

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK
STABİLİZASYON SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT
ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GİDERİMİ**

Gülşah KILIÇ

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAZİRAN 2018

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK
STABİLİZASYON SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT
ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GİDERİMİ**

Gülşah KILIÇ

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAZİRAN 2018

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK STABİLİZASYON
SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT
GİDERİMİ**

**Gülşah KILIÇ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FYL-2017-
2122 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

HAZİRAN 2018

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK STABİLİZASYON
SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT
GİDERİMİ**

Gülşah KILIÇ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 21/06/2018 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN (Danışman)

Prof.Dr. Hasan MERDUN

Prof.Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

H.Merdun
Gökhan Civelekoğlu

ÖZET

ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK STABİLİZASYON SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GİDERİMİ

Gülşah KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

Haziran 2018; 64 Sayfa

Atıksu arıtma işlemleri sırasında açığa çıkan atık çamur, stabilizasyon ve susuzlaştırma işlemleri ile arıtılmaktadır. Bu işlemler sırasında çamurdan ayrılan suya süzüntü suyu denir. Yaygın olarak uygulanan biyolojik stabilizasyon yöntemlerinde, bakteri ve proteinlerin parçalanması, süzüntü suyuna yüksek miktarlarda azot salınımıyla sonuçlanır. Süzüntü sularının geri devrettirilmesi biyolojik ünitenin azot yükünü arttırarak işletmeyi zorlaştırabilir. Süzüntü suyuna azot giderimi için magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesinin uygulanmasıyla azot giderimi sağlanabilmekte ve ayrıca oluşan çökelek gübre olarak kullanılabilir. Süzüntü suları oluştukları koşullara göre farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Bu nedenle, MAP çöktürmesi uygulanacak atıksuya özgü olarak, yüksek giderim verimi sağlanabilecek işletme koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, bu tez çalışmasının amacı biyolojik stabilizasyon uygulanmış arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularından azot giderimi için uygun MAP çöktürmesi proses koşullarının belirlenmesidir.

Bu amaçla, anaerobik ve ototermal termofilik aerobik (ATAD) stabilizasyon uygulanan arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularına farklı işletme koşullarında MAP çöktürmesi uygulanarak en uygun MAP çöktürmesi işletme koşulları araştırılmıştır. ATAD uygulanmış süzüntü sularına pH 9,5’de 60 dakika süreyle 1,62:1:1,5 Mg:NH₄:PO₄ mol oranının uygulanmasıyla %88 azot giderimi elde edilmiştir. Anaerobik stabilizasyon uygulanmış süzüntü sularına ise pH 9,8’de 60 dakika süreyle 1,71:1:1,5 Mg:NH₄:PO₄ mol oranının uygulanmasıyla %97 azot giderimi elde edilmiştir. Yürütülen çalışmalar sonucunda arıtma çamurlarına uygulanan stabilizasyon prosesinin MAP çöktürmesi ile geri kazanılabilecek azot miktarına etkisi olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Arıtma çamuru, Azot giderimi, Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi, Stabilizasyon, Süzüntü suyu

JÜRİ: Doç.Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

Prof.Dr. Hasan MERDUN

Prof.Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ABSTRACT

ARITMA ÇAMURU SÜZÜNTÜ SULARINDAN BİYOLOJİK STABİLİZASYON SONRASI MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GİDERİMİ

Gülşah KILIÇ

MSc. Thesis in ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

JUNE 2018, 64 pages

The sewage sludge released during the wastewater treatment processes are treated with the stabilization and dewatering processes. During these processes the water separated from sludge is called as reject water. In the commonly applied biological stabilization methods, the breakdown of bacteria and proteins results with the releases of high amounts of nitrogen to the reject water. The increase in the nitrogen load resulted from the recycling of reject water into biological unit make difficult to operation of biological unit. Nitrogen removal can be achieved by applying magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation for nitrogen removal in the reject water, and the precipitate formed during the MAP precipitation can also be used as fertilizer. Reject waters can have different properties depending on the operating conditions of the treatment systems. For this reason, operating conditions that can provide high recovery efficiency should be determined for wastewater in which MAP precipitation will be applied. In this context, the aim of this thesis is to determine optimum MAP precipitation operating conditions for nitrogen removal from the reject waters separated after the sewage sludge was stabilized with different biological stabilization processes.

For this purpose, the most suitable MAP precipitation operating conditions were investigated by applying MAP precipitation to the reject waters separated after the stabilization of same sewage sludge with anaerobic stabilization and autothermal thermophilic aerobic (ATAD) stabilization. The optimum operating conditions for achievement of 88% of nitrogen removal were determined as $Mg:NH_4:PO_4$ molar ratio of 1.62:1:1.5 at pH 9.5 with the 60 minutes of reaction period for reject water separated from sludge stabilized with ATAD. For reject water separated after anaerobic stabilization, optimum conditions for achievement of 97% of nitrogen removal were determined as the $Mg:NH_4:PO_4$ molar ratio of 1.71:1:1.5 at pH 9.8 with the 60 minutes of reaction period.

KEYWORDS: Magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation, Nitrogen removal, Reject water, Sewage sludge, Stabilization

COMMITTEE: Assoc.Prof.Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Prof.Dr. Hasan MERDUN

Prof.Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın planlanması, araştırılması, gerçekleştirilmesi ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her safhasında olduğu gibi Yüksek Lisans eğitimimin de başından sonuna kadar tereddütsüz yanımda olan, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili annem İlkay KILIÇ'a, sevgili babam İsa KILIÇ'a, moral ve motivasyonum için desteğini esirgemeyen sevgili abim Murat KILIÇ'a ve çok değerli canım kardeşlerim Fırat KILIÇ ve Vildan KILIÇ'a sonsuz saygı ve sevgilerimle şükranlarımı sunarım.

Daha yolun başından beri her daim ellerinden gelen desteği esirgemeyen, hayata dair umudumu yeşerten, beni zor; en çekilmez günlerimde anlayıp, stresimi azaltan, güldüren, neşelendiren, arkamda güç, yanımda destek olan çocukluğumun en kıymetli parçası Araştırma Görevlisi Sevim BURULDAY'a, yüreğimin ikinci yarısı Yüksek Çevre Mühendisi Merve YILDIZ'a, çok değerli arkadaşlarım Çevre Mühendisi Kadir KÜÇÜKBAHAR ve Makine Mühendisi Mustafa ÇAKIR'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteğini hissettiğim ve özellikle yoğun çalışma koşullarımıza rağmen derslere katılımımda gösterdiği üstün anlayış için Sayın Erdal ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez teslim süreci ve mezuniyet işlemlerim için göstermiş oldukları anlayış ve hoşgöründen dolayı ASBAŞ Genel Müdürümüz Sayın Zeki GÜRSES'e ve Muhasebe Müdürümüz Sayın Celal Onur ENER'e teşekkür eder, yanlarında çalışmaktan onur duyduğumu belirtmek isterim.

Bitirme ödevi kapsamında anaerobik süzüntü suları ile yürütülen deneylerde destek olan Oğuzhan Mert BAHADIR ve Anıl Ülvi ERER'e, ATAD reaktörlerini işleterek deneysel çalışmalarında kullandığım süzüntü sularını sağlayan Yüksek Çevre Mühendisi Selin ÇOBANSOY'a da çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
AKADEMİK BEYAN	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Arıtma Yöntemleri	3
2.2. Arıtma Çamuru Arıtımı	4
2.3. Arıtma Çamurlarının Toprak İyileştirici Olarak Kullanılmasına İlişkin Mevzuat. 7	
2.3.1. Arıtma çamurlarının toprakta kullanımına yönelik ulusal mevzuat	7
2.3.2. Arıtma çamurlarının toprakta kullanımına yönelik Avrupa Birliği mevzuatı .8	
2.4. Çamur Stabilizasyonu.....	9
2.4.1. Kireç stabilizasyonu.....	9
2.4.2. Isıl işlem ile stabilizasyon.....	10
2.4.3. Kompostlaştırma.....	10
2.4.4. Anaerobik stabilizasyon.....	11
2.4.5. Aerobik stabilizasyon	12
2.5. Çamurun Susuzlaştırılması.....	13
2.5.1. Yoğunlaştırma.....	14
2.5.2. Susuzlaştırma.....	14
2.5.3. Şartlandırma.....	14
2.5.4. Kurutma	14
2.6. Çamur Süzüntü Suyu.....	15
2.6.1. Çamur süzüntü suyunun bileşimi.....	15
2.6.2. Süzüntü suyunun geri dönüşümü ve kullanımı.....	17
2.6.3. Süzüntü suyu yönetimi	17
2.6.4. Süzüntü sularının arıtımı için uygulanan biyolojik yöntemler	18
2.6.5. Süzüntü sularının arıtımı için uygulanan fiziko-kimyasal yöntemler.....	19
2.6.6. Süzüntü sularının arıtımı için uygulanan kimyasal yöntemler	19
2.7. MAP Çöktürmesi.....	20
2.7.1. MAP çökelme prosesini etkileyen faktörler	21

2.7.1.1. pH.....	21
2.7.1.2. Giriş iyon konsantrasyonları	22
2.7.1.3. Yabancı iyonlar	23
2.7.1.4. Reaksiyon süresi	24
2.7.1.5. Sıcaklık.....	24
2.7.2. Süzüntü sularından MAP çöktürmesi ile azot ve fosfor giderim uygulamaları	24
2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)	27
2.8.1. Cevap yüzey modelleri	29
2.8.2. Merkezi kompozit tasarım	29
2.8.3. Cevap yüzey yöntemi analizi.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. MAP Çöktürmesi Deneylerinde Kullanılan Stabilizasyon Uygulanmış Çamurların Temini ve Süzüntü Sularının Ayrılması.....	32
3.2. MAP Deneylerinin Planlanması	33
3.3. MAP Deneylerinin Yürütülmesi	34
3.4. Analitik Yöntemler.....	37
3.4.1. Amonyum azotu analizleri.....	37
3.4.2. Ortofosfat analizleri	37
3.4.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri.....	37
3.5. MAP Çökeleklerinin Gübre Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Süzüntü Sularının Karakterizasyonu	39
4.2. ATAD Ardından Ayrılan Süzüntü Suyundan MAP Çöktürmesi ile Azot Giderimi.....	39
4.2.1. MAP çöktürmesi deney sonuçları.....	39
4.2.2. MAP çöktürmesi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması.....	41
4.2.3. Cevap yüzey yöntemi MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi	43
4.3. Anaerobik Stabilizasyonun Ardından Süzüntü Suyundan MAP Çöktürmesi ile Azot Giderimi.....	49
4.3.1. MAP çöktürmesi deney sonuçları.....	49
4.3.2. MAP çöktürmesi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması.....	50
4.3.3. Cevap yüzey yöntemi MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi	53
4.4. MAP Çöktürmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	58

4.5. MAP Çöktürmesi ile Elde Edilen MAP Çökeleklerinin Gübre Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi	59
5. SONUÇLAR	62
6. KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Arıtma Çamuru Süzüntü Sularından Biyolojik Stabilizasyon Sonrası Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi ile Azot Giderimi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

...../...../.....

Gülşah KILIÇ



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Al : Alüminyum

As : Arsenik

Ca : Kalsiyum

Ca(OH)₂ : Sönmüş Kireç

CaO : Sönmemiş Kireç

Cd : Kadmiyum

Co : Kobalt

Cr : Krom

Cu : Bakır

Fe : Demir

Hg : Civa

K₂O : Potasyum

Mg : Magnezyum

Mn : Mangan

N₂ : Azot

NH₄ : Amonyum

Ni : Nikel

P₂O₅ : Fosfor Pendoksit

Pb : Kurşun

PO₄ : Ortofosfat

R² : Regresyon Katsayısı

R²_d : Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı

Zn : Çinko

Kısaltmalar

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AOB	: Amonyum Oksitleyen Bakteri
ATAD	: Ototermal Aerobik Stabilizasyon
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
DAS	: Standart Demir (II) Amonyum Sülfat
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
HAP	: Hidroksiapatit
ISO	: Uluslararası Su Örgütü
KM	: Katı Madde
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
NOB	: Nitrit Oksitleyici Bakteri
PCB	: Poliklorlanmış Bifeniller
TKM	: Toplam Katı Madde
TN	: Toplam Azot
TP	: Toplam Fosfor
UKM	: Uçucu Katı Madde
VFA	: Uçucu Yağ Asitleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Atıksu arıtma prosesi	3
Şekil 2.2. Atıksu arıtma çamuru arıtma ve bertaraf prosesleri	5
Şekil 2.3. Arıtma çamurlarının dezenfeksiyonu için zaman-sıcaklık gereksinimi (USEPA 1990)	7
Şekil 2.4. Anaerobik çürüme işlemi diyagramı (Gerardi 2003).....	11
Şekil 2.5. Süzüntü sularının arıtımı amacıyla uygulanan başlıca yöntemler	18
Şekil 3.1. Antalya hurma AAT çamur arıtımı akım şeması.....	32
Şekil 3.2. MAP çöktürmesi deney düzeneği.....	36
Şekil 4.1. (a) MAP çöktürmesi sırasında; (b) numune çökelmeye bırakıldıktan 5 dakika sonra ve (c) numune 60 dakika çökeldikten sonra sıvı ve katı fazların durumu.....	40
Şekil 4.2. ATAD ardından ayrılan süzüntü sularına uygulanan MAP çöktürmesi sonucu sıvı fazda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları	40
Şekil 4.3. Model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları	43
Şekil 4.4. Amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): pH-Mg mol oranı CYG; (b): pH-Mg mol oranı KG; (c): pH-süre CYG; (d): pH-süre KG; (e): pH-PO ₄ mol oranı CYG; (f): pH-PO ₄ mol oranı KG. ...	46
Şekil 4.5. Amonyum azotu konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Mg mol oranı-süre CYG; (b): Mg mol oranı-süre KG; (c): Mg-PO ₄ mol oranları CYG; (d): Mg-PO ₄ mol oranları KG; (e): süre-PO ₄ mol oranı CYG; (f): süre-PO ₄ mol oranı KG.	48
Şekil 4.6. (a) MAP çöktürmesi sırasında; (b) numune çökelmeye bırakıldıktan 5 dakika sonra ve (c) numune 60 dakika çökeldikten sonra sıvı ve katı fazların durumu.....	49
Şekil 4.7. Anaerobik stabilizasyon sonrası süzüntü suyuna MAP çöktürmesi uygulanması sonucu sıvı fazda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları.....	50
Şekil 4.8. Model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları	52
Şekil 4.9. Amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): pH-Mg mol oranı CYG; (b): pH-Mg mol oranı KG; (c): pH-süre CYG; (d): pH-süre KG; (e): pH-PO ₄ mol oranı CYG; (f): pH-PO ₄ mol oranı KG. ...	55
Şekil 4.10. Amonyum azotu konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Mg mol oranı-süre CYG; (b): Mg mol oranı-süre KG; (c): Mg-PO ₄ mol oranları CYG; (d): Mg-PO ₄ mol oranları KG; (e): süre-PO ₄ mol oranı CYG; (f): süre-PO ₄ mol oranı KG.	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Birincil ve aktif çamurun özellikleri (Tchobanoglous vd. 2003)	6
Çizelge 2.2. Toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları (ÇŞB 2010b).....	8
Çizelge 2.3. Farklı hammaddelerin anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzüntü sularının kompozisyonu.....	16
Çizelge 2.4. Anaerobik arıtma ardından ayrılan süzüntü suyunun ve tipik bir evsel atıksuyun bileşimi	16
Çizelge 3.1. MAP deneyleri için seçilen bağımsız değişkenler ile seviyeleri	33
Çizelge 3.2. Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri.....	35
Çizelge 4.1. MAP çöktürmesi uygulanan süzüntü sularının karakterizasyonu	39
Çizelge 4.2. MAP çöktürmesi prosesinin ilk optimizasyon sonuçları	41
Çizelge 4.3. MAP çöktürme modeli ANOVA testi sonuçları.....	44
Çizelge 4.4. MAP çöktürmesi prosesinin ilk optimizasyon sonuçları	51
Çizelge 4.5. MAP çöktürme modeli ANOVA testi sonuçları.....	53
Çizelge 4.6. Süzüntü sularından MAP çöktürmesi ile azot ve fosfor giderimine yönelik çalışmalarda belirlenen en uygun işletme koşulları	58
Çizelge 4.7. MAP çökeltilerinin ağır metal konsantrasyonları.....	59
Çizelge 4.8. MAP çökeltilerinin bitki besin maddesi içerikleri.....	60
Çizelge 4.9. MAP çökeleğinde belirlenen elementlerin konsantrasyonları	60

1. GİRİŞ

Atıksuların arıtımı sırasında büyük miktarda arıtma çamuru açığa çıkmakta ve arıtma çamurlarına tarımda kullanım, yakma ve düzenli depolama alanlarında depolama gibi nihai bertaraf işlemlerinin uygulanması öncesinde stabilize etmek, su içeriğini azaltmak ve patojen organizmaları gidermek için stabilizasyon ve susuzlaştırma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Arıtma çamurlarının stabilizasyonu amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik stabilizasyon yöntemleri uygulanabilmektedir. Biyolojik çamur stabilizasyonu yöntemlerinden anaerobik çürütme çamurun organik içeriğinin enerji olarak geri kazanılmasını sağladığı, aerobik çürütme ise işletme kolaylığı ve maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılan stabilizasyon yöntemleri haline gelmiştir. Stabilizasyon sonrasında çamurlara susuzlaştırma uygulanmakta ve susuzlaştırma işlemleri sırasında açığa çıkan atıksular genellikle biyolojik atıksu arıtma ünitesine geri devrettirilmektedir. Geri devir atıksuyu veya süzüntü suyu olarak adlandırılan bu atıksuların stabilizasyon sonucu organik karbon içeriği büyük ölçüde azaltılmış olsa da süzüntü suları diğer kirlilik unsurları olan azot ve/veya fosfor açısından zengin olabilmektedir. Amonyum azotu çamur stabilizasyonu sırasında bakteri ve proteinlerin parçalanması ile açığa çıkmaktadır. Fosfor ise biyolojik arıtma yöntemi olarak ileri biyolojik fosfor giderimi uygulanması durumunda biyokütle içinde depolanmış olan fosforun çamur stabilizasyonu sırasında sıvı faza salınmasıyla açığa çıkmaktadır. Süzüntü sularının atıksu arıtma tesisi biyolojik ünitelerinin girişinde atıksuyun başlıca azot ve fosfor yükünü oluşturduğu belirlenmiştir (Kosari vd. 2014).

Süzüntü suyu debileri nispeten küçük olmasına rağmen, genel olarak atıksu arıtma tesisindeki giriş debisinin toplam azot yükünün %15-20'sini içerir. Azot bakımından zengin süzüntü suyu doğrudan biyolojik üniteye geri devrettirildiğinde proses yükünü arttırarak işletme maliyetlerinin artmasına sebep olur (Constantine 2006; Lehto 2010; Singer ve Lawler 1982). Azot açısından zengin süzüntü sularının bir yan akım prosesiyle arıtılması biyolojik ünitelerin kirlilik yükünü azaltarak arıtma tesisi toplam verimini arttıracak bir potansiyele sahiptir. Azot giderimi amacıyla çok çeşitli prosesler uygulanmakla birlikte, yüksek azot ve fosfor giderimi sağlamanın yanı sıra bu besin maddelerinin gübre olarak geri kazanımını da sağlayan magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi uygun arıtma alternatiflerinden biridir (Schuilling ve Andrade 1999). Bu kapsamda anaerobik olarak stabilize edilmiş çamurların süzüntü sularına MAP çöktürmesi uygulanarak organik gübre özelliklerine sahip MAP çökeleği kazanımı avantajlı bir atık yönetim stratejisi olarak değerlendirilmektedir (Doyle ve Parsons 2002). Ancak, MAP çöktürmesi prosesinde yüksek verim elde edebilmek için atıksuyun karakterine bağlı olarak uygun proses işletme koşullarının belirlenmesi gerekir (Le Corre vd. 2009).

Bu kapsamda, bu tez çalışmasının amacı biyolojik stabilizasyona tabi tutulmuş arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularından azot giderimi için uygulanması gereken MAP çöktürmesi işletme koşullarının belirlenmesidir. Bu amaçla, anaerobik stabilizasyon ve aerobik stabilizasyon yöntemlerinden biri olan ototermal aerobik stabilizasyon (ATAD) uygulanan arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularına farklı işletme koşullarında MAP çöktürmesi uygulanmıştır. MAP çöktürmesi prosesi azot giderim verimi açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca oluşan çökeleklerin ağır metal içerikleri ölçülerek organik gübre olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir. Böylece, bu tez çalışması ile aynı arıtma çamuruna anaerobik ve aerobik stabilizasyon

uygulanmasının ardından ayrılan süzüntü suyuna MAP çöktürmesi uygulanarak farklı yöntemler ile stabilize edilmiş arıtma çamuru süzüntü sularına MAP çöktürmesi prosesi uygulanması için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

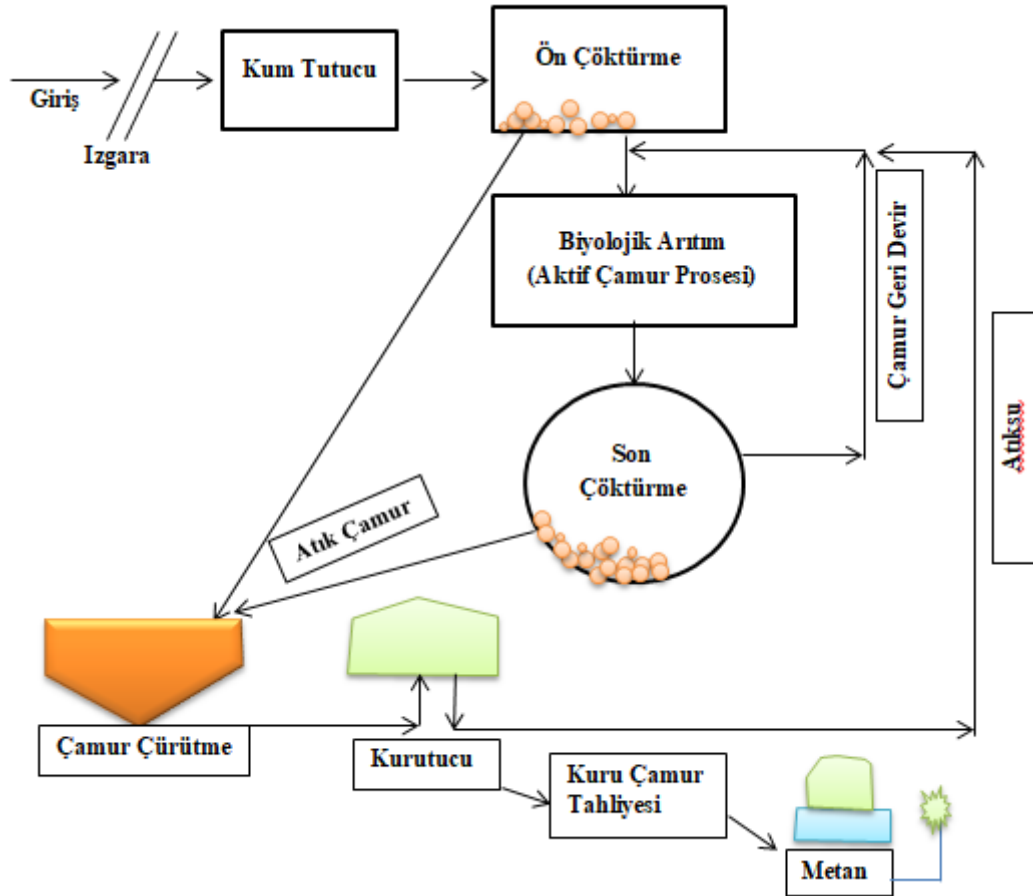
MAP çöktürmesi prosesinin verimi reaksiyon süresi, başlangıç iyon konsantrasyonları ve pH'a bağlıdır (Shin ve Lee 1998; Doyle ve Parsons 2002). Mümkün olan en iyi kalitede MAP çökeleği elde etmek için en uygun proses koşullarının belirlenmesi gerekmektedir (Le Corre vd. 2009). Bu kapsamda, farklı biyolojik stabilizasyon prosesleri uygulanmış arıtma çamurunun süzüntü sularından MAP çöktürmesi ile yüksek verimle azot gidermek için uygulanması gereken pH, başlangıç iyon konsantrasyonları ve reaksiyon süresi araştırılmıştır. Bu amaçla, deneysel tasarım metotlarından olan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve Merkezi Kompozit Tasarım ile oluşturulan deney planı çerçevesinde yürütülen deneyler ile yüksek azot giderim verimi elde etmek için en uygun MAP çöktürmesi işletme koşulları belirlenmiştir.

Literatürde anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü sularından azot ve fosfor giderimi amacıyla uygulanması gereken MAP çöktürme proses koşullarının belirlenmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak, ATAD ardından ayrılan süzüntü sularına MAP çöktürmesi uygulanmasına yönelik çalışmalar bulunmamaktadır. Bu nedenle, arıtma çamurlarının ATAD ile stabilizasyonunun ardından ayrılan süzüntü sularından azot ve fosfor geri kazanımı için uygun MAP çöktürmesi işletme koşullarının belirlenmesi ve elde edilen sonuçların anaerobik stabilizasyon uygulanmış süzüntü sularına MAP çöktürmesi uygulanması ile elde edilecek sonuçlar ile karşılaştırılması bu çalışmanın başlıca amaçlarını oluşturmaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Arıtma Yöntemleri

Dünya genelinde uygulanan atıksu arıtma yöntemlerinin çoğu, atığın bertaraf ya da yeniden kullanıma uygun hale getirilmesi ve süreçlerin etkinliğini arttırmak için üç aşamadan oluşmaktadır. Bu üç adım, fiziksel veya birincil arıtma, biyolojik veya ikincil arıtma ve üçüncül arıtma şeklindedir. Tipik bir atıksu arıtma prosesi Şekil 2.1’de gösterilmektedir (Anonim 1).



Şekil 2.1. Atıksu arıtma prosesi

Fiziksel arıtma, askıda katı maddelere, kumlara, yağlara ve greslere uygulanan çöktürme ve/veya yüzdürme işlemi ile yapılır. Fiziksel arıtmada genellikle katıyı ayırmak için yerçekimi kuvveti kullanılır. Bu işlem ile büyük partiküllü katıların uzaklaştırılması ile genellikle bir sonraki arıtma adımı olarak uygulanan biyolojik arıtmanın yükü azaltılarak verimliliğin artması amaçlanır.

Biyolojik atıksu arıtımının birincil hedefi, mikroorganizmalar tarafından partikül ve çözünmüş biyolojik olarak parçalanabilir organik maddelerin çevreye zararsız nihai ürünlere okside edilmesini sağlamaktır. Bir diğer hedef ise ileri arıtma uygulanarak besin maddelerini, özellikle azot ve fosforu, atıksudan uzaklaştırmaktır. Alıcı ortamlarda amonyum (NH_4) ve ortofosfat (PO_4) gibi besinlerin aşırı miktarda olması ötrofikasyon

ile yüzey ve yeraltı suyu kirliliği gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Belirli bakteri türleri, amonyağı nitrite ve nitrata oksitleyebilir (nitrifikasyon) ve başka bakteri türleri oksitlenmiş azotu azot gazına dönüştürebilir (denitrifikasyon). Atıksudan biyolojik fosfor giderimi ise, organik madde depolama kapasitesine sahip mikroorganizmalar için uygun ortamlar oluşturularak depolanan organik maddenin giderimi sırasında fosforun hücre içine alınması ile gerçekleştirilmektedir.

2.2. Arıtma Çamuru Arıtımı

Atıksu arıtımı sonucu ortaya çıkan sıvı ya da yarı katı halde kokulu atıklar “arıtma çamuru” olarak adlandırılır. Arıtma çamuru çoğunlukla, su, bakteri, mantar ve virüs gibi mikroorganizmalar, organik ve inorganik maddeler, ağır metaller ve mikro kirlleticileri (farmasötik maddeler ve endokrin bozucular gibi) içeren atıksu arıtma işlemlerinin yan ürünüdür. Arıtma çamurları uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 arasında katı madde içerir (Filibeli 2013).

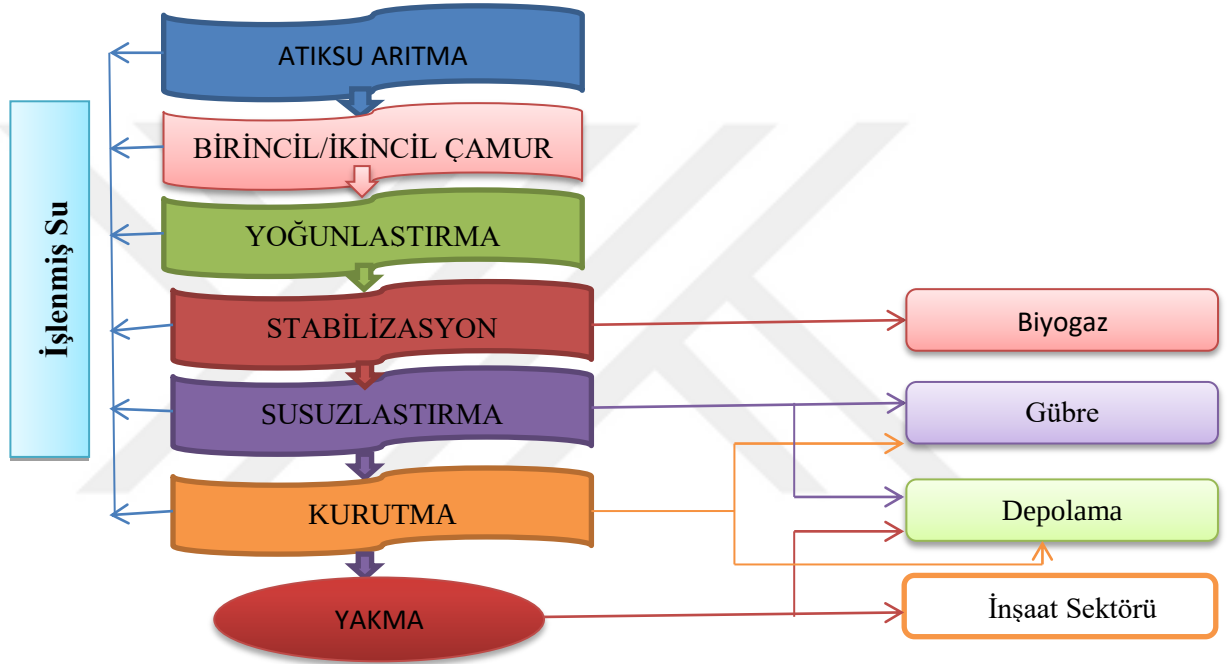
Arıtma çamuru, birincil çamur, biyolojik çamur ve kimyasal çamur olarak kategorize edilebilir (Tchobanoglous vd. 2003). Çökebilen katı maddelerin oluşturduğu “ön çökeltme çamurları”, kimyasal arıtma ve koagülasyon sonucu oluşan “kimyasal çamurlar” ve biyolojik arıtma sonucu oluşan “biyolojik çamurlar” arıtma çamur türlerini oluşturur. Ön çökeltim tankı tabanında toplanan maddeler “ön çökeltme çamuru” olarak adlandırılır. Ön çökeltim çamurları genellikle %5-6 katı madde (%60-70 uçucu madde) içerir (Tchobanoglous vd. 2003). Biyolojik arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan aktif çamur sisteminde oluşan mikroorganizma miktarı, sistem için gerekli olan miktarı aştığında fazla katı maddelerin sistemden atılması gerekir. Bu biyolojik atık, “atık (fazla) aktif çamur” olarak tanımlanır. Atık aktif çamur genel olarak %98'den fazla su, %0,8-1,2 TKM'den (%59-88 organik) oluşur (Tchobanoglous vd. 2003). Biyolojik arıtma sistemlerinde ön çökeltme tanklarından alınan çamurlar organik madde içeriği yüksek katılardan oluşurken, son çökeltme tankından çıkan çamurlar ise, aktif çamur tankında gelişen biyolojik kütleden kaynaklanmaktadır.

