541
2.53	2.49	16.06	0.565
2.87	2.77	13.24	0.584
3.23	3.12	9.16	0.611
3.47	3.60	7.51	0.622
3.69	4.05	3.99	0.646
3.94	4.22	3.21	0.651
4.40	4.44	3.06	0.652
5.71	5.43	5.09	0.639
6.95	6.78	9.02	0.612
7.98	6.88	11.98	0.592
9.13	7.41	15.13	0.571
9.48	7.52	17.91	0.552
10.01	8.75	27.17	0.490
10.45	9.24	36.06	0.430
10.26	9.36	35.08	0.437
11.30	11.00	58.79	0.277
11.67	11.47	63.60	0.245
13.09	13.01	75.83	0.163

Tablo E8.42. Orijinal Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Fosfatların Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l tripoli fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 4 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=3.45$ $pH_s=5.65$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.627 mg-P/g boksit olan örnekler, 10 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH_b	pH_s	Orto K., mg-P/l	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.01	1.04	0.904	39.93	0.377
1.32	1.64	0.617	30.92	0.433
2.22	2.55	0.303	21.07	0.495
2.77	2.89	0.378	17.69	0.516
3.03	3.37	0.341	14.77	0.534
3.60	4.20	0.293	12.36	0.549
4.27	5.33	0.244	8.76	0.572
6.09	6.58	0.229	11.92	0.552
8.06	7.31	0.121	14.92	0.533
8.66	7.50	0.129	18.67	0.510
9.13	7.68	0.189	20.55	0.498
10.31	9.37	0.189	36.25	0.400
11.34	10.93	0.690	78.04	0.138
12.66	12.56	1.654	84.73	0.096

Tablo E8.43. Orijinal Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Glisero Fosfat Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l glisero fosfat çözeltisi, 10 g/l doz, 0.01 M NaCl, 1 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=2.76$, $pH_s=3.2$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 0.385 mg-P/g boksit olan örnekler, 10 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH_b	pH_s	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.04	1.06	8.71	0.351
1.59	1.51	8.12	0.353
2.41	2.21	7.79	0.355
2.68	2.63	6.81	0.358
3.05	3.11	5.82	0.362
3.31	3.43	4.03	0.369
3.67	3.80	3.21	0.372
4.03	4.20	5.56	0.363
5.01	4.95	11.10	0.342
6.26	6.16	18.74	0.312
9.09	7.32	20.41	0.306
9.93	9.57	35.65	0.247
11.17	10.98	79.51	0.079
12.53	12.42	87.16	0.049

Tablo E8.44. Aktif Boksit ile Orto Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Orto Fosfatın Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l orto fosfat çözeltisi, 2.5 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=3.48$ $pH_s=4.32$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 2.952 mg-P/g boksit olan örnekler, 2.5 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH_b	pH_s	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.04	1.06	53.43	1.375
1.62	1.65	40.29	1.763
2.13	2.16	21.17	2.327
2.49	2.41	18.45	2.407
2.71	2.81	15.16	2.504
3.19	3.10	14.26	2.531
3.34	3.62	10.51	2.642
3.70	4.04	9.87	2.660
3.83	4.42	6.11	2.772
4.25	5.05	5.67	2.785
5.81	5.79	10.11	2.654
7.05	6.66	13.29	2.560
7.73	7.04	16.34	2.470
9.46	9.13	21.41	2.320
9.90	9.75	29.36	2.085
10.62	10.31	38.57	1.813
11.31	11.21	63.71	1.071
11.69	11.60	72.12	0.823
12.81	12.76	81.49	0.546

Tablo E8.45. Aktif Boksit ile Tripoli Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Fosfatların Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l tripoli fosfat çözeltisi, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl, 4 saat temas süresi, 25 °C, $pH_0=4.90$, $pH_s=5.88$; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 1.657 mg-P/g boksit olan örnekler, 5.0 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH_b	pH_s	Orto K., mg-P/l	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.03	1.07	1.294	41.94	0.962
1.42	1.51	1.026	36.24	1.057
2.53	2.31	0.669	28.08	1.192
2.81	3.05	0.527	19.83	1.328
3.11	3.42	0.505	17.61	1.365
3.71	4.13	0.505	16.92	1.377
4.36	5.26	0.375	11.83	1.461
6.06	6.61	0.309	17.24	1.371
8.18	7.29	0.424	22.13	1.290
8.99	7.55	0.446	28.56	1.184
9.34	7.87	0.627	30.41	1.153
10.41	9.11	0.914	46.24	0.891
11.41	10.85	1.862	80.13	0.329
12.67	12.52	2.447	90.27	0.161

