

**SULU ORTAMDAN AMONYUM ADSORPSİYONU İÇİN ATIK
LASTİKLERDEN ÜRETİLEN KARBON BAZLI MALZEMENİN İZOTERM
VE KİNETİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ezgi MAHÇİÇEK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Şenay BALBAY)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2021

ÖZET

SULU ORTAMDAN AMONYUM ADSORPSİYONU İÇİN ATIK LASTİKLERDEN ÜRETİLEN KARBON BAZLI MALZEMENİN İZOTERM VE KİNETİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ezgi MAHÇİÇEK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2021

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Şenay BALBAY)

Yeraltı suyu ve yüzey suyundaki amonyum kirliliği, çevre ve insan sağlığına verdiği zararlar nedeniyle dünyanın birçok yerinde büyük endişe kaynağıdır. İstenmeyen kokulara ve çeşitli hastalıklara neden olan amonyak ve amonyum iyonları, atık sularda en sık karşılaşılan azotlu bileşiklerdir. Aşırı amonyum varlığı yeraltı suyu ve yüzey suyunun kalitesini etkileyebilmektedir. Bu nedenle sudan amonyumun giderilmesi gerekmektedir. Su ve atık sudan NH_4^+ iyonlarını gidermek için iyon değişimi, membran teknolojisi, adsorpsiyon, nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi, kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal ayırma gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Bunlardan adsorpsiyon özellikle düşük $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarında su kütlelerinden $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimi için etkili, ucuz ve basit bir teknik olarak kabul edilir.

Bu çalışmada atık lastiklerden geri kazandırılmış karbon bazlı malzeme ile sulu çözeltilerden $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin giderilmesi amaçlanmıştır. Karbon bazlı malzemenin özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Temas süresi (0-60 dakika), pH (3-10), adsorban dozajı (0,5-3 g/L) ve başlangıç amonyum konsantrasyonu (5-50 mg/L) gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Sonuçlar, karbon bazlı malzeme ile amonyum iyonunun uzaklaştırılmasının ilk on dakika içinde hızla gerçekleştiğini, pH'ın amonyum iyonu giderme verimliliği üzerinde bir etkiye sahip olduğunu ve karbon bazlı malzemenin amonyum iyonu giderme verimliliğinin başlangıçtaki amonyum iyonu konsantrasyonundaki artışla azaldığını göstermiştir. Optimum koşullarda, karbon bazlı malzemeyle yaklaşık olarak %80 NH_4^+ -N giderilmiştir. Karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyumun adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ($R^2= 0,9522-0,999$) takip ederken, adsorpsiyon izoterm verileri 30 °C'deki denge verileri için Temkin izoterm modelinin en uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun endotermik bir fiziksel süreç olduğunu, kendiliğinden doğal olarak gerçekleştiğini ve adsorpsiyon boyunca katı çözelti ara yüzünde rastgeleliğin arttığını göstermektedir. FTIR spektrumu KBM adsorbanının NH_4^+ -N'yi adsorpladığını, SEM analizi ise NH_4^+ -N'nin KBM'ye tutunduğu göstermiştir.

Bu çalışmadan elde edilen bulgular, atık lastiklerden geri kazandırılmış karbon bazlı malzemenin, amonyumun atık sudan uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Atık lastik, Amonyum, Adsorpsiyon, Karbon bazlı malzeme

ABSTRACT

DETERMINATION OF ISOTHERM AND KINETICS OF CARBON-BASED MATERIAL PRODUCED FROM WASTE TIRES FOR AMMONIUM ADSORPTION FROM AQUEOUS MEDIA

Ezgi MAHÇİÇEK

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Science

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2021

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zehra YİĞİT AVDAN

(Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şenay BALBAY)

Ammonium pollution in groundwater and surface water is a major concern in many parts of the world due to the damage it causes to the environment and human health. The ammonia and ammonium ions, which cause undesired odours and several diseases, are the most commonly encountered nitrogenous compounds in wastewaters. The presence of excess ammonium could affect the quality of groundwater and surface water. Therefore, it is necessary to remove ammonium from water. Various techniques such as ion exchange, membrane technology, adsorption, nitrification-denitrification process, chemical precipitation and electrochemical separation have been applied to remove NH_4^+ ions from water and waste water. Of these, adsorption is considered an effective, inexpensive and simple technique for the removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from water bodies, especially at low concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

In this study, it was aimed to remove $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from aqueous solutions with carbon-based material recovered from waste tires. The characteristics of the carbon based material were determined by, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning electron microscopy (SEM). The effects of parameters such as contact time (0-60 min.), pH (3-10), adsorbent dosage (0,5-3 g/L) and initial ammonium concentration (5-50 mg/L) were examined.

The results show that ammonium ion removal by carbon based material occurs rapidly within the first ten minutes, pH has an effect on ammonium ion removal

efficiency, and the ammonium ion removal efficiency of carbon based material decreases with increase in initial ammonium ion concentration. In optimum conditions, approximately 80% of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was removed by carbon-based material. The adsorption kinetics of ammonium on carbon based material followed Pseudo-second order kinetic model ($R^2=0,9522\text{-}0,999$) whereas adsorption isotherm data showed that Temkin isotherm model the best fit for the equilibrium data at 30°C . Furthermore, thermodynamic studies show that the adsorption is an endothermic physical process, occurs spontaneously naturally and increasing randomness at the solid-solution interface during adsorption. The FTIR spectrum showed that the KBM adsorbent adsorbs $\text{NH}_4^+\text{-N}$, while SEM analysis showed that $\text{NH}_4^+\text{-N}$ clings to KBM.

Findings from this study indicated that carbon-based material recovered from waste tires can be used as an alternative adsorbent for the removal of ammonium from aqueous solutions.

Keywords: Waste tire, Ammonium, Adsorption, Carbon-based material

TEŞEKKÜR

Başlangıçta yüksek lisans tezimin başlangıcından bitimine kadar beni her koşulda destekleyen; ilgisini, deneyim ve birikimlerini benden esirgemeyen, araştırmalarımın sürekli rehberlik eden danışman hocam **Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN**'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Danışman hocamın yanı sıra güzel sohbeti, ilgisi, rehberlik ve desteği için ikinci danışmanım **Doç. Dr. Şenay BALBAY**'a,

Deneylelim sırasında başta bana her fırsatta yardımcı olan arkadaşım **Ufuk Orçun BOZKURT** olmak üzere benden manevi değerlerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Öğrenim hayatım boyunca her yaptığımı destek veren ve varlıklarıyla beni güçlendiren **Nezahat MAHÇİÇEK** (annem), **Mithat MAHÇİÇEK** (babam), **Ece MAHÇİÇEK** (kardeşim), **Nermin DURMAZ** ve **Nesrin KINAY**'a (teyzelerim) sonsuz teşekkürleri sunuyorum.

Ezgi MAHÇİÇEK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ezgi MAHÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	4
2.1. İlgili Çalışmaların Genel Değerlendirmesi	4
3. AMONYUM	28
3.1. Amonyumun Kimyasal Yapısı	28
3.2. Amonyum İyonunun Kaynakları ve Çevresel Etkileri.....	29
3.3. Amonyum Giderim Yöntemleri.....	34
3.3.1. Adsorpsiyonla amonyum giderimi.....	37
4. ADSORPSİYON	38
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	41
4.1.1. Adsorbanın yüzey alanı.....	41
4.1.2. Adsorbatın çözünürlüğü	41
4.1.3. Ortam sıcaklığı	41
4.1.4. Çözelti pH'ı	41
4.1.5. Adsorbatın gözenek büyüklüğü	42
4.1.6. Adsorbatın molekül büyüklüğü	42

4.1.7. Adsorbatın diğer özellikleri.....	42
4.2. Adsorpsiyon Prosesinde Yaygın Olarak Kullanılan Adsorbanlar	42
4.2.1. Zeolit.....	42
4.2.2. Klinoptilolit	44
4.2.3. Pumice (Pomza taşı)	44
4.2.4. Kil mineralleri.....	45
4.2.5. Aktif karbon.....	46
4.2.6. Biyokömür.....	47
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	50
4.3.1. Langmuir izotermi	50
4.3.2. Freundlich izotermi.....	52
4.3.3. Temkin izotermi	53
4.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	55
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	56
4.4.1. Yalancı I. derece kinetik modeli (Pseudo First-Order Kinetic Model).....	57
4.4.2. Yalancı II. derece kinetik modeli (Pseudo Second-Order Kinetic Model).....	58
4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli	59
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	60
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
5.1. Kullanılan Malzemeler	62
5.2. Karbon Bazlı Malzemenin Karakteristiği	62
5.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	64
5.3. İzoterm Deneyleri.....	65
5.4. Kinetik Deneyleri	65
5.5. Termodinamik Çalışmalar	65
6. BULGULAR.....	66
6.1. Karbon Bazlı Malzeme ile Yapılan Çalışmalar.....	66
6.1.1. Adsorban dozunun etkisi	66
6.1.2. Konsantrasyon ve temas süresinin etkisi.....	67
6.1.3. pH etkisi.....	68

6.1.4. Adsorpsiyon izotermi.....	70
6.1.5. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	74
6.1.6. Adsorpsiyon termodinamiği	84
6.1.7. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu	86
6.1.8. A-KBM'nin SEM analizi	88
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
KAYNAKÇA.....	91
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Adsorpsiyonla $\text{NH}_4^+\text{-N}$ gideriminde farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar	25
Tablo 3.1. Atık su kaynaklarındaki başlıca amonyum içeriği (Ye, ve diğerleri, 2018)	34
Tablo 3.2. Su ve atık sudan amonyum giderim teknolojileri (Huang, ve diğerleri, 2018)	35
Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Şamdan, 2013)	39
Tablo 5.1. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin elementel analiz değerleri	63
Tablo 5.2. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin yüzey alanı değerleri.....	63
Tablo 6.1. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modellerinden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı sıcaklıklarda amonyumun adsorpsiyon izoterm parametreleri (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu: 0,01-0,1 g, V:100 mL)	73
Tablo 6.2. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı konsantrasyon ve farklı adsorban dozlarındaki amonyumun adsorpsiyon kinetik parametreleri.....	81
Tablo 6.3. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı pH değerlerindeki amonyumun adsorpsiyon kinetik parametreleri (C_0 : 10 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, Adsorban Dozu: 2 g/L)	84
Tablo 6.4. Karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyumun standart entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişim değerleri	85
Tablo 6.5. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu dalga boyu açıklamaları	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Amonyumun moleküler yapısı	28
Şekil 3.2. Azot döngüsü (Weiner, 2007; Franus & Wdowin, 2010; Ye, ve diğerleri, 2018).....	30
Şekil 4.1. Adsorpsiyonun basit terimleri (Singh, Nagpal, Agrawal, & Rachna, 2018)	38
Şekil 4.2. Farklı zeolit türleri (Harraz, 2017)	43
Şekil 4.3. Pomza taşının yapısı (Aregu, Asfaw, & Khan, 2018)	45
Şekil 4.4. Pomza taşının agregası (Ersoy, Sariisik, Dikmen, & Sariisik, 2010).....	45
Şekil 4.5. Granüler aktif karbon (Tadda, Ahsan, Shitu, Elsargany, & Arunkumar, 2016)	47
Şekil 4.6. Biyokömürün sınıflandırılması (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019).....	48
Şekil 4.7. Biyokömür üzerinde organik kirleticilerin adsorpsiyon mekanizması (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019).....	49
Şekil 4.8. Langmuir izoterm grafiği	51
Şekil 4.9. Freundlich izoterm grafiği.....	53
Şekil 4.10. Temkin izoterm grafiği.....	55
Şekil 4.11. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği	56
Şekil 4.12. Yalancı birinci derece kinetik modelin grafiği.....	58
Şekil 4.13. Yalancı ikinci derece kinetik modelin grafiği	59
Şekil 4.14. Partikül içi difüzyon modelinin grafiği	60
Şekil 4.15. Adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği	61
Şekil 5.1. Atık lastik kırpıntıları (sol) ve karbon bazlı malzeme (sağ).....	62
Şekil 5.2. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin SEM görünümü (a)50.000X, b)5.000X).....	63
Şekil 5.3. Deney akış şeması	64
Şekil 6.1. Karbon bazlı malzeme ile NH_4^+ -N giderimine adsorban dozunun etkisi.....	66
Şekil 6.2. Farklı başlangıç NH_4^+ -N konsantrasyonunun temas süresine bağlı etkisi (Adsorban Dozu: g/L)	68

Şekil 6.3. Karbon bazlı malzeme ile $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine pH'ın etkisi (C_0 :10 mg/L, Adsorban Dozu: 2 g/L, Temas Süresi: 60 dk.).....	69
Şekil 6.4. Karbon bazlı malzeme üzerinde farklı sıcaklıklarda amonyumun adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi (C_0 :10 mg/L, Adsorban dozu: 0,01-0,1 g, V:100 ml, Temas süresi:24 sa)	72
Şekil 6.5. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun yalancı birinci derece kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (b) 10 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (c) 25 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (d) 50 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$)	76
Şekil 6.6. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun yalancı ikinci derece kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (b) 10 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (c) 25 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (d) 50 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$)	78
Şekil 6.7. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun partikül içi difüzyon kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (b) 10 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (c) 25 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, (d) 50 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$)	80
Şekil 6.8. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde pH'ın kinetik üzerindeki etkisi ((a) Yalancı Birinci Derece Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Derece Kinetik Model, (c) Partikül İçi Difüzyon Modeli), (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu: 2 g/L)	83
Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyum adsorpsiyonuna termodinamiğin etkisi (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu:0,09 g/L, T_1 :20°C, T_2 :30°C, T_3 :40°C)	85
Şekil 6.10. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu (KBM: Karbon Bazlı Malzeme, A-KBM: Adsorplanmış Karbon Bazlı Malzeme)	87
Şekil 6.11. A-KBM'nin SEM görünümü.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: Temkin izoterm sabiti
C₀	: Başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Denge konsantrasyonu
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
D-R	: Dubinin-Radushkevich izotermi
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HNO₃	: Nitrik asit
K	: Kelvin
k₁	: Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k₂	: Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti
K_{ad}	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
K_d	: Dağılım katsayısı
k_{int}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_L	: Langmuir sabiti
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabit,
K_{Te}	: Temkin izoterm sabiti
N₂	: Azot gazı
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NO	: Azot monoksit
NO₂⁻	: Nitrit
NO₃⁻	: Nitrat
N₂O	: Nitröz oksit
NH₃	: Amonyak
NH₄⁺	: Amonyum iyonu
NH₄⁺-N	: Amonyum azotu
NH₄Cl	: Amonyum klorür
NH₄OH	: Amonyum hidroksit
m	: Adsorban miktarı

M	: Molar
n	: Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili Freundlich sabiti
q_e	: Adsorban üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: Herhangi bir t anında adsorpsiyonun hız sabiti
R	: İdeal gaz sabiti
R_L	: Langmuir ayırma faktörü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Adsorpsiyon zamanı
T	: Ortam sıcaklığı
TAN	: Toplam Amonyak Azotu
UV	: Ultra Viyole
V	: Hacim
ε	: Polany sabiti
ΔG°	: Gibbs enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi

1. GİRİŞ

Azot tüm yaşam formları için vazgeçilmez ve temel bir besin maddesidir. Ancak ortamda çok fazla azot konsantrasyonunun olması toksik etkilerin oluşmasına neden olabilmektedir. İstenmeyen kokulara ve çeşitli hastalıklara neden olan amonyak ve amonyum iyonları, atık sularda en sık karşılaşılan azotlu bileşiklerdir (Franus & Wdowin, 2010; Eturki, Ayari, Jedidi, & Dhia, 2012). Amonyak (NH_3) suda son derece iyi çözünen renksiz bir gazdır. Sulu çözeltilerde amonyağın çoğu (>%90, pH 8'in altında) dengede protonlanmış amonyum formundadır (Awuah, Labik, Nkrumah, & Williams, 2014). Amonyak balık ve diğer sucul yaşam formlarında çok düşük konsantrasyonda toksiktir (yaklaşık 0,2 mg/L) (Haralambous, Maliou, & Malamis, 1992). İçme suyunda, suyun tat ve koku değişikliğinden kaçınmak için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önerilen maksimum amonyak konsantrasyonu 1,5 mg/L'dir (Mažeikienė, Valentukevičienė, & Jankauskas, 2010).

Hem yeraltı suyunu hem de yüzey suyunu etkileyen en önemli kirleticilerden biri olan amonyum kentsel, evsel ve endüstriyel atık sularda ya da atık su ve atıklardaki organik azot bileşiklerinden ayrıştırılan azotun inorganik iyon formudur (Mazloomi & Jalali, 2016; Vu, ve diğerleri, 2017). Yüzey suyu ve yeraltı suyundaki doğal amonyum seviyesi 3 mg/L'nin altındadır (Vu, ve diğerleri, 2017). Aşırı amonyum varlığı yeraltı suyu ve yüzey suyunun kalitesini etkileyebilmektedir. Buna ek olarak, su kütlelerindeki yüksek NH_4^+ konsantrasyonları doğal besin döngülerini bozar ve ötrofikasyonu artırır, bu da sucul türler için kötü kokulara ve düşük çözülmüş oksijen (ÇO) içeriğine neden olmaktadır (Zhu, ve diğerleri, 2012; Vu, ve diğerleri, 2018). Bu kapsamda Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde, birinci ve ikinci sınıf yüzey suyu kaynakları için izin verilen amonyum azotu ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) konsantrasyonunun sırasıyla 0,2 ve 1 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ 'yi geçmemesi gerektiği belirtilmiştir (Sarioglu, 2005). Türk ve Avrupa Standartlarına göre içme sularındaki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunun 0,5 mg/L'nin altında olması gerekmektedir (Kurama & Poetzschke, 2002).

Amonyum yüzey sularının besin zenginleşmesine katkıda bulunan azotun en yaygın formudur. Bu nedenle su kaynaklarını korumak ve su ekosistemini sağlıklı tutmak için tarımsal topraklarda azot tutulmasını arttırmak ve sudan $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderilmesi gerekmektedir (Xu, Cao, Li, Howard, & Yu, 2019). Su ve atık sudan NH_4^+ iyonlarını gidermek için iyon değişimi, membran teknolojisi, adsorpsiyon, nitrifikasyon-

denitrifikasyon prosesi, kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal ayırma gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Bu proseslerden adsorpsiyon özellikle düşük $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarına sahip su kütlelerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimi için etkili, ucuz ve basit bir teknik olarak kabul edilmektedir (Vu, ve diğerleri, 2018). Atık sulardan kirleticilerin giderilmesi için aktif karbon (Lee, Yoon, Choe, Lee, & Choi, 2018), zeolit (Khosravi, Esmhosseini, & Khezri, 2014) ve pomza taşı (Moradi, ve diğerleri, 2016) gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin yüksek enerji tüketimleri ve düşük verimlilikleri nedeniyle bazı kullanım sınırlamaları bulunmaktadır. Son yıllarda biyokömür yüksek verimlilik ve düşük maliyetli olması nedeniyle atık sulardan kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019).

Düşük maliyetli bir adsorban olarak, farklı hammadde türlerinden yapılan biyokömürler, sulu çözeltilerdeki çeşitli kirleticilere güçlü sorpsiyon yeteneği göstermektedir (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016). Biyokömür oksijenle sınırlı koşullar altında düşük maliyetli biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden türetilen katı bir yan üründür. Negatif yüzey yükü, yük yoğunluğu, yüksek gözeneklilik derecesi ve geniş yüzey alanı nedeniyle, biyokömür yeterli uygunluk ve seçiciliğe sahip düşük maliyetli bir malzeme olarak kabul edilmiştir (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019). Tarımsal atıklar, orman atıkları ve arıtma çamuru gibi birçok biyokütle atığı biyokömür üretmek için kullanılabilir. Bu malzemelerin kullanılması aktif karbon kullanımına kıyasla nispeten düşük maliyetlidir. Bunun yanında biyokömürler, hava kirliliğini azaltabilir ve biyokütle atıklarının kontrolsüz yakılmasından kaynaklanabilecek yangın risklerini azaltabilmektedir (Xu, Cao, Li, Howard, & Yu, 2019). Günümüzde yapılan çalışmalarda atık sudan ve tarım alanlarından inorganik azotu (NH_4^+ , NO_2^- , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O) uzaklaştırmak için biyokömürün uygulanması önemli bir ilgi kazanmıştır (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019). Biyokömür bazlı sorbentlerle yapılan çalışmalarda temel olarak ağır metal ve organik kirletici maddelerin giderimine odaklanılırken amonyum gibi besin elementlerinin giderimiyle ilgili çok az çalışma yapılmıştır (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016). Vu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, NaOH ve HNO_3 ile modifiye edilmiş mısır koçanı biyokömürüyle amonyumun sudan etkili bir şekilde giderildiğini modifiye edilmiş biyokömürün çok yüksek adsorptif kapasiteye sahip bir adsorban potansiyeline sahip olduğunu bulurken (Vu, ve diğerleri, 2017), Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tarımsal atıklardan elde

ettikleri alkali modifiyeli biyokömürün sudaki amonyum kirliliğinin artırılmasında alternatif bir adsorban olduğunu belirlemişlerdir (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016). Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürler ile sudan amonyumun etkili bir şekilde giderildiği görülmüştür (Gao, Xue, Deng, Cheng, & Yang, 2015).

Bu tez çalışması sürecinde atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzeme ile sulu çözeltilerden NH_4^+ -N giderimi amaçlanmıştır. Optimum koşulları belirleyebilmek için başlangıç NH_4^+ -N konsantrasyonu, adsorban dozu, pH etkisi ve temas süresinin NH_4^+ -N'nin giderimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak modellenmiş ve amonyum iyonunun atık lastiklerden geri kazandırılmış karbon bazlı malzeme üzerindeki adsorpsiyon mekanizması yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle kinetik açıdan değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda izoterm modellerinden elde edilen verilerle termodinamik parametreler (entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri) belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Yüksek seviyede amonyumun uygun arıtma olmadan deşarj edilmesi biyolojik arıtma sistemlerinin performansını düşürür. Aynı zamanda yüksek amonyum konsantrasyonu ötrofikasyona neden olarak, yüzey sularında yaşayan canlı organizmaların çözünmüş oksijen tüketimini ve toksisitesini arttırır. Bu nedenle amonyumun su ortamından giderilmesi gerekmektedir. Amonyum giderimi için iyon değişimi ve adsorpsiyon, biyoteknoloji, havayla sıyırma, kırılma noktası klorlaması, kimyasal çöktürme, ters osmoz, mikrodalga radyasyonu ve süper kritik su oksidasyonunu gibi birçok yöntem kullanılmasına rağmen adsorpsiyon yüksek verimliliği ve ekonomik olması nedeniyle amonyum gideriminde etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Vassileva, Tzvetkova, & Nickolov, 2009; Turan, 2015). 1990'lı yıllardan beri adsorpsiyonla amonyum giderimi çalışmaları yapılmaktadır.

2.1. İlgili Çalışmaların Genel Değerlendirmesi

Komarowski ve Yu (1997), tarafından yapılan bu çalışmada Yeni Güney Galler'deki Werris Creek bölgesinde doğal bir zeolit kullanarak atık su çıkış suyundaki amonyum iyonunun giderimi araştırılmıştır. Deneyler ikincil arıtılmış evsel atık su çıkış suyu ve sentetik atık su numuneleri kullanılarak yapılmıştır. Deneyler bilinen başlangıç konsantrasyonundaki (5-50 mg NH_4^+/L) 100 mL amonyum çözeltisinde (amonyum klorür veya atık su) 5-50 g/L adsorban dozunda silindirik küçük şişelerde yapılmıştır. Karışım denge sağlanıncaya kadar 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Farklı amonyum konsantrasyonu, farklı adsorban dozu ve farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Kinetik çalışmalar 500 mL çözeltiye bilinen miktarda (5-50 g/L) zeolit eklenerek yapılmış ve 60 rpm'de karıştırılmıştır. Başlangıç ve denge pH değerleri kaydedilmiştir. Amonyum iyon konsantrasyonları amonyum seçici elektodu kullanılarak belirlenmiştir. Maksimum amonyum iyonu adsorpsiyon kapasitesinin pH 5.5'ta 3,2-3,7 mg/g arasında olduğu belirlenmiştir. Deney verileri pH 4-7 arasında Freundlich izotermine uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 0,93 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik veriler 10-15 dk içerisinde amonyum iyonunun %90 giderildiğini ve 1,5-2 saatte dengeye ulaştığını göstermiştir (Komarowski & Yu, 1997).

Genç ve arkadaşları (2001), yaptıkları çalışmada Eskişehir ve Çankırı bölgelerinden elde edilen iki farklı doğal zeolit ile sudan NH_4^+ giderimini amaçlamışlardır. NH_4Cl çözeltisi ile stok NH_4^+ çözeltisi hazırlanmış ve çözelti zeolit ile

24 saat boyunca 100 dev/dk 'da karıştırılmıştır. Çalkalama işleminden sonra üst sıvı 4000 dev/dk hızında 3 dk santrifüjlendikten sonra pH ve NH_4^+ analizleri gerçekleştirilmiştir yapılmıştır. İlk olarak farklı NH_4^+ konsantrasyonlarındaki çözeltiye 5 g/L zeolit eklenerek meydana gelen pH değişimi gözlenmiştir. Daha sonra farklı pH (2-9) değerlerinde 5 g/L zeolit ile hazırlanan NH_4^+ çözeltisi ile adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Son olarak adsorpsiyon izotermi için 5-50 mg/L NH_4^+ (5-50 mg/L NH_4^+ içeren 100 mL çözelti) konsantrasyonundaki çözeltilere 5 g/L zeolit eklenmiş ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 5-6'da her iki zeolit içinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi görülmüş ve bu pH değerlerinde her iki zeolit içinde amonyum giderim verimleri %81-87,5 olarak belirlenmiştir. Deney verileri her iki zeolit türü için de Langmuir izotermine uymuş ve Eskişehir zeoliti ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 13,2 mg/g, Çankırı zeolit ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 16,2 mg/g olarak hesaplanmıştır (Genç, Kırılı, & Arslan, 2001).

Sarioğlu (2005) yaptığı çalışmada, Türkiye'de Doğantepe (Amasya) bölgesinden temin edilen doğal zeolitleri kullanarak atık sulardan amonyum giderimini araştırmıştır. Zeolitin partikül büyüklüğü 1-2 mm'dir. Optimum karıştırma zamanını belirleyebilmek için 250 mL'lik beherde 100 mL 88 mg/L amonyum çözeltisine 1 g zeolit numunesi eklenmiş ve sabit bir sıcaklıkta (20°C), 5-120 dakika boyunca 150 rpm'de karıştırılmıştır. Başlangıç amonyum konsantrasyonlarının (8,8-885 mg NH_4^+ -N/L) giderim verimi üzerindeki etkisi de aynı deneysel koşullar altında (T=20°C; 150 rpm) incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm deneyleri çözelti başına 10 g/L zeolit ve 8.8-885 mg NH_4^+ -N/L konsantrasyonlarında oda sıcaklığında 150 rpm'de 20 dk karıştırma süresinde yapılmıştır. Optimum akış hızında (0,5 ml/dk) 4 ila 7.5 arasında değişen farklı pH değerlerinin etkisi araştırılmış ve pH 4'te maksimum giderim verimi elde edilmiştir. Karıştırma süresine bağlı olarak NH_4^+ -N giderimi ilk 20 dk'da oldukça yüksek olup, bu dakikadan sonra önemli bir değişim gözlenmemiş, bu nedenle optimum karıştırma süresi 20 dk olarak belirlenmiştir. Başlangıç amonyum konsantrasyonu 8,8'den 40,3'e arttığında %85'lik maksimum giderim görülmüş ve bu konsantrasyondan sonra giderim veriminde düşüş meydana gelmiştir. Bu çalışmada NH_4^+ -N'nin tamamen giderilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle amonyum konsantrasyonu 12 mg/L'den 5 mg/L'ye düşürülmüş, sistem pH 4'te ve 0,5 mL/dk akış hızında çalıştırılmış ve bu koşullarda %100 giderim verimi olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4'te 1,08 mg NH_4^+ -N/g olarak belirlenmiştir. Deney verileri Langmuir izotermine uymuş ve

maksimum adsorpsiyon miktarı 23,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Türkiye klinoptiloliti Doğanstepe kullanılarak atık sudan $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iyonlarının giderilebileceği belirlenmiştir (Sarioglu, 2005).

Karadağ ve arkadaşları (2006), yaptıkları çalışmada iyon değişim kinetiği ve doğal Türk klinoptilolitinde (zeolit) amonyum iyonunun denge izotermi üzerine etkisini belirlemek amacıyla kesikli deneyler yapmış ve sırasıyla sıcaklık, temas süresi ve ilk amonyum (NH_4^+) konsantrasyonu gibi ilgili parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Klinoptilolit (zeolit) parçacık boyutu 1-1.4 mm olarak belirlenmiştir. Kesikli deneyler 25, 50, 75, 100, 150 mg/L farklı başlangıç NH_4^+ konsantrasyonlarındaki 50 mL çözeltiye 0,5 g adsorban eklenerek gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için ise 25, 40, 55°C’de çalışılmıştır. Başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu temas süresinin artmasıyla artmış ve 40. dakikada dengeye ulaşmıştır. Düşük sıcaklıkta (25°C) klinoptilolit üzerinde amonyum iyonu değişim miktarının arttığı gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi ile 25°C’de 8,12 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, doğal Türk klinoptilolitinin, sulu çözeltilerden amonyum giderimi için önemli bir adsorban olduğunu göstermiştir (Karadağ, Koc, Turan, & Armagan, 2006).

Saltalı ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden doğal Türk (Yıldızeli) zeolitiyle pH, karıştırma süresi, başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban dozunun NH_4^+ ’ün iyon değişimi üzerindeki etkisi ve denge izotermi belirlenmesini amaçlamışlardır. Kesikli deneyler 20-400 mg/L başlangıç NH_4^+ konsantrasyon aralığında 40 mL çözeltiye 0,8 g adsorban içeren cam şişelerde yapılmıştır. Şişeler 21, 30, 40, 50 ° C’de 200 rpm’de çalkalanmıştır. 4-9 arasındaki pH değerlerinde çalışılmış ve pH 8’de (C_0 :60 mg/L, karıştırma süresi 60 dk, adsorban dozu: 0,4 g, 21°C) %78’lik maksimum giderim verimi gözlenmiştir. Karıştırma süresinin etkisini belirlemek için 24 saat boyunca deneyler yapılmış ve giderim yüzdesi ilk 30 dakikada %80’e ulaşmış ve bu dakikadan sonra giderim çok yavaş olmuştur. Bu nedenle optimum karıştırma süresi 30 dk olarak belirlenmiştir (C_0 :60 mg/L, pH:8, adsorban dozu: 0,4 g, 21°C). Adsorban dozunun etkisini belirlemek için 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 ve 1.6 g zeolit kullanılmış ve 0,8 g adsorban kullanıldığında %90’lık maksimum giderim gözlenmiştir (C_0 : 60 mg/L, pH:8, karıştırma süresi:30 dk, 21°C). 21, 30, 40, 50 ° C sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklık arttıkça giderim veriminin azaldığı

gözlenmiştir. En yüksek giderim verimi 21°C'de %94 bulunmuştur (C_0 :60 mg/L, pH:8, karıştırma süresi 30 dk, optimum adsorban dozu 0,8 g). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi ile 9,64 mg/g hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sulu çözeltilerden amonyum iyonu giderimi için doğal Türk (Yıldızeli) zeolitinin uygun bir adsorban olduğunu belirlemişlerdir (Saltalı, Sarı, & Aydın, 2007).

Nah ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada manyetik olarak modifiye edilmiş zeolit kullanarak (MMZ) sulu çözeltiden amonyak giderimini ve MMZ rejenerasyonunu araştırmışlardır. Temas süresi, pH ve başlangıç amonyak konsantrasyonu gibi ilgili parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sentetik zeolitin parçacık boyutu 74 μm 'dir. 90 mg/L başlangıç amonyum iyon konsantrasyonunda, 2 g/L manyetik olarak modifiye edilmiş zeolit (MMZ) dozunda ve 3, 5, 7, 9 ve 11'lik nihai pH değerlerinde MMZ'nin giderime etkisi incelenmiş ve pH 7'de optimum sorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlangıç amonyum iyon konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için 90, 400 ve 1000 mg/L başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu, (ağırlıkça) %5 MMZ dozunda nihai pH 7'de 20 dk boyunca 200 rpm'de çalkalanmıştır. Başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu arttıkça giderimin azaldığı görülmüştür (1000, 400 ve 90 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonu için giderim yüzdeleri sırasıyla %55,4, %72,5 ve %100; amonyum iyonu giderim kapasitesi ise sırasıyla 11; 5,8; 1,8 mg/g). Saf zeolit ve MMZ ile amonyum iyonunun hız ve kapasitesi incelenmiştir bunun için 90 mg/L NH_4^+ -N konsantrasyonundaki çözelti 2 g/L adsorban ile 0,5, 5, 10, 30, 60 ve 180 dk boyunca pH 7'de çalkalanmış ve belirlenen zamanlarda arıtılan çözeltiler manyetik ayırmayla ayrılarak başlangıç ve son amonyum iyon konsantrasyonu analiz edilmiştir. Deney verileri Langmuir izotermine uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 22 mg/g olarak hesaplanmıştır (Nah, Hwang, Shul, & Jeon, 2008).