Arıtma çamurları yüksek miktarlarda organik madde, besin maddeleri, patojen mikroorganizmalar ve çok miktarda su içerdiklerinden arıtılmaları gerekmektedir (Filibeli 2013). Yeniden kullanma ve bertaraf, çamur arıtma işleminin iki farklı son adımını oluşturmaktadır. Çamurun bertarafı, çamurun düzenli depolama alanına dökülmesi, yakılması ve araziye uygulanması işlemlerini içermektedir. Yeniden kullanım ise, çamurdan besleyici maddeler ve enerji gibi yararlı bileşenlerin toplanması anlamına gelmektedir. Çamurun bertaraf edilebilmesi veya farklı amaçlarla yeniden kullanımı amacıyla organik ve patojen içeriğinin giderilmesi ile su muhtevasının azaltılması için çeşitli arıtma adımlarının uygulanması gerekmektedir.

Çamurun sadece küçük bir kısmı katı madde, önemli bir kısmı ise su olduğu için arıtma çamurları büyük hacimler işgal eder ve doğrudan nihai bertarafı oldukça zordur (Öztürk vd. 2006). Atıksu arıtma tesisinde üretilen çamur fazla miktarda su içerdiği için hacmini ve dolayısıyla sonraki arıtma kademeleri ile nihai bertaraf alanına taşıma maliyetlerinin azaltmak için yoğunlaştırılma, susuzlaştırma ve kurutma adımları uygulanır. Organik içeriğin ve patojenlerin azaltılması ile istenmeyen kokunun giderilmesi ve kokuşmanın önlenmesi amacıyla ise çamur stabilizasyonu uygulanması gerekebilir. Çamur arıtma amacıyla uygulanacak proses adımları işletmeye, uygulanan

prosesin tipine ve çamurun kaynağına göre değişir. Evsel atıksu arıtma tesislerinde çamur genellikle; yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma, kurutma ve nihai bertaraf gibi ardışık adımlarla arıtılmaktadır. Genel arıtma çamuru giderim aşamaları ve bertaraf yöntemleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Arıtma çamurunda karbon ve besin maddelerinin varlığı onu yenilenebilir enerji ve gübre için değerli bir kaynak yapar. Bazı çamur arıtma yöntemleri proteinler, şekerler ve karbonhidratlar gibi aktif çamur floklarının hücre dışı ve hücre içi materyallerini çözünür faza dönüştürüp geri kazanılmalarını sağlar. Bu geri dönüşüm sayesinde, biyolojik katılarda bulunan enerji ve besinler, atık bir üründen potansiyel olarak pazarlanabilir bir ürüne dönüştürülebilir.



Şekil 2.2. Atıksu arıtma çamuru arıtma ve bertaraf prosesleri

Arıtma çamurlarında bulunan karbon ve besi maddelerinin kullanımının sağlayabileceği avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (CCME 2012):

- Yenilenebilir enerji üretimi: Biyogaz çamurun anaerobik stabilizasyonu ile üretilir ve fosil yakıtların yerini almak ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için elektrik üretiminde ve ısıtmak için kullanılabilir.
- Tarım arazisi ve ormancılık uygulaması: Biyolojik katıların makro besin maddeleri (azot, fosfor ve potasyum) ile mikro besin maddeleri (bakır, kobalt, çinko) toprak verimliliğini zenginleştirebilir ve bitki büyümesine yardımcı olabilir, böylece kimyasal gübre kullanımını azaltabilir.
- Arazi ıslahı: Toprağın karbon içeriğini, yapısını, su tutma kapasitesini ve verimliliği iyileştirerek verimli olmayan arazileri tarım arazisine dönüştürmektir.

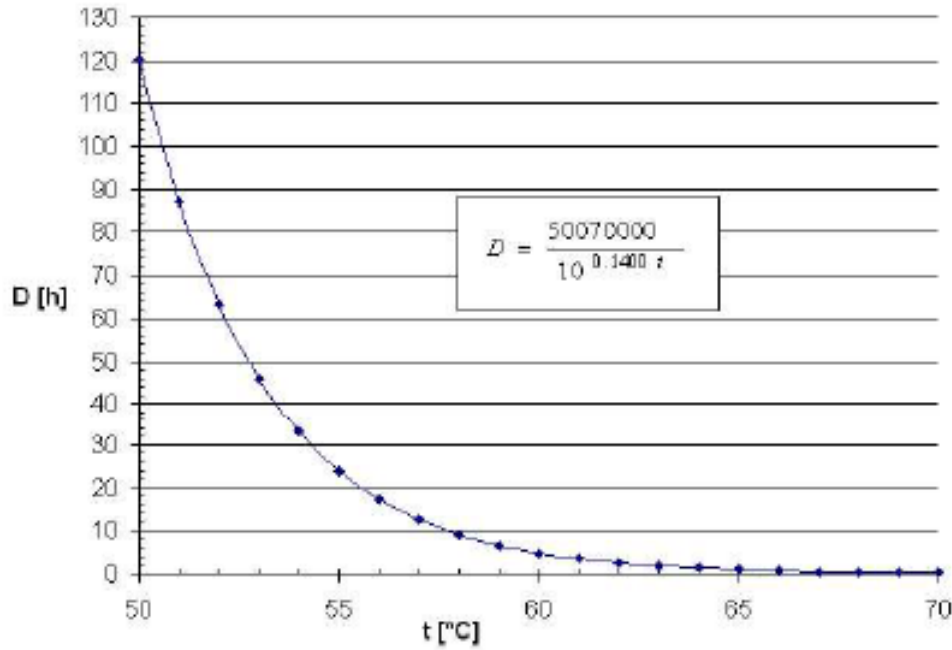
Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere arıtma çamurları azot ve fosfor gibi besin maddelerince zengindir. Bu iki element ve organik madde arıtma çamurunu toprak için besin kaynağı haline getirir. Bu sebeple tarım alanlarında arıtma çamuru kullanımı teşvik edilmektedir. Bununla birlikte, bu tür bir atığın gübre veya organik bir toprak iyileştirici olarak toprakta kullanılması ancak çamurun çevreye olası olumsuz etkilerinin giderimi ile mümkün olmaktadır.

Çamurun gübre veya toprak iyileştirici olarak kullanılmasında ele alınması gereken en önemli faktör, insan sağlığına etkisinden dolayı patojen konsantrasyonudur. Patojen gideriminin sağlanması amacıyla arıtma çamurlarının dezenfeksiyonu gereklidir.

Çizelge 2.1. Birincil ve aktif çamurun özellikleri (Tchobanoglous vd. 2003)

PARAMETRELER	BİRİNCİL ÇAMUR	AKTİF ÇAMUR
Toplam katı madde %(TKM)	5-9	0,8 - 1,2
Uçucu katılar, %TKM	60-80	59 - 88
Protein, %TKM	20-30	32 - 41
Azot (N ₂), %TKM	1,5-4	2,4 - 5
Fosfor pentoksit (P ₂ O ₅), %TKM	0,8-2,8	2,8 - 11
Potasyum (K ₂ O), %TKM	0-1	0,5 - 0,7

Arıtma çamurlarının dezenfeksiyonu stabilizasyon uygulanması ile gerçekleştirilmekle birlikte, dezenfeksiyon kriterlerinin sağlanması için uygulanması önerilen stabilizasyon koşulları farklılık göstermektedir. Avrupa Birliği’nde dezenfeksiyonu sağlamak için 55 °C sıcaklıkta herhangi bir çamur ilavesi veya atımı olmaksızın en az 10 saat süreyle aerobik stabilizasyon uygulanması önerilmektedir (Fuchs ve Fuchs 1991). Arıtma çamurları en az 10 saat boyunca 55 °C’den daha fazla sıcaklıklarda arıtıldığında patojenlerin etkin bir şekilde giderildiği bildirilmiştir. Sıcaklıklar 65 °C’yi aştığında, üç saatlik bir zaman bile tam bir dezenfeksiyon elde etmek için yeterli olmaktadır (Fuchs ve Fuchs 1991). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından %7’den daha az katı madde içeren arıtma çamurlarının dezenfeksiyonu için termofilik sıcaklıklarda uygulanması gereken sürenin Şekil 2.3’te gösterilen denkleme göre belirlenmesi önerilmektedir (USEPA 1990).



Şekil 2.3. Arıtma çamurlarının dezenfeksiyonu için zaman-sıcaklık gereksinimi (USEPA 1990)

2.3. Arıtma Çamurlarının Toprak İyileştirici Olarak Kullanılmasına İlişkin Mevzuat

2.3.1. Arıtma çamurlarının toprakta kullanımına yönelik ulusal mevzuat

Ülkemizde 20 Mart 2010 tarihinde 27527 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği” ile arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertarafı için uygulanması gereken yöntemler tanımlanmıştır (ÇŞB 2010a). Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği’nin 6. Bölümünde çamur arıtımı ve bertarafının esasları hakkında bilgiler sunulmuştur.

6. Bölümün 17. Maddesinin 2. bendine göre “Çamurların işlendikten sonra nihai uzaklaştırılmasında dikkate alınması gereken en önemli kimyasal parametre nutrient içerikleridir. Çamurların toprak iyileştirici olarak kullanılacağı arazilerde azot, fosfor ve potasyum içeriklerini esas alan gübre değeri önem kazanır. pH, alkalinite ve organik asit içerikleri ise anaerobik çürütme prosesinde etkili bir stabilizasyonun sağlanabilmesi açısından mutlaka izlenmesi gereken parametrelerdir. Çamurların faydalı kullanım amaçlarını ve araziye uygulanabilirliğini etkileyen katı özellikleri ise organik içerikleri, uygun miktarlarda olmayan nutrientler, patojen mikroorganizmalar, metaller ve zehirli organik bileşiklerdir.”

6. Bölümün 17. Maddesinin 3. bendine göre “Nihai uzaklaştırmada en fazla kabul gören iki temel teknolojiye birincisinde, arıtma çamurları gazlaştırma veya birlikte yakma yöntemleri ile enerji kaynağı olarak kullanılmakta, ikinci teknolojiye ise atıksu arıtma çamurları kurutulup toprak iyileştirici amaçlı kullanılmaktadır. En çok kabul gören kurutma yaklaşımı ise termal kurutmadır. Termal kurutma yöntemi ile

%90-92 oranında kuru katı içeriği ihtiva eden nihai ürünün ağırlığı ve hacminde belirgin olarak azalma sağlanmakta olup, kokusuz ve stabilize dir. Diğer nihai uzaklaştırma yöntemleri ise ses dalgası ve UV ışını ile bertarafır.”

3 Ağustos 2010 tarih ve 27661 Sayılı “Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik” kapsamında stabilize arıtma çamuru “biyolojik ayrışabilirliğini ve kullanımından kaynaklanan sağlık tehlikelerini önemli ölçüde azaltmak üzere, biyolojik, kimyasal ya da ısıtılma işleminden, uzun süreli depolama ya da diğer uygun işlemlerden geçirilen evsel ve kentsel arıtma çamurları” olarak tanımlanmıştır (ÇŞB 2010b).

Yönetmeliğe göre stabilize arıtma çamurlarının meyve ağaçları hariç olmak üzere toprağa temas eden ve çiğ olarak yenilen meyve ve sebze ürünlerinin yetiştirilmesi amacıyla kullanılan topraklarda kullanılması yasaktır. Ayrıca, toprağın pH değeri 6’dan küçük ve toprağın organik madde içeriği %5’den fazla olduğu durumlarda stabilize arıtma çamuru toprağa uygulanamaz. Stabilize arıtma çamurlarının bu kısıtlar dışında toprağa uygulanabilmesi için organik madde içeriğinin en az %40 ve pH değerinin 6,0-8,5 arasında olması gerekmektedir. Stabilize arıtma çamuru, toprağa ekmenden önce erken ilkbahar veya geç sonbaharda uygulanmalıdır. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik kapsamında, stabilize arıtma çamurunun toprakta kullanımı için müsaade edilecek ağır metal sınır değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

2.3.2. Arıtma çamurlarının toprakta kullanımına yönelik Avrupa Birliği mevzuatı

Avrupa Birliği ülkelerinde de kentsel atıksuların arıtımı sırasında oluşan büyük miktarlarda arıtma çamurunun nihai bertarafından önce uygun ve çevresel olarak kabul gören şekilde arıtımı önemli bir konudur (Kelessidis ve Stasinakis 2012). AB-15 ülkeleri (Eski Üye Devletler) kendi atıksu toplama ve arıtma sistemlerini geliştirmek için Kentsel Atıksu Arıtma (UWWT) Direktifini 91/271/EC (EC 1991) zorunlu olarak uygulamaktadır. UWWT Direktifi’ne göre, “nüfusu 2.000 kişiden fazla olan yerleşim yerlerinde evsel atıksuların toplanması ve arıtılması zorunludur”.

Çizelge 2.2. Toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları (ÇŞB 2010b)

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Değer (mg/kg kuru madde)
Kurşun	750
Kadmiyum	10
Krom	1000
Bakır	1000
Nikel	300
Çinko	2500
Cıva	10

2001/118/EC sayılı atıkların listelendiği Direktif (EC 2001) kapsamında arıtma çamurları tehlikeli olmayan atıklar kapsamında listelenmiştir. Ancak, Avrupa politikalarına göre atık yönetiminde atık hiyerarşisi aşağıdaki öncelik sırasına göre uygulanmalıdır. (a) Önleme, (b) Yeniden kullanıma hazırlama, (c) Geri dönüşüm, (d), Enerji kazanımı gibi faydalı kullanım, (e) Bertaraf.

Bu ilkelere dayanarak, 99/31/EC sayılı Düzenli Depolama Direktifi'ne (EC 1999) göre sıvı ve arıtılmamış atıkların depolaması yasaklanmış ve depolama alanlarına aktarılabilecek biyolojik olarak parçalanabilir atıma çamurları gibi evsel katı atıklar için kısıtlar belirlenmiştir. Buna göre, üretilecek olan katı atık miktarının 2013 yılına kadar %50 ve 2020 yılına kadar %65 oranında bir düşüş sağlanacaktır.

Çamur yönetimine ilişkin ana yönerge olan *Arıtma Çamurunun Toprakta Kullanımına ilişkin Direktif 86/278/EEC* (EC 1986) topraklarda çamurun (biyokatıların) yararlı kullanımını tanımlamaktadır. Bu Direktif, arıtma çamurlarının tarımda güvenli kullanımını teşvik etmek ve toprak, bitki örtüsü, hayvanlar ve insanlar üzerindeki zararlı etkilerini önleyecek şekilde kullanımını hedeflemektedir. Birçok üye ülkede 86/278/EEC sayılı Arıtma Çamuru Direktifi'ne ek olarak patojen ve organik kirleticiler için de sınır değerler tanımlanmıştır. Birçok ülkede yeniden kullanım öncesi biyolojik veya kimyasal stabilizasyon uygulanması zorunlu kılınmıştır. Arıtılmamış çamurların belirli koşullarda kullanımına izin veren Fransa, İsveç ve Estonya gibi birkaç ülke vardır. Çeşitli ülkelerde ise arıtma çamurlarının ormanlar, madenler ve yeşil alanlarda kullanımı yasaklanmıştır.

2.4. Çamur Stabilizasyonu

Çamur stabilizasyonu, atığı kararlı bir ürüne dönüştüren, organik maddeleri ve patojenleri azaltan ve kokuyu farklı tekniklerle ortadan kaldıran bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Stabilizasyon prosesi, uçucu maddenin biyolojik indirgenmesi ve kimyasal oksidasyonu; mikroorganizma gelişimini engellemek için çamura kimyasal ilavesi; çamuru dezenfekte etmek veya sterilize etmek için ısı uygulaması işlemlerini içerebilir (Filibeli 2013). Dolayısıyla, çamur stabilizasyonunda kullanılan başlıca teknolojiler; kireç stabilizasyonu, ısı işlem ile stabilizasyon, kompostlaştırma, anaerobik stabilizasyon ve aerobik stabilizasyon olarak sıralanabilir. En uygun tekniğin, çamurun besin açısından zengin değerli bir ürün olarak tarımda kullanılmasına izin veren yöntem olduğu kabul edilmektedir (Cheremisinoff 2002).

2.4.1. Kireç stabilizasyonu

Atık çamurda bulunan mikroorganizmaların giderilmesi için uygulanan metotlardan biri alkali bir materyal kullanılmasıdır (Tchobanoglous vd. 2003). Kireç çamurun susuzlaştırma özelliklerini geliştirmek için kullanıldığı gibi çamur stabilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır (Filibeli 2013). Kireç stabilizasyonunda çamurda pH'nın 12 ve daha üzerinde olmasını sağlayacak şekilde kireç ilavesi yapılır. Yüksek pH değerine sahip ortam mikroorganizmaların yaşaması için uygun bir ortam olmadığı için; çamurda ayrışma gözlenmez, koku giderilir, patojenler etkisiz hale getirilir (Tchobanoglous vd. 2003). Kireç stabilizasyonu için sönmüş kireç (Ca(OH)_2), veya sönmemiş kireç (CaO) kullanılabilir. Bazı durumlarda kireçle birlikte uçucu kül, çimento fırını tozları ve karpit kireci kullanılmaktadır (Filibeli 2013).

Organik maddeyi stabilize etmek için kireç kullanımında, sönmüş veya sönmemiş kireç pedallı karıştırıcıda veya bant konveyörde karışımın pH'ını yükseltmek için susuzlaştırılmış çamur ile karıştırılır. Su ve kirecin ekzotermik reaksiyonu karışımın sıcaklığını kurt yumurtalarının inaktif olması için yeterli sıcaklık olan 50 °C'nin üzerine yükselteceğinden, sönmemiş kireç tercih edilir. Sistem; kuru kireç besleme ünitesi, susuzlaştırılmış çamuru taşıyan konveyör ve kireç-çamur karıştırıcısından oluşmaktadır. Küçük çamur partikülleri ile kireç arasında yeterli teması sağlamak için iyi bir karıştırma yapılması çok önemlidir (Filibeli 2013). Patojenlerin en yüksek verimde giderilmesi için, susuzlaştırma işleminden önce kireç ile çamurun uygun görülen süre boyunca (yaklaşık 30 dakika) etkileşim içinde bulunması gerekir.

2.4.2. Isıl işlem ile stabilizasyon

Isıl işlemin amacı kimyasal madde kullanılmadan çamurdaki bağlı suyun açığa çıkarılması ve flokleşmanın sağlanmasıdır. Isıl işlem; 30 dakika gibi kısa zaman aralıklarında yüksek basınç ve 260 °C üzerindeki sıcaklıklarda çamurun ısıtılmasıdır. Çamur yüksek sıcaklık ve basınca maruz kaldığında, proteinli maddelerin hidrolizi gerçekleşir, hücre bozunması sonucu çözünmüş organik bileşikler ve amonyak azotu açığa çıkar (Filibeli 2013).

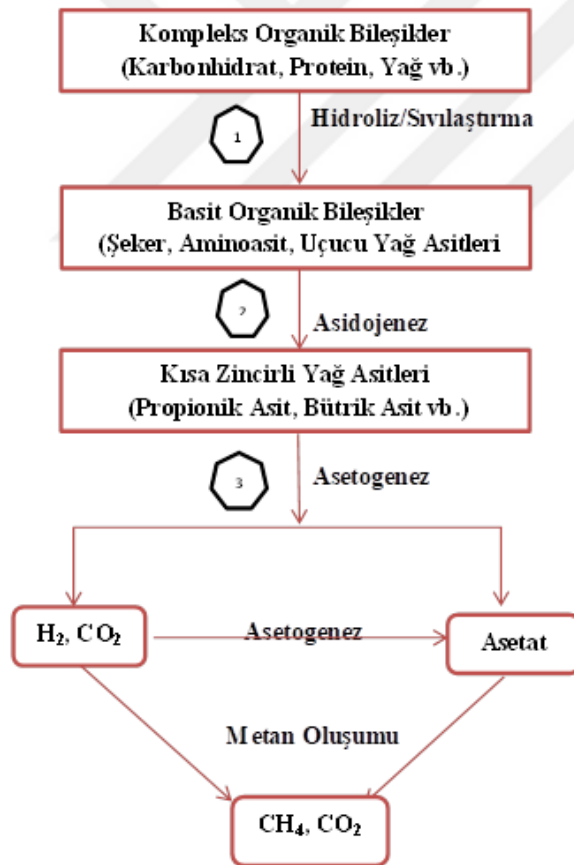
Sterilize edilen ve susuzlaştırılan çamurun katı madde içeriği %30-50 arasında değişir. Yüksek yatırım maliyeti gerektiren ısıl işlemler sonucunda oluşan üst faz su (süzüntü suyu) yüksek miktarda organik madde ve besi maddesi içerir (Tchobanoglous vd. 2003). Isıl işlem diğer yollarla şartlandırılması ve stabilize olması güç olabilen biyolojik çamurlara yaygın olarak uygulanmaktadır. Kullanılan ekipmanın yüksek yatırım maliyeti, ısıl işlemin büyük tesislerde kullanımını sınırlayıcı bir faktördür. Isıl işlem sonucu oluşan çamur üst suyunun organik madde içeriği yüksektir, arıtma tesisi giriş suyuna verilmeden önce ayrı olarak arıtılması gerekmektedir. Isıl işlem sonucu kısmen oksitlenen çamurun vakum filtrasyonu, santrifüjler, bantlı filtreler veya kurutma yataklarında suyu alınabilir (Filibeli 2013).

2.4.3. Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, emniyet ve estetik açıdan kullanıma uygun, nihai ürün elde edilebilen bir aerobik biyolojik çamur stabilizasyon yöntemidir. Kompostlaştırma sonucunda uçucu katı maddelerin yaklaşık olarak %20-30'u karbondioksit ve suya dönüştürülür. Sıcaklığın 50-70 °C'lere ulaştığı bu proseste patojenler etkin bir şekilde giderilir. Uygun olarak kompostlaştırılan arıtma çamurları tarımda veya bahçe düzenlemelerinde kullanılabilir (Tchobanoglous vd. 2003). İyi işletilen kompostlaştırma sistemlerinde, stabilizasyon sırasında sıcaklık yaklaşık 70 °C'ye kadar yükselir. Reaksiyon başlangıcında ilk türler mezofilik bakterilerdir. Yaklaşık bir hafta sonra termofilik bakteriler, aktinomisetler ve termofilik mantarlar ortaya çıkar. Bozunma yavaşlarken sıcaklık düşer ve tekrar mezofilik bakteriler ve mantarlar görülmeye başlar. Son kademelerde, protozoalar, kurt yumurtaları vb. türler de mevcuttur. Kompostta ölü ve yaşayan organizmaların konsantrasyonları %25'den fazladır. Termofilik kompostlaştırma sonucu elde edilen nihai ürün patojenlerden tamamen arınmıştır (Filibeli 2013).

2.4.4. Anaerobik stabilizasyon

Çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biri olan anaerobik çürütme, organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanması olarak tanımlanabilir. Anaerobik çürütme, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı sonucu oluşan çamurların stabilizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji korunumu ve kazanımının yanı sıra atık arıtma çamurlarının faydalı kullanımına olanak sağlayan anaerobik çürütme çamur stabilizasyonunda halen en yaygın proses olarak değerlendirilmektedir. Evsel atıksu arıtımından kaynaklanan çamurların anaerobik çürütülmesi sonucu oluşan biyogaz tesis işletmesi için gerekli enerjinin büyük bir çoğunluğunu karşılayabilmektedir (Tchobanoglous vd. 2003). Stabilizasyon esnasında birçok patojenik mikroorganizma zararsız hale getirilmektedir. Anaerobik stabilizasyon ile oluşan son ürün toprak şartlandırıcısı veya gübre olarak kullanılabilen stabil bir çamurdur (Öztürk 2006). Ayrıca uzaklaştırılması gereken çamur hacimleri oldukça düşük hacimlerdir. Anaerobik stabilizasyon hidroliz, asit üretimi (asidojenez), asetat üretimi (asetogenez) ve metan üretimi (metanojenez) olmak üzere dört aşamada gerçekleşir (Şekil 2.4). Bu süreç sonunda, atıksudaki organik maddeler, birlikte çalışan farklı bakterilerin fonksiyonu ile inorganik kimyasallara ve gaza dönüştürülür.



Şekil 2.4. Anaerobik çürütme işlemi diyagramı (Gerardi 2003)

Anaerobik stabilizasyonun ilk aşaması olan hidroliz sırasında, karbohidratlar, proteinler, yağlar gibi kompleks maddeler, şekerlere, amino asitlere ve uzun zincirli yağ asitlerine dönüştürülür. Temel olarak organik atık, bu aşamada bakteriler tarafından

kullanılabilen çözünebilir bir kimyasal form haline getirilir (Parawira vd. 2004). İkinci aşamada, asit üreten bakteriler bu çözünür bileşikler, uçucu yağ asitleri (VFA), etanol, laktik asit, hidrojen ve karbondioksit gibi fermentasyon ürünlerine dönüştürürler. Fermantasyon ürünleri daha sonra asetat üretimi aşamasında asetik asit, hidrojen ve karbondioksit haline dönüştürülür. Anaerobik stabilizasyon prosesi metan ve karbondioksit üretilen metan üretimi aşaması ile tamamlanır. Üretilen gazın (biyogaz) bileşimi hammadde türüne ve işlem koşullarına göre farklı olabilir. Genel olarak, üretilen biyogaz, %60-70 metan, %30-40 karbondioksit ve azot, hidrojen ve hidrojen sülfür gibi diğer gazlardan oluşabilmektedir (Tyagi ve Lo 2013). Anaerobik çürüme sonrası oluşan üst faz suda (süzüntü suyu) askıda katı madde, çözünmüş ve partikül organik maddeler, azot, fosfor ve diğer bileşikler bulunmaktadır. Biyolojik arıtma ünitesinin başına geri devrettirilen bu geri devir akımı, atıksu arıtma tesisinin katı madde yükleme oranını, oksijen ihtiyacını ve besi maddesi yükünü artırır (Spinosa ve Vesilind 2001).

2.4.5. Aerobik stabilizasyon

Aerobik stabilizasyon biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin aerobik mikroorganizmalar tarafından oksitlenmesi ile çamurun organik içeriğinin azaltılmasını içermektedir (Mc Farland 2001). Aerobik stabilizasyon sırasında ortamda bulunan organik madde tüketildiğinde, mikroorganizmalar, hücre reaksiyonlarını gerçekleştirmek için ihtiyaç duydukları enerjiyi kendi protoplazmalarını tüketerek (içsel solunum) sağlarlar. Hücre dokusunun tüketilmesiyle organik madde aerobik ortamda su, karbondioksit ve amonyağa oksitlenir. Hücre dokusunun ancak %75-80'i oksitlenebilir ve geri kalan %20-25'lik kısım inert ve biyolojik olarak ayrışmayan organik maddelerden oluşmaktadır. Biyolojik olarak ayrışmayan uçucu katı maddeler (UKM) aerobik çürütmeden sonra son ürün olarak çamurda kalmaya devam ederler (Tchobanoglous vd. 2003). Aerobik çamur stabilizasyonunda UKM giderimi %35-50 arasında değişmektedir. Stabilize edilen ürün, iyi susuzlaştırma özelliklerine sahip kokusuz, kararlı bir maddedir (Tchobanoglous vd. 2003). Aerobik stabilizasyonun performansını etkileyen faktörler, çamur bekletme süresi, sıcaklık, pH, karıştırma, arıtma çamuru türüdür (Grady vd. 1999). Aerobik stabilizasyonda, biyolojik olarak bozunabilir organik maddenin stabilizasyon derecesinin belirlenmesi için kriterler, çürütülmüş çamurdaki UKM giderim verimi ve spesifik oksijen alım hızıdır (Grady vd. 1999).

Uzun havalandırmalı aktif çamur prosesinin kullanıldığı biyolojik arıtma tesislerinde ve biyolojik besi maddesi (N ve P) gideriminin yapıldığı arıtma tesislerinde aerobik çamur çürütme kullanılmaktadır. Biyolojik besi maddesi gideren proseslerde çamurda biriken fosfor çözünmüş ortofosfatlar olarak salınacağından, fazla aktif çamur anaerobik çürümeye maruz kalmamalıdır (Andreoli vd. 2007).

Aerobik stabilizasyon, düşük ilk yatırım maliyeti, koku oluşumu olmaksızın kolay işletme ile stabilize çamur oluşturma gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, bu proses enerji geri kazanımına sahip değildir ve devam eden havalandırmayla bağlantılı enerji nedeniyle maliyetlidir (Bernard ve Gray 2000). Bu nedenle, Aerobik çürüme genellikle düşük katı madde konsantrasyonlarındaki arıtma çamurunun stabilizasyonu için kullanılır. Aerobik stabilizasyon hizmet verilen kişi sayısının 50.000 eşdeğer nüfustan küçük olması durumunda tercih edilmektedir (Nowak 2006). Aerobik

stabilizasyon giderim veriminin artırılması ve sürecin kısaltılarak maliyetin azaltılması amacıyla çeşitli şekillerde modifiye edilmiştir. Aerobik stabilizasyon prosesinin modifikasyonlarının başlıcaları, yüksek saflıkta oksijen ile stabilizasyon ve ATAD'dır.

Yüksek saflıkta oksijen stabilizasyonunda reaktöre hava yerine doğrudan oksijen verilmektedir. İşlem, genel olarak oksijen kullanılarak atıksu için aktif çamur prosesine benzer kapalı bir reaktörde gerçekleştirilir. Yüksek saflıkta oksijen atmosferi sıvı yüzeyinin üzerindeki boşlukta tutulur ve oksijen çamurun içine mekanik havalandırıcılar vasıtasıyla aktarılır. İşlem, açık tüplerde de gerçekleştirilebilir. Bu durumda oksijen, özel difüzörlerle birlikte çamurdaki küçük kabarcıklardan içeri girer. Kabarcıklar sıvı yüzeye çıkmadan önce çözülür. Böyle bir sistemin başlıca avantajı, oksijen kullanımı ile mikroorganizmaların aktivitelerinin artırılmasıyla daha kısa sürede stabilizasyon sağlanabilmesidir. Ancak, saf oksijen üretmek maliyetli olduğu için bu proses maliyet açısından tercih edilmemektedir (Tchobanoglous vd. 2003).