Tablo E8.46. Aktif Boksit ile Glisero Fosfat Adsorpsiyonu Sonrası Elde Edilen Örneklerden Glisero Fosfat Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (Adsorpsiyon şartları: 10 mg-P/l glisero fosfat çözeltisi, 5.0 g/l doz, 0.01 M NaCl, 2 saat temas süresi, 25 °C, pH₀=3.32, pH_s= 4.72; Desorpsiyon Şartları: Adsorpsiyon yoğunluğu: 1.423 mg-P/g boksit olan örnekler, 5.0 g/l doz, 2 saat çalkalama, 25°C sıcaklık).

pH ₀	pH _s	% Desorpsiyon	q, mg-P/g
1.03	1.03	14.02	1.223
1.52	1.51	10.11	1.279
2.40	2.33	10.26	1.277
2.59	2.50	9.43	1.288
3.10	3.20	9.05	1.294
3.27	3.54	7.49	1.316
3.43	3.93	6.66	1.328
4.00	4.30	5.08	1.350
5.22	5.13	5.52	1.344
6.28	6.18	18.21	1.164
9.13	7.61	22.19	1.107
10.03	9.84	37.43	0.890
10.99	10.96	54.44	0.648
12.57	12.47	83.65	0.233

Tablo E8.47. Farklı pH'lardaki Çözeltilerden Orto Fosfatın Kolon Sisteminde Giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25±5 ml/saat akış hızı; 25 °C).

İşlenen Çözelti Mikt., Yatak Hacmi	Elde Edilen Son pH'lar			Bağıl konsantrasyonlar (C/C ₀)		
	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0
2	7.51	8.23	8.61	0	0	0
4	7.07	8.02	8.11	0	0	0.050
6	6.73	7.75	8.03	0	0	0.050
8	6.40	7.59	7.65	0	0	0.163
10	4.93	7.40	7.80	0	0	0.214
12	4.31	7.87	7.80	0	0	0.233
14	4.11	7.97	7.98	0	0	0.493
16	3.34	7.72	7.97	0	0	0.528
18	3.00	7.68	7.97	0	0	0.513
20	2.15	7.64	7.94	0	0	0.498
22	2.12	7.51	7.97	0	0	0.508
24	2.02	7.38	7.84	0	0	0.533
26	2.04	7.27	7.84	0	0	0.550
28	2.03	7.33	7.91	0.013	0	0.590
30	2.02	7.11	7.89	0.041	0	0.615
32	2.01	7.04	7.85	0.087	0	0.628
34	2.00	6.98	7.81	0.118	0	0.640
36	2.00	6.94	7.76	0.229	0	0.660
38	2.00	6.87	7.67	0.271	0	0.613
40	2.01	6.65	7.59	0.283	0	0.633
42	2.00	6.61	7.51	0.338	0	0.620

Tablo E8.47'den devam

44	2.00	6.28	7.45	0.391	0	0.638
46	2.01	6.11	7.40	0.416	0	0.687
48	2.01	6.15	7.35	0.500	0	0.693
50	1.98	5.87	7.25	0.518	0	0.695
52	1.97	5.65	7.13	0.543	0	0.710
54	1.98	4.79	7.07	0.593	0	0.755
56	1.97	4.67	6.92	0.615	0.024	0.777
58	1.97	4.11	6.96	0.650	0.113	0.760
60	2.04	3.75	6.85	0.621	0.361	0.771
62	2.02	3.62	6.87	0.640	0.618	0.795
64	2.03	3.51	6.73	0.648	0.850	0.797
66	2.05	3.44	6.88	0.667	1.000	0.770
68	2.05		6.73	0.690		0.790
70	2.05		6.78	0.732		0.780
72	2.05		6.66	0.750		0.702
74	2.04		6.57	0.797		0.712
76	2.03		6.53	0.805		0.670
78	2.06		6.62	0.815		0.710
80	2.05		6.58	0.822		0.682
82	2.04		6.45	0.830		0.702
84	2.04		6.57	0.862		0.685
86	2.04		6.53	0.889		0.687
88	2.04		6.37	0.982		0.687
90	2.03		6.42	1.000		0.692
92			6.42			0.697
94			6.47			0.722
96			6.35			0.712
98			6.34			0.672
100			6.23			0.722
102			6.21			0.702
104			6.30			0.700
106			6.18			0.712
108			6.17			0.702
110			6.17			0.715
112			6.16			0.717
114			6.17			0.765
116			6.15			0.782
118			6.13			0.807
120			6.13			0.840
122			6.05			0.862
124			6.01			0.907
126			5.99			0.977
128			5.92			1.000

Tablo E8.48. Farklı pH'lardaki Çözeltilerden Tripoli Fosfatın Kolon Sisteminde Giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25±5 ml/saat akış hızı; 25 °C).