Vassileva ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada iki kömür esaslı aktif karbon (biri Chukurovo maden yatağından Bulgar linyitinden elde edilen diğeri ticari olarak temin edilebilen) ve onların oksitlenmiş modifikasyonları ile sulu çözeltiden amonyum iyonunun giderimini amaçlamıştır. Aktif karbonun partikül büyüklüğü 0,7-1,25 mm oranındadır. Adsorpsiyon deneyleri 0,25 g aktif karbon ve 25 mL NH_4OH çözeltisi içeren 50 mL'lik erlenmeyer şişelerde 295 K'de gerçekleştirilmiştir. 35-280 mg/L arasındaki farklı NH_4^+ konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon dengesi için optimum temas süresi 2 saat olarak

belirlenmiştir. Çözeltide amonyum konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin düştüğü ve maksimum giderimin 35 mg/L amonyum konsantrasyonunda %90 verimle gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon denge modellemesi hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymuş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Freundlich izotermi için 29 mg/g, Langmuir izotermi içinse 28 mg/g olarak belirlemiştir (Vassileva, Tzvetkova, & Nickolov, 2009).

Huang ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada doğal Çin zeolitiyle sulu çözeltilerden amonyum iyonunun giderimini araştırmış ve pH, partikül boyutu, temas süresi, adsorban dozu gibi parametrelerin giderime etkisini belirleyebilmek için kesikli deneyler yapmışlardır. Deneyler 0.74-0.125 mm, 0.125-0.2 mm, 0.2-0.3 mm parçacık boyutlarındaki zeolitler ile gerçekleştirilmiştir. pH etkisi 4-9 arasında değişen pH değerlerinde incelenmiş ve pH 8'de %83,4'lük maksimum giderim görülmüştür. pH 9'a yükseldiğinde ise giderim %79'a düşmüştür (adsorban dozu 24 g/L, temas süresi 1 saat, partikül boyutu 0.125-2 mm, C_0 : 80 mg/L). Partikül boyutunun etkisi 10-300 dk arasında değişen zaman aralıklarında belirlenmiş ve partikül boyu azalıp temas süresi arttıkça giderimin arttığı görülmüştür. 0.074-0.125 mm parçacık boyutundaki zeolit 180 dakikada %85'lik maksimum giderim verimi gösterdiği belirlemişlerdir (pH 8, C_0 :80 mg/L, adsorban dozu 24 g/L). Adsorban dozunun etkisi 8-64 g/L arasındaki konsantrasyonlarda incelenmiş ve adsorban dozu arttıkça giderimin %61'den %96'ya yükseldiği görülmüştür (temas süresi 180 dk, C_0 : 80 mg/L, parçacık boyutu 0.074-0.125 mm, pH 8). Deney verileri Freundlich izotermine daha uygun olduğunu göstermiş ve adsorpsiyon kapasitesi 0,54 mg/g hesaplanmıştır (Huang, Xiao, Yan, & Yang, 2010).

Widiastuti ve arkadaşları (2011) yaptıkları bu çalışmada doğal zeolitle gri sudan amonyum giderimini araştırmış ve temas süresi, pH, başlangıç amonyum konsantrasyonu, zeolit yüklemesi gibi parametrelerin amonyum giderimine etkisini incelemiştir. Temas süresi etkisi 25°C'de 15 ile 250 dk. arasında değişen zaman aralıklarında 1 g/100 mL olan zeolit/sıvı oranıyla 5 mg/L ve 50 mg/L amonyum klorürün çalkalanmasıyla, zeolit yükleme etkisi ise 0,5 ila 3 g/100 mL arasındaki zeolit konsantrasyonu ile belirlenmiştir. Başlangıç amonyum konsantrasyonunun etkisi 25 °C'de 8 sa. boyunca 1 g/100 mL zeolit/sıvı oranında 5-120 mg/L amonyum konsantrasyonlarında incelenmiştir. pH etkisi 2-10 arasındaki pH değerlerinde (25 °C, 1 g/100 mL zeolit/sıvı oranında, C_0 : 50 mg/L, 8 sa.) gerçekleştirilmiş ve pH 5'te

maksimum giderim verimi görülmüştür. Termodinamik çalışmalar 25, 35, 45 °C sıcaklıklarda 50 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonunda 100 mL'lik çözeltiye 1 g zeolit ilavesiyle 8 saatte yapılmıştır. Bu çalışmada zeolitın temas süresi, zeolit yükleme miktarı, pH ve başlangıç amonyum konsantrasyonuna bağlı olarak %97 oranında amonyum giderim verimi gözlenmiştir. Zeolit ile amonyum gideriminin ilk 15 dakikada hızlı olup bu dakikadan sonra önemli derecede azaldığı, zeolit yüklemesi ve başlangıç amonyum konsantrasyonun artmasıyla amonyum giderim kapasitesinin arttığı görülmüştür. Deney verileri en çok Freundlich izoterm modeline uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 0,66 mg/g hesaplanmıştır (Widiastuti, Wu, Ang, & Zhang, 2011).

Arslan ve Veli (2012) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden amonyum iyonunun giderilmesi için çeşitli zeolitlerin adsorpsiyon etkilerini araştırmış ve optimum koşulları sağlayabilmek için pH, zeolit miktarı, NH_4^+ iyon konsantrasyonu ve karıştırma süresi gibi faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Sulu çözeltilerle elde edilen sonuçlar tavuk kesimhane atıksularına da uygulanmıştır. Deneyler Aqua-Multalite (Z1), Gördes-Manisa Zeolit (Z2), Zeolit 13X (Z3) ve Zeolit 4A (Z4) olmak üzere dört farklı zeolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1000 mg/L NH_4^+ stok çözeltisi 1 L distile suda 1,486 g NH_4Cl çözülerek hazırlanmıştır. 10, 25, 50, 75, ve 100 mg/L arasında değişen farklı NH_4^+ konsantrasyonlarında 100 mL hacimli örnekler stok çözeltisinin aşamalı olarak seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. 150 rpm karıştırma hızı ve 23 °C sıcaklıkta dört farklı zeolit kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 0,5 g zeolit 10-100 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki 100 mL amonyum çözeltileriyle karıştırılmış ve çözelti 360 dk çalkalanmıştır. Kalan amonyum konsantrasyonu buhar damıtma cihazı ile belirlenmiştir. Zeolit 13X ile 25 mg/L başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu ile %90'lık giderim verimi elde edilmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalara zeolit 13X ve 25 mg NH_4^+ /L başlangıç konsantrasyonu ile devam edilmiştir. Adsorban miktarının etkisi 25 mg NH_4^+ /L başlangıç amonyum konsantrasyonu ile 0,1-0,9 g Zeolit 13X kullanılarak belirlenmiş ve en iyi amonyum giderimi 0,5 g zeolit ile %90 olmuştur. pH'nın amonyum giderimine etkisini belirleyebilmek için pH 4-12 arasındaki farklı pH'larda çalışılmış ve maksimum giderimin pH 6-8 arasında olduğu optimum pH'nın ise 7 olduğu görülmüştür (%90 amonyum giderimi). Karıştırma süresinin etkisini belirleyebilmek için önceden belirlenmiş optimum koşullarda (pH 7, C_0 : 25 mg/L, 0,5 g/100 mL Zeolit 13X) 5-240 dk arasında değişen farklı zaman aralıklarında deneyler yapılmış ve NH_4^+ adsorpsiyonu için optimum sürenin 30 dk olduğu belirlenmiştir.

Kinetik deneyleri çeşitli NH_4^+ konsantrasyonlarında (15, 25, 30 mg/L) ve optimum deneysel koşullarda (0,5 g/100 ml Zeolit 13X, pH 7) gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında numuneler alınarak kalan NH_4^+ iyon konsantrasyonları analiz edilmiştir. Deneysel veriler hem Freundlich hem de D-R izotermi ile uyum sağlamış, kinetik çalışmalar yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymuştur (Arslan & Veli, 2012).

Zhu ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonla sulu çözeltilerden NH_4^+ -N giderimini amaçlamışlardır. 1 g/L konsantrasyondaki NH_4^+ -N stok çözeltisi tam olarak 3,819 g NH_4Cl 'ün tartılıp hacimsel bir şişede distile suyla 1000 mL'ye seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Adsorpsiyon çözeltileri NH_4^+ -N stok çözeltisinin deiyonize suyla istenilen konsantrasyonlara seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri önceden hazırlanmış belirli miktarda aktif karbon içeren ve bilinen NH_4^+ -N konsantrasyonu, pH değeri ve sıcaklıktaki 100 mL çözelti içeren 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Şişeler sabit sıcaklıktaki bir beherde 90 dev/dk hızında çalkalanmıştır. Önceden belirlenmiş bir temas süresinden sonra tüm numuneler 0,22 μm gözenek boyutlu filtrelerden süzölmüş ve NH_4^+ -N konsantrasyonu 420 nm'de Nessler reaktif spektrofotometresinin ulusal standart metoduyla analiz edilmiştir. Adsorban dozunun etkisi; başlangıç NH_4^+ -N konsantrasyonu, pH değeri ve sıcaklığı sırasıyla 40 mg/L, 7.0 ve 25°C olan çözeltilere 0,2-2 g arasında değişen dozlarda aktif karbon eklenerek belirlenmiştir. Bunun yanında adsorban dozu 0,2 g'dan 2 g'a çıktığında NH_4^+ -N giderim veriminin %10,12'den %48,12'ye çıktığı görülerek optimum adsorban dozu 1 g olarak belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin NH_4^+ -N giderimine etkisi 25°C sıcaklık, 100 ml atık su hacmi, 40 mg/L başlangıç NH_4^+ -N konsantrasyonu ve 1 g adsorban dozu koşullarında belirlenmiş ve çözeltinin pH'ı HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak 2-12'ye ayarlanmıştır. pH'ın 2'den 4'e çıkmasıyla NH_4^+ -N gideriminin hızla arttığı ancak 4'ten 8'e yükseldiğinde NH_4^+ -N gideriminde önemli bir artış olmadığı görülmüş ve deneysel sonuçlara göre başlangıç pH değeri 7 olarak seçilmiştir. Kinetik deneyler 5-210 dk arasında değişen farklı zaman aralıklarında, 40 mg/L başlangıç NH_4^+ -N konsantrasyonunda, 100 ml atık su hacminde, pH 7'de 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon 210 dk'da dengeye ulaşmıştır. Kinetik veriler 0,997 R^2 değeriyle yalancı ikinci derece modele uymuştur. İzoterm deneyleri 10, 20, 40, 80, 120, 160 mg/L NH_4^+ -N konsantrasyonlarındaki 100 ml atık suya pH 7'ye ayarlandıktan sonra 1 g pirinç kabuğu

karbonu eklenerek 210 dk boyunca gerçekleştirilmiş ve deneysel sonuçlar D-R izoterm modeline uygun bulunarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,3751 mmol/g olarak hesaplanmıştır (Zhu, ve diğerleri, 2012).

Boopathy ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu (HCAK) ile sulu çözeltilerden amonyum iyonunun giderilmesini amaçlamışlardır. pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi amonyum iyonunun adsorpsiyonu için incelenerek, kinetik ve izoterm modelleri hindistan cevizi aktif karbonuyla amonyum iyonunun adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için doğrulanmıştır. NH_4Cl ve distile su kullanılarak 2000 mg/L stok NH_4^+ çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri istenen konsantrasyon ve pH'ta 50 mL sentetik amonyum iyon çözeltisi ile 2 g aktif karbon alınarak gerçekleştirilmiş ve aktif karbon ile amonyum iyonu arasındaki dengeyi sağlamak için numuneler orbital bir çalkalayıcıda 120 dk 100 rpm'de çalkalanmıştır. Numuneler kalan amonyum iyonunun analizi ve denge değerine ulaşmaya kadar amonyum iyonu adsorpsiyonuyla kinetiklerin belirlenmesi için sık aralıklarla alınmıştır. Amonyum iyonunun gideriminde pH'ın etkisi farklı çözelti pH'ında (5, 6, 7, 8, 9 ve 10) denge sorpsiyon testleri yapılarak incelenmiştir. Çözeltinin pH'ı NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak istenen pH'a ayarlanmıştır. Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için beş farklı sıcaklıkta (283, 293, 303, 313 ve 323 K) 120 dk boyunca izotermal deneyler yapılmıştır. Parçacık boyutunun etkisini incelemek için iki farklı parçacık boyutu (300 ve 600 μm) seçilmiştir. İzoterm çalışmaları 500, 1000, 1500 ve 2000 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. 50 mL amonyum çözeltisi dört farklı erlene alınıp çözelti pH'ı 9'a ayarlanmış ve her bir erlene 2 g (HCAK) eklenerek orbital çalkalayıcıda 10°C 'de 100 rpm'de çalkalanmıştır. Kalan amonyum iyon konsantrasyonu adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra analiz edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH 5'ten 9'a yükseldiğinde amonyumun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve pH 9'da maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 300 μm ve 600 μm için sırasıyla 2,48 mg/g ve 2,28 mg/g olduğu ve pH 10'a çıktığında ise adsorpsiyon kapasitesinin azalmaya başladığı görülmüştür. Sıcaklığın 283 K'den 323 K'e yükselmesiyle amonyumun adsorpsiyonun düştüğü görülmüş ve pH 9'da 500 mg/L amonyum konsantrasyonu için 283 K sıcaklıkta 2,48 mg/g'lık maksimum amonyum kapasitesi gözlenmiştir. Temas süresinin 10 dk'dan 150 dk'ya çıkmasıyla amonyum iyonu gideriminin önemli ölçüde arttığı görülmüş ve

optimum temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Deney verileri Freundlich izoterm modeline uyarken kinetik veriler yalancı ikinci mertebe kinetik modele uymuştur (Boopathy, Karthikeyan, Mandal, & Sekaran, 2013).

Moradi ve Zare (2013) yaptıkları çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKN) kullanarak sulu çözeltiden amonyum iyonlarının giderilmesini amaçlamışlardır. Temas süresi, başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları için deiyonize suda 3,819 g amonyum klorür çözülmüş ve deiyonize suyla 1000 mL'ye tamamlanarak 1000 mg/L'lik amonyum stok çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon kinetik ve termodinamik çalışmaları 140 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki 10 mL amonyum iyonu çözeltisine 0,05 g adsorban eklenerek 100 mL'lik cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Optimum süreyi belirlemek için 5-45 dk arasındaki zaman aralıklarında deneyler yapılmış ve 35. dk'dan sonra giderim veriminin artmadığı ve giderimin %97 olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum temas süresi 35 dk olarak belirlenmiştir (C_0 :100 mg/L, adsorban dozu 50 mg/L, T:298 K). Başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için 298 K'de 100-140 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 50 mg karbon nanotüp ile çalışılmış ve amonyum konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitenin arttığı görülmüştür. Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 288-328 K arası sıcaklıklarda 10 mL 140 mg/L NH_4^+ çözeltisi ve 50 mg nanotüp ile çalışılmış ve sıcaklığın 298 K'den 328 K'e çıkmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 17,1 mg/g'dan 16,68 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Amonyum iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir (Moradi & Zare, 2013).

Alshameri ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları çalışma Yemen doğal zeolitinin amonyum iyonu giderimi üzerindeki etkisini inceleyen ilk çalışmadır. Bu çalışmada kinetik ve iyon değişim izotermi ile sıcaklık, pH, temas süresi, başlangıç amonyum konsantrasyonu gibi parametrelerin iyon değişimine etkisini incelenerek doğal ve modifiye edilmiş zeolit in amonyum giderim verimi karşılaştırılmıştır. Doğal ve modifiye edilmiş zeolit ile sulu çözeltiden amonyum gideriminde optimum süreyi belirlemek için 80 mg/L amonyum konsantrasyonu içeren çözeltiye 1 g zeolit eklenmiş ve pH 7'de NZ (normal zeolit) için 10-250 dk, SNZ (modifiye edilmiş zeolit) için 5-40 dk süresince karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıç amonyum konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için NZ ve SNZ için sırasıyla 120 ve 20

dk'da 10-200 mg/L ve 10-250 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çalışılmıştır. pH etkisi için 80 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonunda 25°C'de 2 ila 10 arasındaki pH değerlerinde 120 (NZ) ve 20 (SNZ) dk boyunca deneyler yapılmıştır. Zeolit miktarının etkisi 80 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonunda 25 °C'de 0,2 ila 2 g/100 mL arasındaki zeolit dozunda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık etkisi 25, 35 ve 45° C'de pH 7'de 10-250 mg/L başlangıç adsorpsiyon kapasitelerinde belirlenmiştir. Hem NZ hem de SNZ için 10-30 mg/L amonyum konsantrasyonunda giderim veriminin arttığı görülmüştür. 30 mg/L'den sonra giderim miktarı düşmeye başlamıştır. pH 2'den 8'e yükseldiğinde amonyum iyonunun giderim veriminin arttığı ve maksimum giderimin SNZ ve NZ için sırasıyla %94,7 ve %84 olduğu belirlenmiştir. Optimum adsorban dozu NZ ve SNZ için sırasıyla 1,8 g ve 1,2 g olarak belirlenmiştir. Maksimum amonyum giderimi 35°C'de 40 mg/L amonyum konsantrasyonunda modifiye edilmiş zeolit ile %99, maksimum amonyum kapasitesi ise Langmuir izotermiyle 11 mg/g ve 18 mg/g hesaplanmıştır. Kinetik veriler yalancı 2. mertebe kinetik modele uymuştur. Sonuçlar Yemen zeolitinin NH_4^+ için oldukça seçici olduğunu ve bu nedenle etkili ve düşük maliyetli alternatif bir adsorban olduğunu göstermiştir (Alshameri, ve diğerleri, 2014).

Awuah ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada Gana'da iki büyük maden şirketinin atık su arıtma tesislerine en yakın olan iki nehirdeki (Nyam ve Tano Nehri) su örneklerinden amonyum giderilmesi için laboratuvar sentezli zeolit (linde tip A; LTA) adsorpsiyon potansiyelini araştırmışlardır. Kesikli kinetik deneyler konik şişelere 100 mL su örnekleri ölçülüp her bir su numunesine 0,8 g zeolit eklenerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra şişeler oda sıcaklığında 200 rpm'de çalkalanmış ve berrak çözelti elde edip zeoliti geri kazanmak için 30, 60, 90, 120 ve 150 dakikada bir şişelerden numuneler alınıp Whatman 45 numaralı filtre kullanılarak filtrelenmiştir. Amonyum iyonlarının zeolit LTA ile ilk 60 dakikada %85'inin giderildiği, temas süresindeki artışla giderim hızının azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar 8 g/L zeolit LTA ile pH 9'da başlangıç amonyum konsantrasyonu 3,625-3,635 mg/L olduğunda amonyum gideriminin %92,2 ila %95,8 arasında olduğunu göstermiştir. Deney verileri hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymuş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Nyam Nehri örnekleri için 72,99 mg/g, Tano Nehri örnekleri için 72,87 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik veriler ise yalancı ikinci mertebe kinetik modele uymuştur. Sonuçlar laboratuvar sentezli A türü zeolitinin sulu çözeltilerden amonyum iyonu

giderimi için iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir (Awuah, Labik, Nkrumah, & Williams, 2014).

Khosravi ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada doğal Batı Azerbaycan zeolitini kullanarak sulu çözeltilerden amonyum iyonunun giderilmesini amaçlamışlardır. pH, adsorban dozu, sıcaklık başlangıç amonyum konsantrasyonu ve karıştırma süresi gibi parametrelerin etkisini belirleyebilmek için kesikli deneyler yapılmıştır. Bunun için; 10, 30, 50, 75, 100 ve 200 mg/L'lik başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonunda, pH 4-9 arasında, 20, 30, 40 ve 50 °C'de, 100 mL başına 1-10 g adsorban dozunda çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 4'ten 7.5'e yükseldiğinde maksimum giderim gözlenmiş ve bu pH'tan sonra giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. pH 7.5'ta giderim veriminin %94,4 olduğu belirlenmiştir. Başlangıç amonyum konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı, en yüksek giderimin 6 g/L adsorban dozunda olduğu ve optimum giderimin ilk 45 dakikada gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu nedenle optimum karıştırma süresi 45 dk olarak belirlemiştir. Deney verileri Langmuir izoterm modeline uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 43.47 mg/g hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar doğrultusunda doğal Batı Azerbaycan zeolitinin sulu çözeltilerden amonyum giderimi için sentetik reçineler gibi pahalı malzemelere alternatif olabilecek mükemmel bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Khosravi, Esmhosseini, & Khezri, 2014).

Gao ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden amonyum giderimi için alternatif bir adsorban olarak biyokömür potansiyelini değerlendirmiş ve dokuz tür biyokömürü üç piroliz sıcaklığında üç tip tarımsal artıktan üretmişlerdir. Ayrıca sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisini de araştırmışlardır. Üç tür tarımsal artık; fıstık kabukları (PS), mısır koçanı (CC) ve pamuk sapları (CS) biyokömür üretimi için hammadde olarak toplanmış ve hammadde öğütülüp yıkanıp havada kurutulmuştur. Hammadde daha sonra bir kül fırını içindeki kuvars tüplü bir reaktöre eklenmiş ve 300, 450 veya 600°C fırında 2 saat boyunca tutulmuştur. Biyokömür örnekleri havan ile öğütülerek 0,9-1,2 mm boyut aralığında elenmiştir. Numuneler distile suyla yıkandıktan sonra 105°C'lik bir fırında kurutulmuştur. Biyokömürlerin amonyuma sorpsiyon yeteneğini değerlendirebilmek için 50 mL amonyak azotu çözeltisine 0,1 g biyokömür eklenmiş ve 120 devir/dk'da oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalanarak 24 saatin sonunda 0,22 µm membran

filtreden süzölüp UV/Vis spektrofotometresiyle amonyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Sorpsiyon kinetiği için seçilen biyokömürlerin yaklaşık 0,1 gramı 50 ml amonyum çözeltisiyle santrifüj tüplerinde karıştırılmış ve daha sonra karışımlar mekanik çalkalayıcıda 120 devir/dk'da oda sıcaklığında farklı zaman aralıklarında (0.5, 1, 2, 5, 10, 20 ve 24 sa.) çalkalanmıştır. İzoterm için seçilen biyokömürlerin yaklaşık 0,1 g'ı farklı başlangıç amonyum konsantrasyonlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 mg/L) 50 ml amonyum çözeltisiyle karıştırıldıktan sonra bu karışımlar mekanik çalkalayıcıda 120 devir/dk'da oda sıcaklığında 24 saat çalkalanmış ve 0,22 µm membran filtreden süzöldükten sonra amonyum konsantrasyonları belirlenmiştir. pH, sıcaklık ve iyonik kuvvetin etkisini belirleyebilmek için yedi pH (1, 3, 5, 7, 9, 10 ve 12) değeri, üç farklı sıcaklık (25, 40, 50°C) ve beş iyonik kuvvet (25, 50, 100, 200 ve 300 mg/L NaCl) değerlerinde deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon için optimum pH 10'da amonyum sorpsiyonu 19,2 mg/g'ye (25°C'de) ulaşmıştır. Sıcaklık arttıkça biyokömür üzerindeki amonyum adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kesikli sorpsiyon deneyleri tüm biyokömür türlerinin sudan amonyum iyonunun giderilmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Düşük piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürler daha yüksek amonyum sorpsiyonu göstermiştir. Sorpsiyon izotermi düşük sıcaklıktaki biyokömürlerin amonyum için yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve Langmuir izotermiyle maksimum sorpsiyon kapasitesinin 200 mg/g'dan yüksek olduğu belirlenmiştir. Kesikli sorpsiyon deneyleri biyokömür üzerindeki amonyum sorpsiyonunun pH ve sıcaktan etkilendiğini ancak iyonik kuvvetten etkilenmediğini göstermiştir (Gao, Xue, Deng, Cheng, & Yang, 2015).

Soetardji ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada doğal ve modifiye edilmiş mordenit zeolit kullanarak havuz suyundan amonyum iyonunun giderimini amaçlamışlardır. Zeolit modifikasyonu, 24 saat boyunca 75 °C'de 1 M, 3 M ve 6 M konsantrasyonunda NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Doğal zeolit partikül boyutu 0.85-1.66 mm'dir. Adsorpsiyon izoterm deneyleri kesikli modda üç farklı sıcaklıkta (303 K, 308 K ve 313 K) pH 6.5'ta gerçekleştirilmiştir. 10 mg/L konsantrasyonundaki 100 mL amonyum klorür çözeltisi içeren erlenlere 0,1-1 g aralığında adsorban eklenmiştir. Adsorpsiyonun 10 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonunda, pH 6.5'ta ve 303 K sıcaklıkta 24 saat sonunda dengeye ulaştığını tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda 6 M NaOH ile modifiye edilen zeolit ile %81'lik maksimum amonyum iyonu giderimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm modeline uymuş ve NaOH ile modifiye edilmiş zeolit mordenitin adsorpsiyon kapasitesi 53,91 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik verileri yalancı birinci derece kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir (Soetardji, ve diğerleri, 2015).

Bertrand ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada sentetik atık sudan amonyum iyonlarının adsorpsiyonu için yerli Kamerun kili ve $ZnCl_2$ aktif karbonunu kullanarak düşük maliyetli adsorbanların gelişmesine katkıda bulunmayı amaçlamışlardır. pH, başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu, adsorban dozu ve temas süresinin etkilerini belirleyebilmek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında 0,05-0,5 g adsorban dozunda, istenen konsantrasyonda (2000-4500 mg/L) 20 mL amonyum iyonu çözeltisi içeren 250 mL'lik küçük şişelerde gerçekleştirilmiştir. pH değerleri 2-8 arasında değiştirilmiş çözelti manyetik karıştırıcıyla 5-35 dk. arasında değişen zaman aralıklarında karıştırılmış ve filtreden süzölmüştür. Adsorpsiyon deneyleri 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g adsorban dozlarında yapılmış ve adsorban dozu arttıkça adsorbe edilen amonyum miktarının azaldığı görölmüştür. pH etkisi 2-8 arasında değişen pH değerlerinde incelenmiş ve $ZnCl_2$ aktif karbonuyla adsorpsiyonun pH 2'de maksimum olduğu (152,43 mg/g) görölmüştür. Başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonunun etkisi 2000-4500 mg/L arasında değişen konsantrasyon değerlerinde incelenmiş ve konsantrasyondaki artışın her iki adsorban içinde adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Amonyum iyonlarının alımının çok hızlı olup ilk 10-15 dk içerisinde her iki adsorban içinde dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi Kamerun kili için D-K-R, Temkin ve Freundlich izotermlerine en uygun modelken $ZnCl_2$ -AK için en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik veriler her iki adsorban içinde yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun bulunmuştur. Sonuçlar $ZnCl_2$ aktif karbonu ve Kamerun kilinin sentetik atık sulardan NH_4^+ iyonunun giderilmesi için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Bertrand, Desire, Odogu, Daouda, & Nsami, 2016).

Liu ve arkadaşları (2016) yaptığı çalışmada alkali modifiyeli biyokömür kullanarak sulu çözeltilerden amonyum giderimini araştırmışlardır. Düşük sıcaklıkta (300 °C) yavaş piroliz yoluyla NaOH çözeltisi ile ön işleme tabi tutulan tarımsal atıklardan (yer fıstığı kabuklarından (PS), mısır koçanından (CC) ve pamuk saplarından (CS)) üç tip modifiye edilmiş biyokömür hazırlanmıştır. Hammadde malzemeleri öğütölmüş ve 2 saat boyunca 1 g/2,5 L katı/sıvı oranında 1 M NaOH çözeltisi ile

muamele edilmiştir. Biyokömür örnekleri 0,9-1,2 mm parçacık boyutunda elenmiş ve distile suyla yıkanıp kurutulmuştur. Amonyumun modifiye edilmiş biyokömürler üzerindeki adsorpsiyon kinetiği santrifüj tüplerinde 50 ml amonyum nitrat çözeltilerine (50 ppm) yaklaşık 0,1 g sorbent eklenerek belirlenmiştir. Karışımlar 120 devir/dk'da 25 °C'de çalkalanmış ve 0.5 saat, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 10 saat, 20 saat ve 24 saat zaman aralıklarında analiz edilmiştir. Her bir numune UV/Vis spektrofotometresi ile fenat metodu kullanılarak amonyum konsantrasyonunu belirleyebilmek için 0,22 µm membran filtrelerden süzölmüştür. Amonyum adsorpsiyon izotermini belirlemek için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L ve 500 mg/L) 50 ml amonyum çözeltileri 0,1 g sorbent ile karıştırılmış ve karışımlar 120 devir/dk'da 25 °C'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Modifiye edilmiş üç biyokömürün Langmuir izotermiyle maksimum adsorpsiyon kapasiteleri mCS, mPS ve mCC için sırasıyla 518,9 mg/g, 313,9 mg/g ve 373,1 mg/g olarak hesaplanmıştır. Optimum pH değerinin 7 olduğu ve pH>7'de adsorpsiyonun düşme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bulgular, tarımsal artıklardan elde edilen alkali modifiyeli biyokömürlerin sudaki amonyum kirliliğinin arıtılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016).

Moradi ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada doğal ve ucuz maliyetli bir adsorban olarak pomza taşıyla sulu çözeltilerden amonyumun giderilmesini amaçlamışlardır. NH_4^+ sorpsiyon prosesinin modellenmesi ve optimizasyonu yanıt yüzey metodolojisi altında (YYM) bir merkezi kompozit tasarım kullanılarak dört bağımsız parametre (pomza miktarı, başlangıç amonyum iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı ve temas süresi) değişkeniyle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle NH_4Cl kullanılarak 1000 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmış daha sonra stok çözelti distile suyla seyreltilerek farklı amonyum iyon konsantrasyonlarında (20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L ve 100 mg/L) sentetik atık su örnekleri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 500 mL'lik erlenlerde 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L ve 100 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki 250 ml amonyum çözeltilerine belirli miktarda pomza granülü eklenerek $23 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve pH 7'de yapılmıştır. Pomza granüllerinde adsorplanan NH_4^+ miktarı başlangıç NH_4^+ konsantrasyonu ile çözeltide kalan NH_4^+ konsantrasyonu arasındaki farktan hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda optimum koşullarda (100 g pomza, 20 mg/L başlangıç NH_4^+ konsantrasyonu, 300 rpm karıştırma hızı ve 180 dakikalık temas süresinde) %70,3'lük maksimum NH_4^+ giderildiği görölmüştür.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,28 mg/g olarak hesaplanmıştır (Moradi, ve diğerleri, 2016).

Mazloomi ve Jalali (2016), yaptıkları çalışmada doğal İran zeolitiyle sulu çözeltilerden amonyum iyonu giderimini amaçlamışlardır. pH, adsorban dozu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç amonyum konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini belirleyebilmek için kesikli deneyler yapılmıştır. Zeolitlerin partikül boyutu 0.25-2 mm arasında tutulmuştur. Distile suda 3,82 g NH_4Cl tuzu çözündürülerek 1000 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ stok çözeltisi hazırlanmıştır. Kesintili adsorpsiyon deneyleri 50 mL'lik polietilen tüplerde 150 rpm hızında karıştırılarak yapılmıştır. pH etkisi 25 °C'de 2.0 ila 12.0 arasındaki pH aralığında incelenmiş ve pH 7'de %90'lık maksimum giderim gözlenmiştir (C_0 :40 mg/L, 40 g/L adsorban dozu, temas süresi 24 sa.). Adsorban dozunun etkisi 2-200 g/L arasındaki dozlarda, 40 mg/L NH_4^+ konsantrasyonunda pH 7'de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Katyonik iyonların (K, Mg, Na, Ca) etkisini incelemek için pH 7'de 40 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonundaki çözeltiyle 32 g/L zeolit dozu ve 0-1000 mg/L arasındaki katyon konsantrasyonları kullanılmış ve Mg, Ca, Na, K konsantrasyonlarının 0'dan 1000 mg/L'ye yükselmesiyle amonyum gideriminin %91,5'tan sırasıyla %88,75; %79,75; %72,25 ve %51,25'e düştüğü belirlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L'den 200 g/L'ye artmasıyla NH_4^+ gideriminin %12,5'ten %97,5'e yükseldiği gözlenmiştir. Adsorban dozunun 32 g/L'den fazla olduğunda bunun amonyum giderimini pek etkilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle optimum adsorban dozu 32 g/L olarak belirlenmiştir (bu dozda %90 giderim verimi). Temas süresinin etkisi için 5-2880 dk arasında 40 mg/L başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonunda çalışılmış ve 30. dakikada %90'lık giderim gözlenmiştir. Deney verileri Langmuir izoterm modeline uymuş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,51 mg/g olarak hesaplanmıştır (Mazloomi & Jalali, 2016).

Zare ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada öncelikle etkili bir nanopartikül olan demir oksit adsorbanını çeşitli analitik teknikler kullanarak sentezlemiş ve karakterize etmiş daha sonra geliştirilen bu nanopartikülü amonyum iyonunun hızlı bir şekilde giderilmesi için adsorban olarak kullanmışlardır. Temas süresi, pH, sıcaklık ve başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin giderime etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için deiyonize suyun içinde 3,819 g amonyum klorür (NH_4Cl) çözölmüş ve suyla 1000 mL'ye

tamamlanarak 1000 mg/L'lik amonyum stok çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 140 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonundaki 10 mL çözeltiye 0,05 g adsorban eklenerek 100 mL'lik cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin etkisini belirleyebilmek için 10-80 dk aralıklarında deneyler yapılmış ve optimum süre 40 dk olarak belirlenmiştir (C_0 90 mg/L, pH 6, T 298 K'de). pH'ın etkisini belirleyebilmek için 1-10 arasındaki pH değerlerinde deneyler yapılmış ve sonuçlar pH'ın 1'den 10'a artmasıyla amonyum iyonu gideriminin %21,25'ten %93,12'ye yükseldiğini göstermiştir (C_0 90 mg/L, temas süresi 40 dk, T 298 K). Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 298-348 K arasındaki sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve sıcaklığın artmasıyla Fe_3O_4 yüzeyindeki amonyum iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle optimum sıcaklık 298 K (%50 giderim) olarak belirlenmiştir (tüm adsorpsiyon deneyleri pH=10'da 40 dakikada gerçekleştirilmiştir). Başlangıç amonyum iyonunu konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için 80-140 mg/L konsantrasyon aralığında pH 10'da ve 298 K'de deneyler yapılmış ve konsantrasyonun artmasıyla giderimin arttığı gözlenmiştir (%72). Adsorpsiyon verileri Langmuir İzotermine uygun bulunarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 133,21 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verilerinin ise yalancı 2. derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir (Zare, Sadegh, Shahryari-ghoshekandi, Asif, & Tyagi, 2016).