Klasik aerobik çürütme işleminin verimini arttırmak amacıyla aerobik çürütme işleminin bir modifikasyonu olan ATAD uygulamaları yaygınlaşmaktadır (Jewell ve Kabrick 1980). Yüksek konsantrasyonda organik madde içeren atıklar havalandırıldıklarında metabolik oksidasyon sırasında çevreye ısı verirler. Sistemde mevcut olan termofilik bakterilerin, otomatik olarak oluşan yüksek sıcaklıklar sonucunda yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılmasıyla biyolojik olarak indirgenebilir konsantre organik atıkların giderimi kolaylaşmaktadır (Jewell ve Kabrick 1980). Sistem, ilave bir ısı temini olmaksızın 35 °C – 70 °C arasındaki termofilik sıcaklıklarda işletilen, tek veya çok kademeli aerobik çürütücülerden oluşur. Sistemdeki yüksek işletme sıcaklıklarına bağlı olarak organik madde gideriminin yanı sıra, atığın içerdiği patojenik organizmaların giderimiyle tam bir dezenfeksiyon sağlanmaktadır. Nemli bir ortamda 60 °C'de 1 saatte kolera, tifo, basilli dizanteri bakterileri tahrip olur. ATAD prosesi sonrasında elde edilen son ürün kokusuz homojen görünümlü bir atıktır. Yüksek sıcaklık nedeniyle pastörizasyona uğradığından ve organik madde bozunması sırasında oluşan değerli besi elementleri içerdiğinden bir besi kaynağı olarak ve zirai alanda kullanılması mümkündür. ATAD sonrası elde edilen ürün, ABD EPA 503 Class A "temiz" çamur kriterine uygun olarak pastörize edilmiş ve yeterli organik madde indirgenmesi sağlanmış bir ürün kabul edilmektedir (USEPA 1990).

Sistemin diğer avantajları ise yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızlarındaki artışa bağlı olarak reaktör hacmi ve maliyetin düşük olması, çamur beslemesi için bir ön arıtma gerekmemesi, çamur bekletme süresinin önemli oranda (5 veya 6 gün) azaltılması, sistemin işletim kolaylığıdır (Kelly ve Mavinic 2003; Tchobanoglous vd. 2003). ATAD prosesinin dezavantajları ise, oksijen gereksiniminden kaynaklanan yüksek maliyet, köpük ve koku oluşumu ile çamurdaki düşük çökelebilen özellikleri nedeniyle susuzlaştırma işleminde şartlandırıcı madde gereksinimindeki artış olarak verilmektedir (Lapara ve Alleman 1999).

2.5. Çamurun Susuzlaştırılması

Genel olarak, atıksu arıtma proseslerinde üretilen çamur ağırlıkça yaklaşık %0,25 ile %12 katı madde içeren sıvı veya yarı katı sıvılardır (Tchobanoglous vd. 2003). Çamur susuzlaştırma işlemlerinin amacı, çamur hacmini ve dolayısıyla taşıma ve

bertaraf maliyetlerini en aza indirmek için çamur suyunun ayrılmasıyla katı madde konsantrasyonunu arttırmaktır. Çamur susuzlaştırma işlemleri her adımda kademeli olarak çamurun katı madde miktarının artırıldığı yoğunlaştırma, susuzlaştırma ve kurutma proses adımlarından oluşur. Bu prosesler sırasında çamurun su verme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla şartlandırma uygulanır.

2.5.1. Yoğunlaştırma

Sistemde oluşan çamuru daha konsantre getirmek, daha küçük hacimde daha ekonomik maliyetlerde çalışılmasına olanak sağlar. Yoğunlaştırma sonucu ham çamurun %1-3 olan katı madde içeriği %10'a kadar yükseltilmektedir (Filibeli 2013). Yoğunlaştırma işlemi çöktürme ve yüzdürme gibi metotlarla yapılabilmektedir. Yoğunlaşan çamurun hacmi bu sayede azalır ve susuzlaştırma maliyeti azalmış olur. Yoğunlaştırma prosesinde çamur tipi, konsantrasyonu, stabilitesi, kimyasal arıtma ihtiyacı belirlenmesi gerekmektedir. Çamur stabilizasyonu için anaerobik veya aerobik çürüme işlemi yapılacaksa, ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamurun önceden yoğunlaştırılması gerekir (Filibeli 2013).

2.5.2. Susuzlaştırma

Susuzlaştırma işlemi, çamurun su içeriğinin azaltılması için kullanılan fiziksel bir temel işlemdir (Filibeli 2013). Çamurun içerdiği su miktarının azaltılması için genellikle yoğunlaştırma işlemi sonrasında susuzlaştırma işlemi uygulanır. Susuzlaştırma ile yoğunlaştırılmış çamurdan bir miktar daha su uzaklaştırılması ve çamur katı madde oranının %25'e artırılması sağlanmaktadır (Filibeli 2003).

2.5.3. Şartlandırma

Şartlandırma çamurun suyunun alınmasını kolaylaştırmak için geliştirilmiş bir prosestir. Kimyasal şartlandırma ve ısı arıtımı en yaygın yöntemlerdir. Kimyasal şartlandırmada kullanılan kimyasal maddeler laboratuvar testleriyle dozajı belirlenerek uygulanmalıdır. Çamur şartlandırma işlemi, nihai bertaraf öncesinde çamurun içeriğindeki suyun uzaklaştırılması amacıyla uygulanan yoğunlaştırma ve susuzlaştırma işlemlerinde çamurun suyunu daha kolay vermesini sağlamak amacıyla uygulanır. Çamur şartlandırma, su içinde bulunan partikül haldeki askıda katı maddelerin üstünde fiziksel ve kimyasal kuvvetlerin etkisiyle oluşan elektriksel yükleri nötralize etmek veya kararsız hale getirmek demektir. Şartlandırma işlemi sırasında küçük ve şekilsiz partiküller daha büyük ve parçalanması daha zor parçalar haline dönüştürülür. Bu şekilde sulu çamurdaki katı-sıvı faz ayrımı kolaylaşır (Filibeli 2013).

2.5.4. Kurutma

Arıtma çamurunun kurutulması çamur yapısında bulunan suyun elimine edilerek çamur hacminin azalmasını sağlar. Kurutma ısı bir arıtma işlemidir. Isı çamura doğrudan ya da dolaylı olarak iletebilir. Doğrudan kurutma işleminde çamurun yüksek sıcaklıktaki gazla teması sağlanır. Bu işlemde en çok kullanılan kurutucular dönen tamburlu ve akışkan yataklı kurutuculardır. Çamurun dolaylı kurutulmasında ise çamurun ısıtılmış bir maddeye teması sağlanarak iletim yoluyla kurutulması sağlanır. Kurutma işlemi farklı ısılarda gerçekleştirilebilir ancak 300 °C'yi geçen ısılarda

dioksin/furan oluşumunun engellenmesi ve proses kontrolünün iyi yapılması gerekmektedir (KAMAG 2013).

Çamurun suyunu almak için kullanılan en eski yöntemlerden birisi kurutma yataklarıdır. Stabilizasyon işlemlerinden sonra elde edilen çamurlar, çamur kurutma yataklarında kurutulurlar. Kurutma işleminden sonra da, nihai bertaraf amacıyla düzenli depolama sahalarına gönderilirler veya tarımsal amaçlı gübre olarak toprakta kullanılırlar. Çamur kurutma yataklarının en önemli avantajları maliyetinin düşük olması, işletilmeleri için özel bir itina gerektirmemesi ve elde edilen çamur kekinin katı madde içeriğinin yüksek oluşudur (KAMAG 2013).

2.6. Çamur Süzüntü Suyu

Arıtma çamurlarına uygulanan yoğunlaştırma, susuzlaştırma, stabilizasyon ve kurutma proseslerinde çamurdan ayrılan su ‘süzüntü suyu’ olarak adlandırılır. Arıtma çamuru süzüntü sularının karakteristikleri, arıtma tesisine giren suyun içeriğinden konsantrasyon ve bileşim açısından farklıdır (Arnold vd. 2000). Konsantrasyon ve bileşim farklılıkları çamur stabilizasyonu sonucu organik maddenin giderimi sağlanırken, azot ve fosfor gibi maddelerin süzüntü sularında kalmalarından kaynaklanmaktadır (Thorndahl 1993). Üretilen süzüntü suyunun miktarı ise stabilizasyon sonucu açığa çıkan madde kütlesinin %75 ile 90’ı veya stabilizasyona tabi tutulan bir ton arıtma çamurunun 1,3 - 2,9 m³’ü arasında değişmektedir (Latvala 2009; Lehto 2010).

2.6.1. Çamur süzüntü suyunun bileşimi

Anaerobik ve aerobik stabilizasyon ile organik maddelerin parçalanması ve giderimi sağlanırken, azot ve fosforun bir kısmı çamur içerisinde kalır, bir kısmı da organik bileşiklerin parçalanması sırasında sıvı faza salınır. EPA mevzuatına göre, nihai bertaraf kriterlerini sağlamak için çamurdan azot ve fosfor uzaklaştırılmalıdır (EPA 2008).

Atıksudaki azot esas olarak amonyum olarak bulunur. Amonyum stabilizasyon prosesinde giderilmez ve bu nedenle çamur çürütme sonucunda genellikle amonyum bakımından zengin bir süzüntü suyu elde edilir (Strous vd. 1997). Ayrıca, biyolojik atıksu arıtımı sırasında biyokütle bünyesine alınan amonyum çamur stabilizasyonu sırasında suya salınır (Siegrist 1996). Benzer şekilde; özellikle ileri biyolojik fosfor giderimi uygulanan atıksu arıtma tesislerinde çamur stabilizasyonu sırasında çamurun parçalanması sonucu fosforun sıvı ortama salınması sonucunda, süzüntü suları önemli miktarda fosfor içermektedir (Pitman vd. 1991). Arıtma çamurlarına uygulanan stabilizasyon yöntemlerine bağlı olarak süzüntü sularının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonları azot ve fosfor konsantrasyonlarına kıyasla düşüktür. Anaerobik stabilizasyon prosesinden çıkan süzüntü suyu, genel olarak yüksek konsantrasyonda çözülmüş amonyum azotu, fosfor ve askıda kalmış kolloid katılar içerir (Pitman 1999; Wäger-Baumann ve Fuchs 2011).

Uygulanan stabilizasyon prosesinin sıcaklık aralığı (mezofilik veya termofilik) açığa çıkan süzüntü suyunun bileşimini etkiler (Vesitalous 2011). Ayrıca, seçilen susuzlaştırma tekniği sıvı ve katı fazın stabilizasyon ürününden ayrılma verimliliğini

etkilemektedir. Genel olarak, stabilizasyon ürününde etkili bir susuzlaştırma gerçekleştiril için kimyasal ilave edilmesi gerekmektedir. Eklenen kimyasalın seçimi, ayrılan süzüntü suyunun nihai katı içeriği ve hacmini etkilediğinden, önemli bir faktördür. Süzüntü suyu içeriğini etkileyen önemli diğer bir faktör süzüntü suyunun açığa çıktığı proseslerin uygulandığı hammaddenin türüdür. Stabilizasyon reaktörüne giren besleme stoğunun özellikleri, süzüntü suyunun son kompozisyonu ve kalitesinde belirgin bir etkiye sahiptir. Farklı hammaddelerin anaerobik stabilizasyonunun ardından çamurdan ayrılan süzüntü sularının kompozisyonu Çizelge 2.3’de görülmektedir.

Genel olarak, süzüntü sularının içerdiği kirletici maddelerin konsantrasyonları aynı kirleticilerin tipik evsel atıksudaki konsantrasyonlarına kıyasla oldukça yüksektir. Toplam azot (TN) yükü tipik evsel atıksudaki TN konsantrasyonunun yaklaşık 40 - 200 katıdır. Süzüntü suyundaki toplam fosfor (TP) ve KOİ konsantrasyonları ise tipik evsel atıksudaki TP ve KOİ konsantrasyonlarından sırasıyla 10 - 100 ve 40 - 250 kat fazla olabilir (Pitman 1999; Wäger-Baumann ve Fuchs 2011). Çizelge 2.4’te anaerobik stabilizasyon sonrası ayrılan süzüntü sularının bileşimi ile birlikte tipik evsel atıksuyun bileşimi görülmektedir.

Çizelge 2.3. Farklı hammaddelerin anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzüntü sularının kompozisyonu

Hammadde	Toplam Katı Madde (mg/l)	KOİ (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	TN (mg/l)	TP (mg/l)	Kaynak
Mutfak atıkları	17-21,2	10.478-14.988	3.240-3.690	3.610-4.120	58-167	Wäger vd. 2010
Katı atık	3,9	6.550	642	1.003	82	Latvala 2009
%70 Ön Çökeltim + %30 Atık Aktif Çamur	4,5	5.252	-	1.025	77	Lehto 2010
%25 Ön Çökeltim + %75 Atık Aktif Çamur	4,0	6.000	-	3.000	75	Lehto 2010
Atık aktif amur	3,7	7.525	-	1.655	-	Rusten ve Sahu 2011
Domuz gübresi, mutfak atığı	-	2.290	1.510	1.770	432	Lei vd. 2007

Çizelge 2.4. Anaerobik arıtma ardından ayrılan süzüntü suyunun ve tipik bir evsel atıksuyun bileşimi

Parametre	Süzüntü suyu (Wäger-Baumann 2011)	Süzüntü suyu (Lehto 2010)	Tipik evsel atıksu (Karttunen 2004)
KOİ (mg/l)	15.000-80.000	3.770-11.500	300-450
BOİ ₅ (mg/l)	1.000-1.500	1.270-3.600	125-175
TN (mg/l)	3.000-8.500	1.025-3.000	25-40
NH ₄ -N (mg/l)	2.500-7.500	-	15-25
TP (mg/l)	100-1.000	5-111	6-8
PO ₄ -P (mg/l)	50-800	-	-

Geleneksel olarak, süzüntü suyu yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş amonyum azotu (NH₄-N) içerir. Süzüntü sularında amonyum azotu TN’nin yaklaşık

%80'ini oluşturmaktadır (Marttinen vd. 2013). Besleme stoğu malzemesinin yüksek azot içeriğine sahip olması üretilen süzüntü suyundaki azot konsantrasyonunu artırır. Besleme stoğu malzemesinin büyük kısmı evsel atıksu arıtma çamuru ise, süzüntü suyunda yüksek konsantrasyonda azot olabilir (Lehto 2010). Süzüntü suyunda bulunan fosforun çoğunluğu suda çözünen ortofosfat formundadır (Marttinen vd. 2013). Fosfor konsantrasyonu, süzüntü suyunda bulunan azot konsantrasyonundan önemli ölçüde düşük olsa da bu konsantrasyonlar evsel atıksuda bulunan konsantrasyonlara kıyasla oldukça yüksektir.

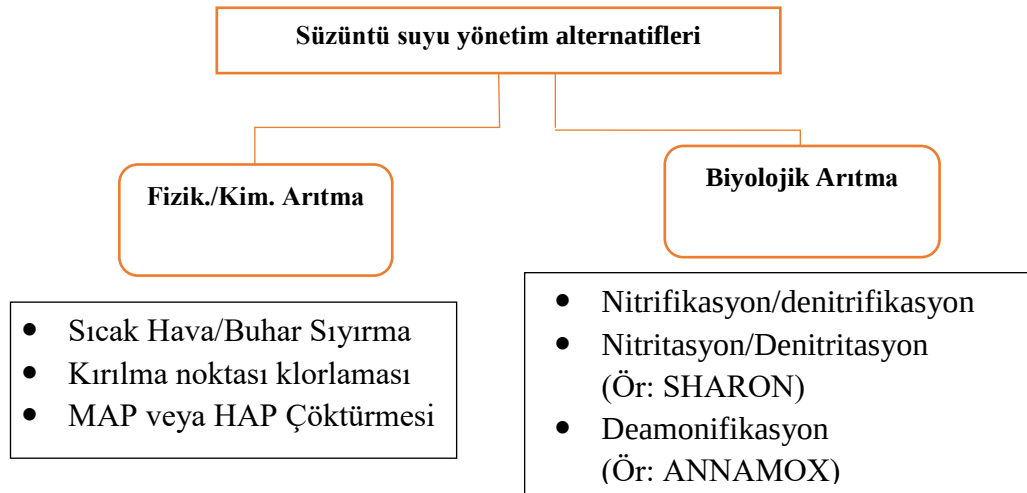
Yüksek konsantrasyonlu amonyum ve fosfor varlığı nehirlerde ve göllerde ötrofikasyona sebep olmakta ve çözünmüş oksijen tüketimini etkileyebilmektedir (Nair vd. 2014). Yeraltı suyunun özellikle amonyak azotu kontaminasyonu gelişmekte olan ülkelerde ve gelişmiş ülkelerde çevresel ve halk sağlığı sorunu haline gelmiştir (Huang vd. 2015). Amonyak toksisitesi, pek çok balık türü için, su kültürü ve ekonomik değer açısından önemli bir sorun olabilir ve bu durum olumsuz koşullar altında kitle ölümlerine neden olur (Ip 2010).

2.6.2. Süzüntü suyunun geri dönüşümü ve kullanımı

Yaklaşık 20 yıl öncesine kadar atıksu arıtma tesislerinde arıtma çamurlarının stabilizasyonun ardından uygulanan susuzlaştırma işlemleri ile çamurdan ayrılan süzüntü sularının biyolojik atıksu arıtma ünitesinin başına geri devrettirilmesi en yaygın uygulamaydı (Karttunen 2004). Ancak, süzüntü sularının yüksek azot ve fosfor içeriği nedeniyle geri devrettirilmelerinin biyolojik aşamaya fazla azot ve fosfor yükü getirdiği tespit edilmiştir. Çamur süzüntü suyu içindeki azot, biyolojik arıtma ünitesine giren TN'nin %25'ine kadar katkı yaparak, biyolojik safhada önemli bir yük oluşturabilir (Thorndahl 1993). Azot ve fosfor yükünü azaltmak ve ayrıca değerli besi maddeleri olan azot ve fosforu süzüntü suyundan ayırmak için çeşitli ayrı arıtma yöntemleri uygulamaları yaygınlaşmıştır (Constantine 2006). Bu nedenle, süzüntü sularının biyolojik üniteye geri devrettirilmeden önce bir yan akım prosesinin entegrasyonu ile azot ve/veya fosfor gideriminin gerçekleştirilmesine yönelik deneysel çalışmalar ve gerçek ölçekli uygulamalar önem kazanmıştır.

2.6.3. Süzüntü suyu yönetimi

Süzüntü sularının arıtımına yönelik ilk çalışmalarda, azot giderimi amacıyla geleneksel biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ve buhar sıyırma prosesleri uygulanmıştır (Teichgräber ve Stein 1994). Azot giderimi için yaygın olarak uygulanan biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon uygulanması süzüntü sularının düşük KOİ konsantrasyonları nedeniyle verimli olmamaktadır. Biyolojik arıtma ile yüksek verim elde edilebilmesi için harici karbon kaynağı eklenmesi gerekmekte ve bu durum arıtma maliyetini arttırmaktadır. Amonyak sıyırma ile azot gideriminin geleneksel nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesine kıyasla daha ekonomik olduğu belirlenmiştir. Günümüzde, süzüntü sularının ekonomik olarak arıtımı için birçok yöntem üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Süzüntü suyundan azot giderimine yönelik olarak fiziko-kimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin biri veya bu yöntemlerin kombinasyonları uygulanmaktadır. Azotun çamur süzüntü suyundan uzaklaştırılması için uygulanan prosesler Şekil 2.5'de görülmektedir (Constantine 2006).



Şekil 2.5. Süzüntü sularının arıtımı amacıyla uygulanan başlıca yöntemler

Çamur süzüntü sularından azot giderimi, fosforla kıyasla, tam ölçekli seviyelerde işlem teknolojisi geliştirilmesinde ve uygulanmasında daha fazla ilerleme kaydetmiştir. Çamur süzüntü suyunda fosfor bileşimi önemli miktarda olabilmesine rağmen, fosfor giderimi için yapılan araştırmalarda, büyük ölçüde buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılma ve daha yakın zamanda geri kazanım amaçlanmıştır. Çamur süzüntü suyunda fosfor geri kazanım çalışmaları çoğunlukla deneysel olarak yüksek pH'da, laboratuvar ölçeğinde hidroksiapatit (HAP) veya magnezyum-amonyum-fosfat (MAP) çökeltmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir (Momborg ve Oellermann 1992).

2.6.4. Süzüntü sularının arıtımı için uygulanan biyolojik yöntemler

Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon, atıksudan azot giderimi için en yaygın kullanılan prosestir. Prosesin ilk kısmı olan nitrifikasyonda ototrofik bakteriler (*Nitrosomonas* ve *Nitrobakter*) tarafından amonyum nitrit ve ardından nitrat oksitlenir. Daha sonraki denitrifikasyon prosesinde ise karbon ve enerji kaynağı olarak organik madde kullanılarak nitrat azot gazına dönüştürülür. Böylece atıksudan azot giderimi sağlanır (Tchobanoglous vd. 2003). Denitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi süzüntü suyunda oldukça kısıtlı miktarlarda bulunan biyolojik olarak parçalanabilir organik madde miktarına bağlıdır. Bu nedenle, geleneksel nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesinin süzüntü suyu arıtımı için uygulanması harici karbon kaynağı ilavesini gerektirir (Teichgraber ve Stein 1994). Harici KOİ maliyeti nedeniyle geleneksel nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesinin çamur süzüntü suyu arıtımı için kullanımı oldukça sınırlıdır.

Kısmi nitrifikasyon yüksek amonyum ve düşük organik madde içeren atıksu arıtımı için geliştirilmiştir ve nitritasyon/denitritasyon prosesi süzüntü suyu arıtımında gerçek ölçekli uygulamaları en yaygın olan prosestir. Kısmi nitrifikasyon (nitritasyon) prosesinde amonyum, nitrite kadar oksitlenir ve nitrit üzerinden azot giderimi gerçekleşir. Bu proseste geleneksel nitrifikasyon ve denitrifikasyona kıyasla enerji ve organik madde tasarrufu sağlanır. Kısmi nitrifikasyonun başarıyla gerçekleşmesi için amonyum oksitleyen bakteriler (AOB) için uygun ancak, nitrit oksitleyici bakteri (NOB) aktivitesinin azalmasını sağlayacak işletme şartları uygulanmalıdır.

Bir laboratuvar çalışması sonucunda kısmi nitritasyon ve ardından anammox prosesinin uygulanması çamur süzöntü sularının arıtımı için düşük maliyetli ve yüksek verimli bir proses olarak belirlenmiştir (Jetten vd. 2001). Anammox prosesinde, elektron alıcı olarak nitrit kullanılarak amonyum azot gazına dönüştürülür ve böylece atıksudan azot giderimi sağlanır. Ancak, atıksularda azot sadece amonyum formunda olduğu için öncelikle amonyumun yarısının nitrite oksitlenmesi yani kısmi nitritasyonu gerekir. Anammox sürecinden önce kısmi nitrifikasyon uygulanması nitrifikasyon/denitrifikasyon işlemi için gerekli olan oksijenin yarısından daha azına ihtiyaç duyar. Ayrıca karbon ilave edilmesine gerek olmayacağından çamur üretimi daha düşük olur. Kısmi nitritasyon adımı iki önemli kontrol gerektirmektedir. Öncelikle nitrit oksitleyiciler sürekli bastırılmalıdır ve ikincisi üretilen nitrit / amonyak oranı yaklaşık 1,3 olmalıdır. Çok fazla nitrit üretilirse, stokiometriyi sağlamak için anammox reaktörüne ilave süzöntü suyu doğrudan ilave edilebilir (Strous vd. 1999).

2.6.5. Süzöntü sularının arıtımı için uygulanan fiziko-kimyasal yöntemler

Süzöntü sularından azot giderimi amacıyla uygulanabilecek fiziko-kimyasal yöntem olan hava veya buharla sıyırma yoluyla azot uzaklaştırma işlemi hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerin uygulanmasını içerir. Kimyasal kısım, sıyırma kulesi veya kolondaki amonyak gazının sıyırma işlemi öncesinde doğru pH değerine ulaşılmasını sağlar. Çamur süzöntü suyu arıtımı için iki sıyırma işlemi, yani hava ve buharla sıyırma işlemi uygulanabilir.

Atıksudaki azot esas olarak amonyum (NH_4^+) formudur. Genel olarak, amonyak sıyırma, atıksuyun azot içeriğini düşürmek için kullanılan basit bir işlemdir. pH, kireç veya kostik ilavesiyle 10,8 ile 11,5 arasına arttırılır ve yüksek pH değerinde, denge reaksiyonu tamamen amonyak yönünde değişir (Thorndahl 1993). Hava ile sıyırmada sıvı fazdaki amonyum yüksek pH'da, amonyağa (NH_3) dönüştürülür. Ardından gaz formunda olan su fazından NH_3 gaz fazına geçer. Sıyırma işlemi, su ve gazın karşı akışta olduğu bir sıyırma kulesi içerisinde gerçekleşir.

Hava ile buhar sıyırma arasındaki en büyük fark, amonyak açısından zengin gaz fazıdır. Hava sıyırma işleminde, amonyak açısından zengin hava ya asit ile yıkanır ya da yanar. Buhar sıyırma işleminde, geri akışla konsantre hale getirilebilen sulu amonyak üretilir. Amonyağın tamamen giderilmesi, asit fırçalama esnasında (örneğin, sülfürik asit) 3,5'ten düşük pH değerlerinde, 275 °C'den yüksek sıcaklıktaki katalitik yanma ile sağlanır (Janus ve Van der Roest 1997).

2.6.6. Süzöntü sularının arıtımı için uygulanan kimyasal yöntemler

Genellikle, bir biyogaz tesisindeki süzöntü suyu yüksek konsantrasyonlarda askıda katı madde içerir ve rengi çok koyudur (Rusten ve Sahu 2011). Süzöntü suyu arıtımı için kimyasal koagülasyon-flokülasyon ile katı ve kolloid parçacıkların ayrılması sağlanabilir (Karttunen 2004). Arıtma çamurlarının su verme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla organik polimerler şartlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Polimer ilavesi, süzöntü suyundan koagülasyon-flokülasyon prosesiyle katı parçacıkların giderilmesi içinde uygulanabilir. Özellikle kationik polimer ilavesi, hem katı parçacıkların hem de rengin giderilmesini sağlayarak süzöntü suyu kalitesini iyileştirmek için faydalı olabilir (Merin 2016). Rusten ve Sahu (2011) tarafından

katyonik bir polimer ile bir koagülasyon ve flokülasyon ile birlikte filtrasyon uygulanmasıyla süzüntü suyundaki ışık geçirgenliğinin %85 oranında iyileştirildiği belirlenmiştir.

Yüksek azot ve/veya fosfor içeriğine sahip atıksuların arıtımında kimyasal çöktürme prosesi etkili bir şekilde uygulanmaktadır. Azot giderimi hedeflendiğinde MAP, fosfor giderimi hedeflendiğinde ise HAP çöktürmesi tercih edilmektedir. MAP ve HAP çöktürmeleri için uygulanan teknolojiler, temelde parametrelerde meydana gelen ufak farklılıklar dışında aynıdır. En büyük fark HAP çöktürmesi için kalsiyum iyonu konsantrasyonu, MAP çöktürmesi için ise magnezyum iyonu konsantrasyonunun kontrol edilmesinin gerekmesidir.

Çamur süzüntü sularından HAP çöktürmesi ile fosfor giderimi 2.1 bağıntısında görülen reaksiyona göre gerçekleşir ve büyük oranda kalsiyum iyonu konsantrasyonuna bağlıdır (Momborg ve Oellermann 1992). Etkili HAP oluşumu için Ca/P oranı kalsiyum ve fosfatın molekül ağırlıklarına göre 2/1'dir.

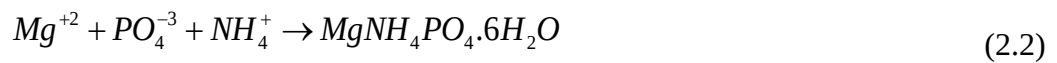


Anaerobik stabilizasyon ardından süzüntü suyundan kimyasal ilavesi olmaksızın fosfatın HAP çöktürmesi ile uzaklaştırılması çökelek oluşturucu olarak kuvarz kum ile akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir (Battistoni vd. 2000). HAP çöktürmesi için çökelek oluşturucu olarak magnezyum klinkeri, zirkonyum hidroksit ve pomza kullanılabilir. Çökelek oluşturucu madde kullanımı çökelek oluşumunu kolaylaştırırken, sedimentasyon veya filtrasyon adımıyla kaçınmayı ve daha düşük bir pH'da çalışmayı sağlar. pH'ı arttırmak için CO₂'i havayla sıyrıldığında HAP çökeler.

MAP prosesi ile yüksek pH (9-11) koşullarında hem fosfor hem de amonyum azotunun MAP çökeleği (MgNH₄PO₄) olarak çökeltilerek atıksudan uzaklaştırılması sağlanır (Saidou vd. 2009). MAP çökmesi ile %85'e kadar amonyum giderimi sağlanabilmektedir. MAP veya strüvitin kimyasal çökeltmesi, süzüntü sularından suyun azot uzaklaştırılması için etkilidir. Prosesin en önemli avantajı oluşturulan çökeleğin mineral gübre olarak kullanılabilmesidir (Saidou vd. 2009).

2.7. MAP Çöktürmesi

Strüvit, eşit molar konsantrasyonlarda magnezyum (Mg⁺²), amonyum (NH₄⁺) ve fosfat (PO₄⁻³) varlığında oluşur (Çelen ve Türker 2001). MAP'ın molekül ağırlığı 245 g/mol olup, 1 g NH₄-N ile 18 g MAP oluşturulmaktadır (Shin ve Lee 1998). MgNH₄PO₄.6H₂O kristalleri teorik olarak ağırlık bakımından %10 magnezyum, %7 azot ve %39 fosfor içerir (Durrant vd. 1999). MAP çökeleği, nötr ve/veya alkalın koşullar altında az çözünür beyaz veya açık sarı bir kristal türüdür. Strüvit kristalleri 2.2 bağıntısında görülen reaksiyon ile oluşur:



Atıksulardan amonyum ve fosfat giderimi için uygulanan MAP çöktürmesi ilk olarak 1939 yılında tanımlanmıştır (Parson vd. 2001). Bu konudaki ilk çalışmalar,

MAP'ın anaerobik sistemlerde boru çeperlerinde ve teçhizat yüzeylerinde birikmesi sonucu oluşan problemlerin giderilmesi amacıyla yapılmıştır. Daha sonra nütrient bakımından zengin atıksulara magnezyum tuzlarının eklenmesiyle amonyak ve fosfatın MAP çöktürmesi ile katı faza geçirilerek giderilmesi yaklaşımları oluşmuştur (Demirdilek 2002). Azot ve fosforun alıcı ortamlarda meydana getirdiği ötrofikasyonun önlenmesi için son yıllarda gittikçe sıklaştırılan standartların sağlanması amacıyla nütrient giderimi konusundaki çalışmalar artmıştır. Diğer azot giderme yöntemleri ile karşılaştırıldığında MAP çöktürmesi, uygulama kolaylığı, yüksek verim, aynı anda iki besli maddesinin de giderimi ve elde edilen çökeltinin ekonomik olarak değer taşıması gibi sebeplerden dolayı öne çıkmaktadır (Demirdilek 2002).