İşlenen Çözelti Mikt., Yatak Hacmi	Elde Edilen Son pH'lar			Bağıl konsantrasyonlar (C/C ₀)		
	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0
2	7.53	7.81	7.61	0	0	0.011
4	6.83	7.79	7.80	0	0	0.011
6	5.80	7.81	7.91	0	0	0.010
8	4.46	7.76	7.74	0	0	0.013
10	4.29	7.57	7.75	0.076	0	0.043
12	2.89	7.15	7.91	0.123	0	0.161
14	2.26	7.05	7.79	0.105	0	0.244
16	2.22	6.93	7.81	0.127	0	0.249
18	2.07	6.74	7.79	0.119	0	0.303
20	2.04	6.64	7.55	0.132	0.042	0.345
22	2.03	6.62	7.58	0.124	0.075	0.383
24	2.02	6.53	7.38	0.145	0.094	0.409
26	2.01	6.17	7.21	0.206	0.165	0.510
28	2.01	5.67	7.16	0.249	0.236	0.594
30	2.02	5.55	7.15	0.412	0.331	0.614
32	2.01	5.38	7.13	0.479	0.413	0.628
34	2.01	5.30	7.10	0.562	0.522	0.640
36	2.00	5.25	7.10	0.614	0.598	0.660
38	2.00	5.13	7.07	0.721	0.687	0.660
40	2.01	5.11	7.07	0.779	0.794	0.665
42	2.00	5.06	7.05	0.825	0.866	0.680
44	2.00	5.01	7.03	0.894	0.971	0.695
46	2.01	5.00	6.99	0.926	1.000	0.746
48	2.01		6.97	0.975		0.736
50	1.99		6.97	1.000		0.760
52			6.95			0.812
54			6.91			0.807
56			6.88			0.827
58			6.85			0.820
60			6.85			0.863
62			6.87			0.883
64			6.78			0.900
66			6.79			0.909
68			6.75			0.929
70			6.75			0.964
72			6.73			0.977
74			6.69			1.000

Tablo E8.49. Farklı pH'lardaki Çözeltilerden Glisero Fosfatın Kolon Sisteminde Giderilmesi (10 mg-P/l başlangıç konsantrasyonu; 0.01 M NaCl; 25 g -50+100 mesh orijinal boksit örneği; 12.5 ml yatak hacmi; 25±5 ml/saat akış hızı; 25 °C).

İşlenen Çözelti Mikt., Yatak Hacmi	Elde Edilen Son pH'lar			Bağıl konsantrasyonlar (C/C ₀)		
	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0	pH=2.0	pH=2.5	pH=3.0
2	7.73	7.90	8.06	0	0	0.021
4	7.45	7.81	7.87	0	0	0.064
6	7.13	7.79	7.75	0	0	0.116
8	6.85	7.76	7.66	0	0	0.167
10	5.65	7.79	7.61	0	0	0.198
12	4.33	7.49	7.55	0	0.094	0.251
14	3.69	7.23	7.52	0	0.121	0.289
16	2.99	7.05	7.41	0	0.169	0.321
18	2.46	6.92	7.38	0	0.205	0.389
20	2.28	6.67	7.26	0.145	0.241	0.461
22	2.16	6.41	7.23	0.256	0.256	0.559
24	2.09	6.36	7.13	0.321	0.294	0.627
26	2.05	6.27	7.02	0.469	0.341	0.782
28	2.03	6.25	6.85	0.598	0.378	0.865
30	2.01	6.10	6.66	0.745	0.426	0.984
32	2.01	5.90	6.55	0.869	0.477	1.00
34	2.00	5.57		0.987	0.563	
36	2.00	5.37		1.00	0.645	
38		5.16			0.698	
40		5.10			0.766	
42		5.07			0.863	
44		5.01			0.985	
46		4.90			0.985	
48		4.79			0.995	
50		4.55			1.00	