Vu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada mısır koçanından hazırlanan özellikle modifiye edilmiş bir biyokömür içeren düşük maliyetli bir adsorbanın geliştirilmesine odaklanmış ve sentetik atık sudan amonyumun giderilmesini amaçlamışlardır (Amonyum konsantrasyonu 10 ila 100 mg/L arasındadır). Mısır koçanı ilk olarak 400°C'de mısır koçanı biyokömürü (MKBK) üretmek için karbonize edilmiştir. Mısır koçanı biyokömürü HNO_3 ve NaOH ile modifiye edilmiştir. 1 g/L NH_4^+-N stok çözeltisi volumetrik şişelerde 1000 ml deiyonize distile suda 3,82 g NH_4Cl doğru bir şekilde tartılarak elde edilmiştir. Mısır koçanı öncelikle üç kez musluk suyuyla üç kez distile suyla yıkanmış ve 100°C'de 2 saat boyunca kurutulmuş, kurutulduktan sonra 0.5-2 mm parçacık boyutuna elenmiştir. Mısır koçanı biyokömürü fırında 400°C'de yavaş piroliz altında 1 saat ısıtılarak hazırlanmış, daha sonra 8 saat boyunca HNO_3 çözeltisinde çözündürülerek modifiye edilmiştir. Bu ilk modifiye edilmiş mısır koçanı biyokömürüdür (MBKMK1). MBKMK1 için modifiye edilmiş koşulları optimize etmek için HNO_3 konsantrasyonu ve MKBK/ HNO_3 emprenye oranı (ağırlık/hacim) sırasıyla 2, 4, 6, 8 M ve 1:1, 1:3, 1:5 ve 1:7 arasında değiştirilmiş,

MBKMK1 daha sonra 24 saat boyunca NaOH çözeltisine batırılmış ve pH 7-8 olana kadar distile suyla yıkanmıştır. Kurutulmuş ürün ikinci modifiye edilmiş mısır koçanı biyokömürü MBKMK2 olarak adlandırılmıştır. Deneyler 100 devir/dk dönme hızına sahip Jar test ekipmanlarıyla yapılmıştır. Çalışmada 250 ml amonyum çözeltisi için 0,5 g adsorban kullanılmıştır. pH'ın etkisi 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözelti kullanılarak 2 ila 11 arasındaki pH değerlerinde incelenmiştir. Kinetik çalışmaları için önceden belirlenmiş konsantrasyonlarda (10, 20 ve 40 mg/L amonyum) amonyum çözeltisiyle adsorban arasındaki karışımdan 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika sonra numuneler toplanmıştır. Adsorpsiyon denge analizi, 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg / L'lik amonyum çözeltileri ile yapılmış ve numuneler daha sonra 120 dakikalık karıştırma süresinden sonra toplanmıştır. Amonyum analizi için, numuneler süzölmüş ve çözelti içindeki amonyum konsantrasyonu, $\lambda = 640$ nm'de UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak bir kolorimetrik yöntemle belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar pH 2 ile 5 arasında değiştiğinde MBKMK2 tarafından adsorbe edilen amonyum miktarının düşük olduğunu pH 5'ten 8'e yükseldiğinde 8 ve 9 mg/L arasında en yüksek değere ulaştığını göstermiştir. pH 8 ve 9 arasındayken 10 ve 20 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonlarında amonyum adsorpsiyonunun sırasıyla 3.9 mg/g ve 7.9 mg/g olduğu belirlenmiştir. Amonyumun adsorpsiyon kapasitesi ilk 30 dakikada önemli ölçüde artmış ve 60 dakika sonra maksimum seviyeye ulaşmıştır. 60 dakika sonunda MBKMK2 tarafından adsorbe edilen NH_4^+ miktarı 10, 20 ve 40 mg/L amonyum konsantrasyonları için sırasıyla 3,47 mg/g, 7,24 mg/g ve 12,31 mg/g olarak belirlenmiştir. Denge verileri Langmuir izotermine uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 22,6 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma MBKMK2'nin, amonyumun sudan (yeraltı suyu ve yüzey suyu) giderilmesi için çok yüksek adsorptif kapasiteye sahip bir adsorban olduğunu göstermektedir (Vu, ve diğerleri, 2017).

Khalil ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada kinetik ve denge adsorpsiyon parametresini belirleyebilmek için farklı çevresel koşullarda (temas süresi, pH, amonyum konsantrasyonu ve adsorban dozu) pirinç samanından elde edilen biyokömür üzerinde 2 mg/L'den başlayan konsantrasyon (Mısır'da balık çiftliğinin atık suyunu simüle etmek için) ile amonyumun adsorpsiyon karakteristiğinin belirlenmesi amaçlamışlardır. Pirinç samanı öncelikle yıkanmış ve ağırlık stabilizasyonu sağlanana kadar 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Pirinç saman 1-1,5 cm'lik bir boyutta kesilerek 2 saat boyunca 1 M NaOH çözeltisi ile 1 g/2,5 ml katı-sıvı oranında ıslatılmıştır. Farklı

amonyum konsantrasyonlarıyla (3, 8, 12, 18 ve 25 ppm) beş çözelti 5 L distile suda sırasıyla 0.0446, 0.1188, 0.1783, 0.2673 ve 0.371 g amonyum klorürün çözünmesiyle hazırlanmıştır. Pirinç gübresinden elde edilen biyokömür üzerindeki amonyumun adsorpsiyon kinetiği 2 g/L oranında 250 ml amonyum klorür çözeltisine farklı dozlarda (0,25; 0,5; 1 g) pirinç samanı eklenerek araştırılmıştır. Başlangıç amonyum konsantrasyonu 12 ppm'dir, çözeltiler 120 dev/dk'da oda sıcaklığında çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 ve 120 dakika boyunca 0,22 mm membran filtreden geçirilip analizleri gerçekleştirilmiştir. pH 2 ila 5.5 arasıdayken amonyumun giderimi oldukça düşük olurken, pH 5.5'ten 8'e yükseldiğinde amonyumun giderim veriminin %57'ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve amonyum giderim verimi pH 7.5'ta $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ve $45 \pm 5^{\circ}\text{C}$ derece için sırasıyla %43, %53,7 ve %69,5 olurken maksimum adsorpsiyon değerleri 2,9; 3,5 ve 4,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm verileri Freundlich izoterm modeline uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi 0,822 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar 12 mg/L başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonun pH 7.5'te 25°C 'de yalancı ikinci derece kinetik modele uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi ortalama 2,6 mg/g bulunmuştur. Bu çalışmanın sonucunda pirinç samanından elde edilen biyokömürün sulu çözeltilerden amonyumun giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Khalil, Sergeevich, & Borisova, 2018).

Lee ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerde amonyum iyonunun adsorpsiyonunu arttırmak için anyonik yüzey aktif madde modifikasyonunun aktif karbon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Modifikasyon için sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) veya sodyum oktanoat (SO) kullanılmıştır. Çalışma sürecinde kullanılan aktif karbonun partikül boyutu 0,6-2 mm arasındadır. Kesikli desorpsiyon modifiye deneyleri 1 L distile suya 50 g/L aktif karbon eklenerek yapılmış ve numuneler 180 rpm'de 22°C 'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda sulu faz filtre edilerek filtrat TOC'de analiz edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri adsorbanlar ve amonyum iyon çözeltisi 20 mL çözelti hacmine sahip 50 mL'lik konik tüplerde karıştırılarak yapılmıştır. Numuneler 180 rpm'de 22°C 'de çalkalanmış ve 0,45 μm bir filtreden geçirildikten sonra amonyum iyon konsantrasyonu Nessler metodu kullanılarak UV spektrofotometre ile belirlenmiştir. Adsorban dozunun etkisini belirleyebilmek için 55 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ amonyum çözeltisine 10, 20, 50 ve 100 g/L dozlarında aktif karbon eklenmiştir. Numuneler 180 rpm'de 24 saat boyunca

karıştırıldıktan sonra amonyum konsantrasyonu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik deneyleri 55 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ başlangıç amonyum konsantrasyonunda ve 20 g/L adsorban dozunda yapılmış ve karıştırma süresi 10 dk ila 12 saat (10, 20, 30, 60, 120, 480, 960 ve 1440 dk.) arasında değişmiştir. Adsorpsiyon izoterm deneyleri 20 g/L'lik sabit bir adsorban dozunda ve farklı başlangıç amonyum konsantrasyonlarında (30, 55, 100, 500, 700 ve 1000 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$) yapılmış ve numuneler 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Amonyum adsorpsiyonunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisini araştırmak için farklı konsantrasyonlarda SDS çözeltisi kullanılarak aktif karbon modifiye edilmiştir. Başlangıç SDS konsantrasyonları 2, 5.5, 9 g/L kullanılmıştır. Bu aktif karbonlar 55 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ amonyum çözeltisine 20 g/L'lik dozda eklenmiş ve sudan amonyum giderim verimini belirleyebilmek için 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Amonyum giderim veriminin artan adsorban dozuyla arttığı görülmüş, adsorban dozunun 10'dan 100 g/L'ye artmasıyla 55 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ başlangıç amonyum konsantrasyonunda giderim modifiye edilmemiş aktif karbon için %16,5'ten %62,4'e, SDS-AK için %42,4'ten %85,7'ye, SDBS-AK için %27,4'ten %80,7'ye, SO-AK için %26,5'tan %79,1'e yükseldiği gözlenmiştir. Sonuçlar üç yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbon arasında SDS-AK'nin en yüksek giderim gösterdiği ve SDS-AK ile 55 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ başlangıç konsantrasyonunda 100 g/L adsorban dozunda %85,7'lik amonyum giderildiği gözlenmiştir. Deney verileri Freundlich izoterm modeline uymuş ve adsorpsiyon kapasitesi SDS-AK için 0,674 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı 2. mertebeden kinetik modele uygun bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda anyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbonların sudan amonyumun giderilmesi için etkili bir adsorban olduğu belirtilmiştir (Lee, Yoon, Choe, Lee, & Choi, 2018).

Hu ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada farklı meyve kabuğundan elde edilen biyokömürlerin amonyum sorpsiyonu ve fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesini amaçlamışlardır. Üç farklı meyve kabuğundan (portakal kabuğu (PK), ananas kabuğu (AK), pitaya kabuğu (PTK)) elde edilen biyokömürler 300, 400, 500, 600°C'de sırasıyla 2 saat ve 4 saat boyunca yavaş piroliz yoluyla toplanmıştır. NH_4^+ 'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çözelti pH'ı ve biyokömür miktarının etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 50 mL'lik santrifüj tüpünde 10 mL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ çözeltisine (10 ila 100 mg/L) 0,1 g biyokömür eklenerek oda sıcaklığında 150 rpm'de 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda karıştırılan sıvı 0,45 µm mikro

gözenekli membran yoluyla filtrelenmiş ve $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonları UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için öncelikle amonyum klorürün ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanan 1000 mg/L stok çözeltiyle gerçekleştirilmiştir. 0,1 g biyo kömür örneği 50 mL'lik santrifüj tüpünde 10 mL (40 mg/L) NH_4^+ çözeltisiyle karıştırılmış ve numuneler 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 960, 1200, 1440, 2880 ve 4320 dakikalık zaman aralıklarında toplanmış ve süzölmüşlerdir. Adsorpsiyon izotermi de aynı koşullar altında gerçekleştirilmiş, NH_4^+ konsantrasyonu 10 ila 100 mg/L arasında (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L) değişmiştir. Örnekler 24 saat çalkalandıktan sonra filtrelenmiştir. pH'ın biyokömür ile amonyum adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için 0,1 g biyokömür 10 mL NH_4^+ (40 mg/L) çözeltisiyle karıştırılmışlardır. Çözelti pH'ı HCl ve NaOH kullanılarak 3, 5, 7, 9 ve 11'e ayarlanmıştır. Biyokömür miktarının etkisi için 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3 ve 5 g dozlarındaki biyokömürler 10 mL (40 mg/L) NH_4^+ çözeltisiyle karıştırılmış ve çözeltinin başlangıç pH'ı 9'a ayarlanarak değerlendirilmiştir (Optimum pH). Yapılan deneyler sonucunda 0-120 dk arasında adsorpsiyon kapasitesinin hızla arttığı 120-720 dk'dan sonra yavaşça değiştiği ve 720 dk sonra adsorpsiyon kapasitesinin dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra biyokömür miktarı >3 g olduğunda giderim veriminin azalmaya başladığı belirlenmiştir. İzoterm verileri Langmuir izotermine uymuş ve maksimum NH_4^+ adsorpsiyon kapasitesi 2 saat boyunca 300 °C'de partakal kabuğuyla 4,71 mg/g, ananas kabuğuyla 5,60 mg/g olurken pitaya kabuğuyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2 saat boyunca 400 °C'de 2,65 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin NH_4^+ adsorpsiyon kapasitesinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Biyokömürlerin pH 9'da en iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği gözlenmiştir. Kinetik veriler yalancı 2. mertebeden kinetik modele uygun bulunmuştur (Hu, ve diğerleri, 2019).

Prativi ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada yeraltı suyunda amonyum giderimi için adsorban olarak Sungai Pasak pomza taşının adsorpsiyon yeteneğini incelemişlerdir. Adsorban ve pH ayarı yapılmış yapay çözelti erlene konulmuş ve 100 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından filtre kâğıdıyla süzölüp 25 ml amonyum konsantrasyonuna 1-2 damla seignette tuzu ve 0,5 ml nessler reaktifi eklenerek UV-vis spektrofotometresiyle amonyum konsantrasyonu ölçülmüştür. Optimum koşullar pH 6'da 0,3 g/L adsorban dozunda, 30 dakika temas süresinde, <63 µm adsorban çapında ve 4 mg/L amonyum konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu optimum koşullar altında

pomza taşıyla %47,06'lık amonyum giderimi elde edilirken maksimum adsorpsiyon kapasitesi Freundlich izotermiyle 6,27 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda Sungai Pasak pomza taşının adsorpsiyon ve rejenerasyon potansiyelinin yeraltı suyu ve atık sudan amonyumun giderilmesi için kullanılabileceğini göstermiştir (Prativi, Huwaida, Indah, & Helard, 2019).

Xu ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada farklı piroliz sıcaklıklarında (300, 500, 700°C) farklı hammaddelerden türetilen (pirinç samanı, kamış, talaş ve yumurta kabuğu) biyokömürlerle amonyumun adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Amonyum stok çözeltisi hazırlamak için amonyum klorür distile suda çözülmüştür. Her bir çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlanmıştır. Kinetik deneyleri bir santrifüj tüpüne 30 mg/L NH_4^+ içeren 20 ml çözeltiye 0,2 g biyokömür eklenerek yapılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında (30 derece) 18 rpm'de karıştırılmış ve 30, 60, 180, 300, 420, 780, 1080 ve 1440 dakika sonra 697 nm dalga boyundaki bir spektrofotometre ile NH_4^+ konsantrasyonu ölçülmüştür. Sorpsiyon izoterm deneyleri 0 ila 320 mg/L arasında değişen (0, 5, 10, 20, 40, 80, 160 ve 320 mg/L) farklı NH_4^+ konsantrasyonları içeren santrifüj tüplerinde kesikli olarak ölçülmüştür. 24 saat boyunca çalkalanan süspansiyonlar santrifüjlenip NH_4^+ -N analizi için süzölmüştür. Sonuçlar piroliz sıcaklığının spesifik yüzey alanı, pH ve zeta potansiyeli de dahil olmak üzere biyokömürlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde etkisi olduğunu göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermiyle 500°C'de pirinç samanı (4,2 mg/g) ve talaş (3,3 mg/g) biyokömürleriyle olurken, 300°C'de NH_4^+ 'ün adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu ve en yüksek rakamların kamış (3,2 mg/g) ve yumurta kabuğu (2,2 mg/g) biyokömürlerinden türetildiği belirlenmiştir. Tüm hammaddeler için 700°C'de üretilen biyokömürler en düşük NH_4^+ adsorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Sonuçlar yüzey alanındansa zeta potansiyeli ve C/H oranının biyokömürlerin NH_4^+ sorpsiyon potansiyelinin belirlenmesinde en önemli faktör olduğunu göstermiştir (Xu, Cao, Li, Howard, & Yu, 2019).

Literatürde adsorpsiyonla NH_4^+ -N giderimi için farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Adsorpsiyonla NH_4^+ -N gideriminde farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar

Adsorban	NH_4^+ Konsantrasyon Aralığı (mg/L)	Adsorban Dozu (g/L)	Temas Süresi	pH	Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (mm)	Kapasite (NH_4^+)	Optimum Giderim Verimi (%)	Kaynak
Doğal Türk Klinoptiloliti	25, 50, 75, 100, 150	10	40 dk.	-	40	1-1.4	8,12 mg/g (Langmuir)	-	(Karadağ, Koc, Turan, & Armagan, 2006)
Fe ₃ O ₄ Nano partikülleri	80-140	5	40 dk.	10	25	-	133,21 mg/g (Langmuir)	%93,12	(Zare, Sadegh, Shahryari- ghoshekandi, Asif, & Tyagi, 2016)
Kömür Esaslı Aktif Karbon	35-280	10	2 sa.	-	-	0.7-1.25	29 mg/g (Freundlich)	%90	(Vassileva, Tzvetkova, & Nickolov, 2009)
Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	100-140	0,05	35 dk.	-	25	-	17,1 mg/g	%97	(Moradi & Zare, 2013)
NaOH Modifiyeli Zeolit Mordenit	10	1-10	24 sa.	6.5	30	0.85-1.66	53,91 mg/g (Langmuir)	%81	(Soetardji, ve diğerleri, 2015)
Doğal Türk Zeoliti (Yıldızeli)	20-400	20	30 dk.	8	21	-	9,64 mg/g (Langmuir)	%94	(Saltalı, Sarı, & Aydın, 2007)
Doğal Batı Azerbaycan Zeoliti	10, 30, 50, 75, 100, 200	6	45 dk.	7.5	20, 30, 40 50	-	43,47 mg/g (Langmuir)	%94,4	(Khosravi, Esmhosseini, & Khezri, 2014)
Doğal İran Zeoliti	40	32	30 dk.	7	25	0.25-2	8,51 mg/g (Langmuir)	%90	(Mazloomi & Jalali, 2016)
NaCl Modifiyeli Yemen Zeoliti	10-250	12	20 dk.	7	35	-	11.18 mg/g (Langmuir)	%99	(Alshameri, ve diğerleri, 2014)
Doğal Gördes Klinoptiloliti	100-400	-	3 sa.	7	-	0.6-1.2	16,32 mg/g	%90	(Karadağ, ve diğerleri, 2008)
Laboratuvar Sentezli Zeolit	3,625-3,635	8	60 dk.	9	-	-	72,99 (Langmuir)	%92,2-95,8	(Awuah, Labik, Nkrumah, & Williams, 2014)
Doğal Zeolit	5-120	10	8 sa.	5	25	-	0,66 mg/g (Freundlich)	%97	(Widiastuti, Wu, Ang, & Zhang, 2011)

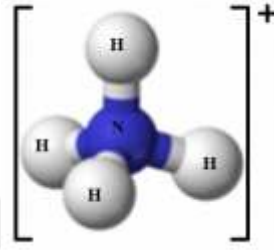
Doğal ve Ön İşleme Tabi Tutulmuş Bulgar Klinoptilolit	50, 100, 125, 175, 225, 250	10	1 sa.	6	-	0.2-1	7.85-12.29-18.40 mg/g (Langmuir)	%82	(Vassileva & Voikova, 2009)
Doğal Çin Zeoliti	80	24	180 dk.	8	-	0.074-0.125	0,54 mg/g (Freundlich)	%96	(Huang, Xiao, Yan, & Yang, 2010)
Bentonit	-	2	25 dk.	6	40	-	47,56 meq/g (Freundlich)	%94	(Eturki, Ayari, Jedidi, & Dhia, 2012)
Çamurdan Sentezlenen Zeolit	5-500	5	-	2	25	-	17,5 mg/g (Koble-Corrigan)	%46,6	(Zhao, Wang, & Peng, 2015)
Anyonik Yüzey Aktif Madde Modifiyeli AK	30, 55, 100, 500, 700, 1000	50	4.sa	-	22	0,6-2	0,674 (Freundlich)	%85,7	(Lee, Yoon, Choe, Lee, & Choi, 2018)
Doğal Avusturya Zeoliti	5, 10, 25, 40, 50	5-50	1.5-2 sa.	5.5	-	-	0,93 mg/g (Freundlich)	-	(Komarowski & Yu, 1997)
Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Zeolit	90, 400, 1000	2	-	7	-	-	22 mg/g (Langmuir)	%100	(Nah, Hwang, Shul, & Jeon, 2008)
Doğal Yeni Zelanda Zeoliti (Klinoptilolit ve Mordenit)	15, 150, 350, 750	2	17 sa.	-	-	0,25-0,5; 2-2,8	Klinoptilolit 5,7 g/kg Mordenit 8 g/kg (Langmuir)	%87-98	(Nguyen & Tanner, 1998)
Uçucu Kül ve Lületaşı	-	20	1 sa.	8	20	35-150 µm	0,19 mg/g 0,18 mg/g	-	(Uğurlu & Karaoğlu, 2011)
Doğal Türk Zeoliti (Doğantepe)	8,8-885	10	20 dk.	4	20	1-2	23,7 mg/g (Langmuir)	%85	(Sarioglu, 2005)
Zeolit 13X	10, 25, 50, 75, 100	5	30 dk.	7	23	-	Freundlich ve D-R	%90	(Arslan & Veli, 2012)
Doğal Reçine	5, 10, 20, 30, 40	50	2 sa.	9.5	-	-	0,998 mg/g (Freundlich)	%95	(Moazed, 2008)
Doğal Eskişehir ve Çankırı Zeoliti	5, 10, 20, 30, 40, 50	5	-	5-6	-	-	13,2 mg/g 16,2 mg/g (Langmuir)	%81-87,5	(Genç, Kırılı, & Arslan, 2001)

Yerli Kamerun Kili ve ZnCl ₂ Aktif Karbon	2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500	0,1	10 dk.	2	-	-	27,4 mg/g (Kil için, D- K-R) 495 mg/g (ZnCl ₂ -AC, Langmuir)	-	(Bertrand, Desire, Odogu, Daouda, & Nsami, 2016)
Modifiye Edilmiş Mısır Koçanı Biyokömürü	10, 20, 40, 60, 80, 100	2	60. dk	8-9	-	0,5-2 mm	22,6 mg/g (Langmuir)	-	(Vu, ve diğerleri, 2017)
Alkali Modifiyeli Biyokömür	10, 25, 50, 100, 200, 300, 500	2	-	7	25	0,9-1,2	313,9-518,9 mg/g (Langmuir)	-	(Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016)
Pirinç Samanı Biyokömürü	3, 8, 12, 18, 25	2	90 dk.	7.5	25, 35, 45	-	0,822 mg/g (Frendlich)	%43	(Khalil, Sergeevich, & Borisova, 2018)
Tarımsal Artıklardan Türetilen Biyokömür	10, 25, 50, 100, 200, 300	2	-	10	25	0,9-1,2	200 mg/g (Langmuir)	-	(Xue, Deng, Gao, Cheng, & Yang, 2015)
Pumice	20	100	180 dk.	7	-		0,28 mg/g	%70,3	(Moradi, ve diğerleri, 2016)

3. AMONYUM

3.1. Amonyumun Kimyasal Yapısı

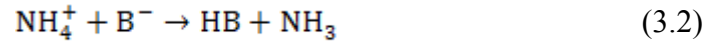
Amonyum kimyasal formülü NH_4^+ olan pozitif yüklü çok atomlu bir katyondur. Zayıf bir baz olan amonyağın proton verici asitlerle reaksiyona girmesiyle oluşan (3.1) amonyumun molekül ağırlığı 18,039 g/mol, moleküler şekli ise tetrahedraldir (Şekil 3.1).



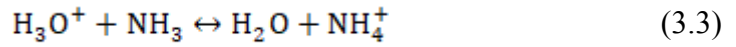
Şekil 3.1. Amonyumun moleküler yapısı



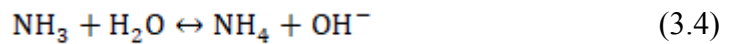
Zayıf asidik yapıya sahip olan amonyum iyonu bazlarla reaksiyona girerek yüksüz amonyak molekülüne dönüşmektedir (3.2).



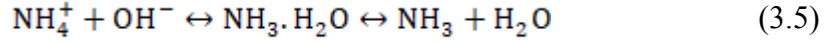
Amonyum tuzlarının konsantre çözeltilerinin güçlü bazlarla reaksiyonu amonyumu vermektedir. Amonyak su içerisinde çözündüğünde çok az bir miktarı amonyum iyonlarına dönüşmektedir (3.3).



Amonyum iyonlarının ne kadarının amonyak formunda olduğu çözeltinin pH'ına bağlıdır. Amonyak suda baz olarak reaksiyona girmekte, OH^- iyonlarını oluşturarak pH'ı yükseltmektedir (3.4) (Weiner, 2007). Eğer pH düşükse denge sağa kayar daha fazla amonyak molekülü amonyum iyonuna dönüşmektedir. Eğer pH yüksekse (hidrojen iyonlarının konsantrasyonu düşükse) denge sola kayar hidroksit iyonu amonyak üreten amonyum iyonundan bir proton almaktadır (URL-1).



İyonize amonyak (NH_4^+) ve iyonize olmayan amonyak (NH_3) suda eşzamanlı olarak bulunmakta ve toplam amonyak azotu (TAN) olarak ölçülebilmektedir. NH_3 zayıf bir bazda iyonize amonyak oluşturmak için (NH_4^+) suyla tepkimeye girebilen iyonize olmayan bir amonyaktır. Kimyasal denge denklemi Eşitlik 3.5'te verilmiştir.

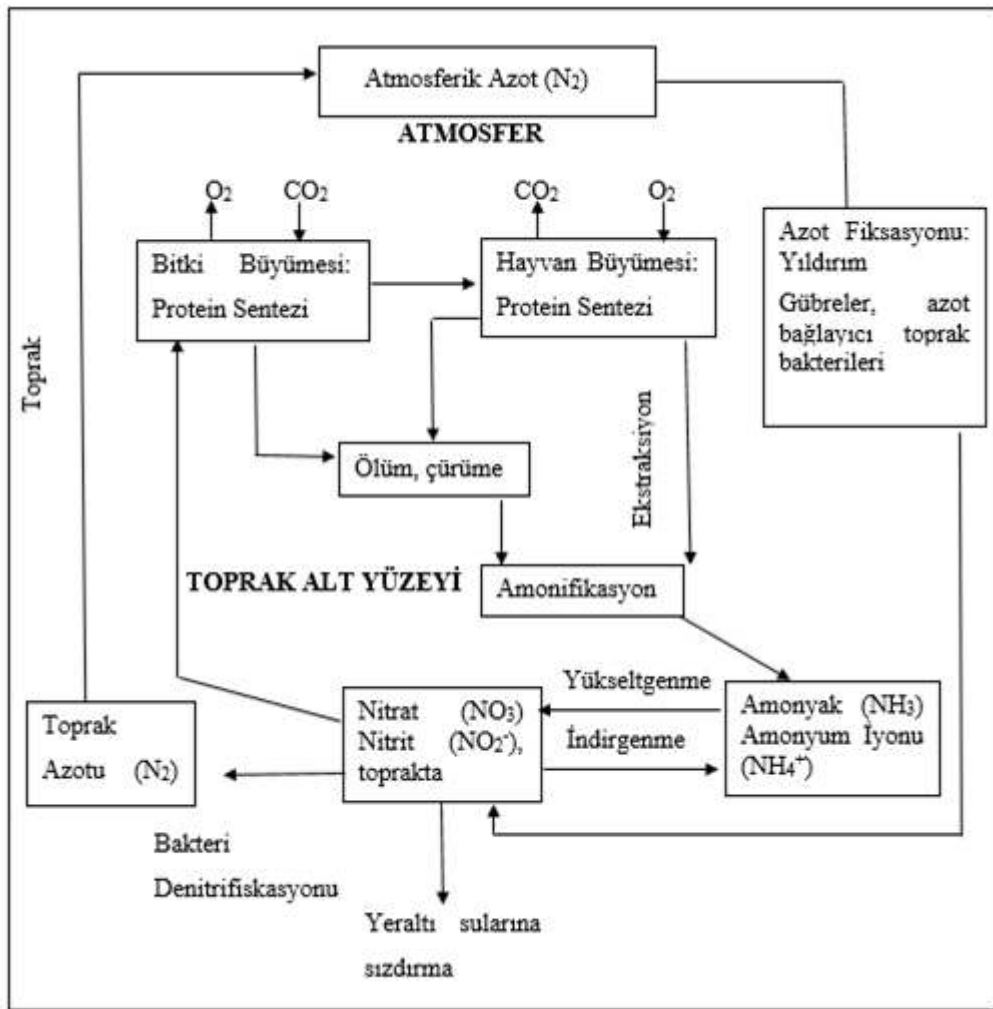


Çözünebilir amonyak hem moleküler amonyak (NH_3) hem de amonyak olarak amonyum iyonu (NH_4^+) formunda dengede bulunmaktadır. Her birinin nispi konsantrasyonu pH ve sıcaklığa bağlıdır (Purwono, Rezagama, Hibbaan, & Budihardjo, 2017).

3.2. Amonyum İyonunun Kaynakları ve Çevresel Etkileri

Azot tüm yaşam formları için vazgeçilmez temel bir besin maddesidir ve yenilenebilir bir kaynak olan azot organizmaların büyümesi için büyük önem taşımaktadır. Bitkisel ve hayvansal proteinlerin temel yapı taşıdır. Çevrede aşırı azot bulunması organizmalar ile toprak, su ve atmosfer arasındaki doğal azot döngüsünde önemli bozukluklara neden olmaktadır. Azot oksit, nitrik oksit, nitrat nitrit veya amonyak/amonyum formundaki azot suda çözünür, bu nedenle toprak ve içme suyunda bulunabilmektedir. Doğal azot döngüsünde yer alan başlıca azot bileşikleri azot gazı (N_2), amonyum iyonu (NH_4^+), organik azot, nitrit ve nitrattır (Weiner, 2007; Franus & Wdowin, 2010; Ye, ve diğerleri, 2018). Bu iyonlar atmosferik birikim, yeraltı ve yüzey suyu akıntısı, azotça zengin jeolojik katmanların çözünmesi, belirli prokaryotlar tarafından N_2 fiksasyonu (özellikle siyanobakter) ve organik maddenin biyolojik bozunmasının sonucu olarak sucul ekosistemde doğal olarak bulunabilmektedir (Camargo, Alonso, & Salamanca, 2005). Su kalitesinde en çok dikkat çeken azot bileşikleri biyolojik olarak bitkiler için besin maddesi olarak kullanılırken insanlar veya sucul yaşam için toksik etki göstermektedir. Atmosferik azot (N_2), tüm azot türlerinin birincil kaynağıdır ancak $\text{N}\equiv\text{N}$ üçlü bağının fotosentez ile kırılmayacak kadar güçlü olması nedeniyle bitkiler tarafından besin olarak doğrudan kullanılamamaktadır. Atmosferik azot bitkiler için besin maddesi olarak kullanılmadan önce diğer azot bileşiklerine dönüştürülmelidir (Weiner, 2007).

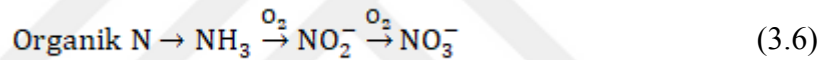
Atmosferik azotun diğer kimyasal formlara dönüşümü azot fiksasyonu olarak adlandırılmakta; su, toprak ve kaba yonca, yonca, fasulye, bezelye ve diğer baklagillerin kök nodüllerinde bulunan bazı bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir. Yıldırım diğer önemli sabit azot kaynağıdır, çünkü yıldırım çarpmalarında oluşan yüksek sıcaklıklar N_2 ve O_2 bağlarını kırmak için elverişli olup azot oksitlerin oluşumunu mümkün kılmaktadır. Yıldırım ile oluşan azot oksitler yağmur suyunda çözünür ve bitki kökleri tarafından emilmektedir, böylece azot oksit besin alt döngüsüne girmektedir (Weiner, 2007).



Şekil 3.2. Azot döngüsü (Weiner, 2007; Franus & Wdowin, 2010; Ye, ve diğerleri, 2018)

Azot döngüsünde bitkiler toprak gözenek suyunda çözünmüş amonyak ve azot oksitleri almakta ve bunları proteinlere, DNA'ya ve diğer azot bileşiklerine

dönüştürmektedir (Şekil 3.2). Hayvanlar azotu bitkileri ya da diğer bitki yiyen hayvanları yiyerek almaktadırlar. Azot karasal ekosisteme bir kez girdiğinde tekrarlanan doğum, büyüme, ölüm ve bozulma basamakları ile geri dönüştürülmektedir. Özelleşmiş toprak bakterileri sabit azotu azot gazına dönüştürdüğünde sürekli ve nispeten küçük bir sabit azot kaybı olmakta ve bu en sonunda besin alt döngüsüne tekrar girebileceği atmosfere salınmaktadır. Azot besin alt döngülerinde dolaşırken proteinler gibi azotlu organik moleküllerden onu amonyak (NH₃), nitrit (NO₂) ve nitrata (NO₃) dönüştüren bir dizi yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinden geçmektedir (Weiner, 2007). Azotlu organik bileşiklerin oksidatif parçalanmasının ilk ürünü olan amonyak önce amonyum oksitleyici mikroorganizmalar aracılığıyla nitrite, ardından nitrit oksitleyici mikroorganizmalar aracılığıyla nitrata dönüştürülmektedir (3.6). Bu işlem nitrifikasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu sürecin tersi olan denitrifikasyonda azot salınan mikroorganizmalar tarafından nitrat moleküler azota indirgenmektedir (Ye, ve diğerleri, 2018).