Amonyum içeren bir atıksuya magnezyum ve fosfat tuzları ilave edildiğinde, pH ve eklenen madde oranlarına göre MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) oluşmaktadır (Kolçak 1999). Atıksularda hem ilave edilen hem de atıksuyun yapısındaki tuzlardan dolayı iyonik güç farklılık göstermektedir. İyonik gücün fazla olduğu durumlarda MAP'ın çözünürlüğü artmakta ve buna paralel olarak da ortamdaki çözünmüş madde miktarındaki fazlalıktan dolayı çökeltme verimi düşük olmaktadır. Ayrıca MAP çözünürlüğü, atıksularda sitrik asit gibi kompleks yapıcı diğer maddelerin bulunmasına bağlı olarak artış gösterir. Bunu önlemek için reaksiyona giren maddelerden birini ya da birkaçını stokiometrik orandan daha fazla eklemek gerekebilir (Durrant vd. 1999).

MAP parçacıklarının buna ek olarak incelenmesi, strüvit morfolojilerinin farklı durumlarda, özellikle de diğer iyonların bir arada bulunduğu durumlarda, oldukça farklı olduğunu göstermektedir. Ebat farklı atık sulara ve farklı çökeltme koşullarına göre değişir. Farklı atık sudan elde edilen MAP çökeleğinin morfolojisinin ve boyutunun, çözeltideki başlangıçtaki Mg konsantrasyonundan etkilenecek şekilde değişken olabileceği görülebilmektedir (El Diwani vd. 2007). Oluşturulan çökeleğin özelliklerini iyileştirmek için proseste kullanılan ham maddeye bağlı olarak magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları, pH, reaksiyon süresi ve besleme hızı gibi parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi önerilmektedir (Le Corre vd. 2005).

2.7.1. MAP çökeltme prosesini etkileyen faktörler

MAP çökeltmesine etki eden faktörler arasında pH, Mg:N:P mol oranı, kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve giriş amonyum konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Ortamda yabancı iyonların mevcudiyeti ise ya çökme kinetiğini ya da MAP içinde bulunan iyonların çökeltme verimini etkilemektedir. Ayrıca iyonik güç de MAP çözünürlüğünü artırarak çökeltmeyi olumsuz olarak etkilemektedir (Tünay vd. 1997).

2.7.1.1. pH

Doyma ve çözünürlük kavramlarıyla bağlantılı olduğu için, hidrojen iyonu konsantrasyonu MAP prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Düşük pH seviyelerinde (pH 5-6,5) yüksek H^+ iyonu konsantrasyonları MAP çökeleği oluşmasını engellemektedir. Yüksek pH değerlerinde ise (pH > 10) çözeltide bulunan amonyum azotu MAP çökeleği oluşturamayan amonyağa dönüşmektedir (Li vd. 2012). Bu nedenle, MAP çökeltisi oluşumu sağlayacak en uygun pH değerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. pH'taki artış amonyum azotu konsantrasyonunu azaltırken fosfat

konsantrasyonunu artırmaktadır. $MgNH_4PO_4$ katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu dolayısıyla amonyum ve fosfat iyonlarının çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığında çalışılması önerilmektedir (Tünay vd. 1995). pH artışı katı faz oluşumunu artırırken, pH'ın 11'in üstünde olması amonyum azotu amonyağa dönüşerek ortamdan uzaklaşmasına ve dolayısıyla MAP çöktürme veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Diğer yandan, PO_4^{3-} iyonlarının serbest konsantrasyonlarının pH'ın artması ile arttığı bilinmektedir (Uludağ-Demirer ve Othman 2009). Bu nedenle, atıksu tipine bağlı olarak pH 7-11 aralığında farklı pH değerleri MAP oluşumu için en uygun değerler olarak belirlenmiştir (Booker vd. 1999; Stratful vd. 2001).

pH kristal büyüme oranını ve çökelen kristallerin kalitesini de etkiler. MAP çökeleği oluşumu sırasında protonların çözeltiye salınmasıyla pH düşer (Saidou vd. 2009). MAP çökeleği oluşum verimliliğini ve saflığını maksimize etmek için, pH belirli aralıktaki muhafaza edilmelidir. Kristalleşme prosesinde pH'nın etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Booker vd. (1999) tarafından NH_4 , PO_4 ve Mg^{+2} 'nin molar uzaklaştırılmasını analiz ederek gerçekleştirilen deneyler, 8,8 ve 9,4'lük bir pH aralığında maksimum MAP çökeltisini göstermiştir. Stratful vd. (2001) etkili MAP çökeleği oluşumu için bir 8,5'den yüksek pH değerlerinde işletimi önermiştir. Bununla birlikte, pH'ın 9'dan büyük olduğu koşullarda, amonyum azotu (NH_4^+) gaz şeklindeki serbest amonyağa (NH_3) dönüştüğü için, MAP çökeleği oluşumunun inhibe olduğu düşünülmektedir.

Depolama sahası sızıntı suyuyla $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{3-}$, 1:1:1 molar oranında yürütülen deneylerde en uygun pH değeri 9,5 olarak belirlenmiştir (Zhang vd. 2008). pH 9,5'un altına düştükçe amonyum giderim verimi azalmıştır. pH 9,5'un üstüne çıktığında ise MAP çökeleği yerine $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Mg(OH)_2$ kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Amonyum azotunun giderme verimine pH'nın etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Khaodhiar vd. 2014; Korchef vd. 2011; Kumar ve Pal 2013; Siciliano vd. 2013; Yu vd. 2012). Bütün bu araştırmaların sonucunda artan pH değerinde daha yüksek amonyum giderme elde edilmiştir ve bunun sebebinin artan pH ile birlikte MAP çökeleği çözünürlüğünün azalması olabileceği düşünülmüştür. MAP çökmesi için en uygun pH'ın, stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozlarında 8,5-10 olması gerektiği bildirilmiştir (Kabdaşlı vd. 2008, 2009).

2.7.1.2. Giriş iyon konsantrasyonları

MAP çökeltisi teorik olarak magnezyum, amonyum ve fosfor iyonlarının 1:1:1 stokiyometrik oranında birleşmesi ile meydana gelmektedir. MAP çöktürmesi genellikle atıksularda amonyum giderimi için magnezyum ve fosfor ilave edilerek uygulanmakta ve ilave edilen magnezyum ve fosfor miktarı MAP verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Öztürk 2006).

Shin ve Lee (1998) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen bir çalışmada MAP çöktürmesi farklı magnezyum dozlarında uygulanmıştır. Magnezyum, stokiyometrik dozda ve stokiyometrik dozun 2 katından fazla olduğu durumda azot gideriminin yüksek olduğu ancak stokiyometrik dozun 1,5 katında en yüksek verimin elde edildiği bulunmuştur. Stokiyometrik dozun 2 katından fazla magnezyum ilave

edildiğinde pH'ın düşmesi nedeniyle çıkış amonyum değerinin arttığı görülmüştür. Anaerobik çürütücü üst fazına MAP çöktürmesinin uygulandığı bir çalışmada ise $Mg:NH_4:PO_4$ oranları 1,3:1:1 olacak şekilde magnezyum oksit (MgO) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak pH: 9'da yürütülen deneylerde amonyum %85-90 oranlarında giderilmiştir (Siegrist 1996). Munch ve Barr (2001) tarafından yürütülen çalışmada anaerobik çürütme sonrası yan akım atıksularından sürekli işletilen pilot ölçekli MAP reaktöründe fosfat giderimi hedeflenmiştir. 1:1,3 $Mg:P$ oranında pH 8,5 değerinde yürütülen çalışma sonucunda %94 fosfat giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre yetersiz Mg ilavesi fosfat giderim verimini azaltmaktadır. Ayrıca, çalışma sonucu MAP çöktürmesi ile elde edilen çökeğin ağır metal analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre çökelek içerisinde Avusturya'da gübreler için belirlenen yasal limitten daha düşük konsantrasyonlarda kadmiyum, kurşun ve cıva içerdiği belirlenmiş olup, elde edilen çökeğin yavaş ayrılabilir gübre olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Zhang vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada $NH_4:Mg:PO_4$ oranı 1,2:1,0:1,0 iken en yüksek amonyum giderim veriminin %87 olduğu tespit edilmiştir. $NH_4:Mg:PO_4$ molar oranı 1,0:1,5:1,0 iken pH 9,0'da süzüntü suları ile yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde ise %89,4 amonyum giderim verimi elde edilmiştir (Uysal vd. 2010).

Li vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada $NH_4:Mg:PO_4$ 'ün 1,0:1,0:1,1 mol oranlarında etkili bir şekilde amonyumun uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Yetilmezsoy ve Sapcı-Zengin (2009) tarafından yapılan çalışmada amonyum azotu, magnezyum ve fosfat oranının MAP çökmesi ve amonyum giderim verimi üzerindeki etkisinin görülmesi için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek molar konsantrasyonlara (1,0:1,2:1,0, 1,0:1,5:1,0, 1,0:1,0:1,2, 1,0:1,0:1,5) kıyasla, $NH_4:Mg:PO_4$ molar oranlarının daha düşük oranlarda (1,0:0,5:1,0, 1,0:0,5:1,0, 1,0:1,0:0,5, 1,0:1,0:0,8) uygulanması sonucu daha düşük amonyum ve KOI giderim verimleri elde edildiği belirtilmiştir.

Zhang vd. (2008) tarafından çözeltildeki Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için NH_4^+ ve PO_4^{-3} sabit molar oranı 1:1 olacak şekilde farklı magnezyum konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranı 1:1:1'den 1,25:1:1'e yükseltildiğinde, amonyum giderim veriminin arttığı, magnezyum oranı daha fazla arttırıldığında ise amonyum giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Bu verilere göre Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun çökeltme reaksiyonunu etkileyebileceği ve bu nedenle de giderme verimini etkileyeceği sonucuna varılmıştır (Zhang vd. 2008). Bugüne kadar yürütülen araştırmaların çoğunda daha yüksek $Mg:PO_4$ molar oranının, azot verimliliği ve fosfor giderme üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu belirlenmiş ve en uygun oranın 1,0:1,0:1,0 ile 1,6:1,0:1,6 arasında olduğunu belirtilmiştir (Doyle ve Parsons 2002; El Diwani vd. 2007).

2.7.1.3. Yabancı iyonlar

Sistemde kompleks oluşturu iyonların bulunması çöktürme verimini düşürmektedir. MAP çöktürmesi üzerinde etkisi olabilecek türler; magnezyum fosfat ($MgPO_4$), magnezyum hidrojen fosfat ($MgHPO_4^0$), magnezyum dihidrojen fosfat ($MgH_2PO_4^+$), magnezyum hidroksit ($MgOH^+$), sodyum hidrojen fosfat ($NaHPO_4^-$), sodyum fosfattır ($NaPO_4^{2-}$) (Kolçak 1999).

MAP çökeleği oluşumunu engelleyen bir diğer faktör ortamdaki fosfor ile reaksiyona girebilen kalsiyum ve potasyum iyonlarıdır. Bu iyonların ortamda bulunması halinde fosfor bu iyonlar ile birleşerek kalsiyum fosfat ve magnezyum potasyum fosfat oluşturabilmektedir (Huang vd. 2011). Bu durum fosfor giderimini sağlasa da amonyum giderimini engellediği için tercih edilmeyen bir durumdur. Bu durumda, amonyum giderim veriminin azalmaması amacıyla magnezyuma ek olarak fosforunda stokiometrik orandan daha fazla eklenmesinin amonyum giderim verimine etkisinin incelendiği çalışmalar yürütülmüştür (Tong ve Chen 2007). Bu nedenle yüksek MAP çöktürme verimi sağlamak için atıksu karakterine bağlı olarak magnezyum ve fosfor için en uygun giriş iyon oranları belirlenmelidir.

2.7.1.4. Reaksiyon süresi

Shin ve Lee (1998) tarafından yürütülen çalışmada kok endüstrisi atıksularında uygulanan MAP çökeltmesi için reaksiyon süresi 1-60 dakika arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda da azot ve fosforun giderilmesi için minimum 10 dakikalık reaksiyon süresinin gerekli olduğu bununla beraber 60 dakikadan sonra fosforun çok az bir miktarının çözüldüğü görülmüştür. Schulze-Rettmer (1991) tarafından yürütülen çalışmada ise MAP çöktürmesi için gerekli reaksiyon süresinin 10-40 dakika arasında olduğu belirtilmiştir. Kok ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen bir diğer çalışmada en uygun reaksiyon süresinin 25 dakika olduğu saptanmıştır (Zydbiewska ve Kula 1991).

2.7.1.5. Sıcaklık

Sıcaklık, iyon etkinliği ve ürün çözünürlüğünü etkileyebileceği için MAP prosesi ve kristal oluşumu üzerinde bir etkisi vardır (Le Corre vd. 2007). Sıcaklığın 0 °C'den 20 °C'ye yükselmesi ile MAP çözünürlüğünün de arttığı belirtilmektedir. Ancak Borgerding vd. (1972) bu sıcaklığın üstündeki değerler için MAP çözünürlüğünün artan sıcaklık ile azaldığını ifade etmiş, bir diğer çalışmada da 20 °C'den yüksek sıcaklık değerlerinde çözünürlüğün değişim göstermediği belirlenmiştir (Atalay 2006). Aage vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın 10 °C'den 50 °C'ye değişmesiyle birlikte strüvit çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiş ve Burns ve Finlayson (1982) tarafından yapılan çalışmada ise sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye yükseldiğinde benzer bir eğilim oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise 25 °C ve 40 °C'de gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın amonyum giderimi üzerinde bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Türker ve Çelen 2007). MAP çöktürmesi uygulamalarında genelde en uygun sıcaklık 25°C olarak verilmiştir (Öztürk 2006).

2.7.2. Süzüntü sularından MAP çöktürmesi ile azot ve fosfor giderim uygulamaları

Miles ve Ellis (2001) tarafından anaerobik olarak arıtılmış atıksulardan nütrient giderimi için MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Domuz üretme çiftliği anaerobik ardışık kesikli reaktör süzüntü suyundan MAP çöktürmesi ile amonyum giderimi için en uygun koşulların araştırıldığı çalışmada magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit (MgO) ve fosfat kaynağı olarak potasyum fosfat (KH₂PO₄) bileşikleri kullanılmıştır ve Mg⁺² NH₄⁺:PO₄⁻³ mol oranları 1,25:1:1 olacak şekilde eklenmiştir. Bu çalışmada pH 9-9,5 aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesi sonucunda 1500 mg/l başlangıç azot

konsantrasyonundan 10 mg/l 'den daha düşük değerlere inilerek %88 azot giderim verimi elde edilmiştir.

Suschka ve Poplawski (2003) tarafından evsel atıksuların anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzöntü sularından MAP çöktürmesi ile amonyum ve fosfor giderimi araştırılmıştır. Fosfor kaynağı olarak süperfosfatın ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ile fosforik asitin (H_3PO_4) ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksitin (MgO) kullanıldığı çalışmada ham süzöntü suyunun amonyum ve fosfor konsantrasyonları sırasıyla 1542 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ ve 127 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ olarak ölçülmüştür. Çalışma sonucunda MAP çökeleğinin oluşması için PH'ın 8,5'den yüksek olması gerektiği ve 9,5 civarı pH değerlerinin en uygun değerler olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, amonyumun tamamen giderilmesi için fosforun stokiometrik orandan daha fazla eklenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda süzöntü suyu sıvı fazında ulaşılan en düşük amonyum ve fosfor konsantrasyonları sırasıyla 42 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ ve 23 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ olmuştur.

Türker ve Çelen (2007) tarafından melas arıtan endüstriyel anaerobik stabilizasyon prosesi çıkışında süzöntü sularından MAP çöktürmesi ile azot giderilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada fosfat kaynağı olarak fosforik asitin (H_3PO_4) ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorürün ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanıldığı çalışmada, $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ mol oranı 1,2:1:1,2 ve pH 8,5 olarak uygulandığında %92 amonyum giderim verimi elde edilmiştir. Sıvı fazdan belirli aralıklarla alınan numunelerde magnezyum konsantrasyonunun ölçümü ile MAP çökeleği oluşum süresi belirlenmeye çalışılmıştır. MAP çökeleği oluşumunun bir dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı sonucuna varılmıştır.

Uludağ-Demirer ve Othman (2009) tarafından evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan atık aktif çamurun anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzöntü suyundan MAP çöktürmesi uygulanarak yüksek amonyum ve fosfat giderimi sağlanabilmesi için uygun mol oranlarının ve pH seviyesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. pH'ın 8-9 aralığında uygulanmasıyla yürütülen çalışmalarda en uygun pH'ın 9 olduğu ve MAP çökeleği oluşumunun 5-10 dakika gibi oldukça kısa sürelerde tamamlandığı belirlenmiştir. $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranı 1:1:1 olarak yürütülen çalışmada azot ve fosfor giderim verimleri sırasıyla %64 ve %63 olmuştur. Çalışma sonucunda magnezyumun stokiometrik mol oranından daha fazla olmasının amonyum ve fosfor giderim verimini arttırdığı belirlenmiştir. $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranı 2:1:1 olarak uygulandığında azot ve fosfor giderim verimleri sırasıyla %95 ve %94 değerlerine ulaşmıştır. Farklı fosfat oranlarında etkisinin araştırılması sonucunda, azot gideriminin magnezyum ve fosfat konsantrasyonuna duyarlı olduğu ve magnezyum ve fosfat miktarlarının MAP çökeleğinin saflığını kontrol ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, süzöntü suyunda bulunan yabancı iyonlarının etkisinin pH artışıyla azaldığı tespit edilmiştir.

Türker ve Çelen (2010) tarafından anaerobik çürütücü üst suyundan MAP çökeleği formunda azot giderimi ve magnezyum ve fosfat geri kazanımı incelenmiştir. MAP çöktürme deneyleri karıştırma mekanizması bulunan bir reaktörlerde 37 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 1,2:1:1,2 Mg:N:P oranında pH 6-9 arasında yürütülen çalışma sonucunda %95,4 azot giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre MAP çökeltisi oluşumu için Mg:N:P oranının 1:1:1'den yüksek olması gerektiği

belirlenmiştir. Oluşan çözeltinin ortalama kompozisyonuna göre en uygun mol oranının 1,31:1:1,19 olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Uysal vd. (2010) tarafından arıtma çamurunun anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzöntü suyundan elde edilen MAP çökeleğinin gübre kalitesi araştırılmıştır. Bu amaçla oluşturulan MAP çökeleğinde bulunan ağır metaller ve mikro kirleticiler gübre kalitesi açısından incelenmiştir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranı 1,5:1:1 ve pH'nın 9,0 olarak uygulanması ile 30 dakika süreyle yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri sonucunda azot, fosfor ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %89, %95 ve %40 olmuştur. Fosfat mol oranı azaltıldığında azot giderim veriminin azaldığı belirlenmiştir. MAP deneylerinin ardından MAP çökeleklerinin ağır metal içeriklerinin analizi sonucunda MAP çöktürmesi ile süzöntü suyunda ağır metal (arsenik, krom, nikel, demir, çinko ve cıva) miktarlarının da azaldığı ve bu metallerin strüvit çökeleği ile birlikte çökeldiği sonucuna varılmıştır. Strüvit çökeleğinde bulunan arsenik, krom ve nikel konsantrasyonlarının ölçüm limitleri altında olduğu ve cıva ile çinko konsantrasyonlarının ülkemizdeki yasal limitlerin altında olduğu belirlenmiştir. Strüvit çökeleğinde mikrokirleticilerin varlığını belirlemek için yapılan poliklorlanmış bifeniller (PCB) analizleri sonucunda ise MAP çökeleğinin PCB içermediği belirlenmiştir. PCB ve ağır metal analizleri sonucunda strüvit çökeleğinin tarımda gübre olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Uysal vd. (2011) tarafından evsel atıksu arıtma tesisinde anaerobik stabilizasyon uygulanmış arıtma çamurlarının süzöntü suyunda MAP çökeltimiyle azot ve fosfor giderimi araştırılmıştır. Çürütülmüş çamur katı fazına asidik koşullarda fosfor çözündürme prosesi uygulanması ile mevcut fosfor ortofosfata dönüştürülmüştür. Asidik koşullarda çözündürme prosesi ile oldukça yüksek nütrient içeriğine sahip ($1085 \pm 4,95$ mg/l NH_3-N ve $840 \pm 21,21$ mg/l PO_4-P) fosforca zengin sıvı fazı elde edilmiştir. pH 8,5 değerinde yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ mol oranının 1:1:1 oranından 2:1:1 oranına artırılması sonucundan azot giderim veriminin %11,9'dan %26,7'ye çıktığı gözlenmiştir. Fosfor mol oranının etkisinin incelenmesi amacıyla 2:1:1,3 mol oranının uygulanması durumunda ise fosfor ve azot giderim verimleri sırasıyla %99,84 ve %40,19 olmuştur. Bu sonuçlara göre azot giderim veriminin artırılmasında fosfat miktarının magnezyum miktarından daha etkili olduğu bildirilmiştir.

Bi vd. (2014) anoksik/oksik proses olarak işletilen evsel atıksu arıtma tesisinin son çökeltim tankından alınan atık aktif çamura alkali hidroliz uygulanarak çamurda bulunan fosforun süzöntü suyuna salınması sağlanmış ve ardından süzöntü suyuna MAP uygulanarak fosfor giderimi elde etmek için en uygun işletme koşulları araştırılmıştır. En uygun MAP reaksiyon koşullarını belirlemek için cevap yüzeyi yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Üç seviyeli üç değişkenli Box-Behnken tasarım ile planlanan çalışmalarda Mg/P mol oranı, pH ve reaksiyon süresinin fosfor giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel tasarım kapsamında incelenen faktörlerin en düşük ve en yüksek değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla Mg/P mol oranı için en düşük seviye 1,0 ve en yüksek seviye 1,8 olarak seçilmiştir. Benzer şekilde pH ve reaksiyon süresi için en düşük ve en yüksek seviyeler sırasıyla 8- 10 ve 5-10 dakika olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek fosfor giderim verimleri %41,94 olarak 1,4 Mg/P mol oranında pH 10 iken 15 dakika süreyle yürütülen deney ile Mg/P mol oranı 1,8 ve pH 9,5 olarak 15 dakika süreyle yürütülen deneylerde elde edilmiştir. Deney sonuçlarının

CYY ile değerlendirilmesi sonucunda en yüksek fosfor gideriminin %45,35 olarak, 1,8 Mg/P mol oranı uygulanırken pH 9,7’de 15 dakika reaksiyon süresinde işletilen MAP çöktürmesi ile elde edilebileceği belirlenmiştir.

Hidalgo vd. (2015) tarafından domuz gübresinin anaerobik stabilizasyonun ardından süzüntü suyundan azot ve fosfor giderimi için uygun koşullar araştırılmıştır. pH 8,5-11,5 aralığında 25 dakika süreyle yürütülen deneylerde ham süzüntü suyunda ölçülen N:P mol oranı olan 8:1 stokiyometrik seviyeye getirilmesi için fosfat ilavesi yapılmamış sadece magnezyum mol oranının fosfor giderimine etkisini incelemek amacıyla Mg:P mol oranı 1-1,9:1 uygulanarak deneyler yürütülmüştür. Çalışma sonucunda, en yüksek fosfor giderim veriminin 9,5-10,5 pH aralığında ve Mg:P molar oranı 1,3 olduğunda elde edildiği bildirilmiştir. Bu koşullarda %90-94 fosfor ve %20-25 azot giderimi sağlanmıştır. Mg:P mol oranının daha fazla artırılmasının fosfor giderim verimini etkilemediği belirlenmiştir.

Huang vd. (2015) tarafından evsel atıksuların arıtıldığı bir arıtma tesisinin çamurların anaerobik stabilizasyonunun ardından ayrılan süzüntü suyundan fosforun kimyasal çöktürme ile ayrılması için uygun metal tuzu belirlenmeye çalışılmıştır. Magnezyum klorür ($MgCl_2$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve alüminyum klorür ($AlCl_3$) ile farklı pH değerlerinde yürütülen kimyasal çöktürme deneyleri sonucunda fosfor giderimi için $MgCl_2$ eklenerek MAP çökeleği oluşturulması ile en yüksek fosfor giderim verimi %96 olarak elde edilmiştir.

2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Herhangi bir prosesin tasarımında, istenilen standartlarda ürün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması, en uygun işletme şartlarının belirlenmesine bağlıdır. Kimyasal prosesler açısından bakıldığında prosesin yüksek verimle gerçekleşmesi için pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi birçok değişken parametre oldukça önemlidir. Konvansiyonel optimizasyon çalışmalarında değişken parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi için birden fazla deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, uzun çalışma süreleri gerektirmekte, ekonomik olmamakta, kesin ve hassas proses optimizasyonuna izin vermemektedir (Mason vd. 2003; Wang vd. 2007).

Proses optimizasyonu, verimi artırma ve maliyetini düşürme bakımından büyük avantajlar sağlamaktadır. Optimizasyon metodlarının etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi kolaylaşmaktadır. CYY, çeşitli endüstriyel proseslerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve süreçlerin optimize edilmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerden oluşmaktadır. CYY, araştırmacının daha az sayıda deney yaparak bilgi edinmesine olanak sağlaması, bağımsız değişkenlerin etkilerinin bir arada incelenmesinin mümkün olması ve sistemin matematiksel bir modelle tanımlanarak değişkenler ve proses cevabı arasındaki bağıın ifade edilebilmesi gibi çeşitli avantajları vardır (Myers ve Montgomery). CYY’nin başlıca dezavantajı biyokimyasal prosesler gibi doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başarılı olamamasıdır (Myers ve Montgomery 1995).

CYY yaygın olarak, birkaç girdi değişkeninin (bağımsız değişken) bir ürün oluşumu veya giderim performansını etkilediği durumlar için kullanılmaktadır. Bu performans ölçüsü veya kalite özellikleri cevap olarak adlandırılmaktadır.

Araştırmacının kontrolünde olan bağımsız değişkenler yani prosese etki eden faktörler ile bağımsız değişkenler ve cevap değişkenleri arasındaki bağın yapısı bilindiğinde, bağımsız değişkenlerin değeri, en uygun cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir (Myers ve Montgomery 1995). CYY (i) bağımsız değişkenler ile bu değişkenler için minimum ve maksimum düzeylerin belirlenmesi ve deneylerin yürütülmesi, (ii) proses cevap verilerine göre model oluşturulması, (iii) belirlenen en uygun bağımsız değişkenlerin doğrulanması amacıyla doğrulama deneylerinin yapılması ve (iv) bağımsız değişkenlerin doğrudan ve etkileşimli etkilerinin iki ve üç boyutlu çizimlerle gösterilmesi aşamalarından oluşmaktadır.

CYY'nin ilk aşaması bağımsız değişkenler için literatür verileri göz önüne alınarak minimum ve maksimum sınır değerlerinin belirlenmesidir. Sınır değerlerin belirlenmesi deneylerin daha verimli ve az sayıda yapılmasına ve böylece maliyet ve zamandan tasarruf edilmesine olanak sağlamaktadır. Belirlenen sınır değerlerine göre deneyler tasarlanır ve yürütülür. Tasarlanan deneylerin yürütülmesi sonucu elde edilen proses cevabı verileri ile en iyi uyumu sağlayacak modelin bulunması ikinci aşamayı oluşturmaktadır. En uygun modelin bulunmasında, model parametreleri ile ilgili hipotez testleri, artık analizi ve uyum yetersizliği testleri kullanılabilir. Model oluşturulduktan sonra, üçüncü aşamada en uygun cevap değerini veren en uygun bağımsız değişkenler seçilir ve seçilen koşullar doğrulanır. Bu aşamada, en uygun olduğu belirlenen bağımsız değişken seviyelerinde ek deneyler yapılır. Deneyler sonucunda model ile belirlenen en uygun proses cevabı elde edilebiliyor ise oluşturulan model doğrulanmış demektir. Eğer en uygun proses cevabı elde edilemiyor ise, deneyler veya proses cevabı analizleri tekrarlanarak CYY adımları tekrar uygulanır. İlk üç adımın gerektiği kadar tekrarlanmasının ardından doğrulanabilen bir model oluşturulduğunda, son aşama olarak bağımsız değişkenlerin proses cevabına etkileri incelenir. Bir parametrenin (faktör) ana etkisinin ya da etkileşim (interaksiyon) etkisinin cevap değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları yardımıyla karar verilmektedir (Aslan vd. 2008).

Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model 1.dereceden bir polinomla ifade edilmektedir. Bağımsız parametrelerin etkilerinin yanı sıra içsel etkileşimlerde (interaksiyon) istenen cevap üzerinde etkili olabilmektedir. Bu durumda matematiksel model tanımlanırken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu durumda cevap ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu bir matematiksel model ile ifade edilmektedir (Güven 2004).

Model sonuçları cevap yüzey grafikleri çizilerek incelenmektedir. Cevap yüzey grafikleri ikiden fazla faktörün düzeylerinin cevap değişkeni üzerine etkisinin üç boyutlu olarak gösteriminde kullanılan grafiklerdir. Faktörler ve cevap değişkenleri için oluşturulan model doğrusal olduğunda grafik doğrusal bir şekil alırken, ikinci dereceden terimler içeren bir model ise eğrisel bir şekil almaktadır (Kul 2004). Kontur grafiği, cevap yüzey yöntemlerinin sonuçlarını en iyi şekilde ortaya koyan grafiklerden birisidir. X ve Y eksenlerinde faktörler yer alırken, eksenlerin içinde kalan bölgeler ise cevap yüzeyinin aldığı değerleri göstermektedir. Oluşturulan regresyon modeli doğrusal ise eksenler arasındaki bölge doğrusal çizgilerle ifade edilmekte, ikinci dereceden bir ilişki söz konusu ise daireler şeklinde ifade edilmektedir (Kul 2004).

2.8.1. Cevap yüzey modelleri

Cevap ve bağımsız değişken arasındaki bağı matematiksel formu genel olarak bilinmediğinden birçok CYY probleminde bu bağı tahmin edilmesi gerekmektedir. Sistemin cevabı, bağımsız değişkenin lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden çok terimli denklem, model olarak kullanılabilir. Sistemin cevap yüzeyinde bir eğrilik varsa ikinci dereceden çok terimli denklemler kullanılmalıdır. İkinci dereceden çok terimli modeller, çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden cevap fonksiyonunun tahmin edilmesinde kolaylık sağlamaktadır.

Paket istatistik programların çoğu CYY uygulaması için ikinci dereceden çok terimli modelleri kullanmaktadır. İkinci dereceden çok terimli bir modelde sadece bir tane bölgesel maksimum veya bölgesel minimum nokta olduğu için bu modelin kullanımı daha kolaydır. Eğer ikinci dereceden bir model uygun değilse bağımsız değişkenlerin veya cevabın transformasyonu yapılarak ya da bağımsız değişkenlerin aralıkları değiştirilerek cevabın eğiliminin açıklanması sağlanmalıdır. Örneğin, biyokimyasal proseslerde sıcaklığın etkisi çan şeklindeki eğrilerle açıklanabilmektedir. Bu eğriler simetrik değil ise, sıcaklığın etkisi ikinci dereceden çok terimli bir model ile açıklanamamaktadır. Üssel modeller de çok terimli modellere benzer modeller olup bu modellerin katsayıları da en küçük kareler yöntemiyle tahmin edilebilmektedir. Fakat çok terimli modellerde olduğu gibi veri grubu dışını tahmin edebilmek mümkün olmamaktadır (Koç ve Ertekin 2010). Küçük kareler metoduyla polinomdaki parametreler belirlenir ve belirlenen yüzey kullanılarak cevap yüzey analizleri gerçekleştirilir. Belirlenen yüzey, gerçek cevap fonksiyonu için iyi bir tahmin ise, belirlenen yüzeyin analizi gerçek sistemin analiziyle eşdeğer olacaktır.

2.8.2. Merkezi kompozit tasarım

Model parametrelerinin daha etkili olabilmesi, verilerin toplanmasında uygun deney tasarımlarının yapılmasıyla mümkündür. Deneysel tasarımda kullanılan çeşitli metotlar mevcut olmakla birlikte Merkezi kompozit tasarım (MKT), CYY içerisinde bulunan ve en çok kullanılan tasarım metotlarından biridir (Whang ve Wan 2009). MKT arka arkaya yapılacak deney planları için önerilmektedir. MKT, beş seviyeli kısmi faktöriyel deneme planı olmakla birlikte, iki düzey noktası, eksen noktaları ve merkez noktalar olmak üzere üç kısımda incelenebilmektedir. Merkezi ve eksenel noktaların tasarıma dâhil edilmesiyle MKT ile ikinci dereceden denklem tahmini yapılabilmektedir. Ayrıca, MKT’de bulunan ortogonal bloklaşma ve döndürülebilirlik özellikleri ile ikinci derece modeldeki karesel terimlerin tahmini yapılabilmektedir. Ortogonal bloklaşmış tasarımlar, model terimlerinin ve blok etkilerinin birbirlerinden bağımsız olarak tahmin edilmesini ve regresyon katsayıları arasındaki değişimin minimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Döndürülebilir tasarımlar ise tasarım merkeziyle diğer noktalar arasındaki uzaklıkların eşit olması sebebiyle, tahmin kalitesi artmaktadır (Kasapoğlu 2007).

Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, faktörün +1 veya -1 yani en yüksek ve en düşük düzeylerinden oluşmaktadır (Şahan 2008). Merkez noktalar, deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen, parametrelerin faktöriyel noktalarının orta noktalarıdır (Şahan 2008). MKT yönteminde araştırmacı tarafından yapılacak olan deney sayısı 2.3’de verilen bağıntı kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$N = 2^k + k + n_0 \quad k < 5 \quad (2.3)$$

Burada; N yapılacak deney sayısını, k proses üzerinde etkisi olduğu kabul edilen faktör sayısını ve n_0 merkez noktada yapılması istenen deney sayısını ifade etmektedir. CYY'de, modelde yer alacak faktörlerin en az üç düzeyli olması istenmektedir. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden interaksiyon etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilmektedir. Eksen noktaları ise modeldeki ikinci dereceden terimlerin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Deneysel çalışma sonucunda elde edilecek olan modelin uygunluğu istatistiksel olarak ANOVA testi kullanılarak analiz edilmektedir.

2.8.3. Cevap yüzey yöntemi analizi

Regresyon modeli oluşturulduktan sonra modelin bağımsız değişkenler ve proses cevabı arasındaki ilişkiyi ne derece açıkladığı ve modelin yaptığı tahminlerin hassasiyeti araştırılmalıdır (İkiz vd. 2000). Oluşturulan modelin gerçek ortalama yanıtı temsil etmekteki başarısı test edilmelidir. Bu amaçla, varyans katsayısının, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması ile model uygunsuzluğunun test edilmesi gibi yöntemleri uygulanmaktadır.

Faktör ya da modelin etkisine ve hata terimi varyansına göre ortalama hataların karesinin oranı (F) varyans oranı olarak da adlandırılmaktadır. Bu oran, modelin anlamlılığının ölçülmesini sağlamaktadır. Modelin kabul edilebilir olması için anlamlı olması gerekir (Noordin vd. 2004). Regresyon analizi bir veya birden fazla bağımsız değişkenin bağımlı bir değişken ile arasındaki ilişkilerin matematiksel eşitliklerle açıklanması sürecidir. Bağımsız değişken sayısının birden fazla olması durumunda çoklu regresyon, bir olduğunda ise basit regresyon söz konusudur (Orhunbilge 2002).

Ayrıca, modelin deneysel veriyi doğru bir şekilde tanımlayıp tanımlamadığı tespit edilmelidir. İyi bir model cevaptaki değişimin tamamını açıklamalıdır. Regresyon katsayısı bu kriter için önemli bir ölçü olup model tarafından hesaplanan değişimin toplam değişime bölünmesiyle tespit edilir. Farklı katsayıların belirlenmesiyle kontrolünün yapılması mümkündür. Bunlardan biri 0 ile 1 arasında değer alan regresyon katsayısıdır (R^2). Bu değer bire yaklaştıkça model sonucunda bulunan değer ve gözlenen değer arasındaki ilişkinin iyi olduğu söylenebilir. Düzeltilmiş R^2 ise modeldeki değişken sayılarının nasıl etkilediğini inceleyen istatistiki bir değerdir. Regresyon katsayısı R^2 değişiminin model tarafından ne kadarlık bir kısmının açıklandığını belirtir. R^2 değerinin yüksek olması, gözlenen ve model sonucu tespit edilen değerler arasındaki ilişkinin iyi olması anlamına gelmektedir. Düzeltilmiş R^2 değerinin de yüksek olması gözlenen ve model sonucu tespit edilen değerler arasındaki ilişkinin ne kadar iyi olduğunu destekleyecektir. Ayrıca, düzeltilmiş R^2 değeri değişken sayısının fazla olduğu deneylerde değişken sayısında yapılacak eleme ya da arttırma konusunda da fikir verir (Montgomery 2005).

Yanıt yüzey yönteminde, oluşturulan tasarıma göre yapılan deneyler sonucu elde edilen proses cevabı verileri kullanılarak uygun model oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu model gerçek proses cevabına sadece bir yaklaşım olduğu için, tahmin edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil

modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataları da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hata, model uygunsuzluğu olarak adlandırılmaktadır. İstatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemsiz olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery 1995).

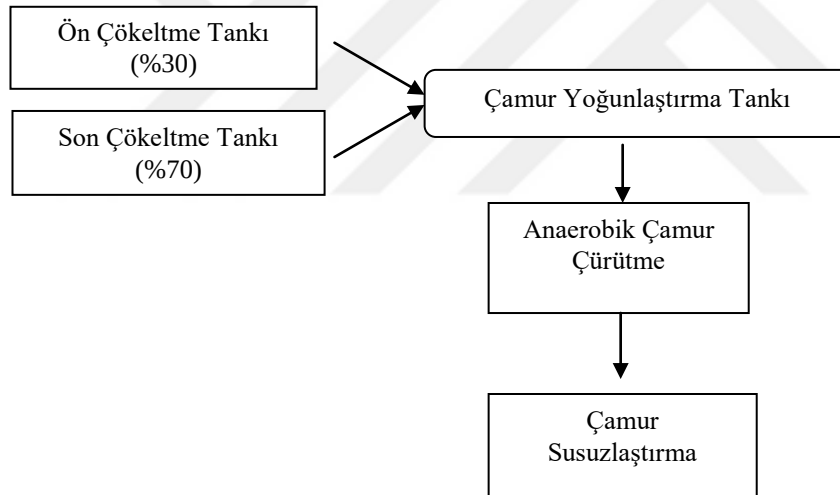


3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MAP Çöktürmesi Deneylerinde Kullanılan Stabilizasyon Uygulanmış Çamurların Temini ve Süzüntü Sularının Ayrılması

Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi'nde (AAT) atıksudan karbon, azot ve fosfor giderimi amacıyla anaerobik/anoksik/aerobik proseslerden oluşan aktif çamur sistemi uygulanmaktadır. Tesiste oluşan çamurların arıtımı amacıyla çamura sırasıyla, mekanik çamur yoğunlaştırma, anaerobik çürütme, çamur susuzlaştırma üniteleri ve arıtma çamuru termal kurutma ve kojenerasyon işlemleri uygulanmaktadır.

Atıksuda bulunan çökebilir katı maddelerin %90'ı ön çökeltme havuzunda sudan ayrılır. Dibe çöken ve çürüme özelliği gösteren %3-5 KM yoğunluğundaki çamur, ızgaradan geçirilerek mekanik yoğunlaştırma tankına alınır. Benzer şekilde biyolojik arıtma uygulanırken açığa çıkan atık aktif çamur son çökeltim havuzunda toplanır ve mekanik yoğunlaştırma tankına gönderilir. Böylece, mekanik yoğunlaştırma tankına %30 ön çökeltim çamur ve %70 atık aktif çamur içeren arıtma çamurları toplanmış olur. Yoğunlaştırma tankında çamurun stabil halde kalabilmesi için havalandırma işlemi yapılır. Yoğun çamur (%4-5 KM) anaerobik çamur çürütme tanklarına iletilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Antalya hurma AAT çamur arıtımı akım şeması

Hurma AAT'nde %30 ön çökeltim çamur ve %70 atık aktif çamur içeren arıtma çamuru karışımı yoğunlaştırıldıktan sonra anaerobik çamur stabilizasyonu uygulanmaktadır. MAP çöktürmesi deneylerinde kullanılmak üzere anaerobik stabilizasyon uygulanmış arıtma çamurları Hurma AAT anaerobik çürütme tankı çıkışından temin edilmiştir. Anaerobik stabilizasyon çamurlarına santrifüje dayalı çöktürme uygulanarak (15 dakika, 3000 rpm) süzüntü suyu çamurdan ayrılmıştır. Toplanan süzüntü suları MAP deneyleri yapılana kadar +4 °C'de saklanmıştır.

MAP çöktürmesi deneylerinde kullanılan aerobik olarak çürütülmüş çamur süzüntü suyu ise laboratuvarımızda işletilen ATAD reaktöründen temin edilmiştir. ATAD uygulanan çamur Hurma AAT'nden temin edilen çamurların %4-5 KM içerecek şekilde mekanik susuzlaştırılmasının ardından %50 oranında ön çökeltim ve %50

oranında son çökeltim çamuru içerecek şekilde karıştırılması ile oluşturulmuştur. ATAD prosesi 21 gün süreyle uygulanmıştır. ATAD'a tabi tutulan çamura anaerobik çamura benzer şekilde santrifüje dayalı çöktürme uygulanarak (15 dakika, 3000 rpm) süzüntü suyu çamurdan ayrılmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında süzüntü suyu MAP deneyleri yapılana kadar +4 °C'de saklanmıştır.

3.2. MAP Deneylerinin Planlanması

MAP çöktürmesi ile yüksek azot giderim verimi elde etmek için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım yöntemlerinden CYT kullanılmıştır.

Kaynak taraması sonucundan süzüntü suyundan MAP çöktürmesi ile azot ve/veya fosfor giderimine yönelik çalışmalarda farklı pH, reaksiyon süresi ve mol oranları en uygun değerler olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, bağımsız değişkenler olarak pH, giriş magnezyum mol oranı, giriş fosfor mol oranı ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Bağımsız değişkenlerin her biri için en düşük ve en yüksek seviyeler Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi seçilmiştir.

Çizelge 3.1. MAP deneyleri için seçilen bağımsız değişkenler ile seviyeleri

Değişken Kodu	Bağımsız Değişken	Düşük Düzey (-1)	Yüksek Düzey (+1)
A	pH	8	9,5
B	Magnezyum mol oranı	1	2
C	Fosfor mol oranı	1	1,5
D	Reaksiyon süresi (dakika)	10	60

Belirlenen bağımsız proses değişkenleri ve bu bağımsız değişkenlerin seviyeleri deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş olan Design Expert® istatistiksel paket programının deneme sürümüne aktarılmıştır (Design Expert 2011). Farklı stabilizasyon proseslerinin uygulanmasının ardından ayrılan süzüntü sularının her ikisi içinde 4 bağımsız değişken için 2^4+4+1 olmak üzere toplam 42 MAP çöktürmesi deneyi yürütülmüştür. Design Expert® program tarafından cevap yüzey tasarımı kapsamında yürütülmesi gereken deney setleri Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi önerilmiştir.

Proses cevabı olarak ise MAP çökmesi sonrasında sıvı fazda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları seçilmiştir. CYT içerisinde yer alan MKT metodu ile oluşturulan deneysel plan kapsamında yürütülen deneyler sonucunda prosesin cevabını tanımlayan gerçek modele en yakın olan regresyon modeli oluşturulmuştur. Program tarafından önerilen deneylerin yapılmasıyla proses cevabına ait elde edilen veriler kullanılarak önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testi ile tespit edilmiştir. Modelin uygunluğu R^2 ile ifade edilmiş ve istatistiksel önemi F testi ile incelenmiştir. Elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız değişkenler ve proses cevabı için maksimizasyon ve minimizasyon kriterleri ile önem ağırlıkları belirlenerek optimizasyon yapılmıştır. Model sonucunda en uygun olduğu önerilen işletme koşulları doğrulama deneyleri yapılarak doğrulanmıştır.

3.3. MAP Deneylerinin Yürütülmesi

MAP çöktürmesi deneyleri sırasında deneysel tasarım tarafından önerilen $Mg:NH_4:PO_4$ sitokiyometrik oranını sağlamak amacıyla süzüntü suyuna eklenmesi gereken magnezyum ve fosfor miktarlarının hesaplanması amacıyla öncelikle ham süzüntü suyunun amonyum ve fosfat konsantrasyonları belirlenmiştir. Başlangıçtaki amonyum konsantrasyonu esas alınarak her bir deney sırasında eklenmesi gereken magnezyum ve fosfat miktarı hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda hedeflenen magnezyum ve fosfor mol oranlarını elde etmek için eklenmesi gereken magnezyum ve fosfor miktarları hesaplanırken öncelikle süzüntü suyunda mevcut olan azotun mol bazında miktarı 3.1’de görülen formül ile belirlenmiştir:

$$mol_{NH_4} = \frac{C_{NH_4}}{M_{NH_4}} \quad (3.1)$$

Burada mol_{NH_4} , bir litre süzüntü suyunda bulunan amonyum azotu mol miktarını (mol/l); C_{NH_4} 1 litre süzüntü suyunda bulunan amonyum azotu konsantrasyonunu (mg/l), ve M_{NH_4} , amonyum azotunun moleküler ağırlığını (gr/mol) ifade etmektedir. Atıksuda kaç mol amonyum olduğunun hesaplanmasının ardından belirlenen magnezyum mol oranına göre eklenmesi gereken magnezyum miktarı 3.2’de görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$C_{Mg} = B \times mol_{NH_4} \times M_{Mg} \quad (3.2)$$

Burada; C_{Mg} 1 litre süzüntü suyuna eklenmesi gereken magnezyum konsantrasyonunu (mg/l); B, deneyde uygulanacak Mg mol oranını; ve M_{Mg} , magnezyumun moleküler ağırlığını (gr/mol) ifade etmektedir. Ardından deneylerde magnezyum kaynağı olarak kullanılacak magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) konsantrasyonu 3.3’te görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$C_{MgCl_2} = C_{Mg} \times \frac{M_{MgCl_2}}{M_{Mg}} \quad (3.3)$$

Burada; C_{MgCl_2} eklenmesi gereken $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ konsantrasyonunu (mg/l) ve $M_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$, magnezyum klorürün moleküler ağırlığını (gr/mol) ifade etmektedir. Son olarak eklenmesi gereken magnezyum klorür miktarı deneylerde kullanılacak reaksiyon hacmi (ml) ile magnezyum konsantrasyonun çarpılması ile hesaplanmıştır.

MAP çöktürmesi deneylerinde fosfor kaynağı olarak potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) seçilmiştir. Benzer hesaplamalar eklenecek fosfor miktarının belirlenmesi içinde yapılmıştır. Farklı olarak eklenecek fosfor miktarı belirlenirken ham süzüntü suyunun fosfor konsantrasyonu çıkarılarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler			
	A: pH	B: Mg (mol oranı)	C: Süre (dak)	D: PO ₄ -P (mol oranı)
1	8	1	60	1
2	8	1	10	1
3	8	1	60	1
4	8	1	10	1
5	8	1	60	1,5
6	8	1	10	1,5
7	8	1	60	1,5
8	8	1	10	1,5
9	8	1,5	35	1,25
10	8	2	60	1
11	8	2	10	1
12	8	2	60	1
13	8	2	10	1
14	8	2	60	1,5
15	8	2	10	1,5
16	8	2	60	1,5
17	8	2	10	1,5
18	9	1	35	1,25
19	9	1,5	35	1
20	9	1,5	60	1,25
21	9	1,5	10	1,25
22	9	1,5	35	1,25
23	9	1,5	35	1,25
24	9	1,5	35	1,5
25	9	2	35	1,25
26	10	1	60	1
27	10	1	10	1
28	10	1	60	1
29	10	1	10	1
30	10	1	60	1,5
31	10	1	10	1,5
32	10	1	60	1,5
33	10	1	10	1,5
34	10	1,5	35	1,25
35	10	2	60	1
36	10	2	10	1
37	10	2	60	1
38	10	2	10	1
39	10	2	60	1,5
40	10	2	10	1,5
41	10	2	60	1,5
42	10	2	10	1,5

Anaerobik stabilizasyon sonrası ayrılan süzüntü suyu ve ATAD sonrası ayrılan süzüntü suyunda ölçülen amonyum konsantrasyonlarına göre her bir süzüntü için ayrı ayrı magnezyum ve fosfor kaynakları distile su içinde çözdürülerek çözelti hazırlanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre magnezyum ve fosfor kaynağı çözeltilerinde olacak magnezyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat miktarları MAP deneylerinde magnezyum ve fosfor mol oranlarının 1 olarak uygulanması durumunda 5 ml çözelti eklenmesini sağlayacak şekilde hesaplanmıştır.

MAP çöktürmesi deneylerinde 50 ml süzöntü suyu kullanılmış olup, her bir deneyde uygulanacak mol oranına göre magnezyum ve fosfor kaynakları eklenmiştir. Deneyler sırasında farklı miktarlarda magnezyum ve fosfor kaynakları kullanıldığı için her bir deneyde toplam hacim olarak seçilen 70 ml hacme ulaşmak için eksik kalan miktar distile su eklenerek tamamlanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (25 °C) yürütülmüş olup, magnezyum ve fosfor kaynaklarının ilavesinin ardından 6 N ve 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak pH ayarı yapılmıştır. pH'ın istenen seviyelerine ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır. MAP deneyleri sırasında pH sürekli izlenmiş ve pH'ın istenen seviyede tutulması için gerektiğinde 1 N NaOH veya 1 N sülfürik asit (H_2SO_4) eklenmiştir. Deneysel tasarıma göre belirlenen reaksiyon süresi boyunca beher karıştırılmıştır. MAP çöktürmesi deneylerinin yürütüldüğü deney düzeneği Şekil 3.2'de görülmektedir.

Reaksiyon süresi sonunda süzöntü suyunda katı ve sıvı fazların ayrılması için 1 saat süreyle çökelmeye bırakılmıştır (Uysal vd. 2010; Huang vd. 2015). Çökelek oluşuktan sonra numunelerden üst sıvı faz ayrılmış ve amonyum azotu analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmaların tamamlanmasının ardından, farklı proses değişkenleri uygulanarak yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri ile elde edilen proses cevabı (sıvı fazda azot konsantrasyonu), Design Expert® programına girilmiş ve girilen veriler kullanılarak proses cevabı için önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testleri ile değerlendirilmiştir. Değerlendirmenin ardından en uygun olduğu belirlenen koşullarda doğrulama deneyleri yapılmış ve farklı stabilizasyon işlemlerinin ardından ayrılan süzöntü sularından yüksek verimle amonyum giderimi elde etmek için en uygun MAP prosesi işletme koşulları belirlenmiştir.



Şekil 3.2. MAP çöktürmesi deney düzeneği

3.4. Analitik Yöntemler

3.4.1. Amonyum azotu analizleri

Numunelerin amonyum azotu konsantrasyonu standart metotlara göre SM 4500-NH₃ B distilasyon ve SM 4500-NH₃ C titrimetrik metodun uygulanması ile ölçülmüştür (APHA 2005). Bu amaçla, amonyum azotu konsantrasyonuna göre belirlenen miktardaki numune cam balona koyulmuş ve distile su eklenerek numune 500 ml'ye seyreltilmiştir. Ardından balona 25 ml borat tampon çözeltisi eklenmiş ve makro kjeldahl düzeneğinde distilasyon işlemi uygulanmıştır. Distilasyon işlemi 250 ml distilat 50 ml borik asit ile karışık indikatör çözeltisi içeren erlene dolana kadar sürdürülmüştür. Erlen içerisinde toplanan distilattaki amonyum azotu miktarı, 0,02 N H₂SO₄ titrasyon çözeltisi ile açık leylak renk gözlenene kadar titre edilmesi ile belirlenmiştir. Son olarak numunenin amonyum azotu konsantrasyonu 3.4'de görülen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$N = \frac{(A - B) \times N \times 14 \times 1000}{V} \quad (3.4)$$

Burada; A numune için titrasyonda harcanan H₂SO₄ titrasyon çözeltisi hacmini (ml), B şahit için titrasyonda harcanan H₂SO₄ titrasyon çözeltisi hacmini (ml), N H₂SO₄ titrasyon çözeltisinin normalitesini ve V Numune hacmini (ml) ifade etmektedir.

3.4.2. Ortofosfat analizleri

Numunelerin ortofosfat analizleri SM 4500-P D-kalay klorür metoduna göre belirlenmiştir (APHA 2005). Deneysel prosedüre göre 5 ml numune cam balona aktarılmış ve distile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. 100 ml'ye tamamlanmış numuneye 4 ml amonyum molibdat ile 0,5 ml kalay klorür eklenmiştir. Ardından numunenin ortofosfat konsantrasyonu önceden kalibre edilmiş spektrofotometrede kolorimetrik olarak ölçülmüştür.

3.4.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri

Numunelerin KOİ konsantrasyonları Uluslararası Su Örgütü (ISO) tarafından önerilen yönteme göre belirlenmiştir (ISO6060 1986). Bu yönteme göre, numune iyice karıştırılarak 350-700 mg/l KOİ içerecek hacimde numune 250 ml'lik erlene aktarılmış ve distile su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. 10 ml'lik numunelere 5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 15 ml gümüş sülfat-sülfürik asit ilave edilmiştir. Cam balonlar soğutucuya takılmış ve balon içeriği geri soğutma altında 2 saat süreyle kaynatılmıştır. 2 saat sonunda cam balonlar ısıtıcıdan ayrılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelere 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilmiş ve standart demir (II) amonyum sülfat (DAS) çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kiremit kırmızısı rengine dönene kadar titrasyon yapılmıştır. Renk değişimi için sarf edilen DAS miktarına göre numunenin KOİ konsantrasyonu 3.5'de görülen formül ile hesaplanmıştır.

$$KOİ(mg / L) = \frac{(A - B) \times M \times 8 \times 1000}{V} \quad (3.5)$$

Bu formülde; A şahit için harcanan DAS miktarını (ml), B numune için harcanan DAS miktarını (ml), M DAS normalitesini (mol/L), 8 oksijenin mili eşdeğer ağırlığını ve 1000 ml/L birim çevirmesini ifade etmektedir.

3.5. MAP Çökeleklerinin Gübre Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi

Anaerobik stabilizasyon ve ATAD uygulanmasının ardından ayrılan süzüntü sularında yüksek verimle amonyum azotu gidermek için uygulanması gereken en uygun MAP çöktürmesi işletme koşullarının belirlenmesinin ardından, en uygun işletme koşullarında elde edilen MAP çökeleklerinin metal konsantrasyonları ölçülerek çökeleklerin organik gübre olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, MAP çökmesi sırasında meydana gelen farklı reaksiyonlar sonucu MAP çökeleği içerisinde kalabilecek olan iz elementler ile ağır metallerin varlığı ve konsantrasyonları endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrofotometresi (ICP-MS) cihazı ile belirlenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Süzüntü Sularının Karakterizasyonu

Hurma AAT'nin ön çöktürme ve son çöktürme tanklarından temin edilen artıma çamurları ile yürütülen ATAD prosesi sonrası ayrılan süzüntü suları ile Hurma AAT arıtma çamurlarının anaerobik stabilizasyon sonrası ayrılan süzüntü sularının karakterizasyonu Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. MAP çöktürmesi uygulanan süzüntü sularının karakterizasyonu

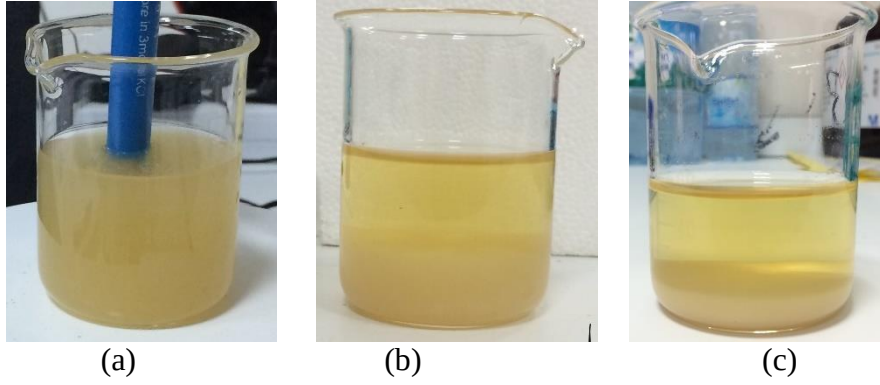
Parametre	Anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü suyu	ATAD ardından ayrılan süzüntü suyu
KOİ (mg/l)	1678,00	975,60
NH ₄ -N (mg/l)	806,40	322,15
PO ₄ -P (mg/l)	166,80	73,17

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, AAT anaerobik stabilizasyon ünitesi çıkışından temin edilen arıtma çamurundan ayrılan süzüntü sularının KOİ konsantrasyonu 1678 mg/l, amonyum azotu konsantrasyonu 806,40 mg/l ve ortofosfat konsantrasyonu 166,80 mg/l olarak ölçülmüştür. Ön çökeltim ve son çökeltim çamurlarına laboratuvarımızda 35 °C'de 21 gün süreyle uygulanan ATAD prosesinin ardından arıtma çamurundan ayrılan süzüntü sularında KOİ, amonyum azotu ve ortofosfat konsantrasyonları ise sırasıyla, 975,60 mg/l, 322,15 mg/l ve 73,17 mg/l olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına göre stabilizasyon işlemlerinde farklı oranlarda olsa da aynı ön çökeltim ve son çökeltim çamurları kullanılmasına rağmen stabilizasyon prosesleri ardından ayrılan süzüntü sularının KOİ, amonyum ve ortofosfat konsantrasyonları oldukça farklıdır. Bu doğrultuda her iki süzüntü suyu da farklı atıksular olarak ele alınarak MAP çöktürmesi deneyleri yürütülmüştür.

4.2. ATAD Ardından Ayrılan Süzüntü Suyundan MAP Çöktürmesi ile Azot Giderimi

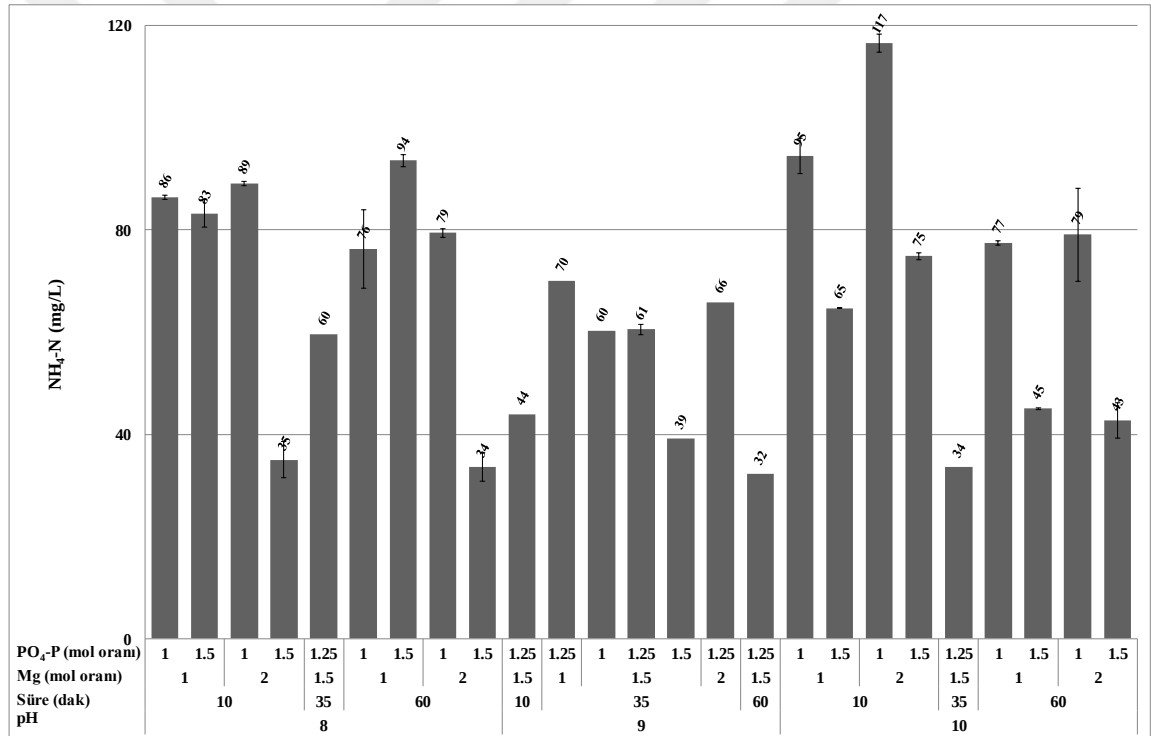
4.2.1. MAP çöktürmesi deney sonuçları

ATAD'ın ardından ayrılan süzüntü sularında başlangıçta ölçülen 322,15 mg/l amonyum azotu konsantrasyonu MAP çöktürmesi deneylerinde 50 ml numunenin magnezyum ile fosfor kaynakları ve distile su kullanılarak 70 ml'ye tamamlanmasıyla seyrelmiştir. Bu doğrultuda, MAP çöktürme deneyleri sırasında deney başlangıcında ölçülen amonyum azotu konsantrasyonu 230,25 mg/l olmuştur. ATAD prosesi sonrası ardından ayrılan süzüntü suları ile CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri sonucu numunelerden sıvı ve katı fazlar ayrılmıştır. ATAD ardından ayrılan süzüntü sularına MAP çöktürmesi uygulanmasının ardından katı ve sıvı fazların ayrılması Şekil 4.1'de görüldüğü gibi gözlenmiştir.