Siyah su ve gri sulardan elde edilen atık sular potansiyel olarak endüstriyel tesislerden gelen atık suyla kıyaslandığında su kaynağının kalitesindeki düşüşe büyük katkısı olan azot içermektedir. Atık sulardaki nitrat ve amonyum iyonlarının varlığı aşırı toksisiteleri, alıcı ortam kütlelerinde oksijen tükenmesi ve ötrofikasyonun artması nedeniyle büyük bir endişe kaynağıdır. Çevredeki aşırı azot konsantrasyonu canlılar, toprak, su ve atmosfer arasındaki doğal azot döngüsünde değişikliklere yol açabilmektedir. Su kaynağına azot bulaşması su kalitesinin bozulması, barajın ötrofikasyonu, insan ve hayvan sağlığı için potansiyel tehlike gibi ciddi problemlere neden olabilmektedir. Azot bileşikleri, amonyak azotu (NH₃-N) su ortamında toksik olduğunda sudaki oksijen miktarını azaltan alg patlamasına neden olabilen bir besin elementidir (Weiner, 2007; Moradi, ve diğerleri, 2016).

Suda azot kirliliğinin miktarı endüstriyel ve evsel atık suların büyük ölçüde çevreye deşarj edilmesi nedeniyle artmıştır. Hidrosferdeki azot kirliliği tüm dünyadaki göl ve nehirlerde ötrofikasyona neden olmaktadır. İstenmeyen koku ve çeşitli hastalıklara sebep olan amonyak ve amonyum iyonları atık sularda en sık rastlanan azotlu bileşikleridir. Amonyak terimi yaklaşık olarak 1799'dan beri kimyasallarla ilişkili

kullanımdan gelmiştir ve eski Mısır Tanrısı Ammon'dan türetilmiştir. Buna göre amonyak Ammon'u onurlandıran tapınakların çevresinde deve gübresi ve idrar yoluyla salınan gaz anlamına gelmektedir. Günümüzde amonyağın azot içeren organik maddenin bakteriyel ayrışmasının bir sonucu olduğu anlaşılmaktadır (Franus & Wdowin, 2010). Amonyak (NH_3) suda son derece iyi çözünen renksiz bir gazdır. Sulu çözeltilerde amonyağın çoğu (>%90, pH 8'in altında) dengede protonlanmış amonyum formundadır (Awuah, Labik, Nkrumah, & Williams, 2014). Amonyak suda pH, iyonik güç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iki formda bulunmaktadır. Bunlar: amonyak (NH_3) (3.7) ya da amonyum (NH_4^+) olarak adlandırılmaktadır (3.8) (Franus & Wdowin, 2010; Swiatek & Malinska, 2010). Ayrıca yüksek sıcaklıkta amonyak baskın olurken düşük sıcaklıkta amonyum iyonu baskındır (Soetardji, ve diğerleri, 2015).



Çevredeki amonyak hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan gelmektedir. Amonyum kentsel atık sularda, endüstriyel atık sularda ve tarımsal atıklarda meydana gelen veya bu atık su ve atıklardaki organik azot bileşiklerinden ayrılan azot kirliliğinin inorganik iyon formudur. Amonyak azotu atık sularda, sızıntı sularında, kompostlama prosesleri boyunca çıkan yoğuşma sularında ve nehirlere deşarj edilen maden atık sularından çıkan atık sularda bulunmaktadır. Daha yüksek amonyum konsantrasyonu çözülmüş oksijen tüketiminde büyük bir düşüşe ve alıcı su ortamında sucul organizmalarda belirgin toksisiteye neden olabilmektedir. (Franus & Wdowin, 2010; Awuah, Labik, Nkrumah, & Williams, 2014). Amonyak amonyumdan çok daha toksiktir çünkü sudaki organizmaların epitelyal membranları karşısında serbestçe yayılan nötr bir moleküldür. Solungaç epiteline zarar verebilmekte, boğulmaya neden olabilmekte, glikolizi uyarabilmekte ve kanın oksijen taşıma kapasitesini azaltan, kan damarlarını parçalayan, karaciğer ve böbrek fonksiyonlarını etkileyen ilerlemiş asidoza yol açan Krebs döngüsünü bastırabilmektedir. Doğal sularda çevresel nötr pH'ın baskın olması nedeniyle amonyum amonyağa göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Huang, ve diğerleri, 2018). Amonyak, alınan miktarın zehirden arındırma kapasitesi ve önceden belirlenmiş izin verilebilir değerlerden daha yüksek olması durumunda insan sağlığı ve biyotik kaynaklarda tehlikeli ve toksik bir etkiye

sahipken (Gupta, ve diğerleri, 2015); sulu ortamda toksik bir madde olup, ortama bitkisel ve hayvansal atıklardan, organik parçalanmadan, gübreleme ve endüstriyel atıklardan geçebilmektedir. Yine sulu ortamda balıklar, metabolik faaliyetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkarttıkları amonyağı solungaçlarından suya bırakmaktadırlar (Serezli & Tabak, 2013). Amonyak balık ve diğer sucul yaşam formlarında çok düşük konsantrasyonda toksiktir (Yaklaşık 0,2 mg/L) (Haralambous, Maliou, & Malamis, 1992). Bu nedenle amonyak toksisitesi konusunda temel kaygının sucul sistemde özellikle insan yerleşiminin yüksek olduğu ve/veya çok fazla çiftlik hayvanının bulunduğu yerlerde olması gerekmektedir (Gupta, ve diğerleri, 2015). İçme suyunda ise suyun tat ve koku değişikliğinden kaçınmak için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önerilen maksimum amonyak konsantrasyonu 1,5 mg/L'dir (Mažeikienė, Valentukevičienė, & Jankauskas, 2010).

Sulu ortamda esas toksik olan madde amonyak olarak bilinse de vücut içinde toksik olan madde amonyumdur (NH_4^+) (Serezli & Tabak, 2013). Amonyumun toksisitesi sucul yaşam için konvülsiyon, koma ve ölüme neden olabilmektedir (Yusof, Keat, İbrahim, Majid, & Nizam, 2010). Yüzey suyu ve yeraltı suyundaki doğal amonyum seviyesi 3 mg/L'nin altındadır (Vu, ve diğerleri, 2017). Azotun en yaygın formu olan amonyum (NH_4^+) atık sularda çözünebilir azotun büyük bir bölümünü içermektedir (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019). Aynı zamanda bölgesel su kaynakları tarafından oksijen ihtiyacı ve biyolojik ötrofikasyonun olağan bir şekilde artmasına neden olmaktadır (Gupta, ve diğerleri, 2015). Ötrofikasyon balık gibi suda yaşayan canlıların ölümüne neden olmakta, su kalitesini düşürmekte ve biyolojik çeşitliliği yok etmektedir. İçme sularında yüksek nitrat konsantrasyonu insanlar için büyük riskler taşımaktadır. Yutulan nitratlar bebeklerde mavi bebek sendromu olarak bilinen hastalığa, yetişkinlerde ise en kuvvetli kanserojen madde olan nitrozaminlerin oluşmasına neden olmaktadır. Nitratın insan sağlığı üzerindeki bu zararlı etkisini önlemek için içme sularında maksimum kirletici madde seviyesi 10 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ olarak belirlenmiştir (Camargo, Alonso, & Salamanca, 2005). Diğer yandan amonyum sudaki serbest klorla reaksiyona girerek kloraminlerini oluşturmaktadır. Bu durum içme suyu arıtım tesislerinin dezenfeksiyon aşamasında klorlama veriminin düşmesine ve oluşan kloraminlerin düşük konsantrasyonlarda bile (0,06-0,1 mg/L) sucul ortamda yaşayan canlılarının yaşamının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bu tür problemlerin yaşanmaması için hem Avrupa hem de Türk standartları göz önüne alındığında içme

sularındaki amonyum iyon konsantrasyonunun 0,5 mg/L'nin altında olması gerekmektedir (Kurama & Poetzschke, 2002). Tipik su kalitesi standartlarına göre tarımda maksimum kirletici madde seviyesi nitrat için 100 mg NO₃-N/L, nitrit için 10 mg NO₂-N/L (1 günlük ortalama), evsel su temininde maksimum kirletici seviyesi nitrat için 10 mg NO₃-N/L, nitrit için 1 mg NO₂-N/L (1 günlük ortalama) olarak belirlenmiştir (Weiner, 2007). Bir kirletici olarak amonyum üretebilen tesisler arasında kok fabrikaları, gübre fabrikaları ve metal işleme endüstrileri bulunmaktadır (Maranon, Ulmanu, Fernandez, Anger, & Castrillon, 2006). Atık su kaynaklarındaki başlıca amonyum içeriği Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Atık su kaynaklarındaki başlıca amonyum içeriği (Ye, ve diğerleri, 2018)

Atık Su Kaynağı	NH ₄ ⁺ -N Konsantrasyonu (mg/L)
Şebeke Atık Suyu	~100
İnsan İdrarı	~9000
Katı Atık Depolama Sızıntı Suyu	~2000
Geri Döngü Suyu (Reject Water)	~1000
Yiyecek Atıklarının Hidrolizatı	~1081
Anaerobik Olarak Susuzlaştırılmış Çamurun Hidrolizatı	~1000

3.3. Amonyum Giderim Yöntemleri

İnsanlar ve hayvanlar gibi canlı türlerini içeren bir dizi sağlık problemleri azot içeren bileşiklerin aşırı miktarda çevreye salınmasına dayandırılmıştır. Yüksek seviyede amonyumun uygun arıtma olmadan salınması geleneksel biyolojik arıtma sistemlerinin performansını düşürmekte ve yüzey sularında yaşayan canlı organizmaların ötrofikasyonunu, çözünmüş oksijen tüketimini ve toksisitesini hızlandırmaktadır. Bu nedenle, atık su arıtımında amonyak ve amonyum iyonlarının konsantrasyonunu minimuma indirebilmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım metotları kullanılmıştır (Vassileva, Tzvetkova, & Nickolov, 2009; Turan, 2015). Bunlar iyon değişimi ve adsorpsiyon, biyoteknoloji, havayla sıyırma, kırılma noktası klorlaması, kimyasal çöktürme, ters ozmos, mikrodalga radyasyonu ve süper kritik su oksidasyonunu içermektedir. Bu yöntemlerin birçok avantaj ve dezavantajları vardır (Tablo 3.2.). Çoğunlukla azot giderimi amonyumun (NH₄⁺) önce nitrite, sonra nitrata ve son olarak azot gazına dönüştürüldüğü biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesiyle

gerçekleştirilmektedir. Ancak biyolojik yöntemler amonyak şok yüklerine iyi yanıt vermediği için çıkış suyu NH_4^+ konsantrasyonlarında sıklıkla deşarj seviyelerinin üzerinde kabul edilemez pikler görülebilmektedir. Ayrıca düşük organik içerikli atık sulardan amonyum azotunun biyolojik bir yöntemle arıtılması için işlem maliyetini arttırabilir bir karbon kaynağı ile desteklenmesi gerekmektedir (Turan, 2015). Geleneksel iyon değişimi yöntemi daha az miktarlarla sınırlıdır. Çünkü amonyum suda ilk olarak diğer yüksek değerlikli iyonlarla değiştirilecektir. Bunun yanı sıra işletme maliyeti yüksek olma eğilimindedir. Biyolojik filtre amonyum giderimi için etkili bir yöntemdir ve geleneksel süreçleri önemli ölçüde geliştirmektedir. Fakat filtrenin yapımı yüksek maliyete neden olmakta ve sonraki işlem süresince güvenlik için daha yüksek bir risk oluşturmaktadır. Bunun yanında bu proses sıcaklık ve iklim koşullarına bağlıdır ve bu da büyük bir dezavantajdır. Bu yöntemlerin arasında adsorpsiyon prosesi yüksek verimliliği ve ekonomik olması nedeniyle amonyum gideriminde etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon çok yönlü bir proses olup atık sulardan kirletici maddelerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Su arıtma prosesiyle amonyum giderimi için biyokömür, aktif karbon, modifiye edilmiş ve edilmemiş zeolit gibi pek çok adsorban denenmiştir (Moradi, ve diğerleri, 2016; Vu, ve diğerleri, 2017). Adsorpsiyonla giderim prosesi ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır.

Tablo 3.2. Su ve atık sudan amonyum giderim teknolojileri (Huang, ve diğerleri, 2018)

Teknolojiler	Giderim Verimi	Avantajlar	Dezavantajlar
İyon Değişimi	%80-95	İşlem kolaylığı Etkili amonyum giderimi Düşük maliyetli Oldukça düşük toplam çözünmüş katı atık suyu	Belirli pH aralıkları Farklı adsorbanlar farklı giderim verimine sahiptir Atık tuzlu su bertarafı gerektirir
Biyolojik Metot	%70-95	En yaygın kullanılan yöntem Etkili amonyum giderimi	Yüksek maliyetli Belirli sıcaklık ve iklim koşulları gerektirir Yüksek enerji kullanımı Sonraki işlemler boyunca yüksek risk Arıtmadan sonra yüksek amonyum konsantrasyonu

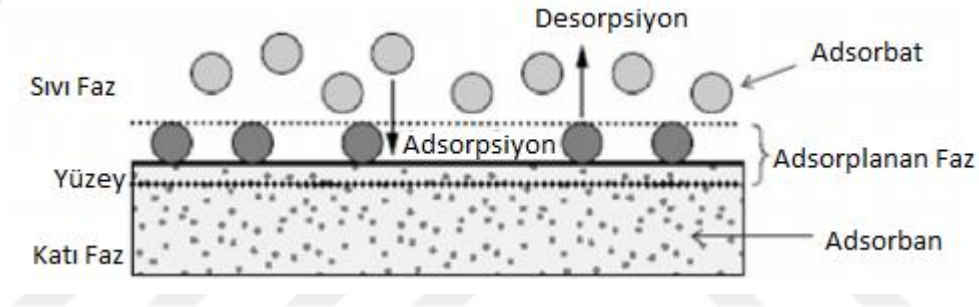
Havayla Sıyırma	%50-90	Atık su ön arıtımı için yaygın olarak kullanılan işlem İşletme kolaylığı Toksik maddelere duyarlı değil	Belirli bir pH, sıcaklık ve debi gerekli Büyük sıyırma kuleleri gerekli Zaman alan bir süreç Enerji tüketimi yüksek Ambalaj üzerinde pas temizleme ve kirlilik
Kırılma Noktası Klorlaması	%80-95	Düşük uzamsal gereksinim Etkili amonyak giderimi Toksik maddelere ve sıcaklığa duyarlı değil Mevcut tesislere uygulanabilir	pH'a duyarlı Dezenfeksiyon yan ürünleri Yüksek organik madde altında yüksek klor tüketimi Oldukça yetenekli operatörler gerektirir
Kimyasal Çöktürme	%20-30	Değerli yavaş salınan bir gübre Orta maliyetli Çamur ve bakım maliyetlerini azaltır	Belirli bir pH ve sıcaklık gerektirir Kimyasal durum ve diğer iyonlar tarafından etkilenir Yeni kirleticileri ortaya çıkarır
Ters Ozmos	%60-90	Düşük enerji gereksinimi Az alan ve boşluk Kolay ve sürekli çalışma, modüler yapı ve tasarım kolaylığı	Yüksek maliyetli Membran elementleri kolloidal maddeyle kirlenebilir Demir ve mangan azaltılmış pas temizleme potansiyaline neden olabilir Membranı düzenli olarak temizlemek
Mikrodalga Rasyasyonu	~%80	Orta maliyetli Yüksek amonyum konsantrasyonları için uygun	pH ve radyasyon süresi, başlangıç amonyum konsantrasyonu ve havalandırmadan etkilenir NH ₃ 'ün buharlaşması Tam ölçekli uygulama için zor
Süper Kritik Su Oksidasyonu	~%95	Organik atıkların hızlı yok edilmesi Su üretme, karbondioksit ve moleküler azot	Yüksek maliyetli Yüksek sıcaklık ve basınç Sıcaklık ve fazla oksijenden etkilenir Tuz çökmesi

3.3.1. Adsorpsiyonla amonyum giderimi

Adsorpsiyon amonyum iyonlarının giderilmesi için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi tasarım ve işletmede esneklik sağlamaktadır. Amonyum iyonlarını gidermek için düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir adsorbanları aramak temel bir araştırma odağı haline gelmiştir. Bu nedenle, bugüne kadar düşük maliyetli adsorbanların kullanımı ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Yeni adsorbanlar kullanılarak gaz fazında amonyağın adsorptif olarak uzaklaştırılması kolay olsa da sulu çözeltilerden amonyum iyonunun adsorpsiyonu hala zordur. Bu durumda yeni katı adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. NH_4^+ iyonunun modifiye edilmiş adsorban yüzeyler tarafından giderilme verimliliğini arttırmak için NH_4^+ iyonunun yüklü katı yüzeyler üzerine adsorpsiyon özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir (Gupta, ve diğerleri, 2015; Pham, ve diğerleri, 2017). Literatürde amonyumun adsorpsiyonla gideriminde en yaygın kullanılan adsorbanlar doğal ve sentetik zeolit türleri, klinoptilolit, kil mineralleri (bentonit), aktif karbon, biyokömür ve pomza taşı olmuştur.

4. ADSORPSİYON

Bir maddenin, katı-sıvı, sıvı-sıvı veya gaz-sıvı ara yüzeyinde biriktirdiği fiziksel veya kimyasal işleme adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyonda, sıvı fazdan giderilen maddeye "adsorbat", birikimin gerçekleştiği katı faza ise adsorban adı verilmektedir. Tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılma süreci ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Sreeremya, 2017). Adsorpsiyonun basit terimleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir (Singh, Nagpal, Agrawal, & Rachna, 2018). Adsorpsiyon terimi ilk olarak 1773'te İsveçli C. W. Scheele tarafından karbona maruz kalmış gaz için kullanılmıştır. Daha sonra 1785 yılında Rus bilim adamı Lowitz odun kömürü ile sudan renk ve koku giderimini gözlemlemiştir. 1881 yılında adsorpsiyonun temel özelliğinin malzemenin yüzey birikimi olduğunu ilk öne süren ise Kayser olmuştur (El-Naas & Alhaija, 2013).



Şekil 4.1. Adsorpsiyonun basit terimleri (Singh, Nagpal, Agrawal, & Rachna, 2018)

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda elektron değişimi gözlenmez, daha doğrusu uygun enerji bölgeleri arasındaki moleküller arası çekimler yer almaktadır. Bu nedenle ilgili moleküllerin elektronik özelliklerinden bağımsızdır. Fiziksel adsorpsiyon buharlaşma sıcaklıklarıyla kıyaslanabilir etkileşim enerjileriyle karakterize edilmektedir. Adsorbat oldukça düşük Van Der Waals kuvvetleri tarafından tutulmakta ve yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon sıcaklığı ile çoklu katmanlar oluşturulabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon için adsorpsiyon sıcaklığı en fazla birkaç kcal/mol'dür ve bu nedenle bu tip adsorpsiyon sadece 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Kimyasal adsorpsiyon spesifik yüzey bölgeleri ve çözünen moleküller arasında bir elektron değişimini içermekte ve bunun sonucunda bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağların dayanıklılığı ile kıyaslanabilir yüzey ve adsorbat arasındaki etkileşim enerjiler tarafından karakterize edilmekte ve sonuç olarak daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyondan daha dayanıklı ve daha karardır. Genellikle yalnızca tek bir moleküler katman adsorplanabilmektedir (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

İyonik Adsorpsiyon: İyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasındaki Coulomb çekici kuvvetleri için ayrılmış bir terimdir ve genellikle iyon değişimi olarak sınıflandırılmaktadır (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilmektedir (Fırat, 2007).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Tablo 4.1’de verilmiştir (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Şamdan, 2013).

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Şamdan, 2013)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Sıcaklık	Sıcaklıkla azalır	Neredeyse sınırsız
Entalpi Çıkışı	Ekzotermik buharlaşma ısısı 5-40 kJ / mol	Ekzotermik reaksiyon ısısı 40–800 kJ / mol
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal reaktifler, buharlar
Adsorpsiyonun Yapısı	Ayrışmaz ve tersinebilir	Genellikle ayrışır ve tersinemez
Doygunluk	Çok katmanlı alınımlı mümkündür	Tek bir tabakayla sınırlıdır
Adsorpsiyon Kinetiği	Hızlı, çünkü aktifleştirilmemiş bir proses	Çok değişken; genellikle aktif bir proses

Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişken
Bağ Kuvveti	Moleküller arasında	Moleküller içerisinde

Adsorpsiyonun kullanım alanları şunlardır:

- Sudan organiklerin giderilmesi,
- Atık su arıtımında tat ve koku düzenlenmesi,
- Radon, hidrojen sülfid ve diğer kükürt bileşiklerinin gaz akışından giderilmesi,
- Atık sudan azot ve fosfor giderimi, yani besinlerin giderilmesi ve geri kazanılması,
- Çözücü geri kazanımı ve çözücü buharı fraksiyonlanması,
- Uçucu organik bileşikler gaz akıntılarında ve yer altı sularından geri kazanımıdır.

Adsorpsiyonun bazı avantaj ve dezavantajları vardır (İnglezakis & Poulopoulos, 2006). Bu avantaj ve dezavantajlar aşağıda verilmiştir.

Avantajları;

- Yüksek giderim verimi,
- Isıya dayanıklı ve/veya toksik organik bileşiklerin giderilmesini sağlama,
- Bileşiklerin geri kazanılma olasılığı (tercihen zeolite),
- Basit kurulum ve bakım,
- Tam otomatik çalışma için sistemlerin kapasitesi,
- Çok çeşitli adsorban mevcut olmasıdır.

Dezavantajları;

- Kademeli olarak kapasitelerinde adsorbanların bozulması,
- Beslemedeki partiküller problemlere neden olabilmekte,
- Makro moleküler bileşiklerin yüksek içerikli verimliliği azalmakta ve aktif bölgelerin tersinmez tıkanıklığına neden olabilmekte,
- Uçucu organik bileşiklerin azalmasında yatak yangınları riski,

- Tükenmiş adsorban yenilenmeli (yüksek enerji tüketimi) veya bertaraf edilmeli,
- Nispeten yüksek sermaye maliyeti olmasıdır.

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon karmaşık ve kompleks bir proses olduğundan bu süreci etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Bunlar ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır.

4.1.1. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı adsorpsiyon için mevcut olan toplam yüzey alanının bir kısmı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle katı daha ince ayrılmış ve daha gözenekli ise katı adsorbanın birim ağırlığı başına gerçekleştirilen adsorpsiyon miktarı daha fazladır ve bu nedenle de yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon miktarı artmaktadır (URL-2).

4.1.2. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon çözücünün çözünürlüğündeki azalma ile artmaktadır. Çözünen maddenin çözünürlüğü büyük ölçüde adsorpsiyon dengesi için bir kontrol faktörüdür. Landelius kuralı, bir çözünenin adsorpsiyon derecesi ile adsorpsiyonun meydana geldiği çözücündeki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki beklenebileceğini belirtir. Adsorpsiyon, çözücünün çözünürlüğündeki azalma ile artar. Çözünürlük ne kadar yüksekse çözünen-çözücü bağı o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon derecesi o kadar küçüktür (URL-2).

4.1.3. Ortam sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılmaktadır. Bu yüzden de adsorpsiyon genellikle sıcaklığın azalması ile artmaktadır. Eğer reaksiyon endotermik ise adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır (Çulçu, 2015).

4.1.4. Çözelti pH'ı

Çözelti pH'ı adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Hidrojen ve hidroksit iyonları oldukça güçlü bir şekilde adsorplandığından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Genel olarak maddelerin nötr olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir (Çulçu, 2015; URL-2).

4.1.5. Adsorbatın gözenek büyüklülüğü

Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artmasına neden olmaktadır (Çulçu, 2015).

4.1.6. Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olmaktadır. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zor olacağından adsorpsiyon azalacaktır (Çulçu, 2015).

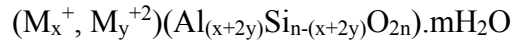
4.1.7. Adsorbatın diğer özellikleri

Adsorbanın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkilemektedir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbanlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilmektedir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit sayılabilmektedir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir (Çulçu, 2015).

4.2. Adsorpsiyon Prosesinde Yaygın Olarak Kullanılan Adsorbanlar

4.2.1. Zeolit

Isıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeniyle, eski Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" en yaygın kullanılan adsorban türüdür. Zeolitler, oksijen atomlarının paylaşımı yoluyla bir araya getirilen SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral düzeneklerinden oluşan gözenekli kristalli alüminosilikatlardır (Thomas & Crittenden, 1998). Zeolitin genel formülü aşağıda verilmiştir (Saltalı, Sarı, & Aydın, 2007):



Burada M^{+} ve M^{+2} tek değerli ve sırasıyla Na^{+} , K^{+} ve Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi katyonlar iki değerlidir. Bunlara değiştirilebilir katyonlar adı verilmektedir. Al^{+3} ve Si^{+4} yapısal katyonlar olarak bilinmekte ve O ile yapının çevresini oluşturmaktadırlar (Saltalı, Sarı, & Aydın, 2007).

Doğal zeolitler katyon değişimi (sodyum, potasyum, kalsiyum), moleküler süzme, kataliz ve sorpsiyon gibi önemli fiziko kimyasal özelliklerle gözenekli yapıya sahip minerallerdir. 1970'lerden beri doğal zeolitler su kirliliği kontrolü için düşük fiyatlı

adsorbanlar ve iyon değiştiriciler olarak değerlendirilmiştir. şimdiye kadar yapılan çalışmalarda evsel atık suların yanı sıra tabakhane atık suyu, su ürünleri atık suyu ve domuz ahır atık suları gibi endüstriyel atık sulardan amonyumun giderilmesi için doğal zeolitler kullanılmıştır (Wen, Ho, Xie, & Tang, 2006). Doğal zeolitler en yüksek amonyum giderim kapasitesiyle bol, ucuz ve kullanımı kolay olduğundan tercih edilmektedir (Huang, ve diğerleri, 2018). Zeolitler sulu zltilerden ve atık sudan amonyum iyonunun giderilmesinde kullanıldığı gibi biyolojik ve fiziksel arıtım gibi diğer proseslerde de çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Amonyağın su ve atık sudan giderilmesi için doğal zeolit kullanılması bazı geleneksel ve pahalı iyon değişim reçineleri üzerindeki avantaj ve özelliklerinden dolayı potansiyel olarak görülmektedir. Bilinen 50'den fazla doğal zeolit vardır (Karadağ, Koc, Turan, & Armagan, 2006; Khosravi, Esmhosseini, Jalili, & Khezri, 2012). Zeolitler arasında, klinoptilolit en bol bulunan doğal zeolit olup yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang & Peng, 2010). Klinoptilolit ve mordenit amonyum gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır (Nguyen & Tanner, 1998).

Adsorpsiyon kapasitelerini ve giderim verimlerini arttırmak için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak birçok sentetik zeolit geliştirilmiştir (Huang, ve diğerleri, 2018). 150'den fazla da sentetik zeolit türü bulunmaktadır ve ticari olarak en önemlileri sentetik A ve X türü zeolitlerdir. Yaklaşık 40 kadar zeolit minerallerinden en önemlileri; kabazit, fojasit ve mordenittir (Thomas & Crittenden, 1998). Sentetik zeolitler adsorban olarak veya sodyum trifosfat yerine kullanılabilirler. A tipi zeolit kataliz, ayrılma, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak endüstride çeşitli uygulamalara sahip en yaygın sentetik zeolitlerden birisidir (Mohamed, Selim, Seliem, & Abukhadra, 2015).



şekil 4.2. Farklı zeolit türleri (Harraz, 2017)

4.2.2. Klinoptilolit

Yüksek iyon değişim kapasitesiyle alümino silikat formunda volkanik tortul ve metamorfik yataklarda bol miktarda bulunan yüksek silisli doğal bir zeolit olan (Swiatek & Malinska, 2010; Tosun, 2012) klinoptilolit mükemmel iyon değişim kapasitesiyle sudan amonyumun giderilmesinde çok etkili olduğu bilinmektedir (Du, Liu, Cao, & Wang, 2005). Zeolit grubundaki mineraller Si ve Al içeriği bakımından birbirinden farklıdır. Klinoptilolit Si/Al oranı 5,7'dir (Swiatek & Malinska, 2010). Klinoptilolit iyon seçiciliği ve düşük sıcaklıklarda iyon sorpsiyonuna karşı iyi performans göstermesi nedeniyle içme suyu ve atık sulardan iyon giderilmesinde en etkili malzeme olarak görülmektedir. Klinoptilolit kullanımı esas olarak iyon değişim özelliklerine özellikle de amonyum için yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile seçiciliğine odaklanmaktadır. Doğal zeolitlerin asitler, bazlar, yüzey aktif maddeler vb. tarafından ön arıtımı iyon değişim kapasitelerini arttırmak için önemli bir yöntemdir. Herhangi bir iyon değişimi uygulamasından önce malzemenin yapısından belirli iyonlar ön arıtım ile giderilerek yerine daha kolay giderilebilir olanlar yerleştirilmektedir (Lebedynets, ve diğerleri, 2004; Tosun, 2012; Lin, ve diğerleri, 2013). Klinoptilolit kapasitesi fiziksel ve kimyasal işlemlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Uygulamada işlenmemiş klinoptilolit kullanan tesisler çeşitli hizmet-rejenerasyon döngüsünün ardından performansta bir iyileşme gözlemleyebilmektedir (Klieve & Semmens, 1979).

4.2.3. Pumice (Pomza taşı)

Pomza taşı patlayıcı püskürmeler sırasında oluşan hafif, son derece gözenekli (%85'e varan gözenek hacmi) volkanik bir taşıdır. Türkiye önemli pomza yataklarına sahiptir ve pomzanın yaklaşık 3 milyar rezervi bulunmaktadır. İtalya, Yunanistan, Çin ve İran'dan sonra Türkiye dünyanın 5. en büyük pomza üreticisidir Kırılğan volkanik cam ve minerallerin arasında donmuş gaz kabarcıkları açısından oluştuğu için süngere benzer mikro gözenekli yapısı nedeniyle nispeten yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Asidik ve bazik özellik gösterebilir, yüksek oranda silika içeriğine sahiptir (genellikle %60-75 SiO₂). Sertliği Mohs skalasına göre yaklaşık 5-6'dır bu durum da onu aşındırıcı hale getirmektedir; ayrıca kaynağına ve yoğunluğuna (genellikle 0,5-1 kg/L) bağlı olarak uzun süre suda yüzebilmektedir. Volkanik pomza kayalarının yüksek gözenekliliği ve silika açısından zengin olması materyalin metaller ve diğer kimyasal bileşikler gibi çeşitli kirletici maddeleri gidermek için adsorban olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tüm magma türleri (bazalt, andezit, dasit ve riolit) pomza taşı

oluşturmaktadır. Ancak en yaygın olarak riyolitten oluşmaktadır (Onar & Öztürk, 1993; Kitis, Karakaya, Yigit, Civelekoglu, & Akcil, 2005; Ersoy, Sariisik, Dikmen, & Sariisik, 2010; Asgari & Rahmani, 2013; Aregu, Asfaw, & Khan, 2018; Prativi, Huwaida, Indah, & Helard, 2019). Pomza taşı, yüksek gözenekliliği ve geniş yüzey alanı nedeniyle su ve atık su arıtımında biyofilm destek maddesi olarak kullanılmaktadır (Farizoglu, Nuhoglu, Yildiz, & Keskinler, 2003). Pomza taşı son yıllarda florür, azo boyalar, fenol ve 4-kloro fenol, ağır metaller, SO₂ ve su sertliğinin giderimi için doğal ve modifiye edilmiş formlarda su ve atık su arıtımında kullanılmaktadır (Karimaian, Amrane, Kazemian, Panahi, & Zarrabi, 2013).



Şekil 4.3. Pomza taşının yapısı (Aregu, Asfaw, & Khan, 2018)



Şekil 4.4. Pomza taşının agregası (Ersoy, Sariisik, Dikmen, & Sariisik, 2010)

4.2.4. Kil mineralleri

Kil mineralleri yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir ve moleküler elek olarak kullanılabilir. Atık suda diğer eş zamanlı katyonların varlığında amonyum iyonlarına karşı yüksek seçiciliği olan düşük maliyetli bir malzemedir. Adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için termal veya kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir. Kil

mineralleriyle amonyumun adsorpsiyonu iyon değişimi ve/veya adsorpsiyonun sonucudur. Her iki proses de birbirine paraleldir ve genellikle katı-sıvı oranına bağlı olarak bunlardan birisi etkilidir (Eturki, Ayari, Jedidi, & Dhia, 2012).

4.2.5. Aktif karbon

Aktif karbon absorpsiyon için mevcut yüzey alanını arttıran çok küçük, düşük gözenek hacmine sahip olmasıyla tanımlanmaktadır. Sadece bir gram aktif karbon 3000 m² yüzey alanına sahip olabilmektedir. Farklı organik ve inorganik kirleticilerin sudan giderilmesi için alternatif bir adsorban olarak bilinmektedir. Aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek derece yüzey reaktivitesi ve ısı ve radyasyona karşı iyi mekanik güç ve dirence sahiptir (Huang, ve diğerleri, 2018). Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri inorganik kirleticilerin daha iyi giderilebilmesi için fiziksel ve/veya kimyasal işlemle modifiye edilebilmektedir. Bu modifikasyon teknikleri ısı veya buhar muamelesi kullanan fiziksel modifikasyonu, asit veya bazları kullanan kimyasal modifikasyonu ve yabancı maddelerin emprenye edilmesini içermektedir. Örneğin, Lee ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada sudan amonyumun giderilmesi için anyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanmış ve amonyumun sudan etkili bir şekilde giderildiğini gözlemlemişlerdir (Lee, Yoon, Choe, Lee, & Choi, 2018).