Şekil 4.1. (a) MAP çöktürmesi sırasında; (b) numune çökelmeye bırakıldıktan 5 dakika sonra ve (c) numune 60 dakika çökdikten sonra sıvı ve katı fazların durumu

60 dakika süreyle uygulanan çökelme işleminin ardından ayrılan sıvı fazlarda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2. ATAD ardından ayrılan süzöntü sularına uygulanan MAP çöktürmesi sonucu sıvı fazda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları

CYY ve MKT ile oluşturulan MAP prosesi işletme koşullarında yürütülen deneyler sonucunda başlangıç 230,25 mg/l amonyum azotu konsantrasyonuna göre en yüksek amonyum giderim verimi %86,32 olarak pH 9’da 60 dakika süreyle magnezyum mol oranı 1,5 ve fosfor mol oranı 1,25 olarak uygulanan MAP çöktürmesi deneyinde elde edilmiştir. Aynı pH seviyesinde yürütülen diğer deneyler incelendiğinde reaksiyon süresinin azalmasının azot giderim verimini düşürdüğü, diğer yandan magnezyum ve

fosfor mol oranlarının artmasının amonyumun sıvı fazdan giderilmesine katkı sağladığı görülmektedir.

En düşük amonyum giderim verimi ise pH 10'da 10 dakika süreyle magnezyum mol oranı 2 ve fosfor mol oranı 1 olarak uygulanan MAP çöktürmesi deneyinde %49,38 olarak hesaplanmıştır. Aynı pH seviyesinde yürütülen diğer deneyler incelendiğinde reaksiyon süresinin ve fosfor mol oranının artmasının azot giderim verimini arttırdığı görülmektedir.

Farklı işletme koşullarında elde edilen amonyum azotu konsantrasyonları karşılaştırıldığında genel olarak 10 dakika reaksiyon süresi ile düşük magnezyum ve fosfor mol oranlarının uygulandığı MAP çöktürmesi deneylerinde düşük azot giderim verimi elde edilmiştir. pH açısından değerlendirildiğinde pH 9'da yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde genel olarak diğer pH değerlerinden daha düşük amonyum azotu konsantrasyonları ölçülmüştür.

4.2.2. MAP çöktürmesi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması

ATAD uygulanan arıtma çamurlarından ayrılan süzöntü sularına uygulanan MAP çöktürmesi prosesi için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla MKT deney tasarımının önerdiği MAP deneyleri sonucunda proses cevabı olarak seçilen sıvı fazda amonyum konsantrasyonlarına ait veriler kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır.

İstatistik analizler sonucunda amonyum giderimi regresyon katsayısı (R^2) 0,9094 ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,8543 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Oluşturulan modele göre en yüksek amonyum giderim verimi elde edilebilmek için MAP çöktürmesi deneylerinin pH 10 ve reaksiyon süresi 60 dakika iken magnezyum ve fosfor mol oranlarının farklı kombinasyonlarında yürütülmesi gerektiği belirlenmiştir. Belirlenen 3 farklı magnezyum ve fosfor mol oranını içeren ve en uygun olduğu belirlenen proses işletme koşullarında model tarafından bu deneylerin yapılması sonucu elde edileceği hesaplanan ve MAP çöktürme deneyleri sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. MAP çöktürmesi prosesinin ilk optimizasyon sonuçları

Bağımsız Değişkenler				Proses Cevabı: NH ₄ -N (mg/l)	
A: pH	B: Mg (mol oranı)	C:Süre (dak)	D: PO ₄ -P (mol oranı)	Model ile hesaplanan	Deney sonucu
10	1,39	60	1,55	19,90	34,30
10	1,45	60	1,5	18,42	41,30
10	1,36	60	1,48	5,74	58,33

Çizelge 4.2'de görülen en uygun olduğu belirlenen işletme koşullarında model ile hesaplanan ve MAP çöktürmesi deneylerinin yürütülmesinin ardından ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları uyumlu olmamıştır. Bu nedenle ilk optimizasyon çalışması sonucu belirlenen işletme koşullarında yürütülen deneylerin sonuçları

programa eklenmiş ve tekrar istatistiksel analizler yapılmıştır. İkinci optimizasyon çalışmasının sonunda amonyum giderimi regresyon katsayısı (R^2) 0,9606 ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,9044 olan üçüncü dereceden (kübik) model ile tanımlanmıştır. Oluşturulan modele göre en yüksek amonyum giderim verimi elde edilebilmek için MAP çöktürmesi deneylerinin pH 9,93’de ve reaksiyon süresi 60 dakika iken 1,4 magnezyum ve 1,38 fosfor mol oranları uygulanarak yürütülmesi gerekmektedir. Belirlenen işletme koşullarında MAP çöktürmesi deneylerinin yürütülmesi sonunda model tarafından 13,74 mg/l amonyum konsantrasyonu elde edileceği hesaplanmıştır. Ancak, hesaplanan değerin doğrulanması amacıyla yürütülen deney sonucunda amonyum azotu konsantrasyonu 56 mg/l olarak ölçülmüştür. Model tarafından önerilen ve deney sonucu ölçülen değerler uyumlu olmadığı için son yapılan deneyin sonuçları da programa yazılarak optimizasyon çalışması tekrarlanmıştır. Uygulanan tüm MAP çöktürmesi deneylerinin sonuçlarını içeren üçüncü optimizasyon çalışması sonucunda modelin uyumsuzluğunu gidermek için yapılan terim azaltma adımları uygulanarak regresyon katsayısı (R^2) 0,9624 ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,9263 olan üçüncü dereceden (kübik) model ile amonyum giderimi modellenmiştir. Üçüncü modelleme çalışmasına göre MAP çöktürmesi deneyi sonucunda en düşük azot konsantrasyonunu 32,01 mg/l olarak elde edebilmek için MAP çöktürmesi deneyinin pH’ın 9,5, magnezyum mol oranının 1,62 ve fosfor mol oranının 1,5 olduğu durumda 60 dakika süreyle yürütülmesi gerekmektedir. Model tarafından önerilen işletme koşullarında yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri sonucunda amonyum azotu konsantrasyonu 28,00 mg/l olarak ölçülmüştür. Model ile hesaplanan ve deney sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları uyumlu olduğu için oluşturulan üçüncü modelin ATAD sonrası ayrılan süzöntü sularından MAP çöktürmesi ile amonyum azotu giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna varılmıştır. Design Expert programı tarafından önerilen üçüncü derece modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

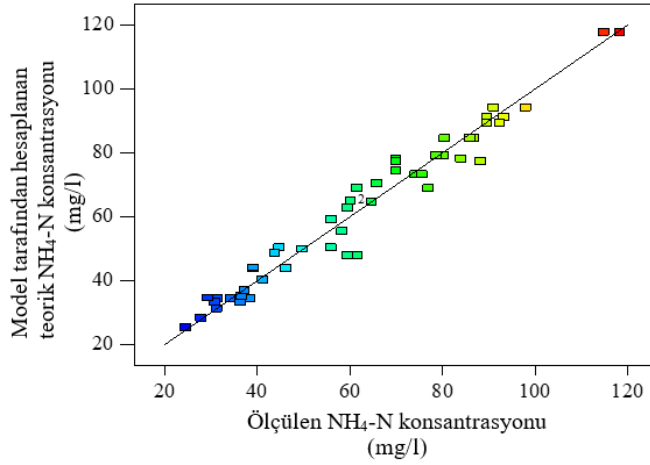
$$\begin{aligned} \text{Amonyum azotu (mg/l)} = & 48,03 - (34,80 \times A) - (56,59 \times B) - (7,07 \times C) - (10,52 \times D) + (8,27 \times A \times B) - (5,87 \times A \times C) - (2,19 \times A \times D) - (2,63 \times B \times C) - (8,91 \times B \times D) + (2,77 \times C \times D) + (24,49 \times B^2) - (6,29 \times C^2) + (6,57 \times D^2) - (1,16 \times A \times B \times C) + \\ & (5,22 \times A \times B \times D) - (38,59 \times A^2 \times D) - (36,62 \times A \times B^2) + (52,22 \times A \times C^2) + (24,63 \times B^2 \times C) - (25,00 \times B \times C^2) + (23,04 \times B \times D^2) + (35,52 \times C^2 \times D) - (25,32 \times C \times D^2) + \\ & (20,15 \times A^3) + (54,55 \times B^3) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Amonyum azotu (mg/l)} = & 2406,38519 - (587,81831 \times \text{pH}) - (260,70513 \times \text{Mg}) + (27,86247 \times \text{Süre}) - (968,07754 \times \text{PO}_4) + (241,74205 \times \text{pH} \times \text{Mg}) - (4,32854 \times \text{pH} \times \text{Süre}) + (670,62472 \times \text{pH} \times \text{PO}_4) + (2,22374 \times \text{Mg} \times \text{Süre}) - (2042,16712 \times \text{Mg} \times \text{PO}_4) + (13,60641 \times \text{Süre} \times \text{PO}_4) + (143,16951 \times \text{Mg}^2) - (0,49903 \times \text{Süre}^2) - \\ & (649,58365 \times \text{PO}_4^2) - (0,091837 \times \text{pH} \times \text{Mg} \times \text{Süre}) + (41,84348 \times \text{pH} \times \text{Mg} \times \text{PO}_4) - (41,24926 \times \text{pH}^2 \times \text{PO}_4) - (91,44303 \times \text{pH} \times \text{Mg}^2) + (0,060512 \times \text{pH} \times \text{Süre}^2) + \\ & (1,10369 \times \text{Mg}^2 \times \text{Süre}) - (0,070305 \times \text{Mg} \times \text{Süre}^2) + (637,70836 \times \text{Mg} \times \text{PO}_4^2) + (0,039650 \times \text{Süre}^2 \times \text{PO}_4) - (6,37375 \times \text{Süre} \times \text{PO}_4^2) + (2,09220 \times \text{pH}^3) + \\ & (161,06307 \times \text{Mg}^3) \end{aligned} \quad (4.2)$$

4.2’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.3’de verilmiştir. Amonyum azotu konsantrasyonuna ait model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu elde edilen gözlenen değerler Şekil 4.3’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

4.2.3. Cevap yüzey yöntemi MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi

ATAD sonrası ayrılan süzöntü sularından yüksek verimle amonyum azotu gidermek için uygun MAP çöktürmesi işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla oluşturulan model ile bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametrelerinin proses cevabı olarak seçilen amonyum azotu konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. MAP çöktürmesi ile amonyum azotu gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları

Çizelge 4.3. MAP çöktürme modeli ANOVA testi sonuçları

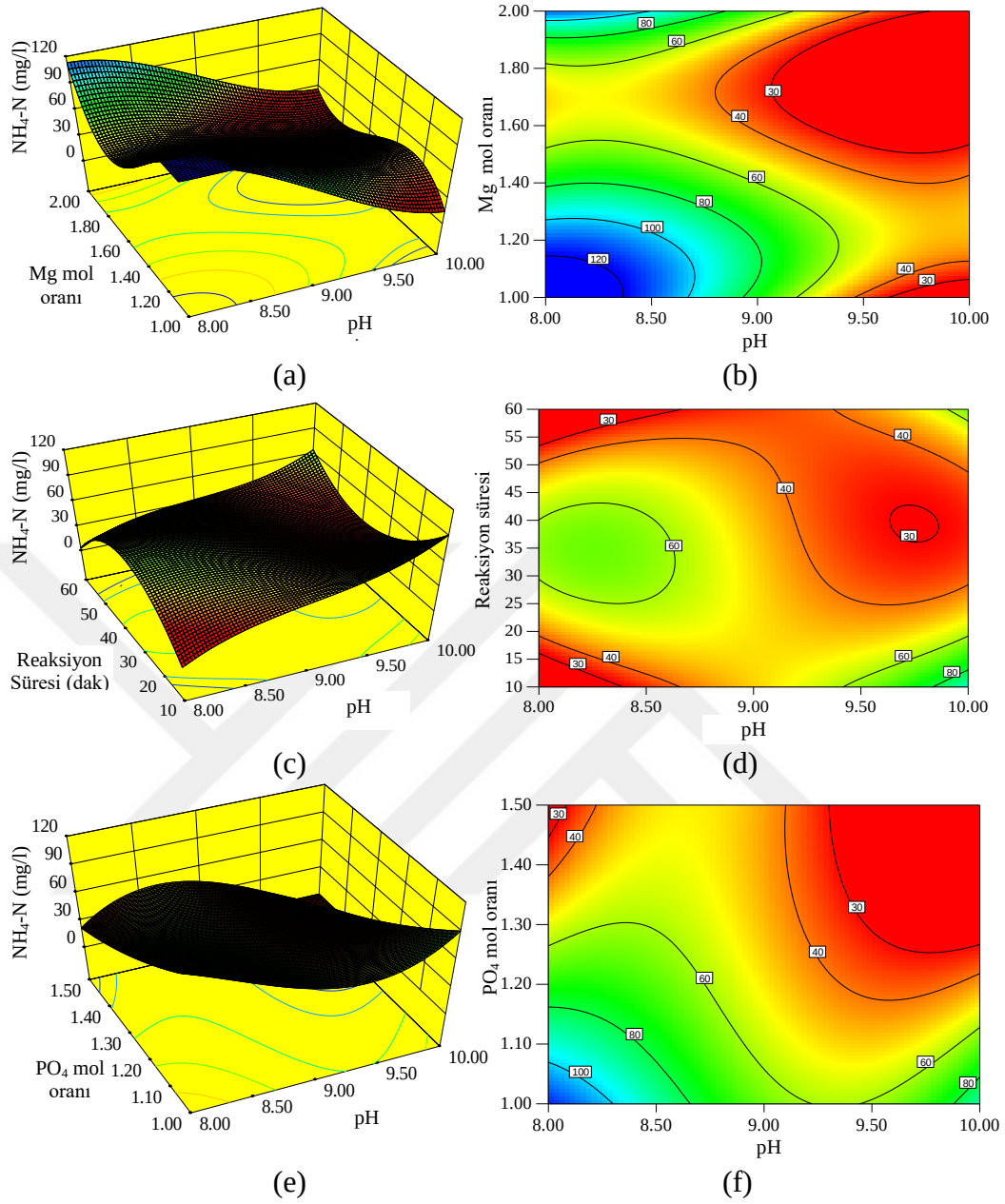
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	28316,99	1132,68	26,64	< 0,0001
A-pH	696,05	696,05	16,37	0,0004
B-Mg	304,86	304,86	7,17	0,0127
C-Reaksiyon Süresi	114,97	114,97	2,70	0,1122
D-PO ₄	226,80	226,80	5,33	0,0291
AB	2190,50	2190,50	51,51	< 0,0001
AC	1121,98	1121,98	26,38	< 0,0001
AD	153,15	153,15	3,60	0,0689
BC	221,23	221,23	5,20	0,0310
BD	2542,98	2542,98	59,80	< 0,0001
CD	246,74	246,74	5,80	0,0234
B ²	2166,73	2166,73	50,95	< 0,0001
C ²	115,31	115,31	2,71	0,1117
D ²	154,99	154,99	3,64	0,0673
ABC	43,07	43,07	1,01	0,3235
ABD	873,25	873,25	20,53	0,0001
A ² D	300,19	300,19	7,06	0,0133
AB ²	493,79	493,79	11,61	0,0021
AC ²	853,72	853,72	20,08	0,0001
B ² C	278,56	278,56	6,55	0,0166
BC ²	333,01	333,01	7,83	0,0095
BD ²	399,62	399,62	9,40	0,0050
C ² D	221,01	221,01	5,20	0,0311
CD ²	430,33	430,33	10,12	0,0038
A ³	340,25	340,25	8,00	0,0089
B ³	296,07	296,07	6,96	0,0139
Model uyumsuzluğu	534,59	59,40	1,77	0,1489

Design Expert programı, istatistiksel analiz sonucunda amonyum azotu konsantrasyonunun üçüncü derece model ile tanımlanmasını önermiştir. Önerilen model (4.2) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Model tarafından p>0,05 bulunan parametreler istatistiksel olarak önemsiz kabul edilmektedir. Bu nedenle, model oluşturulurken regresyon ve düzeltilmiş regresyon katsayılarının birbirine yaklaştırılması ve ayrıca model uyumsuzluğunun önemsiz hale getirilmesi amacıyla p değeri 0,05’den oldukça yüksek olan parametreler modelden çıkarılarak model iyileştirilmesi yapılmıştır. Bu doğrultuda, deney sonuçlarına göre model oluşturmak için istatistiksel açıdan önemsiz olduğu belirlenen pH’a ait ikinci dereceden etki (A²) ile pH-Mg-PO₄, Mg-süre-PO₄, pH²-süre, pH-PO₄² ve Mg²-PO₄ arasındaki etkileşimlerin üçüncü dereceden etkileri ile süre ve PO₄’ün üçüncü dereceden etkileri (C3 ve D3) modelden çıkarılmıştır.

Üçüncü derece model içerisinde yer alan pH, magnezyum mol oranı ve fosfor mol oranı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A, B ve D) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, reaksiyon süresini ifade eden C değişkenine ait p değeri 0,1122 olarak hesaplanmıştır. Model tarafından p>0,05 bulunan parametreler istatistiksel olarak önemsiz olduğu önerildiği için reaksiyon süresinin amonyum azotu giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan pH-Mg, pH-süre, Mg-süre, Mg-PO₄ ve süre-PO₄ etkileri ile Mg’un ikinci dereceden etkisi (Mg²) istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur.

Ayrıca, pH-Mg-PO_4 , $\text{pH}^2\text{-PO}_4$, pH-Mg^2 , pH-süre^2 , $\text{Mg}^2\text{-süre}$, Mg-süre^2 , Mg-PO_4^2 , $\text{süre}^2\text{-PO}_4$ ve süre-PO_4^2 sonucu ortaya çıkan üçüncü derece etkileşimler ile pH ve Mg'un üçüncü dereceden etkileri (A^3 ve B^3) düşük p değerleri ($p<0,05$) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Modele ait regresyon katsayısı (R^2) 0,9624 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %96,24'ünün önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş- R^2 (0,9263) değerinin R^2 değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

Cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4(a)'da cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna, sabit 1,25 PO_4 mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, pH ile birlikte Mg mol oranının etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Yaklaşık olarak pH 9,5'e kadar pH seviyelerinde sabit pH uygulanması durumunda, Mg mol oranının yaklaşık 1,5 mol oranına kadar arttırılmasıyla amonyum azotu konsantrasyonunun azaldığı, Mg mol oranının daha fazla arttırılması durumunda ise amonyum azotu konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. CY grafiğine göre, sabit Mg mol oranı uygulanması durumunda pH'nın arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasını sağlamaktadır. Şekil 4.4(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 1,25 PO_4 mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşulları uygulandığında en düşük amonyum azotu konsantrasyonu pH'nın yaklaşık 9,20-10 arası ve Mg mol oranının 1,6-2 arası uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Bu bölgede pH arttıkça Mg mol oranının azaltılması ile amonyum azotu konsantrasyonun azalması sağlanabilmektedir.



Şekil 4.4. Amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): pH-Mg mol oranı CYG; (b): pH-Mg mol oranı KG; (c): pH-süre CYG; (d): pH-süre KG; (e): pH- PO_4 mol oranı CYG; (f): pH- PO_4 mol oranı KG.

Şekil 4.4(c)'de cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit 1,25 PO_4 ve 1,5 Mg mol oranı koşullarında, pH ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Düşük ve yüksek sabit reaksiyon sürelerinde pH'ın artması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına neden olurken, orta seviye reaksiyon sürelerinde pH'ın artması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Sabit düşük pH seviyelerinde reaksiyon süresinin yaklaşık 40 dakikaya kadar arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olurken, reaksiyon süresinin 40 dakikadan 60 dakikaya arttırılması amonyum azotu

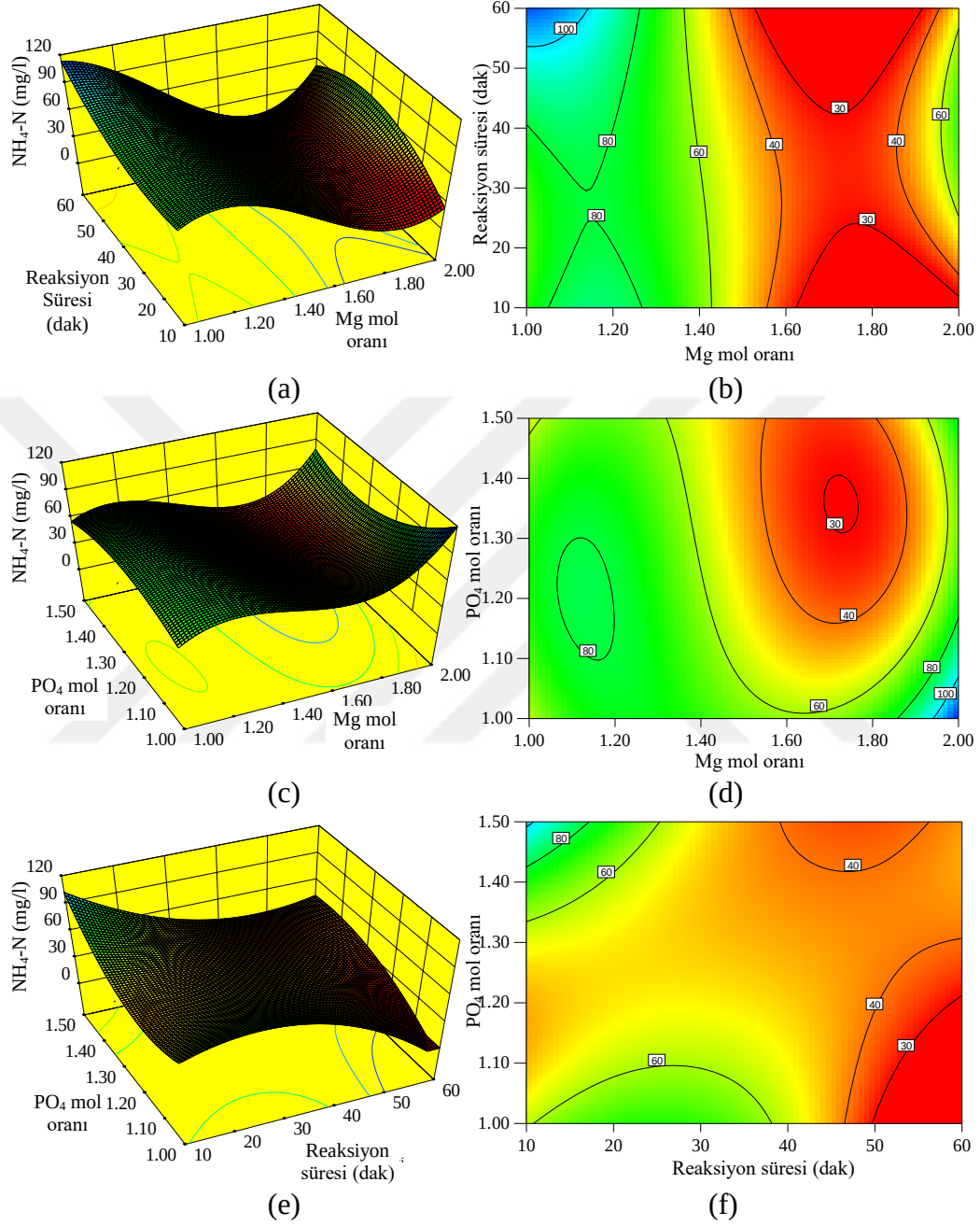
konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Bunun tersine sabit yüksek pH değerlerinde reaksiyon süresinin yaklaşık 40 dakikaya kadar arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasına sebep olurken, reaksiyon süresinin 40 dakikadan 60 dakikaya arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Şekil 4.4(d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; düşük amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit 1,25 PO_4 ve 1,5 Mg mol oranı koşullarında, pH ve reaksiyon süresinin farklı kombinasyonlarının uygulanması ile elde edilebileceği görülmektedir.

Şekil 4.4(e)'de cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna, sabit 1,5 Mg mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, pH ile birlikte PO_4 mol oranının etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, yüksek ve düşük sabit pH değerlerinde fosfor konsantrasyonunun artmasının amonyum azotu konsantrasyonunun arttırdığı, çalışmaya göre orta seviye pH olan 9 civarı pH değerlerinde ise fosfor mol oranının arttırılmasının amonyum azotu konsantrasyonunu etkilemediği görülmektedir. Şekil 4.4(f)'de verilen kontur grafiğine göre, fosfor mol oranlarının 1,00-1,30 arasındaki değerlerde uygulanması durumunda pH'nın arttırılması amonyum azotu giderimini arttırırken, 1,30-1,50 arası fosfor mol oranlarında düşük amonyum azotu konsantrasyonu elde etmek için pH'nın düşük (8-8,2) veya yüksek (9,4-10) uygulanması gerektiği görülmektedir. Şekil 4.2 (e ve f)'ye göre fosfor mol oranının arttırılması genel olarak amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır.

Şekil 4.5'de cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna magnezyum ve fosfor mol oranları ile reaksiyon süresinin etkisini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri verilmiştir. Amonyum azotu konsantrasyonun, sabit pH 9 ve 1,25 PO_4 mol oranı koşullarında, reaksiyon süresi ve Mg mol oranı ile değişimini açıklayan CY grafiğinden görüleceği üzere (Şekil 4.5(a)), sabit reaksiyon sürelerinde Mg mol oranının yaklaşık 1,8'e kadar artması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlarken, Mg mol oranının 1,8'den 2,0'ye arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Mg mol oranının 1,00 ve 1,6 arasında uygulanması durumundan reaksiyon süresinin amonyum azotu konsantrasyonuna herhangi bir etkisi olmaz iken, Mg mol oranı 1,8 ve 2,0 arası uygulandığında reaksiyon süresinin 10 dakikadan 50 dakikaya arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunu arttırmakta, sürenin 50 dakikadan 60 dakikaya çıkarılması durumunda ise amonyum azotu konsantrasyonu azalmaktadır. Şekil 4.5(b)'de görülen kontur grafiğine göre, sabit pH 9 ve 1,25 PO_4 mol oranı koşullarında, düşük amonyum azotu konsantrasyonu 1,6-2,0 arası Mg mol oranlarında, 10-20 dakika arası veya 40-60 dakika arası reaksiyon sürelerinin uygulanması ile elde edilebilir.

Şekil 4.5(c)'de verilen ve sabit pH 9 ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, magnezyum ve fosfor mol oranlarının amonyum azotu konsantrasyonuna etkisini gösteren CY grafiğine göre sabit PO_4 mol oranlarında Mg mol oranının yaklaşık 1,8 mol oranına kadar arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azaltılmasını sağlarken, Mg mol oranının 1,8'den 2'ye kadar arttırılmasını amonyum azotu konsantrasyonunu arttırmaktadır. Mg mol oranının 1,0 ve 1,4 arasında uygulanması durumunda PO_4 mol oranının arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun etkilememektedir. Ancak, Mg mol oranı 1,4-2,0 arası uygulandığında PO_4 mol oranını 1,0'dan yaklaşık 1,3'e arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlarken PO_4 mol oranının 1,3'den 1,5'e arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.5(d)'de verilen kontur grafiğine

göre, sabit pH 9 ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, düşük amonyum azotu konsantrasyonu elde etmek için Mg mol oranı 1,7 civarında ve PO_4 mol oranı 1,35 civarında uygulanmalıdır.



Şekil 4.5. Amonyum azotu konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Mg mol oranı-süre CYG; (b): Mg mol oranı-süre KG; (c): Mg- PO_4 mol oranları CYG; (d): Mg- PO_4 mol oranları KG; (e): süre- PO_4 mol oranı CYG; (f): süre- PO_4 mol oranı KG.

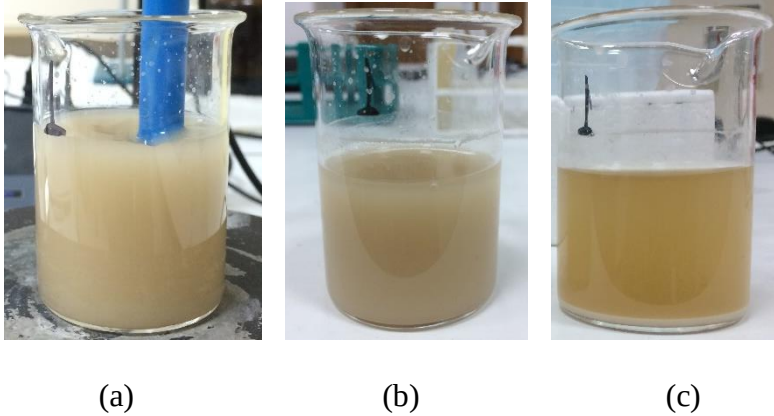
Amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit pH'nın 9 ve Mg mol oranının 1,5 uygulandığı koşullarda, PO_4 mol oranı ve reaksiyon süresinin etkisini inceleyen CY grafiğine göre (Şekil 4.5(e)), reaksiyon süresi 10-15 ve 40-60 dakika arasında

uygulandığında, PO_4 mol oranının arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Diğer yandan reaksiyon süresi 15-40 arası uygulandığında PO_4 mol oranının arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Sabit PO_4 mol oranlarında ise reaksiyon süresinin arttırılması sonucu amonyum azotu konsantrasyonu azalmaktadır. Reaksiyon süresi ve PO_4 mol oranına ait kontur grafiğine göre (Şekil 4.5(f)), pH'nın 9 ve Mg mol oranının 1,5 uygulandığı koşullarda, düşük amonyum azotu konsantrasyonu elde edebilmek için 50-60 dakika reaksiyon süresinde PO_4 mol oranının yaklaşık 1,00-1,20 arası uygulanması gerekmektedir.