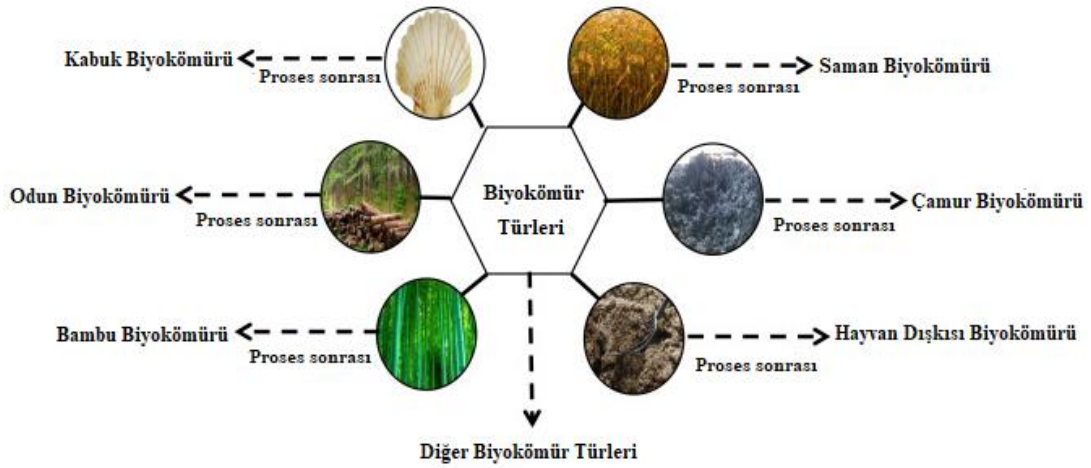
Günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktifleştirilmesiyle üretilmektedir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğun olup suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilirler. Bunlar; toz halindeki aktif karbonlar, granüle aktif karbonlar, pelet halindeki aktif karbonlardır (Ekici, 2007).



Şekil 4.5. *Granüler aktif karbon* (Tadda, Ahsan, Shitu, Elsargany, & Arunkumar, 2016)

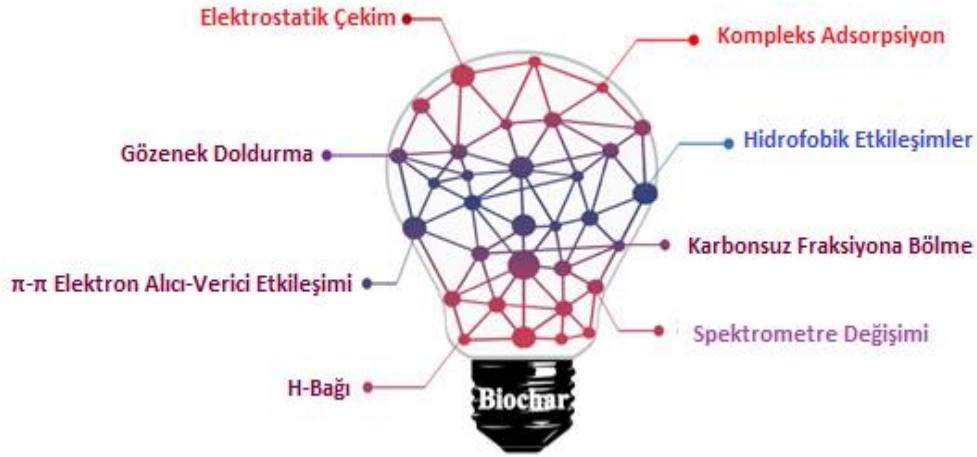
4.2.6. Biyokömür

Biyokömür ağaçlar ve bitkiler gibi karbonlu organik maddelerin kısmi yanmasıyla (kömürleşme veya yanma) üretilen fosil yakıt ürünleri hariç kömürleşme ve kömürü içermektedir. Şimdiye kadar biyokömür oksijenle sınırlı bir ortamda biyokütlelerin termokimyasal dönüşümünden elde edilen katı bir madde olarak tanımlanmıştır (Kambo & Dutta, 2015). Biyokömür biyokütle atıklarından yapılmalıdır. Biyokütle atıkları ürün artıkları (hem tarla kalıntıları hem de kabuklar, meyve çekirdekleri, küspe gibi işleme artıkları) ile gıda ve orman atıkları, hayvan gübreleri ve çamur dâhil olmak üzere biyokömür üretimi için uygun malzemelerdir. Biyokömürün hammaddeleri esas olarak kömür ürün atıkları, orman atıkları, mutfak atıkları, hayvan gübreleri ve katı atıklar dâhil olmak üzere tarımsal biyokütleden meydana gelmektedir. Biyolojik kömürün bileşimi (karbon, azot, potasyum) kullanılan malzemelere, piroliz sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Biyokömür türü büyük ölçüde hammadde türüne, çatlama sıcaklığına bağlıdır. Biyokömür saman biyokömürü, kabuk biyokömürü, odun biyokömürü, hayvan dışkısı biyokömürü, bambu biyokömürü ve diğer biyokömür gibi türlere ayrılabilir (Şekil 4.4) (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019).



Şekil 4.6. *Biyokömürün sınıflandırılması* (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019)

İnorganik azotun (NH_4^+ , NO_2^- , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O) atık su ve tarımsal alanlardan giderilmesi için biyokömür uygulaması oldukça önem kazanmıştır (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019). Biyokömür yüksek gözenekliliği, yüzey alanı ve pH'ı nedeniyle organik kirleticileri adsorplamak için yeterli uygunluk ve seçiciliği olan düşük maliyetli popüler bir malzemedir. Organik kirleticileri gidermek için adsorpsiyon mekanizması kirleticilerin yapısına ve adsorban yüzeyin kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorban olarak biyolojik kömürün, organik kirleticileri adsorplama mekanizması kabaca elektrostatik çekim, gözenek doldurma, π - π elektron verici-alıcı etkileşimi, H-bağı, kompleks adsorpsiyon, hidrofobik etkileşimler, karbonsuz fraksiyona bölme ve spektrometre değişimine ayrılabilir (Şekil 4.5). Biyokömürün yüzeyi genellikle negatif yüklüdür, bu da biyokömür ve pozitif yüklü organik bileşikler arasında elektrostatik çekim sağlamaktadır. Elektrostatik çekimin büyüklüğü, her bir atom yükünün büyüklüğüne ve iki atom arasındaki mesafeye bağlıdır (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019).



Şekil 4.7. Biyokömür üzerinde organik kirleticilerin adsorpsiyon mekanizması (Dai, Zhang, Xing, Cui, & Sun, 2019)

Modifiye edilmiş mısır koçanı (Vu, ve diğerleri, 2017), pirinç samanı (Khalil, Sergeevich, & Borisova, 2018), tarımsal artık ve meyve kabuklarından (Hu, ve diğerleri, 2019) elde edilen (Xue, Deng, Gao, Cheng, & Yang, Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures, 2015) birçok biyokömür türü sudan amonyumun giderilmesi için kullanılmaktadır. Biyokömür yüzeyleri genellikle negatif olarak yükler ve elektrostatik etkileşimler yoluyla amonyumu adsorplayabilmektedir (Huang, ve diğerleri, 2018). Biyokömür bazlı sorbentlerle yapılan çalışmalarda temel olarak ağır metal ve organik kirletici maddelerin giderimine odaklanılırken amonyum gibi besinlerinin giderimiyle ilgili çok az çalışma yapılmıştır (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016). Gao ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı bir çalışmada tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürler ile sudan amonyumun etkili bir şekilde giderildiği görülmüştür (Gao, Xue, Deng, Cheng, & Yang, 2015). Liu ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada tarımsal atıklardan elde ettikleri alkali modifiyeli biyokömürün sudaki amonyum kirliliğinin arıtılmasında alternatif bir adsorban olduğunu bulurken (Liu, Xue, Gao, Cheng, & Yang, 2016), Vu ve arkadaşları ise 2017 yılında yaptıkları çalışmada NaOH ve HNO₃ ile modifiye edilmiş mısır koçanı biyokömürüyle amonyumun sudan etkili bir şekilde giderildiğini modifiye edilmiş biyokömürün çok yüksek adsorptif kapasiteye sahip bir adsorban potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir (Vu, ve diğerleri, 2017),

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Adsorpsiyon miktarı (kapasitesi) Eşitlik (4.1) ile hesaplanmaktadır (Seader, 1998).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

(4.1)

Burada;

q_e : adsorban üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

m : adsorban miktarı (g)

V : çözelti hacmi (L)

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L, meq/L)'dur.

q_e ile C_e arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır. En yaygın kullanılan adsorpsiyon modelleri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir (Singh, Nagpal, Agrawal, & Rachna, 2018). Bunlar ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır.

4.3.1. Langmuir izotermi

Adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde tek tabaka halinde meydana geldiği varsayımına dayanan Langmuir İzotermi 1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir (Langmuir, 1916). Model, adsorpsiyon oranının sabit yüzeyden desorpsiyon oranına eşit olduğunu varsaymaktadır. Langmuir, en basit teorik adsorpsiyon modelidir. Bu modeli geliştirmek için üç varsayım kullanılmıştır (Putro, Kurniawan, Ismadji, & Ju, 2017):

- Adsorpsiyon enerjisi, yüzey homojenliği nedeniyle tüm adsorpsiyon bölgelerinde sabittir.
- Adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki belirli alanlarda oluşmaktadır (Homojen yüzeyde adsorpsiyon lokalizedir).

- Adsorpsiyon enerjisi tüm bölgelerde aynıdır ve her aktif adsorpsiyon bölgesi sadece bir adsorbat molekülünü barındırmaktadır.

Bu varsayımlara göre Langmuir denklemi Eşitlik (4.2)'teki gibidir (Langmuir, 1916);

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.2)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

q_m : Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

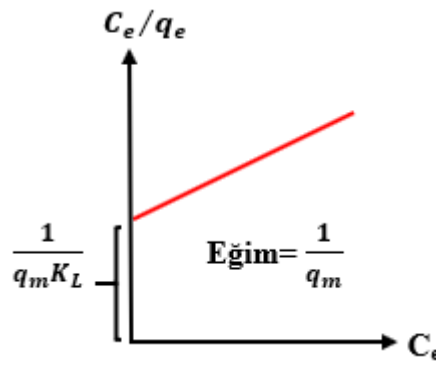
K_L : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir Langmuir sabitidir (L/mg)

Eşitlik (4.2) lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.3)'e göre $\frac{C_e}{q_e}$ verilerinin C_e verilerine karşı çizilen grafiğinde, grafiğin eğimi $\frac{1}{q_m}$ değerini y ekseninin doğruyu kestiği nokta ise $\frac{1}{q_m K_L}$ değerini verecektir.

Eşitlikte tüm değerler yerine koyularak K_L değeri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.8. Langmuir izoterm grafiği

Langmuir izoterm modelinin uygulanabilirliği Eşitlik (4.4)'te verilen R_L ayırma faktörü olarak bilinen boyutsuz denge sabiti ile belirlenebilmektedir;

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4.4)$$

Burada; K_L Langmuir sabitine (L/mg), C_0 ise başlangıç adsorbat konsantrasyonuna (mg/L) karşılık gelmektedir. Bu bağlamda R_L değeri adsorpsiyonun;

$R_L > 0 \rightarrow$ Uygun değil

$R_L = 1 \rightarrow$ Doğrusal

$0 < R_L < 1 \rightarrow$ Uygun

$R_L = 0 \rightarrow$ Tersinmez olduğunu göstermektedir (Ahmad, Chan, Abd Shukor, & Mashitah, 2009).

4.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi 1907'de Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki ilişkisiyi göstermek için geliştirilmiştir (Freundlich, 1906). Bu heterojen yüzey için adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için kullanılmaktadır (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

Freundlich izoterm denklemi Eşitlik (4.5)'te verilmiştir (Freundlich, 1906);

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.5)$$

q_e : Dengede adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbanın miktarı (mg/g)

C_e : Çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mg NH_4^+ -N/g adsorban)

$\frac{1}{n}$: Adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir

$\frac{1}{n}$ değeri sorpsiyonun uygun olup olmadığını değerlendirmek için önemli bir

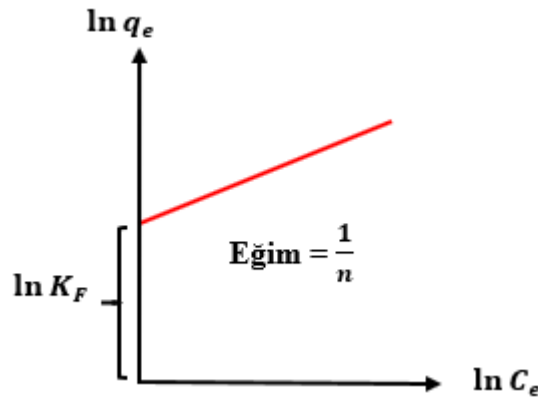
göstergedir. Eğer, $\frac{1}{n} = 1$ ise adsorpsiyon lineerdir, $\frac{1}{n} < 1$ ise adsorpsiyon fiziksel bir

sorpsiyondur ve Freundlich modeline uygundur. Son olarak $\frac{1}{n} > 1$ ise adsorpsiyon kimyasal bir süreçtir ve Freundlich modeline uygun değildir. $\frac{1}{n}$ değeri aynı zamanda adsorpsiyon heterojenliğinin derecesine karşılık gelir daha küçük $\frac{1}{n}$ değeri daha yüksek heterojenliği ifade etmektedir (Akalin, Hiçsönmez, & Yılmaz, 2018).

Eşitlik (4.5) lineer forma dönüştürülürse;

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

Eşitlik (2.6)'ya göre $\ln q_e$ verilerinin $\ln C_e$ verilerine karşı çizilen grafiğinde grafiğin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunmaktadır. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Şamdan C. A., 2013).



Şekil 4.9. Freundlich izoterm grafiği

4.3.3. Temkin izotermi

Genellikle heterojen yüzey enerji sistemleri (adsorpsiyon ısının homojen olmayan dağılımı) için kullanılan (Temkin & Pyzhev, 1940) Temkin izotermi, asidik çözeltilerde hidrojenin platin elektrotlara adsorpsiyonunu tanımlayan eski bir modeldir. İzoterm adsorban-adsorbat etkileşimlerini açıkça dikkate alan bir faktör içermektedir. Adsorpsiyonda yer alan tüm moleküllerin adsorpsiyon sıcaklığının (ΔH_{ads}) yüzey kaplamasının artmasıyla doğrusal olarak azaldığı varsayılmaktadır. Temkin denklemi

gaz fazı dengesini öngörmek için mükemmelken diğer taraftan sıvı-faz adsorpsiyon izotermelerini içeren kompleks adsorpsiyon sistemleri için genellikle uygun değildir (Foo & Hameed, 2010; Ayawei, Ebelegi, & Wankasi, 2017).

Temkin izoterm denklemi Eşitlik (4.7)'de verilmiştir (Temkin & Pyzhev, 1940),

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_{Te} C_e) \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7) lineer forma dönüştürüldüğünde yeni Eşitlik (4.10)'daki gibi olmaktadır;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_{Te}) + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4.8)$$

$$\frac{RT}{b} = B \quad (4.9)$$

$$q_e = B \ln K_{Te} + B \ln C_e \quad (4.10)$$

B: Adsorpsiyon ısıyla ilişkili Temkin sabiti (J/mol)

q_e : Denge anında birim ağırlıktaki adsorbentin adsorpladığı madde miktarını (mg/g)

b: Temkin İzoterm sabiti

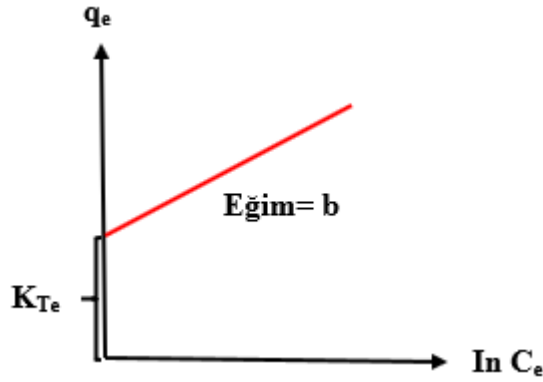
R: İdeal gaz sabitini (8,314 J/mol. K)

T: Ortam sıcaklığını (K)

K_{Te} : Temkin izoterm sabiti (L/g)

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)'dir

Eşitlik (4.8)'e göre; çizilen $q_e - \ln C_e$ grafiğinin eğiminden B, eğrinin y eksenini kestiği noktadan ise K_{Te} sabitleri bulunabilmektedir.



Şekil 4.10. Temkin izoterm grafiği

4.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılmaktadır (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012). Dubinin-Radushkevich izotermi boşluk dolduran bir mekanizmadır ve sıcaklık ile alakalıdır. Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi Eşitlik (4.11)'de verilmiştir (Dubinin & Radushkevich, 1947);

$$q_e = q_m \exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \quad (4.11)$$

q_e = Denge durumunda adsorbandaki adsorbat miktarı (mg/g)

q_m = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_{ad} = Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/J^2)

ε = Polany sabitidir.

Eşitlik (4.11)'in lineer formu eşitlik (4.12)'de verilmiştir;

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{ad}\varepsilon^2 \quad (4.12)$$

Yaklaşım genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek için adsorbat molekülü başına serbest enerji olan E ile Eşitlik (4.13) gibi hesaplanmıştır (Hobson, 1969);

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (4.13)$$

E değerinin büyüklüğü adsorbsiyon mekanizmasının tipini tahmin etmede yarar sağlamaktadır. E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında ise adsorbsiyonun kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiği, E < 8 kJ/mol ise adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon olduğu ileri sürülmüştür (Ayar, 2009).

Polany sabiti olan ε Eşitlik (4.14) gibi hesaplanmaktadır (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012);

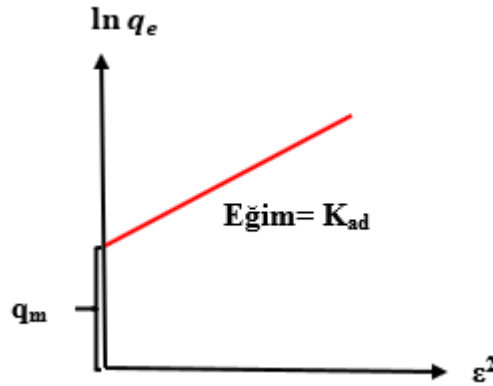
$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (4.14)$$

R = Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T = Mutlak sıcaklık (K)

C_e = Adsorbatın denge konsantrasyonudur (mg/L)

Burada $\ln q_e$ 'ye karşı ε^2 grafiğinin eğim ve kesim noktasından sırasıyla K_{ad} ve q_m hesaplanmaktadır.



Şekil 4.11. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller kirletici maddelerin adsorpsiyon oranını ve dengeye ulaşmak için gereken süreyi belirlemek için kullanılmaktadır (Mercado-Borrayo, Schouwenaars, Litter, Montoya-Bautista, & Ramírez-Zamora, 2014). Kinetik, adsorban ve adsorbat gibi

madde faktörleri ile sıcaklık ve pH gibi deneysel faktörlere bağlıdır. Tipik olarak kinetik verileri toplamak için kesikli deneyler yapılmaktadır (Tan & Hameed, 2017). Adsorpsiyon prosesinin kinetiğini analiz edebilmek için çeşitli modeller kullanılmaktadır en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı birinci derece kinetik model (Pseudo first order kinetic model), yalancı ikinci derece kinetik model (Pseudo second order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modelidir (Azizian, 2004).

4.4.1. Yalancı I. derece kinetik modeli (Pseudo First-Order Kinetic Model)

1898'de Lagergren oksalit asit ve malonik asitin kömür üzerine adsorpsiyonundan oluşan sıvı-katı faz adsorpsiyon sistemlerini tanımlamıştır (Lagergren, 1898). Lagergren yalancı birinci derece modeli sıvı bir çözeltiden çözünmüş maddenin adsorpsiyonunu tanımlamak için çok yaygın olarak kullanılmaktadır (El-Naas & Alhaija, 2013). Lagergren'in yalancı birinci derece oran denklemi adsorpsiyon kapasitesine dayanan adsorpsiyon oranını tanımlayan bilinen en eski eşitliktir (Ho, 2006).

Yalancı birinci derece kinetik modelin denklemi Eşitlik (4.15)'te verilmiştir (Lagergren, 1898);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.15)$$

q_e : dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

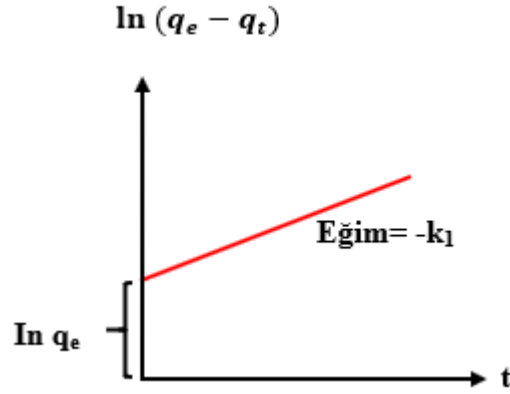
q_t : herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (1/dk)

$t=0$, $t=t$ ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınır koşulları sağlandığında yeni denklem Eşitlik (4.16) gibi olmaktadır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.16)$$

Eşitlik (4.16)'ya göre $\ln(q_e - q_t)$ verilerinin t verilerine karşı çizilen grafiğinde eğim ve kaymalar k_1 ve $\ln q_e$ değerlerini vermektedir.



Şekil 4.12. Yalancı birinci derece kinetik modelin grafiği

4.2.2. Yalancı II. derece kinetik modeli (Pseudo Second-Order Kinetic Model)

Y.S. Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model (Ho & McKay, 1999) çözünen madde adsorpsiyon oranının adsorban üzerindeki bölgelerle orantılı olduğunu varsaymaktadır. Reaksiyon hızı, adsorban yüzeyindeki çözünen miktarına bağlıdır, itici kuvvet (q_e ve q_t), adsorbanda mevcut aktif alanların sayısı ile orantılıdır (Kajjumba, Emik, Öngen, Özcan, & Aydın, 2018). Bu model, mevcut yüzey alanlarına göre alım oranının ikinci derece olduğunu varsaymaktadır (Tan & Hameed, 2017).

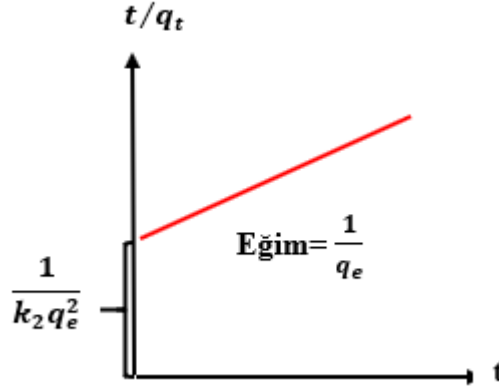
Yalancı ikinci derece kinetik modelin denklemi Eşitlik (4.17)'de verilmiştir (Ho & McKay, 1999);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.17)$$

Burada, k_2 yalancı ikinci derece hız sabitidir (g/mg.dk), diğer parametreler birinci derece model ile aynıdır. $t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t=q_t$ başlangıç koşullarında denklem Eşitlik (4.18) gibi olmaktadır;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.18)$$

Eşitlik (4.18)'e göre $\frac{t}{q_t}$ verilerinin t verilerine karşı çizilen grafiğinde eğim $\frac{1}{q_e}$ 'yi verirken eğrinin y eksenini kestiği nokta ise $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ 'yi vermektedir.



Şekil 4.13. Yalancı ikinci derece kinetik modelin grafiği

4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir (Koçer, 2013). Difüzyon mekanizması yalancı I. ve II. derece kinetik modeli ile açıklanamazsa partikül içi difüzyon modeli ile açıklanabilmektedir. Genellikle partikül içi difüzyon kesikli modda adsorbanın fiziksel özellikleri, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve rotasyon hızı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (El-Naas & Alhaija, 2013). Parçacık içi difüzyon modeli temas süresi t yerine $t^{1/2}$ ile hemen hemen orantılı olarak değişmektedir (Ahmad, Chan, Abd Shukor, & Mashitah, 2009).

Partikül içi difüzyon modelinin denklemi Eşitlik (4.19)'da verilmiştir (Ahmad, Chan, Abd Shukor, & Mashitah, 2009);

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (4.19)$$

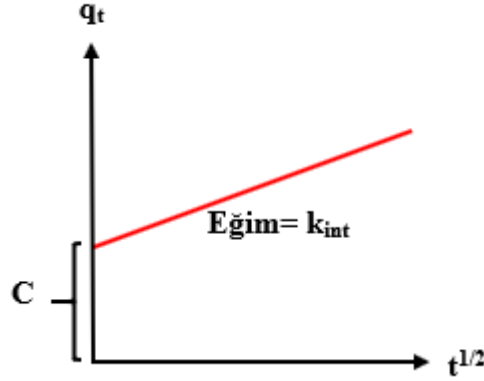
k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk²)

C: Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın kalınlığını gösteren sabit

q_t : t zamanında adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

t: Adsorpsiyon zamanı (dk)

Eşitlik (4.19)'a göre q_t verilerinin $t^{1/2}$ verilerine karşı çizilen grafiğin eğiminden k_{int} eğrinin y noktasını kestiği noktadan ise C sabiti hesaplanmaktadır. Bu grafiğin orijinden geçmesi ve düz bir doğru halinde ilerlemesi adsorpsiyon prosesinde partikül içi difüzyon etkisinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.14. Partikül içi difüzyon modelinin grafiği

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen veriler Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılabilir (Ahmad, Chan, Abd Shukor, & Mashitah, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.20)$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (4.21)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.23)$$

ΔG° : Gibbs enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

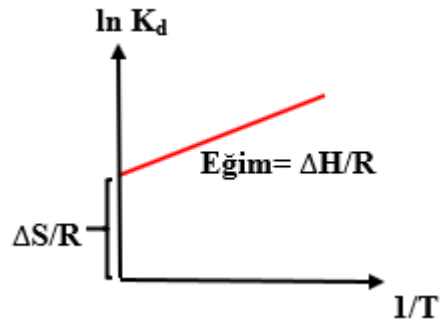
R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

K_d : Dağılım katsayısıdır.

ΔH° ve ΔS° sırasıyla Van't Hoff eşitliğine göre (Eşitlik (4.22)) $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve y eksenini keşim noktasından bulunmaktadır. (Ahmad, Chan, Abd Shukor, & Mashitah, 2009). Farklı sıcaklıklardaki Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ise Eşitlik (4.23) ile hesaplanmaktadır (Khosravi, Esmhosseini, & Khezri, 2014).

İşlem endotermikse ($\Delta H^\circ > 0$) denge sabiti sıcaklık ile artmakta, ekzotermikse ($\Delta H^\circ < 0$), sıcaklık arttıkça denge sabiti azalmaktadır. ΔS° 'nin pozitif olması adsorpsiyon sırasında katı çözülti ara yüzündeki rasgeleliğin arttığını ortaya koymaktadır (Kaur, Rani, Mahajan, Asif, & Gupta, 2015). ΔG° 'nin negatif olması, reaksiyonun uygulanabilirliğini ve belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden doğal gerçekleştiğini göstermektedir (Raghav & Kumar, 2018).



şekil 4.15. Adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler

Deneylerin gerçekleştirilmesinde karıştırıcı (Velp Scientifika JLT4), pH metre, manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001), 0,45 µm şırınga filtresi, Hach HQ40d ile birlikte amonyum probu (Hach Lange ISENH4181), hassas terazi (Ohaus Adventure Pro) kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır. Deneylerde adsorban olarak atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzeme kullanılmıştır.

5.2. Karbon Bazlı Malzemenin Karakteristiği

Bu çalışmada sulu çözeltilerden NH_4^+ -N iyonun giderilmesi için adsorban olarak kullanılan karbon bazlı malzeme atık lastiğin kimyasal bozundurulmasıyla elde edilmiştir. Balbay, 2017 yılında yaptığı çalışmasında atık lastiği, patentini aldıkları yeni bir proses kullanarak piroliz biyokömüründen farklı olarak yeni bir karbon esaslı malzeme elde etmiştir. Devulkanizasyon adı verilen bu proses atık lastiğin ana zincir yapısındaki C-C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S-S ve S-C çapraz bağlarını kırma işlemidir (Açıkgöz & Balbay, 2017).



Şekil 5.1. Atık lastik kırıntıları (sol) ve karbon bazlı malzeme (sağ)

Bu geri kazandırılmış karbon bazlı malzeme %46 sabit karbon, %41,88 uçucu madde, %67,71 karbon, %6 hidrojen ve %21,35 oksijen içermektedir (Tablo 5.1). Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin yüzey alanı 35,45 m²/g'dır (Tablo 5.2). Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzeme amorf, pürüzlü, gözenekli ve homojen bir faza sahiptir (Balbay Ş. , Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi, 2017; Balbay & Acikgoz, 2019).

Tablo 5.1. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin elementel analiz değerleri

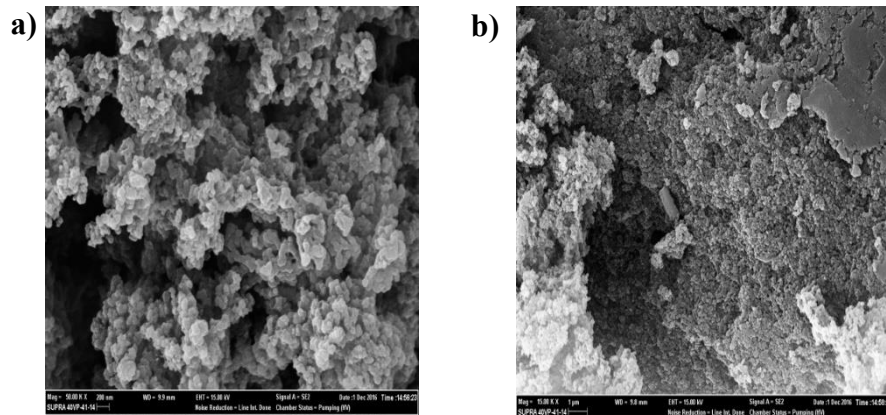
	SK	UM	K	N	C	H	N	O ^a	S	GHV ^b
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(Mj/kg)
Geri										
Kazanılmış										
Karbon	46	41,88	6,91	5,21	67,71	6	0,065	21,35	4,87	27,77
Bazlı										
Malzeme										

a, ağırlık farkı ile; b ise Beckman formülüyle hesaplanmaktadır. SK: Sabit Karbon, UM: Uçucu Madde, K: Kül, N: Nem

Tablo 5.2. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin yüzey alanı değerleri

	S _{BET}	S _{ext}	S _{mic}	V _t	V _{mic}	V _{mezo}	Ort. Gözenek Genişliği (m ² /cm ³)	Gözenek Boyutu (Å°)
	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)		
Geri								
Kazandırılmış								
Karbon Bazlı	35,45	39,7	0	0,125	0	0,125	0,014	414,14
Malzeme								

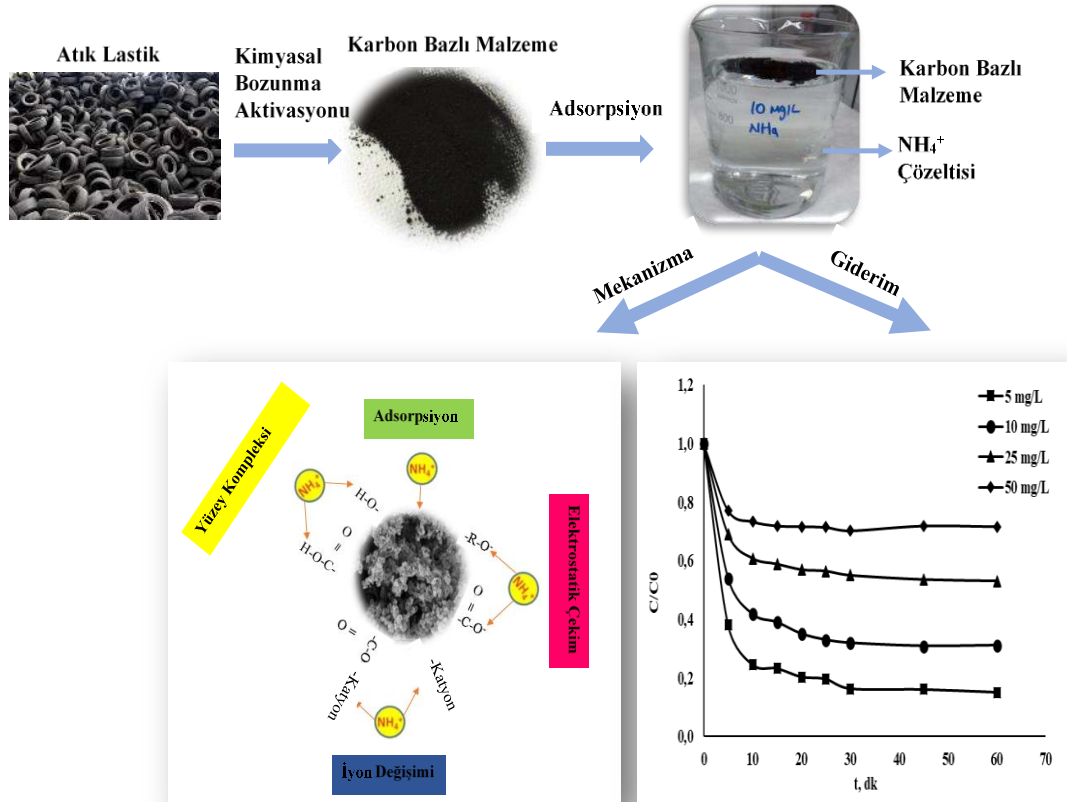
Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin SEM görünümü Şekil 5.2’de verilmiştir (Balbay & Acikgoz, 2019).



Şekil 5.2. Atık lastikten üretilen karbon bazlı malzemenin SEM görünümü (a)50.000X, b)5.000X)

5.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Deneyde kullanılmak üzere 1000 mg/L stok $\text{NH}_4^+\text{-N}$ çözeltisi 3,82 g NH_4Cl tartılıp ultra saf su ile 1 L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Daha sonra stok çözeltiden farklı amonyum konsantrasyonlarında sentetik atık sular hazırlanmıştır. Başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu, adsorban dozu, pH etkisi ve temas süresinin $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin giderimine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 5, 10, 25, 50 mg/L başlangıç amonyum konsantrasyonlarındaki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ çözeltilerine farklı dozlarda (0.5, 1, 2, 3 g/L) adsorban eklenerek 1 L'lik cam beherlerde yapılmıştır. pH'ın etkisini belirleyebilmek için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH 3-10 arasında çalışılmıştır. Deneylerde adsorbanın çökmemesi için manyetik karıştırıcıda 100 rpm'de karıştırılmıştır. Amonyum konsantrasyonunu belirleyebilmek için 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 ve 60 dk. boyunca 25 ml numune alınıp 0,45 μm şırınga filtreyle süzülerek cam beherlere alınmış içine 1 mL %13 LiCl eklenerek manyetik karıştırıcıda 100 rpm'de karıştırılmış ve Hach Lange amonyum probuyla amonyum konsantrasyonu, pH metre ile de pH değeri ölçülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinin akış şeması Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Deney akış şeması

5.3. İzoterm Deneyleri

Adsorpsiyon izoterm deneyleri 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ çözeltisine farklı dozlarda (0,01-0,1 g) karbon bazlı malzeme eklenerek 20, 30, 40°C’de 100 mL’lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Erlenler bir çalkalayıcıda 24 saat boyunca 200 rpm’de çalkalanmıştır. 24 saat sonunda numunelerden 25 mL alınıp 0,45 µm şırınga filtreye süzöldükten sonra içersine 1 mL %13’lük LiCl eklenerek amonyum probu yardımıyla amonyum konsantrasyon değerleri okunmuştur.

5.4. Kinetik Deneyleri

Kinetik deneyleri için farklı $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarında (5, 10, 25, 50 mg/L), farklı adsorban dozunda (0.5, 1, 2, 3 g/L) ve farklı pH değerlerinde (3-10), 5-60 dk arasında değişen temas süresinde çalışılmıştır. Amonyum konsantrasyonunu belirleyebilmek için her bir numuden 25 mL alınıp 0,45 µm şırınga filtreden cam bir behere süzöldükten sonra içine 1 mL %13’lük LiCl eklenmiş ve amonyum probuyla amonyum değeri okunmuştur.

5.5. Termodinamik Çalışmalar

Karbon bazlı malzeme üzerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları 20, 30 ve 40°C’de gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen verilerin Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır.

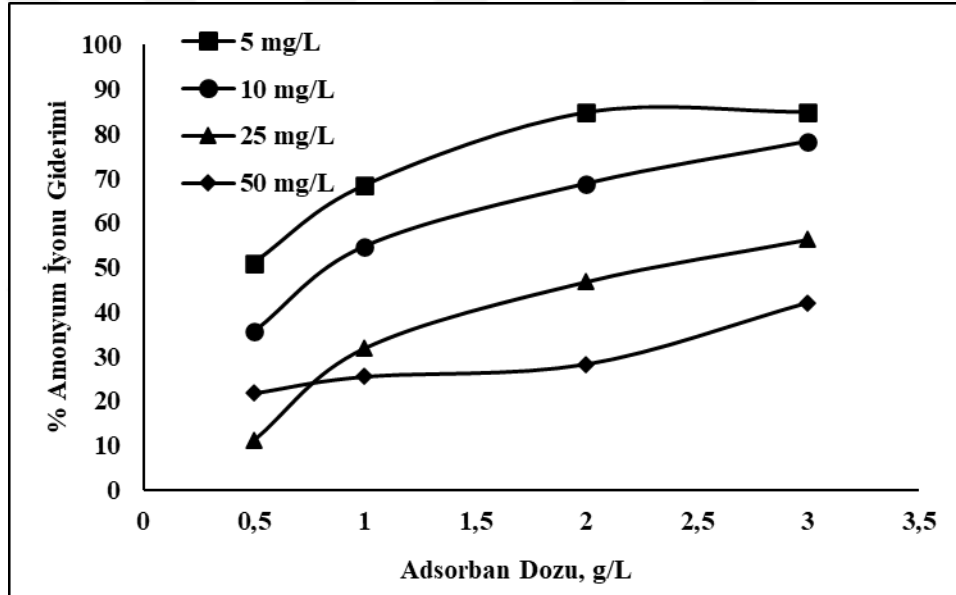
6. BULGULAR

6.1. Karbon Bazlı Malzeme ile Yapılan Çalışmalar

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine karbon bazlı malzemenin etkisi incelenmiş ve başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi ve pH'ın giderime etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

6.1.1. Adsorban dozunun etkisi

Adsorban dozunun etkisi 5, 10, 25 ve 50 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarındaki 1L çözeltiye farklı dozlarda (0.5, 1, 2, 3 g/L) karbon bazlı malzeme eklenerek belirlenmiştir. Atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzeme ile $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine adsorban dozunun etkisi Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



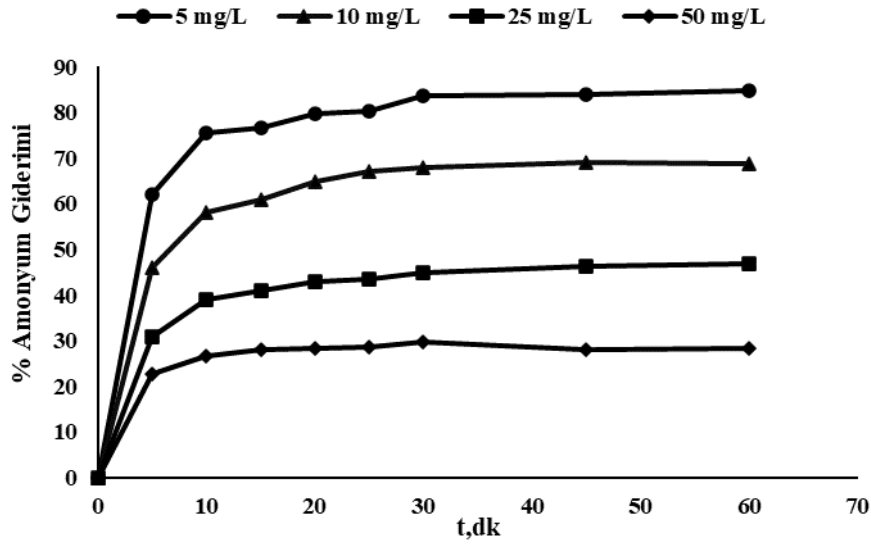
Şekil 6.1. Karbon bazlı malzeme ile $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine adsorban dozunun etkisi

Karbon bazlı malzeme miktarındaki artış yüzey alanı ve değişim alanlarını arttırarak $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin gideriminin artmasına neden olmaktadır. Adsorban dozunun arttırılması parçacıkların daha yüksek katı/sıvı oranlarındaki etkileşimlerine veya parçacıkların topaklanmasına neden olabilmektedir. Parçacıkların bu şekilde etkileşimi sorbentin toplam yüzey alanında bir azalmaya ve difüzyon yolu uzunluğunda bir artışa yol açmakta ve aynı zamanda sorbentin yüzeyine sadece gevşek ve geri dönüşümlü bir şekilde bağlı olan sorbatın bir kısmını desorbe edebilmektedir (Mazloomi & Jalali,

2016). Bu bilgiler doğrultusunda atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzeme ile sulu çözeltilerden $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine adsorban dozunun etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.1.’de görüldüğü gibi adsorban dozundaki artışla $\text{NH}_4^+\text{-N}$ gideriminde artış görülürken $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonundaki artışla giderimde azalma meydana gelmiştir. 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunda hem 2 g/L hem de 3 g/L karbon bazlı malzemeye %85’lik maksimum giderim görülürken minimum giderim 25 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunda 0,5 g/L karbon bazlı malzemeye %11,1 olmuştur. 5 mg/L ve 10 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonlarında bütün adsorban dozları için amonyum giderim yüzdelerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Özellikle 3 g/L karbon bazlı malzeme eklendiğinde 5 mg/L ve 10 mg/L konsantrasyonları için giderim verimleri sırasıyla %85 ve %78,3 olmuştur. Adsorban dozunun 0,5 g/L’den 2 g/L’ye artmasıyla (50 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ hariç) amonyum gideriminde yaklaşık %30’luk bir artış görülürken adsorban dozu 3 g/L olduğunda yaklaşık %10’luk bir artış meydana gelmiştir (5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ hariç). %10’luk artış için adsorban dozunu arttırmaya gerek yoktur. Bu durum çamurlaşmaya neden olabilmektedir ve bu nedenle optimum adsorban dozu 2 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorban dozuyla elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında mısır koçanından elde edilen modifiye biyokömürle amonyum giderimi için en uygun adsorban dozunun 2 g/L (Vu, ve diğerleri, 2017), benzer şekilde üç piroliz sıcaklığında üç tip tarımsal artıktan (fıstık kabukları (PS), mısır koçanı (CC) ve pamuk sapları (CS)) elde edilen biyokömürle amonyum gideriminde (Gao, Xue, Deng, Cheng, & Yang, 2015) en uygun adsorban dozunun 2 g/L olduğu görülmüştür.

6.1.2. Konsantrasyon ve temas süresinin etkisi

Konsantrasyon ve temas süresinin $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine etkisini belirleyebilmek için dört farklı başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunda (5, 10, 25, 50 mg/L) 2 g/L karbon bazlı malzeme ile farklı zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 dk.) çalışılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonun etkisi Şekil 6.2’de gösterilmiştir.

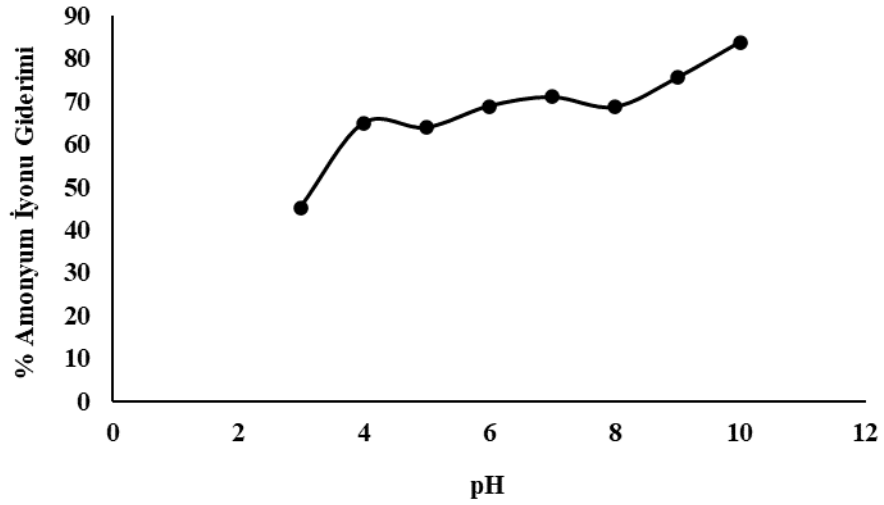


Şekil 6.2. Farklı başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunun temas süresine bağlı etkisi (Adsorban Dozu: g/L)

Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ilk 10 dk.’da hızlı bir şekilde giderilirken bu dakikadan sonra daha yavaş bir giderim olmuştur. İlk 10 dk’da 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile %75,5’lik giderim görülürken 10 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile %58,2’lik bir giderim olmuştur. Maksimum giderim 60 dk’nın sonunda 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile %84,9 olurken, 10 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile ise %68,9 olmuştur. Başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu arttıkça giderimin azaldığı görülmüş ve 25 mg/L ve 50 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile 60 dk’nın sonunda sırasıyla %46,9 ve %28,3’lük bir giderim olmuştur. 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile maksimum giderim elde edilmesine rağmen amonyum için atık su deşarj kriteri 10 mg/L olduğu için optimum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirlenmiştir. 60. dk’dan sonra $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimde değişiklik olmadığı için deneyler 60 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. 60 dk’dan sonra karbon bazlı malzeme ile amonyumun doyma noktasına ulaştığı sonucuna varılmıştır.

6.1.3. pH etkisi

pH’ın $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine etkisini belirleyebilmek için 10 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonundaki çözeltiye 2 g/L karbon bazlı malzeme eklenerek pH 3-10 arasında çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH’ı yaklaşık 6 olarak ölçülmüş daha sonra 0,1 M HCl ve 0,1 NaOH çözeltileriyle pH istenen değere ayarlanmıştır. Karbon bazlı malzeme ile pH’ın $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimine etkisi Şekil 6.3’te gösterilmiştir.



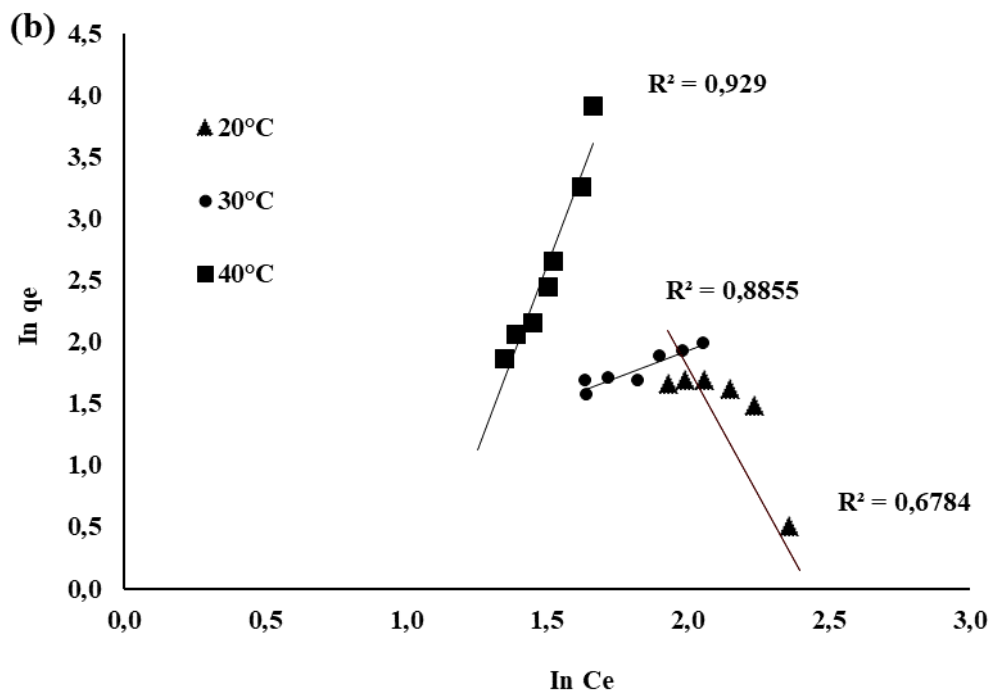
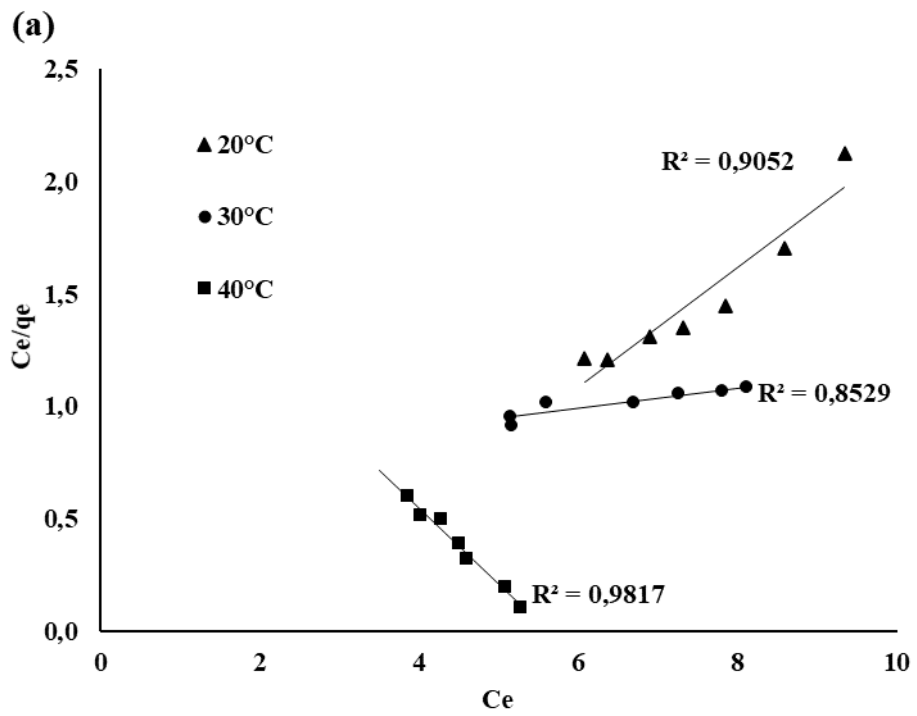
Şekil 6.3. Karbon bazlı malzeme ile NH_4^+ -N giderimine pH'ın etkisi (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu: 2 g/L, Temas Süresi: 60 dk.)

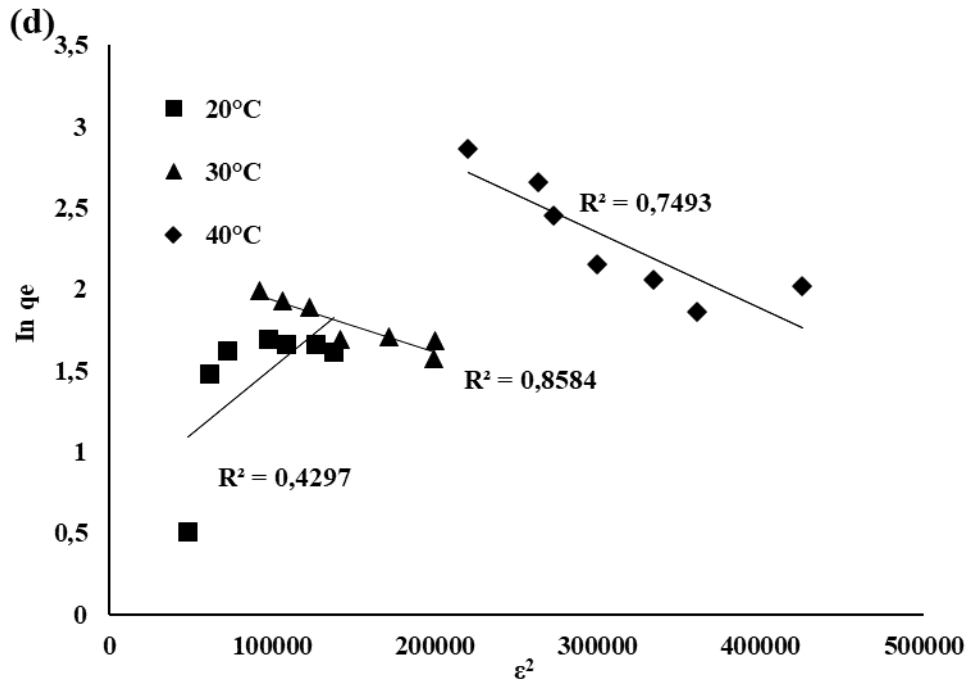
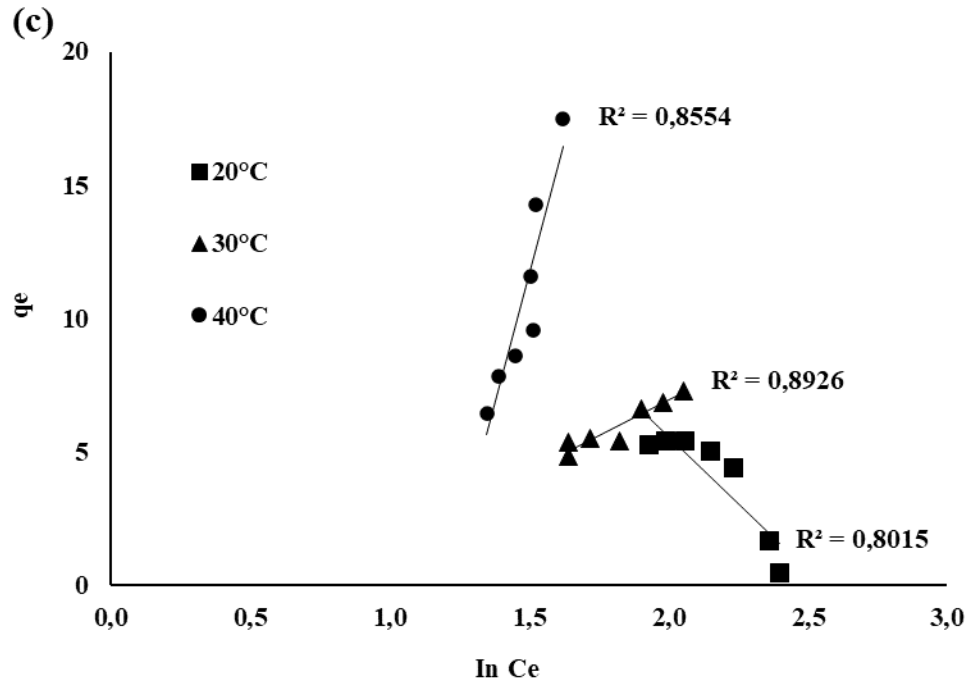
Çözeltinin pH değeri adsorpsiyon prosesini optimize etmek için en önemli parametrelerden birisidir ve adsorpsiyonu iki şekilde etkilemektedir: (i) Biyokömürün yüzey yükünü etkiler ve (ii) adsorbatın iyonlaşma derecesi ve mevcut formunu etkilemektedir (Hu, Zhang, Ngo, Guo, & Wen, 2019). Deneysel sonuçlar amonyumun karbon bazlı malzeme üzerindeki gideriminin pH 3'te düşük olduğunu göstermektedir. Çözeltide pH seviyesine bağlı olarak amonyum çoğunlukla NH_4^+ veya NH_3 (sulu) formlarında bulunmaktadır. Asidik ortamda, çoğu amonyum su içinde NH_4^+ formunda bulunmaktadır (Vu, ve diğerleri, 2017). Farklı pH değerlerinde adsorpsiyonun azalması çözeltideki serbest H^+ iyonlarıyla amonyum iyonu (NH_4^+) etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin daha düşük bir pH'ta düşük verimliliği sulu çözeltilerdeki NH_4^+ iyonlarının kutupsal çekimini iten kısmi pozitif bir yük veren biyolojik kömür yüzeyindeki fonksiyonel grupların (C=O , COO^-) ($\text{HA} + \text{B} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{HB}^+$) yüksek protonlanmasından kaynaklanmaktadır. Çözeltide, bir adsorbanın yüzeyinde adsorbe edilen H^+ ve NH_4^+ iyonları arasında rekabet bulunmaktadır. Bu rekabet, çözeltideki pH'ı düşürürken H iyonlarının lehinedir (Khalil, Sergeevich, & Borisova, 2018)). pH 3'te amonyum giderim veriminin düşük olması H^+ ve NH_4^+ iyonları arasındaki rekabetten kaynaklanıyor olabilmektedir. Bu nedenle de asidik ortamda karbon bazlı malzeme etkili bir NH_4^+ giderimi olamayacağı sonucuna varılmıştır. pH 3'ten 4'e yükseldiğinde amonyum giderim veriminin %45,2'den

%64,8'e yükseldiği, 4 ile 8 arasında değiştiğinde stabil kaldığı, pH 8'den 10'a yükseldiğinde ise giderimin %68,7'den %84'e yükseldiği görülmüştür. pH 10'un üzerine çıktığında çözeltiye eklenen 0,1 M'lık NaOH'un bütün $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'yi tükettiği ve karbon bazlı malzemenin giderime bir etki göstermediği görülmüştür. Bu da yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > 10$) çoğu amonyum iyonunun adsorplanamayan amonyaka dönüşmesiyle açıklanabilmektedir (Khalil, Sergeevich, & Borisova, 2018). Bu çalışmada bulunan sonuçlar önceki çalışmaların sonuçlarına benzer bulunmuştur. Xue ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada pH 10'da maksimum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderildiğini gözlemlemişlerdir (Xue, Deng, Gao, Cheng, & Yang, 2015). Vu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada pH 8-9 arasında 20 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunda maksimum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderildiğini belirtirken (Vu, ve diğerleri, 2017), benzer başka bir çalışmada ise biyokömürle amonyumun adsorpsiyon kapasitesinin düşük pH'da (pH 3 ya da 4) düşük olduğu ve pH 9'dan yüksek olduğunda biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinin azalmaya başladığı görülmüştür (Hu, ve diğerleri, 2019).

6.1.4. Adsorpsiyon izotermi

Karbon bazlı malzeme üzerindeki NH_4^+ 'ün adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modelleriyle tanımlanmış ve Şekil 6.4'te her bir izoterm modelinin grafiği verilmiştir. Langmuir izotermi adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde tek tabaka halinde meydana geldiği varsayımına dayanırken (Langmuir, 1916), Freundlich izotermi heterojen yüzey için adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için kullanılmaktadır (Freundlich, 1906). Temkin izotermi genellikle heterojen yüzey enerji sistemleri (adsorpsiyon ısının homojen olmayan dağılımı) için kullanılmaktadır (Temkin & Pyzhev, 1940). Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılmaktadır (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012). Tablo 6.1'de karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyumun adsorpsiyon izoterm sabitleri verilmiştir.





Şekil 6.4. Karbon bazlı malzeme üzerinde farklı sıcaklıklarda amonyumun adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi (C_0 : 10 mg/L, Adsorban dozu: 0,01-0,1 g, V : 100 ml, Temas süresi: 24 sa)

Tablo 6.1. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modellerinden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı sıcaklıklarda amonyumun adsorpsiyon izoterm parametreleri (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu: 0,01-0,1 g, V:100 mL)

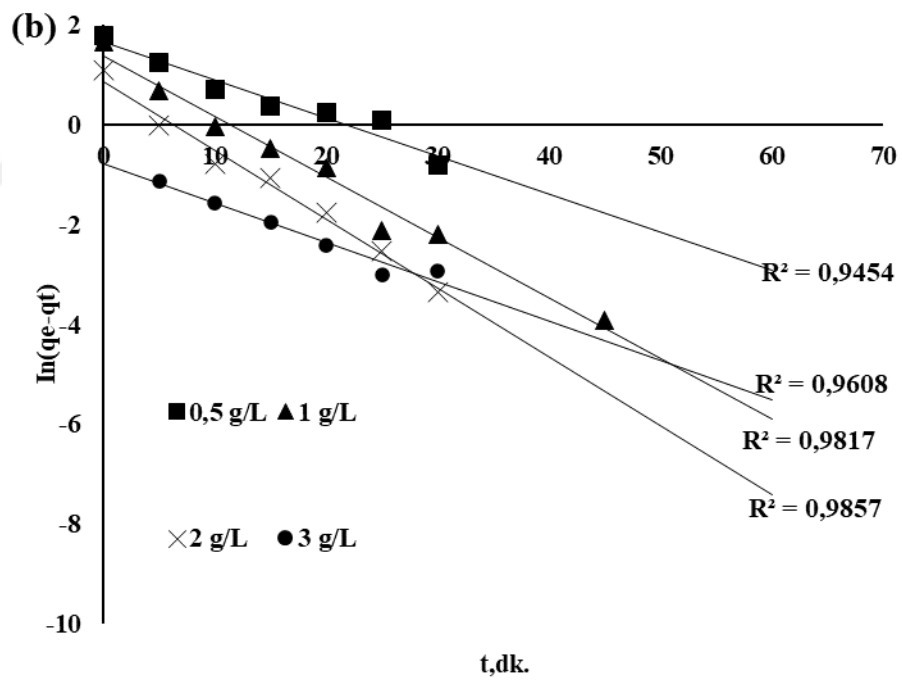
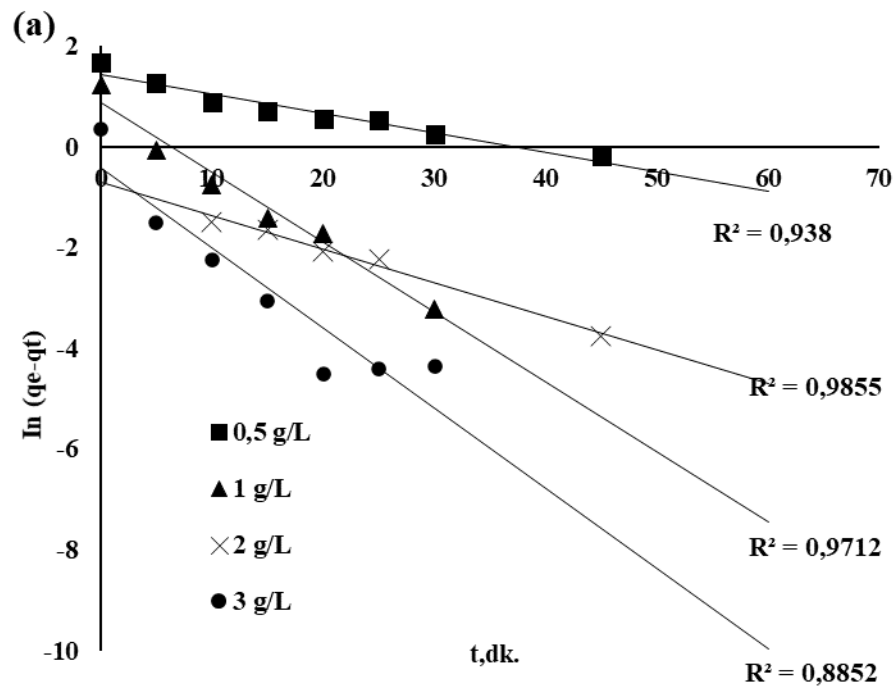
İzoterm Modeli	Sıcaklık (°C)		
	20	30	40
Langmuir			
q_m (mg/g)	3,761	21,882	-2,959
K_L (L/mg)	-0,519	0,064	-0,178
R_L	-0,21	0,61	-1,2
R^2	0,905	0,853	0,982
Freundlich			
$1/n$	-4,166	0,873	6,132
n	-0,24	1,145	0,163
K_F (mg/g)	25235,3	1,207	0,00139
R^2	0,678	0,886	0,929
Temkin			
b	-242,32	476,24	65,81
K_{Te} (L/g)	0,078	0,501	0,3
R^2	0,8015	0,8926	0,8554
B (J/mol)	-10,053	5,2897	39,542
Dubinin-Radushkevich (D-R)			
q_m (mg/g)	2	9,58	37,94
K_{ad} (mol ² /J ²)	8×10^{-6}	3×10^{-6}	-4×10^{-6}
R^2	0,4297	0,8584	0,7493
E (kJ/mol)	0,25	0,41	0,35

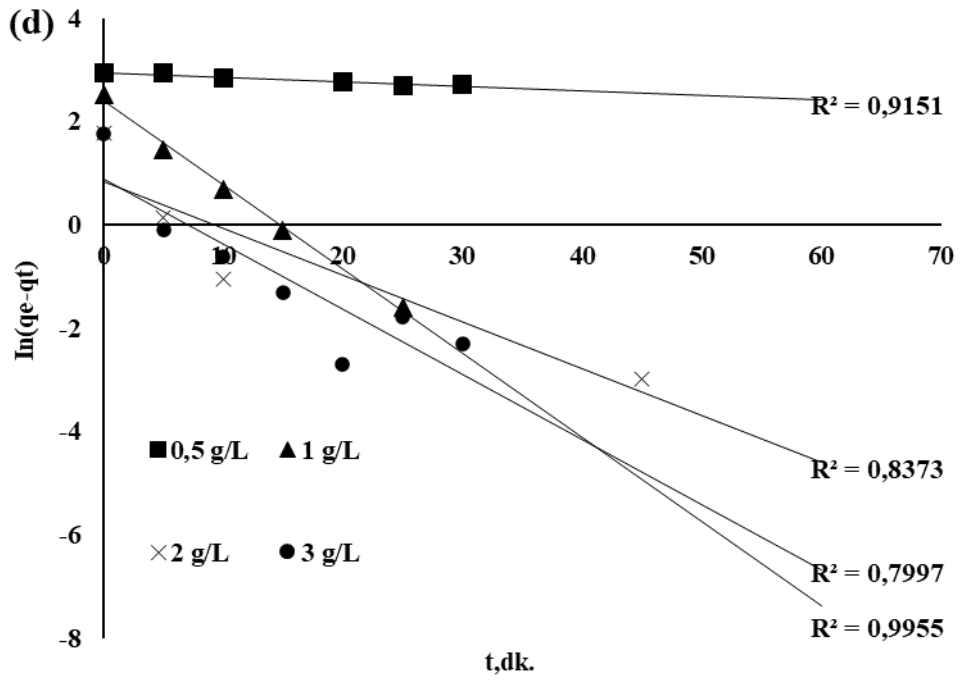
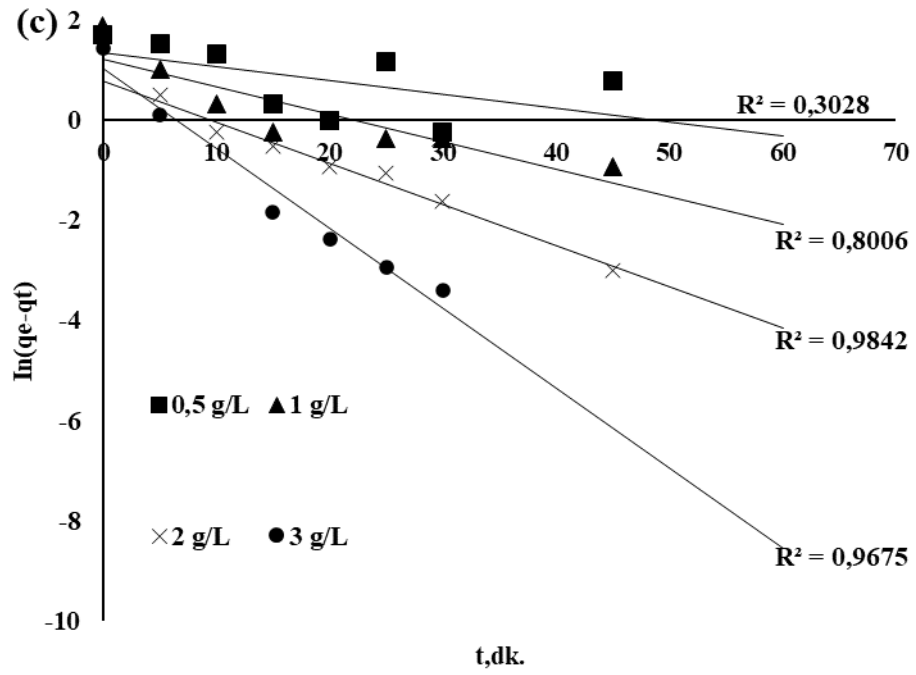
Tablo 6.1'e göre 20°C ve 40°C'de Langmuir izoterminin R^2 değeri en yüksek olmasına rağmen R_L ayırma faktörü negatif işaretli olduğundan Langmuir izoterm modeline uygun değildir. 30°C'de R^2 değerleri Temkin > Freundlich > D-R > Langmuir şeklinde olup Temkin izotermi daha yüksek korelasyon katsayısına (R^2) sahip

olduğundan en uygun izoterm modeli Temkin izotermi olarak belirlenmiştir. Temkin izotermiyle olan uyumluluk adsorpsiyonun sıcaklıkla alakalı kimyasal bir reaksiyon olduğunu ve adsorban yüzeyinin tamamen homojen olmadığını göstermektedir. Eşitlik (4.13) ile 20, 30 ve 40°C için adsorpsiyon enerjisi (E) sırasıyla 0,25; 0,41 ve 0,35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $E < 8$ olduğundan adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ısısı (B) Temkin izoterm grafiğinin eğiminden bulunmuştur. Adsorpsiyon ısısı (B) 20, 30 ve 40°C için sırasıyla -10,053 J/mol; 5,2897 J/mol; 39,542 J/mol hesaplanmış ve adsorpsiyon ısılarının düşük değerlerde olması adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Hem D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi E'nin 8 kJ/mol'den küçük olması hem de Temkin izotermiyle hesaplanan adsorpsiyon ısısı B'nin düşük değerlerde olması nedeniyle adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