4.3. Anaerobik Stabilizasyonun Ardından Süzüntü Suyundan MAP Çöktürmesi ile Azot Giderimi

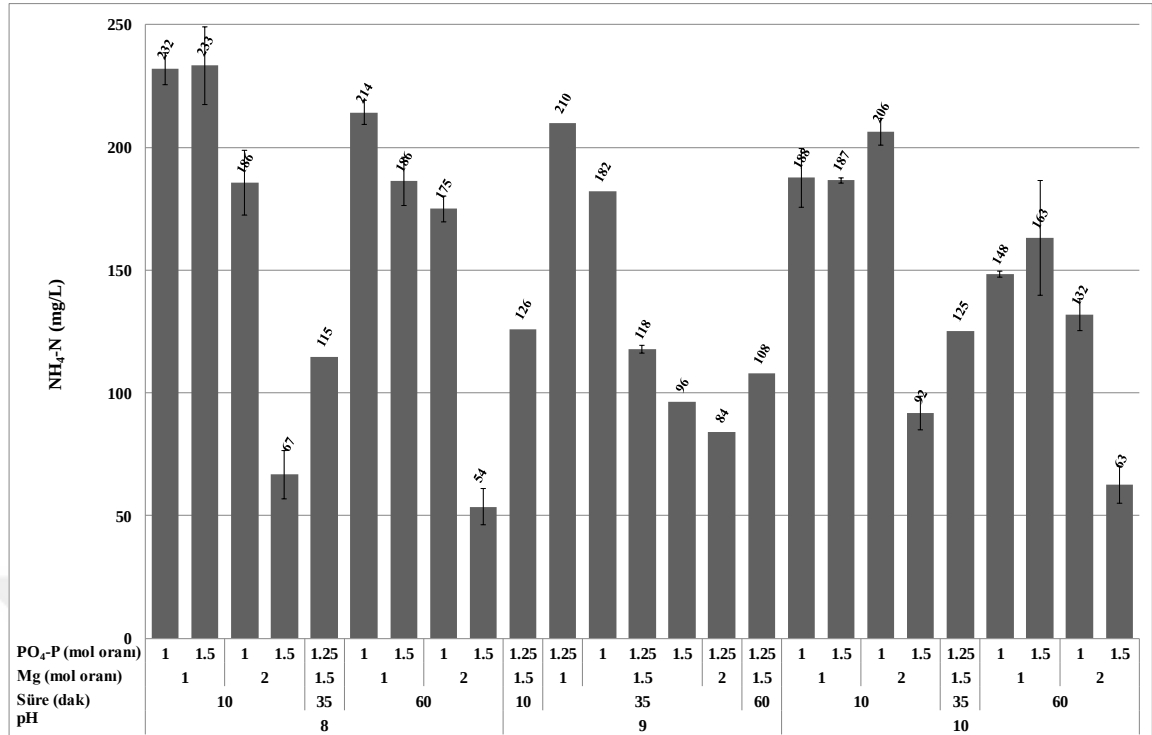
4.3.1. MAP çöktürmesi deney sonuçları

ATAD sonrası ayrılan süzüntü sularıyla yürütülen MAP çöktürmesi deneylerine benzer şekilde, anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü suları ile yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde 50 ml süzüntü suyuna magnezyum ile fosfor kaynakları ve distile su eklenmiş ve toplam reaksiyon hacmi 70 ml'ye tamamlanmıştır. Süzüntü sularının başlangıçta ölçülen 806,40 mg/l amonyum azotu konsantrasyonu, süzüntü sularının seyrelmesi sonucu MAP çöktürme deneyleri başlangıcında 576,80 mg/l olarak ölçülmüştür. Anaerobik stabilizasyon prosesi sonrası ardından ayrılan süzüntü suları ile CYY içerisinde MKT ile oluşturulan deney planına göre yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri sonucu numunelerden sıvı ve katı fazlar ayrılmıştır. Anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü sularına MAP çöktürmesi uygulanmasının ardından katı ve sıvı fazların ayrılması Şekil 4.6'da görüldüğü gibi gözlenmiştir.



Şekil 4.6. (a) MAP çöktürmesi sırasında; (b) numune çökelmeye bırakıldıktan 5 dakika sonra ve (c) numune 60 dakika çöeldikten sonra sıvı ve katı fazların durumu

60 dakika süreyle uygulanan çökeltme işleminin ardından ayrılan sıvı fazlarda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7. Anaerobik stabilizasyon sonrası süzöntü suyuna MAP çöktürmesi uygulanması sonucu sıvı fazda ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları

CYY içerisinde MKT ile oluşturulan MAP prosesi işletme koşullarında yürütülen deneyler sonucunda başlangıç 576,80 mg/l amonyum azotu konsantrasyonuna göre en yüksek amonyum giderim verimi %90,72 olarak pH 8’de 60 dakika süreyle magnezyum mol oranı 2,00 ve fosfor mol oranı 1,50 olarak uygulanan MAP çöktürmesi deneyinde elde edilmiştir. Aynı pH seviyesinde yürütülen diğer deneyler incelendiğinde reaksiyon süresinin azalmasının azot giderim verimini düşürdüğü, diğer yandan magnezyum ve fosfor mol oranlarının artmasının amonyumun sıvı fazdan giderilmesine katkı sağladığı görülmektedir.

En düşük amonyum giderim verimi ise pH 8’da 10 dakika süreyle magnezyum mol oranı 1 ve fosfor mol oranı 1 ile 1,5 olarak uygulanan MAP çöktürmesi deneylerinde %59,55 olarak hesaplanmıştır. Aynı pH seviyesinde yürütülen diğer deneyler incelendiğinde fosfor mol oranının artmasının azot giderim verimini arttırdığı görülmektedir.

Farklı işletme koşullarında elde edilen amonyum azotu konsantrasyonları karşılaştırıldığında yüksek magnezyum ve fosfor mol oranlarının uygulandığı MAP çöktürmesi deneylerinde yüksek azot giderim verimleri elde edilmiştir.

4.3.2. MAP çöktürmesi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması

Anaerobik stabilizasyon uygulanan arıtma çamurlarından ayrılan süzöntü sularına uygulanan MAP çöktürmesi prosesi için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla MKT deney tasarımının önerdiği MAP deneyleri sonucunda

proses cevabı olarak seçilen sıvı fazda amonyum konsantrasyonlarına ait veriler kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır.

İstatistik analizler sonucunda amonyum giderimi regresyon katsayısı (R^2) 0,9094 ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,9872 olan üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmıştır. Oluşturulan modele göre yüksek amonyum giderim verimi elde edilebilmek için MAP çöktürmesi deneylerinin 60 dakika süreyle iki farklı koşulda yürütülebileceği belirlenmiştir. Belirlenen farklı proses işletme koşullarında model tarafından bu deneylerin yapılması sonucu elde edileceği hesaplanan ve MAP çöktürme deneyleri sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları Çizelge 4.4’de görülmektedir.

Çizelge 4.4. MAP çöktürmesi prosesinin ilk optimizasyon sonuçları

Bağımsız Değişkenler				Proses Cevabı: $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	
A: pH	B: Mg (mol oranı)	C:Süre (dak)	D: $\text{PO}_4\text{-P}$ (mol oranı)	Model ile hesaplanan	Deney sonucu
8	1,68	60	1,45	14,73	51,52
9,7	1,78	60	1,5	17,33	41,07

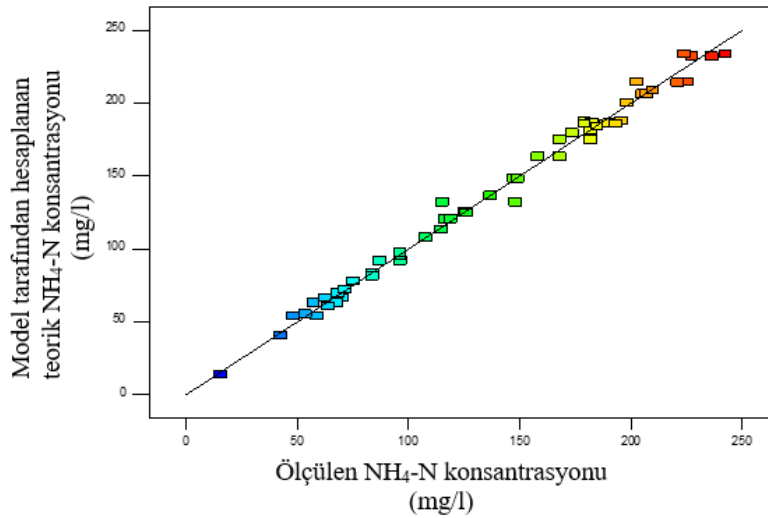
Çizelge 4.4’de görülen en uygun olduğu belirlenen işletme koşullarında model ile hesaplanan ve MAP çöktürmesi deneylerinin yürütülmesinin ardından ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları uyumlu olmamıştır. Bu nedenle ilk optimizasyon çalışması sonucu belirlenen işletme koşullarında yürütülen deneylerin sonuçları programa eklenmiş ve tekrar istatistiksel analizler yapılmıştır. İlk optimizasyon kapsamında yürütülen MAP deneylerinin sonuçları programa aktararak optimizasyon çalışması tekrarlanmıştır. Uygulanan tüm MAP çöktürmesi deneylerinin sonuçlarını içeren ikinci optimizasyon çalışması sonucunda modelin uyumsuzluğunu gidermek için yapılan terim azaltma adımları uygulanarak regresyon katsayısı (R^2) 0,9912 ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,9770 olan üçüncü dereceden (kübik) model ile amonyum giderimi modellenmiştir.

Üçüncü modelleme çalışmasına göre MAP çöktürmesi deneyi sonucunda yüksek amonyum giderim verimi sağlayarak sıvı fazda düşük azot konsantrasyonunu elde edebilmek için MAP çöktürmesi deneyinin pH’ın 9,8, magnezyum mol oranının 1,71 ve fosfor mol oranının 1,5 olduğu durumda 60 dakika süreyle yürütülmesi gerekmektedir. Model tarafından önerilen işletme koşullarında amonyum azotu konsantrasyonunun 13,93 mg/l olması ön görülmüş olup, MAP çöktürmesi deneyi sonucunda modele göre amonyum azotu konsantrasyonu 15,68 mg/l olarak ölçülmüştür. Model ile hesaplanan ve deney sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları uyumlu olduğu için oluşturulan modelin anaerobik stabilizasyon sonrası ayrılan süzüntü sularından MAP çöktürmesi ile amonyum azotu giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna varılmıştır. Design Expert programı tarafından önerilen üçüncü derece modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
\text{Amonyum azotu (mg/l)} = & 120,63 - (26,87 \times A) - (215,86 \times B) - (570 \times C) + \\
& (92,37 \times D) + (12,03 \times A \times B) - (4,85 \times A \times C) + (6,06 \times A \times D) + (0,096 \times B \times C) - \\
& (25,65 \times B \times D) + (1,85 \times C \times D) - (1,37 \times A^2) + (25,53 \times B^2) - (4,39 \times C^2) + \\
& (17,49 \times D^2) - (5,15 \times A \times B \times C) + (1,04 \times A \times B \times D) + (5,80 \times A \times C \times D) + \\
& (3,59 \times B \times C \times D) + (69,82 \times A^2 \times B) - (17,09 \times A^2 \times C) - (53,65 \times A^2 \times D) + \\
& (72,31 \times A \times B^2) + (73,87 \times A \times C^2) - (162,55 \times A \times D^2) + (34,52 \times B^2 \times C) - \\
& (80,12 \times B^2 \times D) - (163,11 \times B \times C^2) + (119,89 \times B \times D^2) + (149,44 \times C^2 \times D) - \\
& (24,87 \times C \times D^2) + (32,72 \times A^3) + (153,16 \times B^3) - (2,75 \times C^3) - (135,30 \times D^3)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
\text{Azot giderimi (mg/l)} = & 20473,56152 + (3165,92125 \times \text{pH}) + (27834,89525 \times \text{Mg}) + \\
& (43,52416 \times \text{Süre}) - (1,04995 \times 10^5 \times \text{PO}_4) - (3353,16781 \times \text{pH} \times \text{Mg}) + \\
& (3,29867 \times \text{pH} \times \text{Süre}) + (10343,99640 \times \text{pH} \times \text{PO}_4) + (22,24454 \times \text{Mg} \times \text{Süre}) - \\
& (6065,94915 \times \text{Mg} \times \text{PO}_4) - (36,93352 \times \text{Süre} \times \text{PO}_4) - (802,01589 \times \text{pH}^2) - \\
& (6605,82155 \times \text{Mg}^2) - (1,46482 \times \text{Süre}^2) + (50961,75990 \times \text{PO}_4) - (0,41190 \times \text{pH} \times \\
& \text{Mg} \times \text{Süre}) + (8,3200 \times \text{pH} \times \text{Mg} \times \text{PO}_4) + (0,92797 \times \text{pH} \times \text{Süre} \times \text{PO}_4) + \\
& (1,14834 \times \text{Mg} \times \text{Süre} \times \text{PO}_4) + (139,63968 \times \text{pH}^2 \times \text{Mg}) - (0,68379 \times \text{pH}^2 \times \text{Süre}) - \\
& (214,60419 \times \text{pH}^2 \times \text{PO}_4) + (289,24133 \times \text{pH} \times \text{Mg}^2) + (0,11819 \times \text{Süre}^2 \times \text{pH}) - \\
& (2600,72969 \times \text{pH} \times \text{PO}_4^2) + (5,52380 \times \text{Mg}^2 \times \text{Süre}) - (1281,92575 \times \text{Mg}^2 \times \text{PO}_4) - \\
& (0,52195 \times \text{Mg} \times \text{Süre}^2) + (3836,56253 \times \text{Mg} \times \text{PO}_4^2) + (0,95639 \times \text{Süre}^2 \times \text{PO}_4) - \\
& (15,91702 \times \text{Süre} \times \text{PO}_4^2) + (32,71766 \times \text{pH}^3) + (1225,29927 \times \text{Mg}^3) - \\
& (1,76246 \times 10^4 \times \text{Süre}^3) - (8659,49182 \times \text{PO}_4^3)
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Eşitlik 4.4’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen amonyum azotu konsantrasyonları

Amonyum azotu konsantrasyonuna ait model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu elde edilen gözlenen değerler Şekil 4.8’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

4.3.3. Cevap yüzey yöntemi MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi

Anaerobik stabilizasyon sonrası ayrılan süzöntü sularından yüksek verimle amonyum azotu gidermek için uygun MAP çöktürmesi işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla oluşturulan model ile bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametrelerinin proses cevabı olarak seçilen amonyum azotu konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. MAP çöktürmesi ile amonyum azotu gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. MAP çöktürme modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	$2,025 \times 10^5$	5956,63	69,81	< 0,0001
A-pH	181,81	181,81	2,13	0,1592
B-Mg	4259,61	4259,61	49,92	< 0,0001
C-Reaksiyon Süresi	2,40	2,40	0,028	0,8683
D-PO ₄	747,02	747,02	8,76	0,0075
AB	4632,22	4632,22	54,29	< 0,0001
AC	751,61	751,61	8,81	0,0073
AD	1177,60	1177,60	13,80	0,0013
BC	0,30	0,30	$3,494 \times 10^3$	0,9534
BD	21066,43	21066,43	246,91	< 0,0001
CD	109,05	109,05	1,28	0,2710
A ²	4,87	4,87	0,057	0,8135
B ²	1683,69	1683,69	19,73	0,0002
C ²	49,72	49,72	0,58	0,4538
D ²	793,55	793,55	9,30	0,0061
ABC	849,64	849,64	9,96	0,0048
ABD	34,65	34,65	0,41	0,5309
ACD	1077,63	1077,63	12,63	0,0019
BCD	413,00	413,00	4,84	0,0391
A ² B	1943,33	1943,33	22,78	0,0001
A ² C	131,78	131,78	1,54	0,2276
A ² D	767,32	767,32	8,99	0,0068
AB ²	1372,59	1372,59	16,09	0,0006
AC ²	3344,57	3344,57	39,20	< 0,0001
AD ²	4045,62	4045,62	47,42	< 0,0001
B ² C	476,17	476,17	5,58	0,0279
B ² D	743,72	743,72	8,72	0,0076
BC ²	1679,66	1679,66	19,69	0,0002
BD ²	1427,67	1427,67	16,73	0,0005
C ² D	1168,19	1168,19	13,69	0,0013
CD ²	381,35	381,35	4,47	0,0466
A ³	283,08	283,08	3,32	0,0828
B ³	2227,76	2227,76	26,11	< 0,0001
C ³	0,55	0,55	$6,425 \times 10^3$	0,9369
D ³	1680,34	1680,34	19,69	0,0002
Model uyumsuzluğu	154,79	38,70	0,40	0,8046

Design Expert programı, istatistiksel analiz sonucunda amonyum azotu konsantrasyonunun üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmasını önermiştir. Önerilen model (4.4) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Model tarafından $p > 0,05$ bulunan parametreler istatistiksel olarak

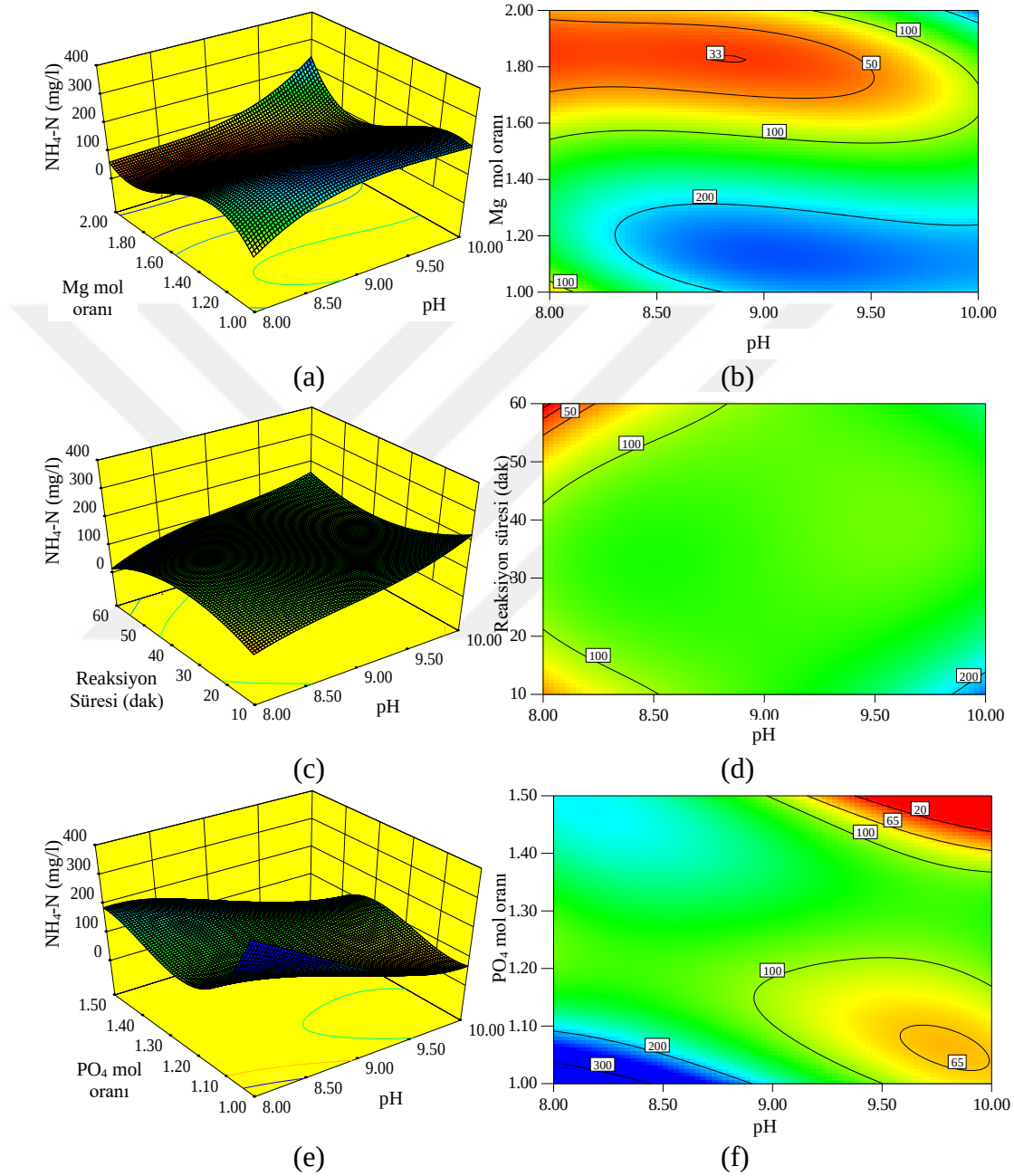
önemsiz kabul edilmektedir. Üçüncü derece model içerisinde yer alan magnezyum mol oranı ve fosfor mol oranı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (B ve D) sahip oldukları düşük p değerleri ($p < 0,05$) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, pH'ı ifade eden A değişkeni ve reaksiyon süresini ifade eden C değişkenine ait p değerleri 0,05'den yüksek hesaplanmıştır. Model tarafından $p > 0,05$ bulunan parametreler istatistiksel olarak önemsiz olduğu önerildiği için pH ve reaksiyon süresinin amonyum azotu giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan pH-Mg, pH-süre, pH-PO₄ ve Mg-PO₄ etkileri ile Mg ve PO₄ mol oranlarının ikinci dereceden etkileri (B² ve D²) istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur.

Üçüncü derece etkileşimler incelendiğinde; pH-Mg-süre, pH-süre-PO₄, Mg-Süre-PO₄, pH₂-Mg, pH₂-süre, pH-Mg₂, pH-süre₂, pH-PO₄₂, Mg₂-süre, Mg₂-PO₄, Mg-süre₂, Mg-PO₄₂, süre₂-PO₄ ve süre-PO₄₂ sonucu ortaya çıkan üçüncü derece etkileşimler düşük p değerleri ($p < 0,05$) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Ayrıca, Mg ve PO₄ mol oranlarının üçüncü dereceden etkileri (B₃ ve D₃) düşük p değerleri ($p < 0,05$) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Modele ait regresyon katsayısı (R²) 0,9912 olarak hesaplanması, toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %99,12'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş R² (0,9770) değerinin R² değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

Cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9(a)'da cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna, sabit 1,25 PO₄ mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, pH ile birlikte Mg mol oranının etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Yaklaşık olarak pH 9,9'a kadar pH seviyelerinde sabit pH uygulanması durumunda, Mg mol oranının arttırılmasıyla amonyum azotu konsantrasyonunun azaldığı, pH'ın 10 civarı uygulanması durumunda ise Mg mol oranının 1,7 mole kadar arttırılması ile amonyum gideriminin arttığı ancak Mg mol oranının daha fazla arttırılması durumunda amonyum azotu konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. CY grafiğine göre, yaklaşık 1,8 mole kadar sabit Mg mol oranı uygulanması durumunda pH'ın arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunu etkilememekte, ancak Mg mol oranı yaklaşık 1,8-2,0 mol arasındayken pH'ın yaklaşık 9,9'dan daha fazla arttırılması çıkış amonyum konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.9(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 1,25 PO₄ mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşulları uygulandığında amonyum azotu konsantrasyonu pH'ın yaklaşık 8,7-8,8 arası ve Mg mol oranının 1,8-1,85 mol arası uygulandığı bölgede 33 mg/l'ye kadar azaltılabilmektedir.

Şekil 4.9(c)'de cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit 1,25 PO₄ ve 1,5 Mg mol oranı koşullarında, pH ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiğine göre seçilen Mg ve PO₄ mol oranlarında sabit reaksiyon süresinde ve pH'ın değiştirilmesi amonyum azotu giderimini etkilememektedir. Sabit reaksiyon süresinde pH'ın arttırılması ise çıkış amonyum azotu konsantrasyonunun bir miktar artmasına sebep olmaktadır. Sabit 1,25 PO₄ ve 1,5 Mg mol oranı koşullarında düşük

amonyum azotu konsantrasyonu düşük pH değerlerinde minimum ve maksimum reaksiyon sürelerinin uygulanması ile elde edilebilmektedir. Şekil 4.9(d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit 1,25 PO_4 ve 1,5 Mg mol oranı koşullarında, pH'ın 8 ve reaksiyon süresinin 60 dakika olarak uygulanması durumunda 50 mg/l'ye kadar indirilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.9. Amonyum azotu konsantrasyonuna pH ile birlikte magnezyum ve fosfor mol oranları ve reaksiyon süresinin etkisini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): pH-Mg mol oranı CYG; (b): pH-Mg mol oranı KG; (c): pH-süre CYG; (d): pH-süre KG; (e): pH- PO_4 mol oranı CYG; (f): pH- PO_4 mol oranı KG.

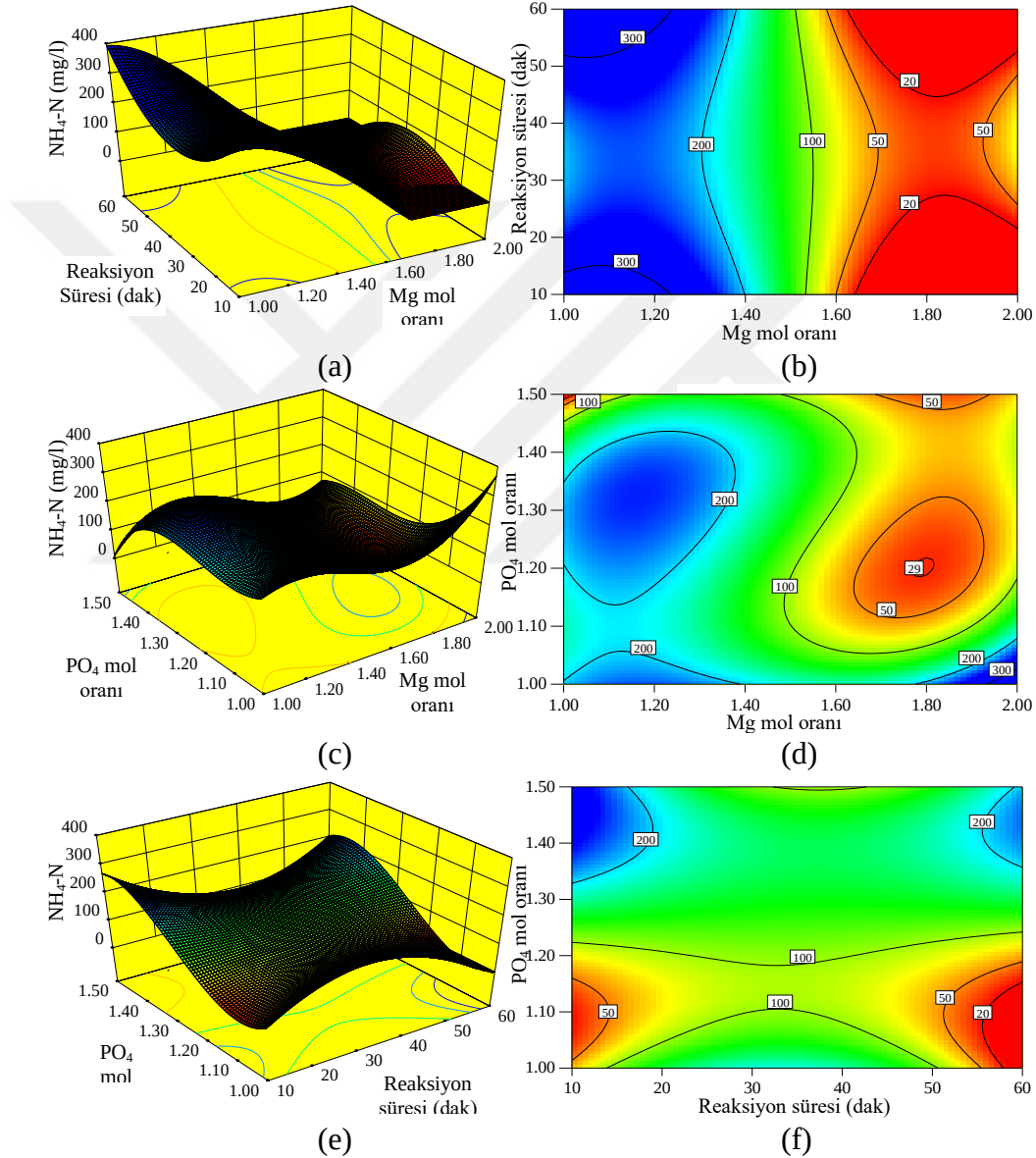
Şekil 4.9(e)'de cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna, sabit 1,5 Mg mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, pH ile birlikte PO_4 mol oranı etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, sabit PO_4 mol oranı uygulanırken pH'ın arttırılması ile çıkış amonyum konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Sabit 8,00-9,00 pH değerleri arasında PO_4 mol oranının yaklaşık 1,2'ye kadar arttırılması amonyum giderimine katkı sağlarken PO_4 mol oranının daha fazla arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Sabit 9,00-10,00 arası pH'ların uygulanması durumunda ise en yüksek amonyum giderimi PO_4 mol oranının 1,5 olarak uygulanması durumunda elde edilebilmektedir. Şekil 4.9(f)'de verilen kontur grafiğine göre, sabit 1,5 Mg mol oranı ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, amonyum azotu konsantrasyonu pH'ın yaklaşık 9,9-10 arası PO_4 mol oranının ise 1,4-1,5 arası uygulanması durumunda 20 mg/l'ye kadar düşürülebilir.

Şekil 4.10'da cevap değişkeni amonyum azotu konsantrasyonuna magnezyum ve fosfor mol oranları ile reaksiyon süresinin etkisini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri verilmiştir. Amonyum azotu konsantrasyonun, sabit pH 9 ve 1,25 PO_4 mol oranı koşullarında, reaksiyon süresi ve Mg mol oranı ile değişimini açıklayan CY grafiğinden görüleceği üzere (Şekil 4.10(a)), sabit reaksiyon sürelerinde Mg mol oranının artması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlarken, sabit Mg mol oranlarında reaksiyon süresinin değişimi amonyum azotu konsantrasyonunu etkilememektedir. Şekil 4.10(b)'de görülen kontur grafiğine göre, sabit pH 9 ve 1,25 PO_4 mol oranı koşullarında, 20 mg/l amonyum azotu konsantrasyonuna yaklaşık 10-25 dakika arası veya 45-60 dakika arası reaksiyon sürelerinde 1,7-2,0 arası Mg mol oranları uygulanması ile ulaşılabilir.