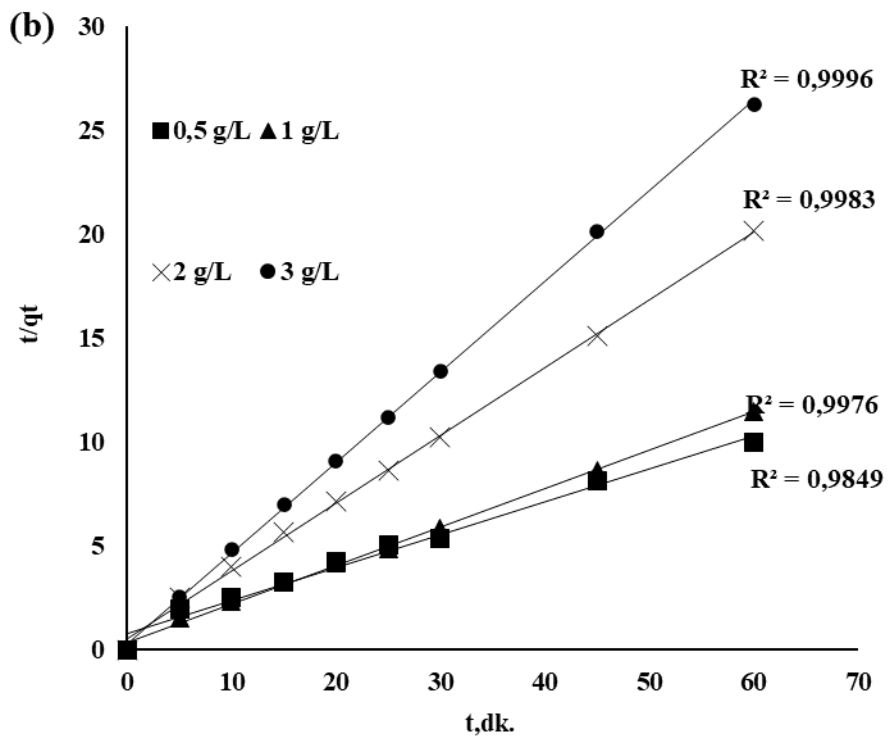
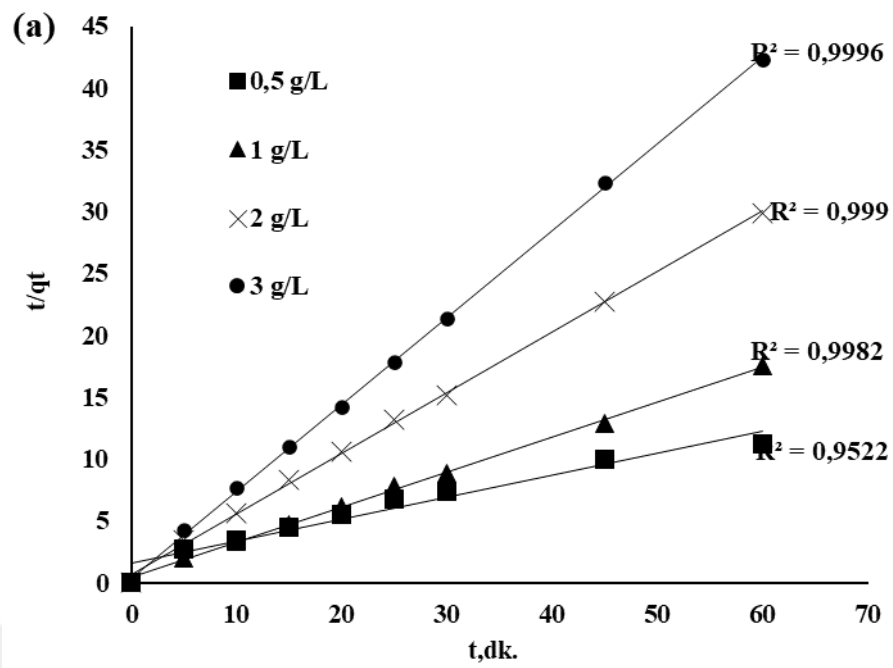
6.1.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

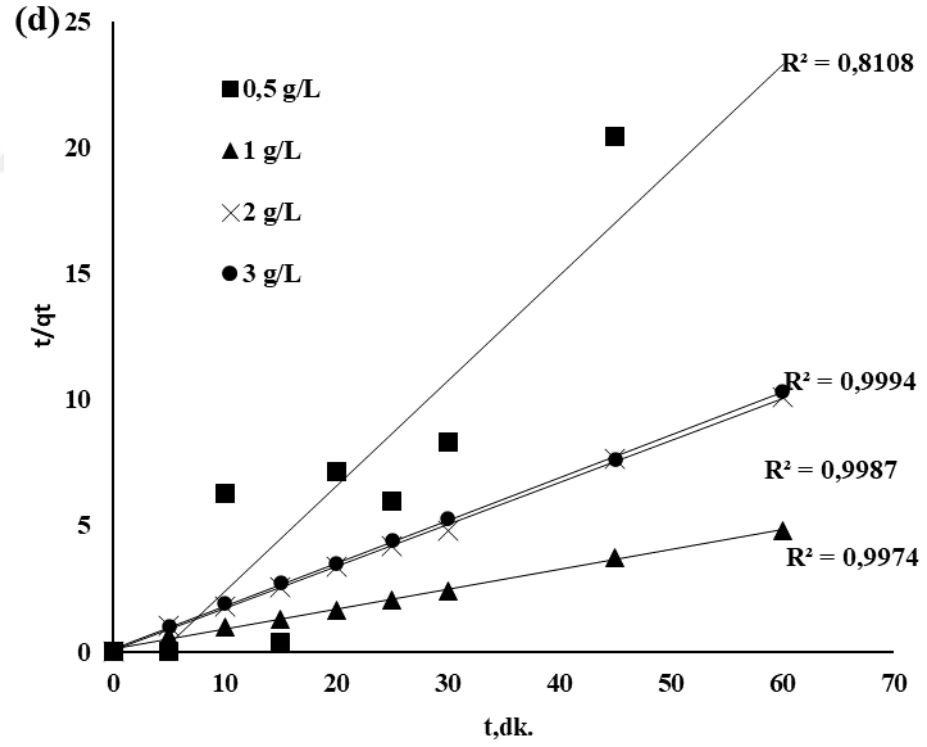
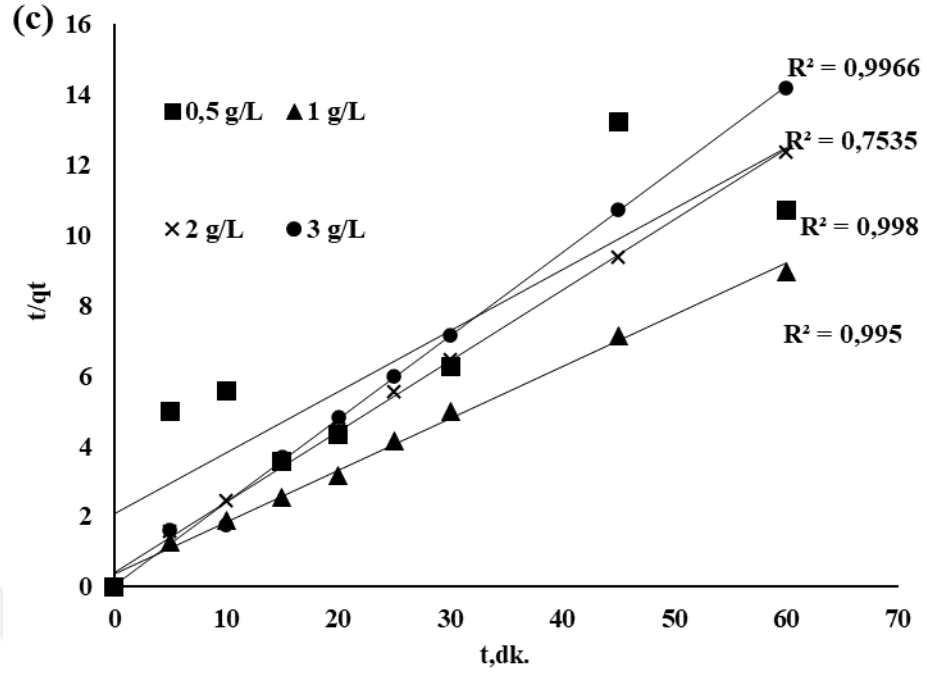
Karbon bazlı malzeme üzerinde $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modele uygulanarak incelenmiştir. Karbon bazlı malzeme üzerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorpsiyonunun kinetiği belirli konsantrasyonlarda (5, 10, 25 ve 50 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$) farklı adsorban dozunda (0.5, 1, 2, 3 g/L) ve farklı pH değerlerinde (3-10) incelenmiş olup elde edilen deneysel verilerden yola çıkılarak elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7, ve Şekil 6.8 'de verilmiştir. Grafiklerdeki kinetik eşitliklerinden elde edilen R^2 değerlerine bakılarak kinetiklerin uygulanabilirliği değerlendirilmiş ve bu grafiklerin eğim ve kesim noktalarından kinetik sabitleri belirlenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modeline ait R^2 değerleri ve kinetik sabitleri Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'te verilmiştir.



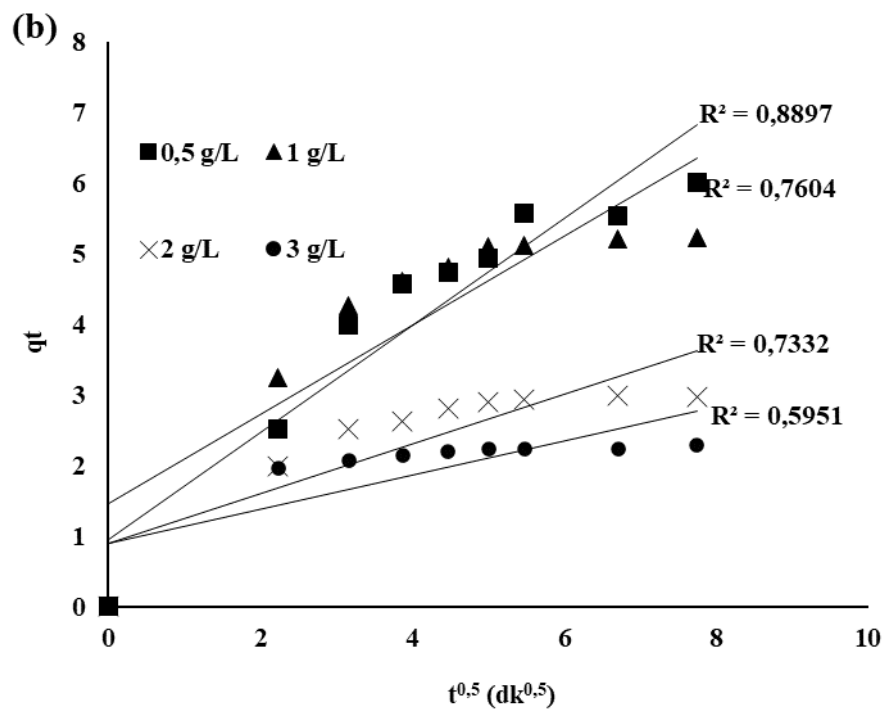
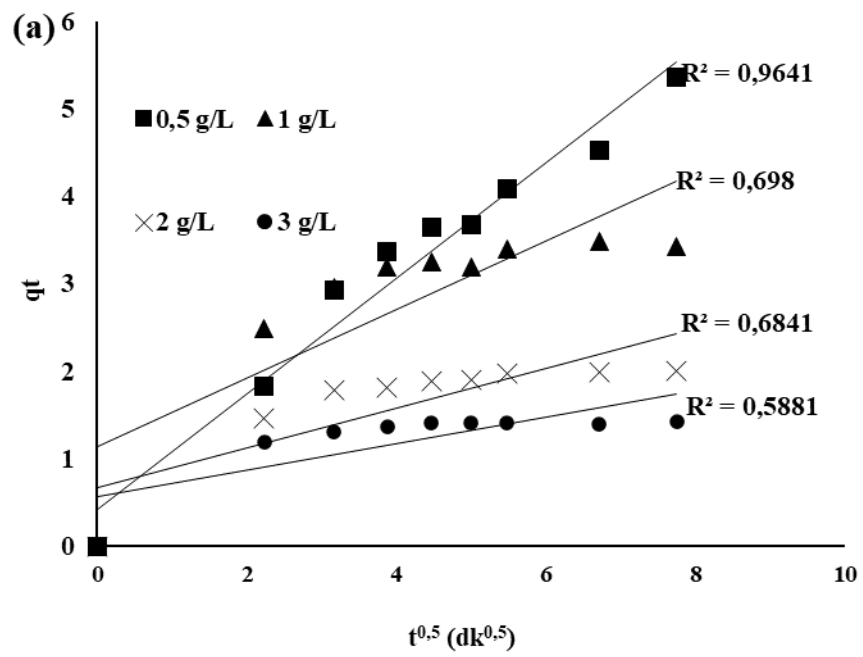


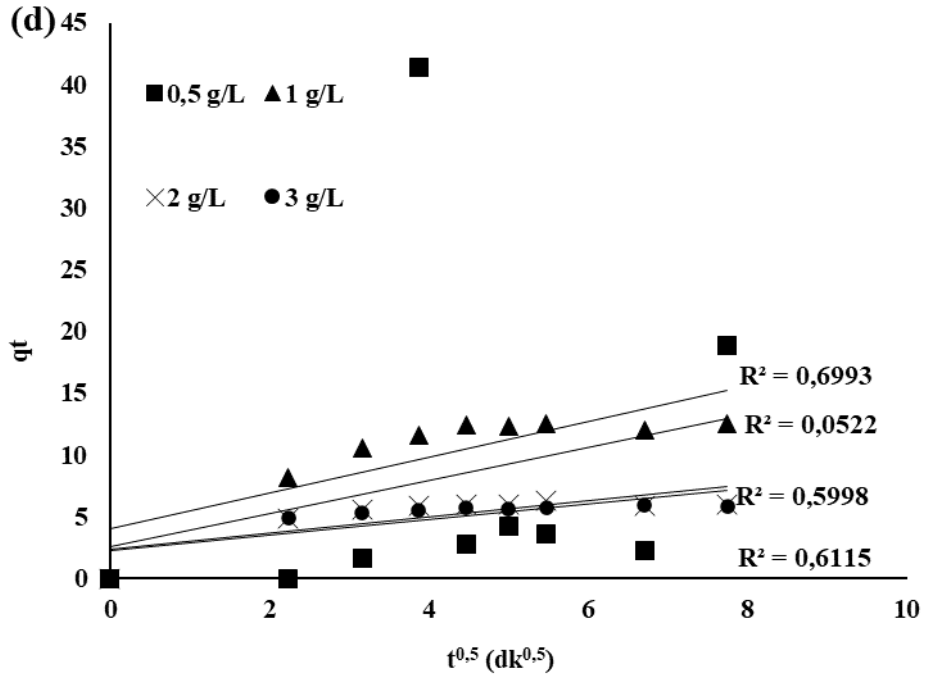
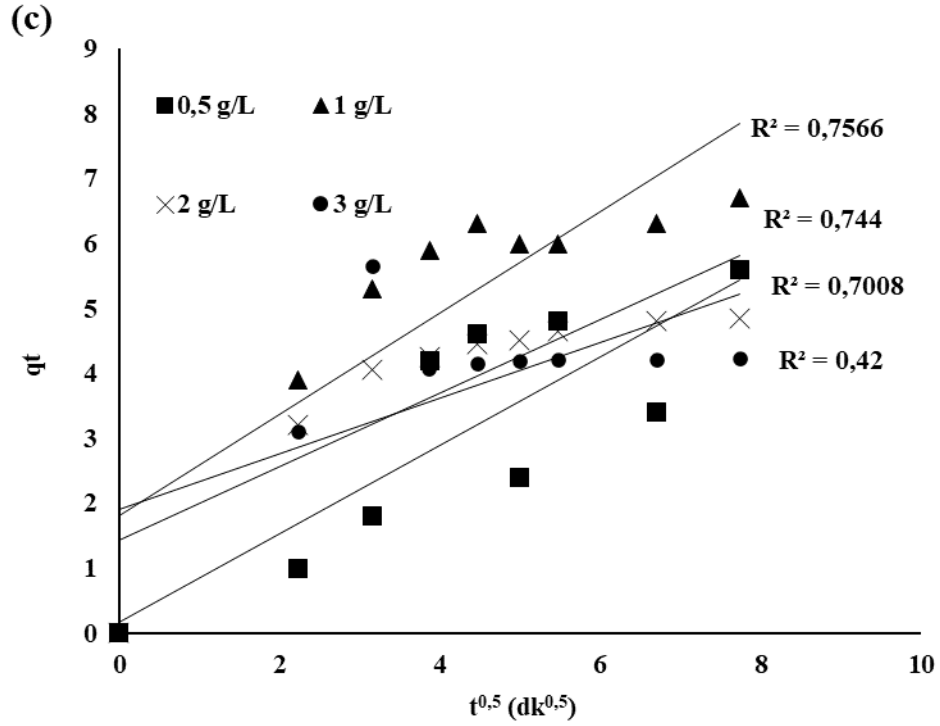
Şekil 6.5. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun yalancı birinci derece kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg $NH_4^+ - N/L$, (b) 10 mg $NH_4^+ - N$, (c) 25 mg $NH_4^+ - N/L$, (d) 50 mg $NH_4^+ - N/L$)





Şekil 6.6. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun yalanci ikinci derece kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg NH_4^+-N/L , (b) 10 mg NH_4^+-N , (c) 25 mg NH_4^+-N/L , (d) 50 mg NH_4^+-N/L)





Şekil 6.7. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde adsorban dozunun partikül içi difüzyon kinetik model üzerindeki etkisi ((a) 5 mg NH_4^+-N/L , (b) 10 mg NH_4^+-N , (c) 25 mg NH_4^+-N/L , (d) 50 mg NH_4^+-N/L)

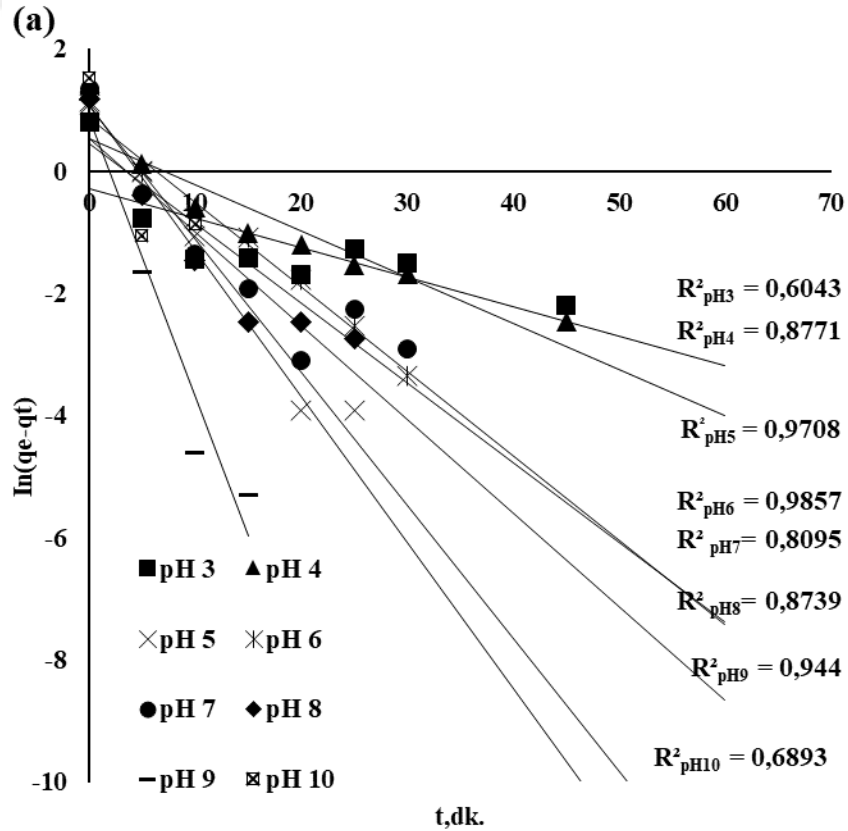
Tablo 6.2. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı konsantrasyon ve farklı adsorban dozlarındaki amonyumun adsorpsiyon kinetik parametreleri

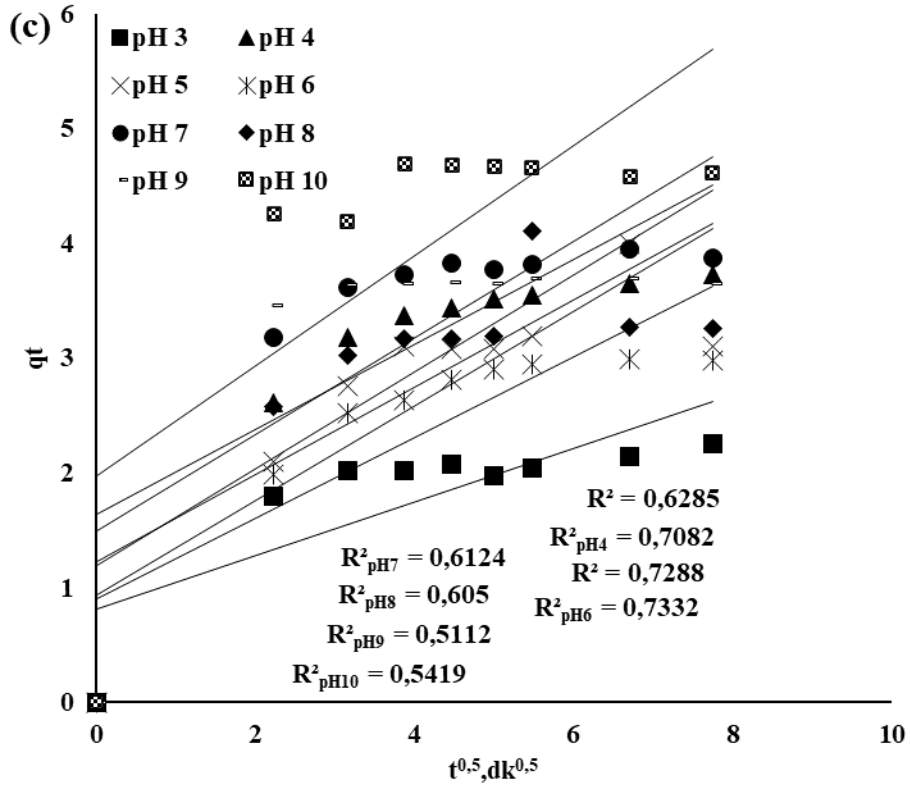
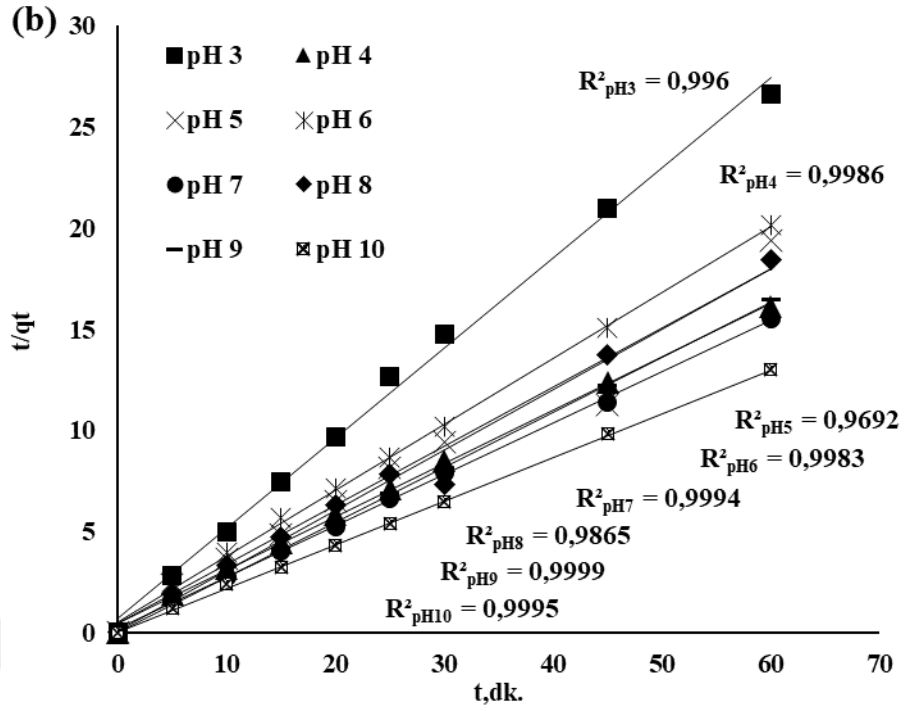
Kon. (mg/L)	Ads. Dozu (g/L)	q _{deneyssel} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece			Partikül İçi Difüzyon		
			q _e (mg/g)	k ₁ (1/dk)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.dk)	R ²	k _{int} (mg/g.dk ²)	C	R ²
5	0,5	5,36	4,17	0,0384	0,938	5,61	0,0205	0,9522	0,6604	0,4265	0,9641
	1	3,43	2,357	0,1386	0,9712	3,52	0,1949	0,9982	0,3923	1,1329	0,698
	2	2,008	0,489	0,0665	0,9855	2,043	0,3598	0,999	0,2259	0,676	0,6841
	3	1,419	0,646	0,159	0,8852	1,425	1,368	0,9996	0,1508	0,5646	0,5881
10	0,5	6,02	5,252	0,0761	0,9454	6,32	0,0309	0,9849	0,7608	0,9441	0,8897
	1	5,23	3,9	0,1211	0,9817	5,411	0,092	0,9976	0,6299	1,471	0,7604
	2	2,975	2,387	0,1387	0,9857	3,067	0,194	0,9983	0,3513	0,9055	0,7332
	3	2,29	0,454	0,0786	0,9608	2,3	0,578	0,9996	0,2413	0,8968	0,5951
25	0,5	5,6	3,838	0,0274	0,3208	5,747	0,0147	0,7595	0,6798	0,1676	0,7008
	1	6,7	3,41	0,0552	0,8006	6,77	0,0625	0,995	0,7793	1,8067	0,7566
	2	4,85	2,2	0,0822	0,9842	4,975	0,1011	0,998	0,5646	1,435	0,744
	3	4,227	2,831	0,16	0,9675	4,223	2,085	0,9966	0,4286	1,9077	0,42
50	0,5	18,8	19,01	0,0087	0,9151	2,4	-0,098	0,8108	1,3343	2,555	0,0522
	1	12,5	10,82	0,1627	0,9955	12,67	0,0631	0,9974	1,4579	3,9572	0,6993
	2	5,95	2,28	0,0902	0,8373	6,017	0,494	0,9987	0,6535	2,3419	0,5998
	3	5,8	2,4	0,126	0,7997	5,9	0,2201	0,9994	0,6276	2,2439	0,6115

Tablo 6.2'ye göre R² değerleri karşılaştırıldığında reaksiyon kinetikleri açısından Yalancı İkinci Derece > Yalancı Birinci Derece > Partikül içi Difüzyon şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu duruma 5 mg/L NH₄⁺-N konsantrasyonundaki 0,5 g/L karbon bazlı malzeme kullanılarak yapılan adsorpsiyon prosesi uymamaktadır çünkü bu koşullardaki partikül içi difüzyon kinetik modelinin R² değeri (R²=0,9641) ile yalancı ikinci derece kinetik modelinin R² değeri (R²=0,9522) birbirine çok yakın olmasına rağmen R² değerlerinin karşılaştırılması Partikül İçi Difüzyon > Yalancı İkinci Derece şeklinde olmuştur. Benzer şekilde 50 mg/L NH₄⁺-N konsantrasyonundaki 0,5 g/L karbon bazlı malzeme kullanılarak yapılan çalışmada q_{deneyssel} ve q_e değerleri ve R² değerleri karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modeline uyduğu görülmüştür. Bu iki istisna dışında korelasyon katsayılarının yüksek olması haricinde (R²; 0,9522-0,999) Yalancı ikinci derece kinetik model için grafik yardımıyla hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak hesaplanan q_{exp} değerleri birbirine çok yakın bulunduğundan karbon

bazlı malzeme üzerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun Yalancı İkinci Derece kinetik modele uygun olması dış film difüzörü olduğu ve yüzey sorpsiyonu olduğunun göstergesidir. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Vu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada modifiye edilmiş mısır koçanı biyokömürünü kullanarak $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirtmişlerdir (Vu, ve diğerleri, 2017). Benzer şekilde Hu ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada farklı türdeki meyve kabuklarından elde edilen biyokömürü kullanarak amonyumun adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir (Hu, ve diğerleri, 2019).

10 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunda, 2 g/L karbon bazlı malzeme içeren çözeltinin başlangıç pH'ı yaklaşık olarak 6 olarak ölçülmüştür. pH 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle istenen pH değerine ayarlanmıştır. pH'a bağlı olarak karbon bazlı malzeme üzerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorpsiyonun kinetiğine ait grafik Şekil 6.9'da gösterilmiştir.





Şekil 6.8. Karbon bazlı malzeme ile amonyum gideriminde pH'ın kinetik üzerindeki etkisi ((a) Yalancı Birinci Derece Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Derece Kinetik Model, (c) Partikül İçi Difüzyon Modeli), (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu: 2 g/L)

Tablo 6.3. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelden elde edilen karbon bazlı malzeme üzerinde farklı pH değerlerindeki amonyumun adsorpsiyon kinetik parametreleri (C_0 : 10 mg NH_4^+ -N/L, Adsorban Dozu: 2 g/L)

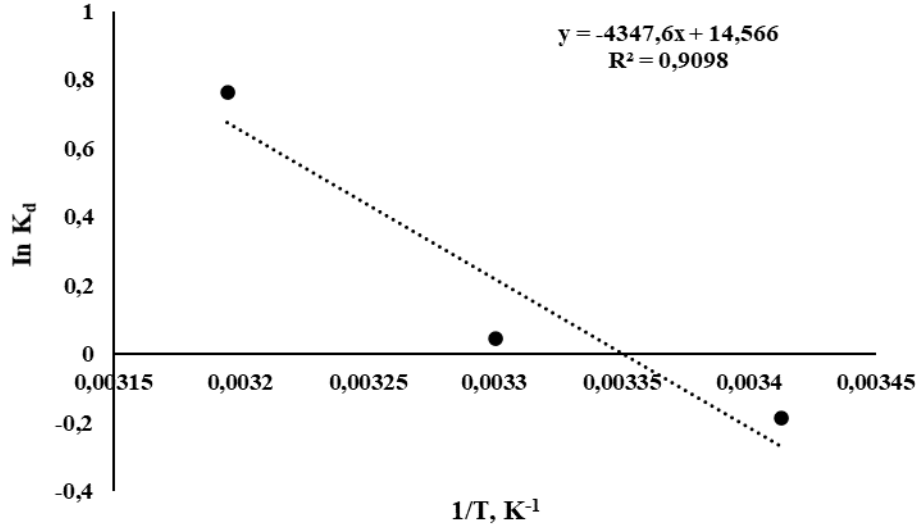
pH	q_{deneysel} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece			Partikül İçi Difüzyon		
		q_e (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2	K_{int} (mg/g.dk ²)	C	R^2
3	2,255	0,75	0,0481	0,6043	2,242	0,291	0,996	0,2341	0,8065	0,6285
4	3,73	1,692	0,0753	0,8771	3,79	0,16	0,9986	0,422	1,1893	0,7082
5	3,095	2,892	0,2177	0,9708	3,422	0,184	0,9692	0,4116	0,9396	0,7288
6	2,98	2,387	0,1382	0,9857	3,07	0,194	0,9983	0,3513	0,9055	0,7332
7	3,87	1,563	0,1304	0,8095	3,94	0,352	0,9994	0,4212	1,4952	0,6124
8	3,26	1,685	0,153	0,8739	3,35	0,876	0,9865	0,3803	1,229	0,605
9	3,65	2,319	0,4545	0,944	3,67	3,322	0,9999	0,371	1,6384	0,5112
10	4,61	2,90	0,2384	0,6893	4,63	1,234	0,9995	0,4798	1,9745	0,5419

Tablo 6.3'e göre R^2 değerleri karşılaştırıldığında Yalancı İkinci Derece > Yalancı Birinci Derece > Partikül İçi Difüzyon şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu duruma 10 mg/L NH_4^+ -N konsantrasyonunda pH'ın 5 olduğu koşulda uymadığı görülmüştür. pH 5 dışındaki tüm pH değerlerinde korelasyon katsayılarının yüksek olması (R^2 ; 0,9692-0,9999) haricinde q_{deneysel} ve q_e değerleri karşılaştırıldığında yalancı ikinci derece kinetik model için grafik yardımıyla hesaplanan q_e değeriyle deneysel olarak hesaplanan q_{deneysel} değerleri birbirine çok yakın bulunmuş buradan karbon bazlı malzeme üzerindeki NH_4^+ -N adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Karbon bazlı malzeme üzerindeki NH_4^+ -N adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları 20, 30 ve 40°C'de 10 mg/L NH_4^+ -N konsantrasyonunda ve 0,09 g/L adsorban dozunda (maksimum giderim bu dozda gerçekleştiği için termodinamik çalışmalar 0,09 g adsorban ile gerçekleştirilmiştir) gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen veriler yardımıyla Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon

termodinamiğine ait grafik Şekil 6.9’da verilmiştir. Tablo 6.4’te karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyum adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler verilmiştir.



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyum adsorpsiyonuna termodinamiğin etkisi (C_0 : 10 mg/L, Adsorban Dozu:0,09 g/L, T_1 :20°C, T_2 :30°C, T_3 :40°C)

Tablo 6.4. Karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyumun standart entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişim değerleri

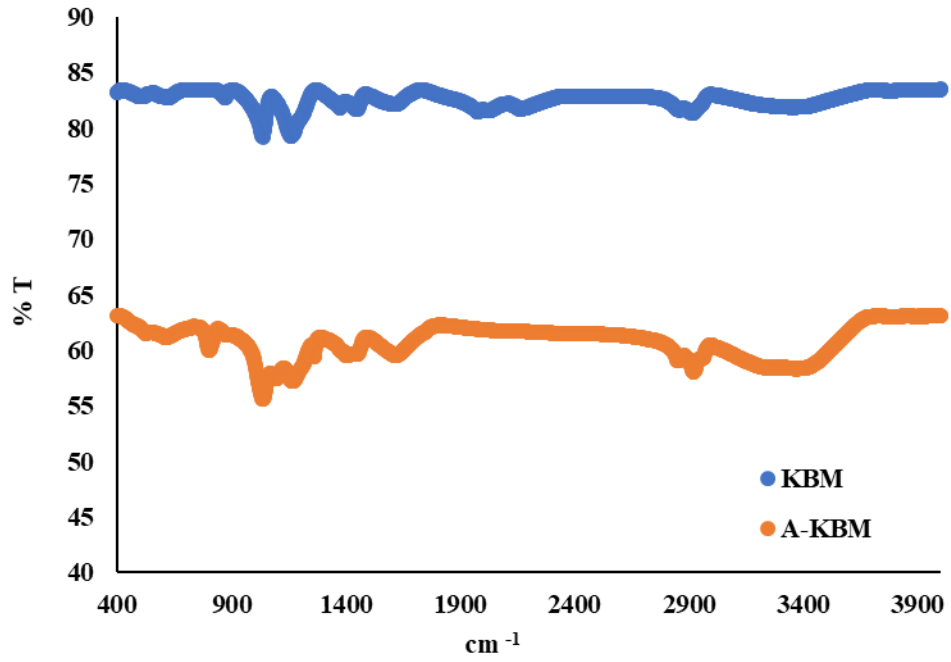
Sıcaklık (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
20	36,15	0,121	0,697
30			-0,513
40			-1,723

Karbon bazlı malzeme üzerindeki amonyum adsorpsiyonundan elde edilen verilerden yararlanarak Şekil 6.9 yardımıyla hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 6.4’te verilmiştir. Tablo 6.4’e bakıldığında Gibbs serbest enerji değişimi 20°C haricinde diğer sıcaklıklarda negatif işaretlidir. 20°C’de ΔG° ’nin pozitif değerde olması prosesin kendiliğinden olmadığını ve adsorpsiyonun olabilmesi için itici bir güce ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. 30°C ve 40°C’de Gibbs serbest enerji değişiminin negatif değerlerde olması adsorpsiyonun kendiliğinden yani istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi değişiminin 40 kJ/mol’den daha düşük olması adsorpsiyonun

fiziksel bir süreç olduğunu göstermektedir (Tang, Zheng, Lin, Luan, & Zhang, 2007). Entalpi değişiminin ($\Delta H^\circ > 0$) pozitif ve 40 kJ/mol'den küçük olması reaksiyonun endotermik fiziksel bir işlem olduğunu gösterir bu da artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin de arttığı anlamına gelmektedir. Entropi (ΔS°) değerinin pozitif olması ise reaksiyonun tersinmez olduğunun bir göstergesidir. Pozitif entropi değişimi ayrıca adsorpsiyon prosesi sırasında katı / sıvı arayüzünde rastgeleliğin arttığını göstermektedir. Serbest enerji değişimi -20 ile 0 kJ/mol arasındaysa fiziksel adsorpsiyon, -80 ile - 400 kJ/mol arasındaysa kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir (Yu, Zhuang, & Wang, 2001). 30°C ve 40°C'de Gibbs serbest enerji değişimi sırasıyla -0,513 ve -1,723 kJ/mol olduğundan adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilmektedir. Bu durum hem D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin ($E=0,25$; 0,41 ve 0,35 kJ/mol) 8 kJ/mol'den küçük olması hem de Temkin izotermiyle hesaplanan adsorpsiyon ısılarının ($B=-10,053$; 5,2897; 39,542 J/mol) düşük değerlerde olması nedeniyle adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğinin başka bir kanıtıdır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin, Xu ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada farklı meyve kabuklarından elde ettikleri biyokömürle $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40°C) termodinamik veriler adsorpsiyonun endotermik ($\Delta H^\circ > 0$), tersinmez ($\Delta S^\circ > 0$) ve kendiliğinden gerçekleştiğini ($\Delta G^\circ < 0$) göstermişlerdir (Xu, Cao, Li, Howard, & Yu, 2019). Benzer şekilde Khosravi ve arkadaşlarının (2013) yaptığı çalışmada doğal zeolit ile sulu çözeltilerden amonyum giderimi için yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40, 50°C) termodinamik parametreleri bu çalışmada elde edilen entalpi ve entropi değerleri ile çok yakın bulunmuştur. Buna göre entalpi değişimi $\Delta H^\circ > 0$ ve 40 kJ/mol'den daha düşük ($\Delta H^\circ = 35,57$ kJ/mol) olduğundan adsorpsiyonun endotermik fiziksel bir işlem olduğu görülmüştür. Serbest enerji değişiminin negatif olması ($\Delta G^\circ < 0$) işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini entropi değişiminin pozitif olması ($\Delta S^\circ > 0$, $\Delta S^\circ = 0,189$ kJ/mol) ise adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde rastgeleliğin arttığını göstermiştir (Khosravi, Esmhosseini, & Khezri, 2014).

6.1.7. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu

KBM ve A-KBM'lerin FT-IR spektrum grafiği Şekil 6.10'da, dalga boyu açıklamaları ise Tablo 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.10. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu (KBM: Karbon Bazlı Malzeme, A-KBM: Adsorplanmış Karbon Bazlı Malzeme)

Tablo 6.5. KBM ve A-KBM'nin FT-IR spektrumu dalga boyu açıklamaları

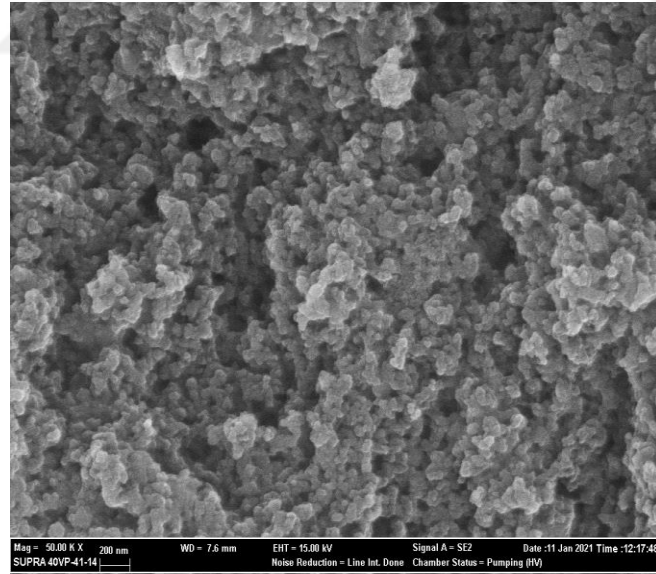
KBM (cm ⁻¹)	A-KBM (cm ⁻¹)	Açıklama	Kaynak
-----	3246 - 3437	N-H titreşim gerilmesi	(Wang, Yamamoto, Kiyono, & Shimada, 2008; IR Spectrum Table & Chart)
2929 - 2900	2923 - 2855	C-H titreşim gerilmesi	(IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
2160 - 1982	-----	C=O titreşim gerilmesi	(Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
1625	1620	C=C piki	(Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
1446 - 1377	1453 - 1428	C-H gerilmesi	(Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
-----	1262	C≡N titreşim piki	(Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
1168	1173	C-O gerilmesi	(IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
-----	1100	C-N gerilmesi	(IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
1037	1044	C-O titreşim piki	(IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)
874	804	C-H gerilmesi	(IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)

KBM'nin pikleri; $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ C-H piki (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), $2160 - 1982\text{ cm}^{-1}$ C=O piki (Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), 1620 cm^{-1} C=C piki (Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), $1446 - 1377\text{ cm}^{-1}$ C-H piki (Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), 1168 cm^{-1} C-O piki (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), 1037 cm^{-1} C-O piki (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016) ve 874 cm^{-1} C-H gerilmesi (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016).

A-KBM'nin NH_4^+ -N adsorplamış olduğu pikler ise $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ N-H piki (Wang, Yamamoto, Kiyono, & Shimada, 2008; IR Spectrum Table & Chart), $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ C-H piki (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), 1262 cm^{-1} C $\equiv$ N piki (Tucureanu, Matel, & Avram, 2016), 1100 cm^{-1} C-N gerilmesi (IR Spectrum Table & Chart; Tucureanu, Matel, & Avram, 2016)'dir. Bu pikler KBM adsorbanın NH_4^+ -N adsorpladığının ispatıdır.

6.1.8. A-KBM'nin SEM analizi

Şekil 6.11'de A-KBM'nin SEM görünümü verilmiştir.



Şekil 6.11. A-KBM'nin SEM görünümü

Şekil 5.2'de verilen KBM'e ile karşılaştırıldığında KBM boşluklarının azalmasına bağlı olarak NH_4^+ -N'nin KBM'ye tutunduğu görülmüştür.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzeme kullanılarak amonyum içeren model atık suların adsorpsiyon yöntemiyle $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimi üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Optimum koşulları belirleyebilmek için başlangıç $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu, adsorban dozu, pH etkisi ve temas süresinin $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin giderimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak modellenmiş ve amonyum iyonunun karbon bazlı malzeme üzerindeki adsorpsiyon mekanizması yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle kinetik açıdan değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda izoterm modellerinden elde edilen verilerle termodinamik parametreler (entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri) belirlenmiştir.

Farklı temas sürelerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine göre $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderimi ilk 10 dk içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleşirken daha sonra giderim hızında azalma meydana gelmiş ve 60. dk'dan sonra $\text{NH}_4^+\text{-N}$ gideriminde değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle optimum temas süresi 60 dk olarak belirlenmiştir.

Farklı başlangıç amonyum konsantrasyonu ve farklı karbon bazlı malzeme miktarlarında elde edilen verilere göre karbon bazlı malzeme miktarı arttıkça amonyum gideriminin arttığı ve 2 g'dan fazla karbon bazlı malzeme miktarında amonyum gideriminde çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu nedenle optimum karbon bazlı malzeme miktarı 2 g olarak belirlenmiştir. Başlangıç amonyum iyonu konsantrasyonu arttıgındaysa giderim veriminde azalma olduğu gözlenmiştir. 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ile maksimum giderim elde edilmesine rağmen amonyum için atık su deşarj kriteri 10 mg/L olduğu için optimum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirlenmiştir.

Farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine göre pH 3'ten 4'e yükseldiğinde amonyum giderim veriminin arttığı, 4 ile 8 arasında stabil kaldığı, pH 8'den 10'a yükseldiğinde ise giderimin tekrardan arttığı görülmüştür. pH 10'un üzerine çıktığında karbon bazlı malzemenin giderime bir etki göstermediği gözlenmiştir.

Sonuç olarak atık lastiklerden geri kazandırılmış karbon bazlı malzemenin $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin adsorpsiyon verimini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Optimum koşullarda

(Co:10 mg/L, Adsorban dozu: 2 g/L, pH:8-10) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin yaklaşık olarak %80'inin giderildiği görülmüştür. 30°C'deki adsorpsiyon denge verileri en iyi Temkin izoterm modeline uymuştur. Adsorpsiyon 60 dk'da dengeye ulaşmış ve adsorpsiyon kinetiği 0,9522-0,999 arasında değişen yüksek R^2 değeri ile yalancı birinci derece kinetik modelini izlemiştir. 20°C, 30°C ve 40°C'de elde edilen verilerle hesaplanan termodinamik parametrelerden entalpi değişimi $\Delta H^\circ > 0$ ve 40 kJ/mol'den daha düşük ($\Delta H^\circ = 36,15$ kJ/mol) olduğundan adsorpsiyonun endotermik fiziksel bir işlem olduğunu, serbest enerji değişimi $\Delta G^\circ < 0$ olduğundan işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve entropi değişiminin $\Delta S^\circ > 0$ ($\Delta S^\circ = 0,121$ kJ/mol) olması ise adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde rastgeleliğin arttığını göstermiştir. FTIR spektrumu KBM adsorbanının $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'yi adsorpladığını, SEM analizi ise $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin KBM'ye tutunduğu göstermiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, atık lastiklerin geri kazandırılmasıyla elde edilen karbon bazlı malzemenin sulu çözeltilerden amonyumun giderimi için kullanılabilir alternatif bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Amonyum hem yeraltı hem de yüzey sularının kalitesi etkileyen önemli bir kirleticidir ve giderilmediği takdirde hem insan sağlığına hem de sucul ekosisteme büyük zarar verebilmektedir. Bu nedenle su ortamından amonyumun giderilmesi gerekmektedir. Amonyum giderim yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon ucuz, basit ve etkili bir yöntemdir ve bunun için çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzemenin sudaki amonyum iyonunun büyük bir kısmını tutabildiği görülmüştür. Patentli (Patent No: TR 2015/13034 B) malzeme organik kirleticileri adsorplamak için yeterli uygunluk ve seçiciliği olan düşük maliyetli bir malzemedir. Buna ek olarak kısa bir sürede sudaki amonyumun büyük bir kısmını adsorplama kapasitesi göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar atık lastiklerden üretilen karbon bazlı malzemenin sulu ortamdan amonyum gibi organik kirleticilerin etkili bir şekilde giderilebilmesi için kullanılabilecek alternatif bir adsorban olacağını göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Açıkgöz, Ç., & Balbay, B. (2017). Kimyasal bozundurma prosesiyle atık lastik ve düşük kaliteli linyit karışımından elde edilen katı ürünün karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23 (6), s. 773-779.
- Ahmad, A. L., Chan, C. Y., Abd Shukor, S. R., & Mashitah, M. D. (2009, Mayıs 15). Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, Volume 148, Issues 2-3, s. 378-384.
- Akalın, H. A., Hiçsönmez, Ü., & Yılmaz, H. (2018). Removal of Cesium from Aqueous Solution by Adsorption onto SivasYildizeli (Türkiye) Vermiculite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *JOTCSA*: 5(1), s. 85-116.
- Alshameri, A., İbrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., & Yan, C. (2014, Mayıs). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, Volume 258, s. 20-31.
- Aregu, M. B., Asfaw, S. L., & Khan, M. M. (2018). Identification of two low-cost and locally available filter media (pumice and scoria) for removal of hazardous pollutants from tannery wastewater. *Environmental Science Research*, s. 7-10.
- Arslan, A., & Veli, S. (2012, Mayıs). Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 43, Issue 3, s. 393-398.
- Asgari, G., & Rahmani, A. R. (2013). Preparation of an Adsorbent from Pumice Stone and Its Adsorption Potential for Removal of Toxic Recalcitrant Contaminants. *Journal of Research in Health Sciences*, s. 53-57.
- Awuah, B. K., Labik, L. K., Nkrumah, I., & Williams, C. (2014, March). Removal of ammonium ions by laboratory-synthesized zeolite linde type A adsorption from water samples affected by mining activities in Ghana. *Journal and Water Health* 12(1), s. 151-160.
- Balbay, Ş. (2017). Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Doktora Tezi*.

- Balbay, Ş., & Acikgoz, C. (2019). Atık Lastiklerin Ucuz ve Ekonomik Bir Yöntemle Devulkanizasyonu ve Hammadde Olarak Değerlendirilmesi. *Patent No: TR 2015/13034 B*.
- Balbay, Ş., & Açıkgöz, Ç. (2014). Chemical Degradation of Waste Tyre Rubber. *EurAsia Waste Management Symposium*.
- Boopathy, R., Karthikeyan, S., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2013, January). Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research, Volume 20, Issue 1*, s. 533-542.
- Camargo, J. A., Alonso, A., & Salamanca, A. (2005, Mart 9). Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates. *Chemosphere, Volume 58, Issue 9*, s. 1255-1267.
- Çulcu, L. (2015). TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN ASİT MAVİSİ 62 BOYAR MADDESİNİN ÇAPRAZ BAĞLI KİTOSAN ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ. *Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bil. Ens., Kimya Müh. A.B.D. İstanbul*.
- Dada, O. A., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. (2012, Ocak). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk . *IOSR Journal of Applied Chemistry, Volume 3, Issue 1*, s. 38-45.
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., & Sun, Q. (2019, May). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere, Volume 223*, s. 12-27.
- Du, Q., Liu, S., Cao, S., & Wang, Y. (2005, Ağustos). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology, Volume 44, Issue 3*, s. 229-234.
- Ekici, H. (2007). KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLA SULARDAN FOSFAT VE BAKIR(II) GİDERİMİ. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Çevre Müh. A.B.D. Elazığ*.

- El-Naas, M., & Alhaija, M. A. (2013, Ocak). Modelling of adsorption processes. *Chemical and Petroleum Engineering Department, United Arab Emirates University, UAE*, s. 1-22.
- Ersoy, B., Sariisik, A., Dikmen, S., & Sariisik, G. (2010, Ocak 10). Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. *Powder Technology, Volume 197, Issue 1-2*, s. 129-135.
- Eturki, S., Ayari, F., Jedidi, N., & Dhia, H. B. (2012, Mayıs). USE OF CLAY MINERAL TO REDUCE AMMONIUM FROM WASTEWATER. EFFECT OF VARIOUS PARAMETERS. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Volume 48, Issue 3*, s. 276-283.
- Farizoglu, B., Nuhuğlu, A., Yildiz, E., & Keskinler, B. (2003, Nisan). The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation, Volume 40, Issue 3*, s. 41-47.
- Fırat, B. (2007, Haziran). ATIK SULARDAN KURŞUN (II) VE BAKIR(II) İYONLARININ YUMURTA KABUĞU İLE UZAKLAŞTIRILMASI VE OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ. *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği*. Ankara.
- Franus, W., & Wdowin, M. (2010). Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. s. 133-148.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry, Volume 57*, s. 385-471.
- Gao, F., Xue, Y., Deng, P., Cheng, X., & Yang, K. (2015, Nisan). Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability 27(2)*, s. 92-97.
- Gao, F., Xue, Y., Deng, P., Cheng, X., & Yang, K. (2015, April). Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability 27(2)*, s. 92-97.
- Genç, N., Kırılı, L., & Arslan, A. (2001). Sulu Ortamlardan Amonyum İyonlarının Doğal Zeolitlerle Giderimi. *ÇEvre Bilim& Teknoloji Cilt 1, Sayı 2*, s. 48-53.

- Gupta, V. K., Sadegh, H., Yari, M., Ghoshekandi, R. S., Maazinejad, B., & Chahardori, M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater A short review in development of efficient methods. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 1(2), s. 149-158.
- Haralambous, A., Maliou, E., & Malamis, M. (1992). THE USE OF ZEOLITE FOR AMMONIUM UPTAKE. *Water Science Technology*, Vol 25, No 1, s. 139-145.
- Harraz, H. A. (2017). Zeolites. *Tanta Üniversitesi*.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999, Temmuz). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Volume 34, Issue 5, s. 451-465.
- Hu, X., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., & Wen, H. (2019, Kasım 18). Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Science of the Total Environment*.
- Hu, X., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., & Wen, H. (2019, November 18). Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Science of the Total Environment*.
- Hu, X., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., Wen, H., Li, C., . . . Ma, C. (2019, Kasım 18). Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Science of The Total Environment*, s. 1-10.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010, Mart 15). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 175, Issues 1-3, s. 247-252.
- Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T., Li, T., & Teasdale, P. R. (2018, Ocak). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 63, s. 174-197.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, s. 31-56.

IR Spectrum Table & Chart. (tarih yok). Merck: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> adresinden alındı

Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 45*, s. 359-378.

Karadağ, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006, Ağustos 25). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials, Volume 136, Issue 3*, s. 604-609.

Karimaian, K. A., Amrane, A., Kazemian, H., Panahi, R., & Zarrabi, M. (2013, Kasım 1). Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Applied Surface Science, Volume 284*, s. 419-431.

Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R. K., Asif, M., & Gupta, V. K. (2015, February 25). Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 22*, s. 19-27.

Khalil, A., Sergeevich, N., & Borisova, V. (2018, Nisan). Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorption Science and Technology 36(2)*, s. 1-15.

Khosravi, A., Esmhosseini, M., & Khezri, S. (2014, Ekim). Removal of ammonium ion from aqueous solutions using natural zeolite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Research on Chemical Intermediates, Volume 40, Issue 8*, s. 2905-2917.

Khosravi, A., Esmhosseini, M., & Khezri, S. (2014, October). Removal of ammonium ion from aqueous solutions using natural zeolite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Research on Chemical Intermediates, Volume 40, Issue 8*, s. 2905-2917.

- Khosravi, A., Esmhosseini, M., Jalili, J., & Khezri, S. (2012, Aralık). Optimization of ammonium removal from waste water by natural zeolite using central composite design approach. *Journal of Inclusion Phenomena* 74(1-4), s. 383-390.
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N. O., Civelekoglu, G., & Akcil, A. (2005, Nisan). Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research, Volume 49, Issue 8*, s. 1652-1662.
- Klieve, J. R., & Semmens, M. J. (1979, Haziran 28). AN EVALUATION OF PRETREATED NATURAL ZEOLITES FOR AMMONIUM REMOVAL. *Water Research, Volume 14*, s. 161-168.
- Komarowski, S., & Yu, Q. (1997). Ammonium Ion Removal from Wastewater Using Australian Natural Zeolite: Batch Equilibrium and Kinetic Studies. *Environmental Technology Volume 18 Issue 11*, s. 1085-1097.
- Kurama, H., & Poetzschke, J. (2002). İçme Sularından Amonyum İyonlarının Uzaklaştırılmasında Membran Filtre Uygulanması. *Ekoloji, 11, 42*, s. 45-48.
- Langmuir, I. (1916). The adsorption of gases on plain surface of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemists Society, 40*, s. 1361-1403.
- Lebedynets, M., Sprynskyy, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R., & Buszewski, B. (2004, Kasım). Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. *Adsorption Science and Technology* 22 (9), s. 731-741.
- Lee, W., Yoon, S., Choe, J. K., Lee, M., & Choi, Y. (2018, Ekim 15). Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution. *Science of The Total Environment, Volume 639*, s. 1432-1439.
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., . . . Tay, J. H. (2013, Ocak 15). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology, Volume 103*, s. 15-20.

- Liu, Z., Xue, Y., Gao, F., Cheng, X., & Yang, K. (2016, Şubat). Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars. *Chemical Speciation & Bioavailability, Volume 28, Issue 1-4*, s. 26-32.
- Maranon, E., Ulmanu, M., Fernandez, Y., Anger, I., & Castrillon, L. (2006, Ekim 11). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials, Volume 137, Issue 3*, s. 1402-1409.
- Mažeikienė, A., Valentukevičienė, M., & Jankauskas, C. (2010). LABORATORY STUDY OF AMMONIUM ION REMOVAL BY USING ZEOLITE CLINOPTILOLITE) TO TREAT DRINKING WATER . *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND LANDSCAPE MANAGEMENT 18(1)*, s. 54-61.
- Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016, Mart). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 1*, s. 240-249.
- Mohamed, E. A., Selim, A. Q., Seliem, M. K., & Abukhadra, M. R. (2015). Modeling and Optimizations of Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using Synthetic Zeolite Na-A. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, s. 15-29.
- Moradi, M., Fazlzadehdavil, M., Pirsahab, M., Mansouri, Y., Khosravi, T., & Sharafi, K. (2016, Ocak). Response surface methodology (RSM) and its application for optimization of ammonium ions removal from aqueous solutions by pumice as a natural and low cost adsorbent. *Archives of Environmental Protection 42(2)*, s. 33-43.
- Moradi, O., & Zare, K. (2013). Adsorption of Ammonium Ion by Multi-walled Carbon Nanotube: Kinetics and Thermodynamic Studies. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 21:6*, s. 449-459.
- Nguyen, M. L., & Tanner, C. C. (1998). Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research Vol. 41:*, s. 427-446.

- Onar, A. N., & Öztürk, B. (1993). Adsorption of phosphate onto pumice powder. *Environmental Technology* 14:11, s. 1081-1087.
- Pham, T. C., Do, T. T., Ha, V. L., Nguyen, T. A., Doan, T. H., Mai, T. D., . . . Adachi, Y. (2017, Haziran). Adsorptive removal of ammonium ion from aqueous solution using surfactant-modified alumina. *Environmental Chemistry*, 14, s. 327-337.
- Prativi, N. I., Huwaida, A., Indah, S., & Helard, D. (2019). Adsorption and Regeneration of Sungai Pasak Pumice as An Adsorbent for Ammonium Removal in Water. *Jurnal Riset Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri*, Vol 10, No 1, s. 38-46.
- Purwono, Rezagama, A., Hibbaan, M., & Budihardjo, M. A. (2017). Ammonia-Nitrogen (NH₃-N) and Ammonium-Nitrogen (NH₄-N) Equilibrium on The Process of Removing Nitrogen By Using Tubular Plastic Media. *J. Mater. Environ. Sci.*, Volume8, s. 4915-4922.
- Putro, J. N., Kurniawan, A., Ismadji, S., & Ju, Y. H. (2017, Aralık). Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability. *Environmental Nanotechnology, Monitoring*, Volume 8, s. 134-149.
- Raghav, S., & Kumar, D. (2018). Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent. *Journal of Chemical Engineering Data*, s. 1682-1697.
- Saltalı, K., Sarı, A., & Aydın, M. (2007, Mart 6). Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Hazardous Materials*, Volume141, Issue 1, s. 258-263.
- Sarioglu, M. (2005, Ocak). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, Volume 41, Issue 1, s. 1-11.
- Serezli, R., & Tabak, A. (2013). Ünye Bentoniti ile Sulu Ortamdan Amonyum (NH₄⁺) Adsorpsiyonu. *Ekoloji* 22, 87, s. 35-42.

- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018, Ağustos). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation, Volume 11*, s. 187-240.
- Soetardji, J. P., Claudia, J. C., Ju, Y. H., Hriljac, J. A., Chen, T. Y., & Soetaredjo, F. E. (2015). Ammonia removal from water using sodium hydroxide modified zeolite mordenite. *RSC Adv.*, 5, s. 83689-83699.
- Sreeremya, S. (2017). Adsorption-Review. *International Journal of Advance Research and Development, Volume 2, Issue 2*, s. 15-18.
- Swiatek, M. Z., & Malinska, K. (2010, Kasım). Removal of Ammonia By Clinoptilolite. *Global Nest Journal* 12(3), s. 256-261.
- Şamdan, C. A. (2013, Aralık). Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kimya Müh. A.B.D.* Eskişehir.
- Tadda, M. A., Ahsan, A., Shitu, A., Elsargany, M., & Arunkumar, T. (2016, Haziran). A review on activated carbon: process, application and prospects . *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*, s. 7-13.
- Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., & Zhang, J. (2007, May 8). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials, Volume 143, Issues 1-2*, s. 49-56.
- Temkin, M., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica URSS, Volume 12*, s. 217-222.
- Thomas, W., & Crittenden, B. (1998). Adsorbents. *Adsorption Technology & Design*, s. 8-30.
- Tosun, İ. (2012, Mart). Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Clinoptilolite: Determination of Isotherm and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9 (3), s. 970-984.

- Tucureanu, V., Matel, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry, Volume 46, Issue 6*, s. 502-520.
- Turan, M. (2015, Kasım 20). Application of Nanoporous Zeolites for the Removal of Ammonium from Wastewaters: A Review. *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices*, s. 477-504.
- URL-1. (2019, 12 4). Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium> adresinden alındı
- URL-2. (2019, 12 25). Principles of Adsorption: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/22665/8/08_chapter3.pdf adresinden alındı
- Vassileva, P., Tzvetkova, P., & Nickolov, R. (2009, Şubat). Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation. *Fuel, Volume 88, Issue 2*, s. 387-390.
- Vu, T. M., Trinh, V. T., Doan, D. P., Van, H. T., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., & Ngo, H. H. (2017). Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, s. 612-619.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010, Ocak 1). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal, Volume 156, Issue 1*, s. 11-24.
- Wang, Y., Yamamoto, Y., Kiyono, H., & Shimada, S. (2008). Highly Ordered Boron Nitride Nanotube Arrays with Controllable Texture from Ammonia Borane by Template-Aided Vapor-Phase Pyrolysis. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, s. 1-8.
- Weiner, E. R. (2007). *Applications of environmental aquatic chemistry*. New York: CRC Press.
- Wen, D., Ho, Y. S., Xie, S., & Tang, X. (2006). Mechanism of the Adsorption of Ammonium Ions from Aqueous Solution by a Chinese Natural Zeolite. *Separation Science and Technology, Volume 41, Issue 15*, s. 3485-3498.

- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., & Zhang, D. (2011, Ağustos 15). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination, Volume 277, Issues 1-3*, s. 15-23.
- Xu, D., Cao, J., Li, Y., Howard, A., & Yu, K. (2019). Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Management (87)*, s. 652-660.
- Xue, Y., Deng, P., Gao, F., Cheng, X., & Yang, K. (2015, Nisan). Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability 27(2)*:92-97, s. 92-97.
- Xue, Y., Deng, P., Gao, F., Cheng, X., & Yang, K. (2015, April). Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability 27(2)*, s. 92-97.
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Chang, S. W., Nguyen, D. D., . . . Wang, J. (2018, Kasım). A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. *Bioresource Technology, Volume 268*, s. 749-758.
- Yu, Y., Zhuang, Y. Y., & Wang, Z. H. (2001, August). Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin. *Journal of Colloid and Interface Science 242*, s. 288-293.
- Yusof, A. M., Keat, L. K., İbrahim, Z., Majid, Z. A., & Nizam, N. A. (2010, Şubat 15). Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *Journal of Hazardous Materials, Volume 174, Issue 1-3*, s. 380-385.
- Yürekli, A. (2019). Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 1-12.
- Zare, K., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Asif, M., & Tyagi, I. (2016, Ocak). Equilibrium and kinetic study of ammonium ion adsorption by Fe₃O₄ nanoparticles from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids, Volume 213*, s. 345-350.

Zhu, K., Fu, H., Zhanj, J., Lv, X., Tang, J., & Xu, X. (2012, August). Studies on removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. *Biomass and Bioenergy*, Volume 43, s. 18-25.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-0951-656X

Adı: Ezgi

Soyadı: MAHÇİÇEK

Uyruğu: T.C.

Doğum Tarihi: 18.02.1991

Doğum Yeri: TEKİRDAĞ/Çorlu



+ 0542 208 47

egim@tek91.com.tr

tecel@eskişehir.com.tr

EĞİTİM

Lise: Çorlu Lisesi/2005-2009

Lisans: Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği/2011-2017

Yüksek Lisans: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Bilimleri

BECERİ ve YETENEKLER

MS Office: Word, Excel, Power Point, Outlook

Sosyal Medya: Facebook, Instagram, Twitter, LinkedIn,

Yabancı Dil: İngilizce (B1)

İŞ DENEYİMİ

Staj: Coca Cola İçecek A.Ş Çorlu Fabrikası/ 2016

Temçev Müh. Müş. Arıt. Sist. San. Ltd. Şti /Eskişehir 2017