Şekil 4.10(c)'de verilen ve sabit pH 9 ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, magnezyum ve fosfor mol oranlarının amonyum azotu konsantrasyonuna etkisini gösteren CY grafiğine göre 1,1-1,4 arası sabit PO_4 mol oranlarında Mg mol oranının yaklaşık arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azaltılmasını sağlarken, Mg mol oranının 1,0-1,1 sabit PO_4 mol oranlarında Mg mol oranının yaklaşık arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunu etkilememektedir. Sabit 1,4-1,5 arası PO_4 mol oranlarında ise Mg mol oranının 1,0'dan 1,2'ye arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olurken, Mg mol oranının 1,2'den 2,0'a arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Yaklaşık 1,2-1,8 arası sabit Mg mol oranlarında PO_4 mol oranlarının arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunu etkilemezken, 1,0 Mg mol oranında PO_4 mol oranının 1,4'den 1,5'e çıkarılması ve 2,0 Mg mol oranında PO_4 mol oranının arttırılması çıkış amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Şekil 4.10(d)'de verilen kontur grafiğine göre, sabit pH 9 ve 35 dakika reaksiyon süresi koşullarında, en düşük amonyum azotu konsantrasyonu Mg mol oranı 1, civarında ve PO_4 mol oranı 1,20 civarında uygulandığında 29 mg/l olarak elde edilebilir.

Amonyum azotu konsantrasyonunun, sabit pH'ın 9 ve Mg mol oranının 1,5 uygulandığı koşullarda, PO_4 mol oranı ve reaksiyon süresinin etkisini inceleyen CY grafiğine göre (Şekil 4.10(e)), reaksiyon süresi 20-50 dakika arasında uygulandığında, PO_4 mol oranının 1,00'den yaklaşık 1,2'e arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını, PO_4 mol oranının yaklaşık 1,20'den yaklaşık 1,45'e arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasını ve PO_4 mol oranının yaklaşık 1,45'den 1,50'ye arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasını

sağlamaktadır. Reaksiyon süresi yaklaşık 10-20 ve 40-60 dakika arasında uygulandığında ise PO_4 mol oranının artırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Sabit 1,0-1,2 arası PO_4 mol oranlarında da benzer şekilde reaksiyon süresinin yaklaşık 20 dakikaya arttırılması amonyum azotu konsantrasyonunun artmasına, PO_4 mol oranının yaklaşık 50 dakikadan 60 dakikaya arttırılması ise amonyum azotu konsantrasyonunun azalmasına sebep olmaktadır. Ancak, sabit 1,35- 1,5 arası PO_4 mol oranları uygulandığında reaksiyon süresinin tam tersi etki yaptığı görülmektedir. Sabit yaklaşık 1,2- 1,35 PO_4 mol oranında ise reaksiyon süresinin arttırılmasını amonyum azotu konsantrasyonu değişmemektedir.



Şekil 4.10. Amonyum azotu konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Mg mol oranı-süre CYG; (b): Mg mol oranı-süre KG; (c): Mg- PO_4 mol oranları CYG; (d): Mg- PO_4 mol oranları KG; (e): süre- PO_4 mol oranı CYG; (f): süre- PO_4 mol oranı KG.

4.4. MAP Çöktürmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

ATAD ve anaerobik stabilizasyon uygulanmış süzöntü sularından amonyum giderimi için en uygun koşulların belirlenmesinin ardından, bu en uygun koşullarda süzöntü suyunda kalan fosfor konsantrasyonları ölçülmüştür. MAP çöktürmesi deneylerinin başlangıcında 50 ml süzöntü suyunun 70 ml'ye seyreltilmesi sonucunda ATAD ve anaerobik stabilizasyon ardından ayrılan süzöntü sularında ortofosfat konsantrasyonları sırasıyla 52 ve 120 mgPO₄-P/l olarak ölçülmüştür. En uygun olduğu belirlenen MAP çöktürmesi işletme koşullarının uygulanması sonucunda ise sıvı fazda ortofosfat konsantrasyonlarının sırasıyla 13,5 ve 9 mgPO₄-P/l olduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre ATAD ardından yarılan süzöntü suyunda yaklaşık %74, anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzöntü suyunda ise yaklaşık %92 fosfor giderim verimi elde edilmiştir.

Atıksu arıtma tesislerinde arıtma çamurlarının anaerobik stabilizasyonunun ardından süzöntü sularından azot ve fosfor giderimi amacıyla uygulanan çalışmalarda belirlenen en uygun işletme koşulları ile bu çalışmada belirlenen en uygun işletme koşullarının uygulanması sonucunda elde edilen azot ve fosfor giderim verimleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. Süzöntü sularından MAP çöktürmesi ile azot ve fosfor giderimine yönelik çalışmalarda belirlenen en uygun işletme koşulları

Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³ mol oranı	Reaksiyon Süresi (dak)	pH	PO ₄ -P Giderim verimi (%)	NH ₄ -N Giderim verimi (%)	Kaynak
1,25: 1:1		9-9,5		88	Miles ve Ellis (2001)
-		9,5	82	97	Suschka ve Poplawski (2003)
1,2:1:1,2	1	8,5	-	92	Türker ve Çelen (2007)
2:1:1	5-10	9	94	95	Uludağ-Demirer ve Othman (2009)
1,5:1:1	30	9	95	89	Uysal vd. (2010)
2:1:1,3	15	8,5	99	40	Uysal vd. (2011)
1,8:1:1	15	9,7	45	17	Bi vd. (2014)
1,3:8:1	25	9,5-10,5	94	25	Hidalgo vd. (2015)
1,71:1:1,5	60	9,8	92	97	Bu Çalışma (ATAD)
1,62:1:1,5	60	9,5	74	88	Bu Çalışma

Çalışma sonucu elde edilen bulgular daha önce yürütülen benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzöntü suları için bu çalışmada daha yüksek PO₄ mol oranı ve daha uzun reaksiyon sürelerinin uygulanmasının azot ve fosfor giderim verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır. ATAD ardından ayrılan süzöntü suyuna MAP çöktürmesi uygulanması sonucunda ise anaerobik stabilizasyon ardından ayrılan süzöntü sularında elde edilen azot ve fosfor giderim verimlerine ulaşamamıştır.

4.5. MAP Çöktürmesi ile Elde Edilen MAP Çökeleklerinin Gübre Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 4 Haziran 2010 tarihli ve 27601 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “*Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler Ve Toprak Düzenleyiciler İle Mikrobiyal, Enzim İçerikli Ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı Ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik*” ile organik gübre ve benzeri ürünlere ait kriterler tanımlanmıştır (TKB 2010). Söz konusu yönetmeliğe göre, organik kaynaklı ürünler sınıflandırılmıştır. Bu sınıflardan biri de Ek 3- *Organik Kaynaklı Diğer Ürünler* kapsamında tanımlanan “*Fermantasyon Sonucu Elde Edilen Organik Gübre*”dir. Fermantasyon Sonucu Elde Edilen Organik Gübre için ürüne ait bilgiler “Bitkisel atıklar ve Organik Kaynaklı Evsel atıkların, ve/veya hayvan dışkılarının tekli veya karışımlarından biogaz üretimi sonucu elde edilen ürün” olarak tanımlandığı için MAP çöktürmesi ile elde edilen ürününü bu sınıfta değerlendirilebileceği belirlenmiştir. MAP çöktürmesi ürününün tarımda kullanılabilirliğini değerlendirmek için ağır metal konsantrasyonları ölçülmüş ve yasal limitler ile karşılaştırılmıştır. Her iki stabilizasyon prosesinin ardından ayrılan süzöntü sularına en uygun olduğu belirlenen koşullarda MAP çöktürmesi uygulandıktan sonra elde edilen çökeleklerde ölçülen ağır metal konsantrasyonları ile yasal limitler Tablo 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. MAP çökeltilerinin ağır metal konsantrasyonları

Ağır Metal	ATAD süzöntü suyu MAP çökeleği (mg/kg)	Anaerobik stabilizasyon süzöntü suyu MAP çökeleği (mg/kg)	Yönetmeliğe Göre Limit Değerler (mg/kg)
Kadmiyum (Cd)	0,05	ölçüm limiti altında	3
Bakır (Cu)	6,4	0,7	450
Nikel (Ni)	8,8	0,6	120
Kurşun (Pb)	2,1	0,4	150
Çinko (Zn)	53,8	2,9	1100
Krom (Cr)	4,5	2,6	350
Arsenik (As)	8,5	0,4	20
Alüminyum (Al)	2122,3	888,4	-
Gümüş (Ag)	1,5	1,2	-

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi MAP çökeleklerinde ölçülen tüm ağır metal konsantrasyonları yönetmelikte belirtilen limit değerlerinin altındadır. Bu sonuçlar oluşturulan MAP çökeleklerinin tarımda organik gübre olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ağır metallere ek olarak, Yönetmelik kapsamında bitki besin maddesi tanımı altında magnezyum ikincil; demir, çinko, bakır, mangan, ve kobalt ise üçüncül veya iz olan elementler olarak tanımlanmıştır. Yönetmelikle sınırlama getirilmemiş olmakla birlikte, MAP çökeleğinin bitki besin maddesi içeriklerinin değerlendirilmesi amacıyla magnezyum, demir, mangan ve kobalt analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.8). Her iki stabilizasyon prosesinin ardından süzöntü sularından elde edilen MAP çökeleklerinin azot ve fosforun yanı sıra bitki besi maddelerini de içermesi bu çökeleklerin organik gübre olarak kullanımının bitki besi maddesi ihtiyaçlarını karşılamakta faydalı olacağını göstermektedir.

Çizelge 4.8. MAP çöktürmelerinin bitki besin maddesi içerikleri

Mikronütrient	ATAD süzüntü suyu MAP çökeleği (mg/kg)	Anaerobik stabilizasyon süzüntü suyu MAP çökeleği (mg/kg)
Magnezyum (Mg)	581,4	563,7
Demir (Fe)	296	50,7
Mangan (Mg)	38	1,7
Kobalt (Co)	0,8	0,4

MAP çöktürmesinin özellikle azot ve fosfor açısından zengin süzüntü suları ile katı atık depolama sahalarında oluşan sızıntı sularına uygulanmasına yönelik detaylı çalışmalar yürütülmüştür. Evsel atıksu arıtma tesislerinde arıtma çamurlarına uygulanan anaerobik stabilizasyon prosesinin ardından ayrılan süzüntü suları ile katı atık depolama sahalarında oluşan sızıntı sularına MAP çöktürmesi uygulanmasının ardından oluşan çökeleklerde yapılan analizler sonucunda çökelekte bulunduğu belirlenen maddeler ve bu maddelerin konsantrasyonları Çizelge 4.9’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9. MAP çökeleğinde belirlenen elementlerin konsantrasyonları

Elementler	Süzüntü suyundan üretilen MAP çökeleği (mg/kg)	Sızıntı suyundan üretilen MAP çökeleği (mg/kg)	Bu çalışma (mg/kg)
Alüminyum (Al)	203	269-312	888-2122
Arsenik (As)	0,5-1	<0,8-2,8	0,4-8,5
Bakır (Cu)	7,26-160	5,7-6,6	0,7-6,4
Baryum (Ba)	-	56-57	1,6-3,6
Çinko (Zn)	11-340	4-16	2,9-53,8
Demir (Fe)	350-2018	346	51-296
Gümüş (Ag)	-	<0,2-0,6	1,2-1,5
Kadmiyum (Cd)	0,02-0,5	<0,02-0,2	0,05
Krom (Cr)	0,42-42	5-15	2,6-4,5
Kobalt (Co)	-	0,4-2,5	0,4-0,8
Kurşun (Pb)	0,3-44	<0,06-2,1	0,4-2,1
Magnezyum (Mg)	78400	168300	564-581
Mangan (Mg)	145	32-80	1,7-38
Nikel (Ni)	<1,29-19	2,5-45	0,6-8,8
Selenyum (Se)	-	<2-6	0,04-0,1
Kaynaklar	Fattah vd. 2008, Uysal vd. 2010, Latifian vd. 2012, Kern vd. 2008	Di Laconi vd. 2010, Prater 2014	

MAP çökeleklerinin içerdiği elementlerin karşılaştırılması sonucunda, bu çalışmada elde edilen MAP çökeleklerinin ağır metal ve iz elementler

konsantrasyonlarının daha önce süzüntü sularından ve sızıntı suyundan elde edilen MAP çökeleklerinde ölçülen konsantrasyonlar ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.



5. SONUÇLAR

Anaerobik ve ATAD uygulanmış arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularından yüksek verimle azot giderimi için uygulanması gereken MAP çöktürme prosesi işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla bağımsız değişkenlerin proses cevabı üzerindeki etkisinin incelenmesine olanak sağlayan CYY içerisinde MKT kullanılmıştır. MAP çöktürmesi deneylerinde bağımsız değişkenler olarak pH, reaksiyon süresi ile magnezyum ve fosfor mol oranları seçilmiştir. Proses cevabı olarak ise, MAP çöktürmesi sonunda sıvı fazda kalan amonyum azotu konsantrasyonu incelenmiştir. MAP çöktürmesi deneyleri, bağımsız değişkenlerin literatür araştırmasına göre belirlenen en yüksek ve en düşük seviyelerine göre oluşturulan deneysel tasarıma göre yürütülmüştür. CYY içerisinde MKT uygulanması amacıyla kullanılan Design Expert istatistik programı kullanılan çalışmada, anaerobik ve ATAD uygulanmış arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularının için en uygun MAP çöktürmesi işletme koşulları belirlenmiştir. İki farklı stabilizasyon prosesi sonrası arıtma çamurlarından ayrılan süzüntü sularından azot giderimi amacıyla MAP çöktürmesi uygulanması için $Mg:NH_4:PO_4$ mol oranının teorik olarak belirlenen 1:1:1 oranı yetersiz kalmıştır. Her iki süzüntü suyunda da teorik orandan daha fazla magnezyum ve fosfor ilavesi daha yüksek azot giderim verimi sağlamıştır.

ATAD'a tabi tutulmuş arıtma çamurlarına ait süzüntü suları ile MAP deneylerinin yürütülmesinin ardından, optimizasyon yapılarak yüksek azot giderimi verimi elde edebilmek için MAP prosesinin pH 9,5, 60 dakika reaksiyon süresi, 1,62 Mg mol oranı ve 1,5 fosfor mol oranı işletme koşullarında uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu koşullarda ham süzüntü suyunda 230,25 mg/l olarak ölçülen amonyum azotu konsantrasyonu 28 mg/l'ye indirilerek %88 azot giderim verimi elde edilmiştir. Anaerobik stabilizasyona tabi tutulmuş arıtma çamurlarına ait süzüntü suları ile MAP deneylerinin yürütülmesinin ardından, optimizasyon yapılarak yüksek azot giderim verimi elde edebilmek için MAP prosesinin pH 9,8, 60 dakika reaksiyon süresi, 1,71 Mg mol oranı ve 1,5 fosfor mol oranı işletme koşullarında uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu koşullarda ham süzüntü suyunda 576,80 mg/l olarak ölçülen amonyum azotu konsantrasyonu 15,68 mg/l'ye indirilerek %97,28 azot giderim verimi elde edilmiştir.

Aynı arıtma çamurunun farklı biyolojik yöntemler ile stabilizasyonunun ardından ayrılan süzüntü sularına uygulanması gereken MAP çöktürmesi deney koşullarının araştırılması amacıyla yürütülen çalışma sonucunda, ATAD sonrası süzüntü sularından %88 verimle, anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü sularından ise %97 verimle azot giderimi sağlanmıştır. Her iki proses sonunda süzüntü suyunda kalan amonyum azotu konsantrasyonları atıksu arıtma tesisleri giriş amonyum azotu konsantrasyonlarının altında değerlere indirilmiştir. Bu sonuçlara göre, arıtma çamurlarına uygulanan stabilizasyon prosesinin MAP çöktürmesi ile geri kazanılabilecek azot miktarına etkisi olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen azot giderim verimlerine göre, atıksu arıtma tesislerinde stabilizasyon proseslerinin ardından MAP çöktürmesi uygulanmasıyla, süzüntü sularının biyolojik ünitelere aşırı azot yükü getirmeyecek seviyelere kadar arıtılması sağlanırken, azotun geri kazanımının da sağlanabileceği belirlenmiştir. Çalışma sonucu elde edilen bulgular daha önce yürütülen benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında,

anaerobik stabilizasyonun ardından ayrılan süzüntü sularına daha yüksek PO_4 mol oranı ve daha uzun reaksiyon sürelerinin uygulanması ile azot giderim veriminin arttığı belirlenmiştir.

Sonuçlar, MAP çöktürme prosesi açısından değerlendirildiğinde ise, her iki stabilizasyon prosesinin ardından ayrılan süzüntü sularından yüksek azot giderim verimi sağlamak için teorik 1:1:1 Mg:NH₄:PO₄ mol oranının yetersiz olduğu magnezyum ve fosfor mol oranlarının teorik değerden yüksek uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu durumun literatür bilgilerine göre, süzüntü suyunda bulunan farklı bileşenlerin magnezyum ve fosfor ile bileşik oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bulgulara göre azot ve fosfor içeren atıksulardan bu nütrientlerin geri kazanımı amacıyla MAP çöktürmesinin uygulanması planlanan çalışmalarda, yüksek verimle azot giderimi sağlamak için ortamda magnezyum ve fosforun stokiometrik mol oranından daha fazla olmasına dikkat edilmesi önerilebilir.

Ayrıca, en verimli olduğu belirlenen işletme koşullarında elde edilen MAP çökeltilerinde ağır metal analizleri yapılarak, oluşturulan çökeleklerin gübre olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan analizlerin sonuçlarına göre MAP çöktürmesi ile oluşan çökeleklerin organik gübre olarak kullanılabilir özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Bu nedenle, MAP çöktürmesinin atıksu arıtma tesislerinde çamur stabilizasyonun ardından uygulanması biyolojik ünitenin azot ve fosfor yükünü azaltmanın yanı sıra bu nütrientlerin organik gübre olarak geri kazanımı için uygun bir proses olduğu sonucuna varılmıştır. Bu prosesin elde edilen sonuçlara göre laboratuvar ölçeğinden gerçek ölçekli uygulamalara aktarılması uygun bulunmuş olmakla birlikte, maliyet analizlerinin yapılması göz önüne alınması gereken bir konudur.

6. KAYNAKLAR

- Aage, H.K., Anderson, B.L., Blom, A., Jensen, I. 1997. The solubility of struvite. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, 223(1-2): 213-215.
- Andreoli, C.V., Sperling, M.V., Fernandes, F. and Ronteltap, M. 2007. *Sludge Treatment and Disposal*. IWA Publishing, London, 241 p.
- Anonymous1:https://www.google.com.tr/search?q=Wastewater+treatment+process&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj6Izi8Y7bAhUFDSwKHVLcAiwQ_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgsrc=3_ShfwR7tjjNyM: [Son erişim tarihi: 18.05.2018].
- APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21. Baskı). Eaton, A.D. Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E., eds, Washington, DC, ABD.
- Arnold, E., Böhm, B., Wilderer, P.A. 2000. Application of activated sludge and biofilm sequencing batch technology to treat reject water from sludge and dewatering systems: a comparison. *Water Science et Technology*, 41(1): 115-122.
- Aslan, N., Çiftçi, F., Yan, D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Seperation and Purification Technology*, 59(1): 9-16.
- Atalay, Z. 2006. Yabancı İyonların Sutrivit Çöktürmesi Kinetiği Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 142 s.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Pavan, P., Cecchi, F. 2000. Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new-full scale plant at Treviso (Italy) sewage works. Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes. Noordwijkerhout, 12-13 Mart: 8-9.
- Bernard, S., Gray, N.F. 2000. Aerobic Digestion of Pharmaceutical and Domestic Wastewater Sludges at Ambient Temperature. *Water Research*, 34(3): 725-734
- Bi, W., Li, Y., Hu, Y. 2014. Recovery of Phosphorus and Nitrogen from Alkaline Hydrolysis Supernatant of Excess Sludge by Magnesium Ammonium Phosphate. *Bioresource Technology*, 166: 1-8.
- Booker, N. A., Priestley, A.J., Fraser, I.H. 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, 20(7): 777-782.
- Borgerding, J. 1972. Phosphate deposits in digestion systems. *Water Pollution Control Federation*, 105: 93-132.
- Burns, J.R., Finlayson, B. 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *The Journal of Urology*, 128(2): 426-428.
- CCME. 2012. *Canada Wide Approach for the Management of Wastewater Biosolids*. Council of Ministers of the Environment, Canadian.
- Cheremisinoff, N.P. 2002. *Handbook of Air Pollution Prevention and Control*.

- Constantine, T. 2006. North American Experience with Centrate Treatment Technologies for Ammonia and Nitrogen Removal. *Proceedings of the Water Environment Federation*. Session 61 through Session 70, 5271-5281.
- CŞB, 2010a. Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik. 20 Mart 2010 tarihli ve 27527 sayılı Resmi Gazete. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- CŞB, 2010b. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik. 03 Ağustos 2010 tarihli ve 27661 sayılı Resmi Gazete. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- De-Bashan, L.E., Bashan, Y. 2004. Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19): 4222-4246.
- Demirdilek, A. 2002. Deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 52 s.
- Design Expert 2011. Version 8.0.7.1. Stat-Ease, inc., MN, USA.
- Di Iaconi, C., Pagano, M., Ramadori, R., Lopez, A. 2010. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*, 101: 1732-1736.
- Dogan, E., Dunaev, T., Erguder, T.H., Demirer, G.N. 2009. Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols. *Chemosphere*, 74(6): 797-803.
- Dogan, E., Dunaev, T., Erguder, T.H., Demirer, G.N. 2009. Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols. *Chemosphere*, 74(6): 797-803.
- Doyle, J.D., Parsons, S.A. 2002. Struvite Formation, Control and Recovery. *Water Research*, 36(16): 3925-3940.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N. 1999. Review of The Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use as a Raw Material by the Phosphate Industry. *Environmental Technology*, 20: 749-758.
- EC, 1986. Avrupa Birliği Komisyonu, Arıtma Çamurunun Tarımda Kullanımında Çevrenin ve Özellikle Toprağın Korunmasına Yönelik Komisyon Direktifi (86/278/EEC). Avrupa Komisyonu Resmi Gazetesi No. L 181/6-12. 12 Haziran.
- EC, 1991. Avrupa Birliği Komisyonu, Evsel Atıksu Arıtma Direktifi (91/271/EEC), Avrupa Komisyonu Resmi Gazetesi No. L 135/40-52, 21 Mayıs.
- EC, 1999. Avrupa Birliği Komisyonu, Atıkların depolanmasına ilişkin direktif (99/31/EC). Avrupa Komisyonu Resmi Gazetesi No. L 182/1-19. 26 Mayıs.
- EC, 2001. Avrupa Birliği Komisyonu, Atıkların listeslenmesi hususunda 2000/532/EC kararlarının iyileştirilmesi hakkındaki komisyon kararı (2001/118/EC). Avrupa Komisyonu Resmi Gazetesi No. L 47/ 1-31. tarih. 16 Ocak 2001.
- El Diwani, G., Rafie, S.H., El Ibiari, N.N., El-Aila, H.I. 2007. Recovery of Ammonia Nitrogen from Industrial Wastewater Treatment as Struvite Slow Releasing Fertilizer. *Desalination*, 214(1-3): 200-214.

- EPA, U. 2008. Municipal Nutrient Removal Technologies Reference Document.
- Fattah, K.P., Mavinic, D.S., Koch, F.A., Jacob, C. 2008. Determining the feasibility of phosphorus recovery as struvite from filter press centrate in a secondary wastewater treatment plant, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43: 756-764.
- Filibeli, A. 2013. Arıtma Çamurlarının İşlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları. No:255, İzmir.
- Fuchs, L., Fuchs, M., 1991. Process for the Disinfection and Aerobic Stabilization of Sewage Sludge. United States patent 4983298.
- Gerardi, M.H. 2003. The microbiology of anaerobic digesters. Wastewater microbiology series. Hoboken, 192 p.
- Grady, L., Diagger, G., Lim. 1999. Biological Wastewater Treatment, 2nd Edition. Marcel Dekker, New York.
- Güven, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 s.
- He, S., Zhang, Y., Yang, M., Du, W., Harada, E. 2007. Repeated Use of MAP Decomposition Residues for the Removal of High Ammonium Concentration from Landfill Leachate. *Chemosphere*, 66(11): 2233-2238.
- Hidalgo, D., Corona, F., Martin-Marroquin, J., Aguado, A. 2015. Resource Recovery From Anaerobic Digestate: Struvite Crystallisation Versus Ammonia Stripping. *Desalination and Water Treatment*, 57: 2626-2632.
- Huang ,H., Liu, J., Ding, L. 2015. Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation. *Journal of Cleaner Production*, 102: 437-446.
- Huang, H., Xiao, D., Liu, J., Hou, L., Ding, L. 2015. Recovery and Removal of Nutrients from Swine Wastewater by Using a Novel Integrated Reactor for Struvite Decomposition and Recycling. *Scientific Reports*, 5(10183).
- Huang, H., Xiao, D., Zhang, Q., Ding, L. 2015. Removal of Ammonia from Landfill Leachate by Struvite Precipitation with the Use of Low-Cost Phosphate and Magnesium Sources. *Journal of Environmental Management*, 145: 191-198.
- Huang, H., Xu, C., Zhang, W. 2011. Removal of Nutrients from Piggery Wastewater Using Struvite Precipitation and Pyrogenation Technology. *Bioresource Technology*, 102(3): 2523-2528.
- ISO 6060 1986. Water quality-determination of the chemical oxygen demand. International Standards Organization, Switzerland.
- İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, Ş. 2000. İstatistiğe Giriş. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 6. baskı, İzmir, Türkiye.
- Jetten, M.S.M., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrecht, M., Kuenen, G., Strous, M. 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Current Opinion in Biotechnology*, 12(3): 283-288.

- Jewell, W.J., Kabrick, R.M. 1980. Autoheated aerobic thermophilic digestion with aeration. *Journal of Water Pollution and Control Federation*, 52(3): 512- 523.
- Janus, H.M., van der Roest, H.F. 1997. Do not Reject the Idea of Treating Reject Water. *Water Science and Technology*, 35(10): 27-34.
- Kabdaşlı, I., Şafak, A., Tünay, O. 2008. Bench-Scale Evaluation of Treatment Schemes Incorporating Struvite Precipitation for Young Landfill Leachate. *Waste Management*, 28(11): 2386-2392.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Özcan, P. 2009. Application of Struvite Precipitation Coupled with Biological Treatment to Slaughterhouse Wastewaters. *Environmental Technology*, 30(10): 1095-1101.
- KAMAG, 2013. Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi, Final Raporu (TÜBİTAK-108G167). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Karttunen, E. 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II., p. 684.
- Kasapoğlu, Ö.A. 2007. Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 191 s.
- Kelessidis, A., Stasinakis, A.S. 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32(6): 1186-1195.
- Kelly, H.G., Mavinic, D.S. 2003. Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion Research, Application and Operational Experience. Proceedings, WEFTEC, Los Angeles, CA.
- Kern, J., Heinzmann, B., Markus, B., Kaufmann, A.C., Soethe, N., Engels, C. 2008. Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge. *Agric Eng Int: CIGR E-J2008*; X, Manuscript number CE 12 01.
- Khaodhiar, S., Kannika Saeng-Aroon, K. and Netvichien, R. 2014. Assessment of Chemical Speciation and Condition for Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation from Swine Effluent by Computer Program. 51-54.
- Koç B., Ertekin, F.K., 2010. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları Gıda 35(1): 63-70.
- Kolçak, S. 1999. Atıksulardan Kimyasal Çöktürme ile Azot Giderimi ve Deri Endüstrisinde Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Korchef, A., Saidou, H., Ben Amor, M. 2011. Phosphate Recovery through Struvite Precipitation by CO₂ Removal: Effect of Magnesium, Phosphate and Ammonium Concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1): 602-613.
- Kosari, S.F., Rezaei, B., Lo, K.V., Mavinic, D.S. 2014. Operational strategy for nitrogen removal from centrate in a two-stage partial nitrification–Anammox process. *Environmental Technology*, 35(9-12): 1110–1120.
- Kuglarz, M., Gröbel, K., Bohdziewicz, J. 2015. Chemical precipitation and ammonia air stripping as effective pre-treatment methods before membrane filtration of co-digestion effluents. *Desalination and Water Treatment*, 55(6): 1672-1682.

- Kul, S. 2004. Cevap Yüzey Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 89 s.
- Kumar, R., Pal, P. 2013. Turning Hazardous Waste into Value-Added Products: Production and Characterization of Struvite from Ammoniacal Waste with New Approaches. *Journal of Cleaner Production*, 43: 59-70.
- Lapara, T.M., Alleman, J.E. 1999. Thermophilic Aerobic Biological Wastewater Treatment. *Water Research*, 33(4): 895-908.
- Latifian, M., Liu, J., Mattiasson, B. 2012. Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties. *Environmental Technology*, 33: 2691-2697.
- Laurich, F., Gunner, C. 2003. The store and treat process for sludge liquor management. *Water Science et Technology*, 47(12): 269-275.
- Le Corre, K.S., E. Valsami-Jones, Hobbs, P., Jefferson, B., Parsons, S.A. 2007. Struvite Crystallisation and Recovery Using a Stainless Steel Structure as a Seed Material. *Water Research*, 41(11): 2449-2456.
- Le Corre, K.S., Jones, E.V., Hobbs, P., Parsons, S.A. 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4): 514-522.
- Le Corre, K.S., Jones, E.V., Hobbs, P., Parsons, S.A. 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6): 433-477.
- Lehto, P. 2010. Biokaasulaitoksen rejektivesien vaikutus jätevedenpuhdistamon toimintaan ja rejektiveden erilliskäsittelyn tarpeellisuus: The impact of reject water from a biogas plant in wastewater treatment plant and the necessity of pre-treatment. Master's thesis. Lappeenranta University of Technology, Finlandiya 62 s.
- Lei, X., Sugiura, N., Feng, C., Maekawa, T. 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3): 391-397.
- Li, Z., Ren, X., Zuo, J., Liu, Y., Duan, E., Yang, J., Chen, P., Wang, Y. 2012. Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in 7 Aminocephalosporanic Acid Wastewater. *Molecules*, 17: 2126-2139.
- Lind, B.B., Ban, Z., Bydén, S. 2000. Nutrient Recovery from Human Urine by Struvite Crystallization with Ammonia Adsorption on Zeolite and Wollastonite. *Bioresource Technology*, 73(2): 169-174.
- Liu, S.X. 2007. Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment. Rutgers Üniversitesi, New Brunswick, 277 p.
- Martinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Salo, T., Kapuinen, P., Rintala, J., Vikman, M., Kapanen, A., Torniainen, M., Maunuksela, L., Suominen, K., Sahlström, L., Herranen, M. 2013. Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmisteena: Fertiliser products from biogas plants. *MTT Agrifood Research Finland Report*, 82: 70.
- Mason, R. L., Gunst, R. F., Hess, J.J. 2003. Statistical Design and Analysis of

- Experiments with Applications to Engineering and Science, John Wiley and Sons Inc. An International Thomson Publishing, Europe, London.
- Mc Farland, M.J. 2001. Biosolids Engineering, Mc Graw-Hill, Inc., New York, NY.
- Merin, S. 2016. Reject water management at biogas plants and the utilization of reject water as a culture medium for microalgae. Master Thesis, Lappeenranta Technology University, Lappeenranta, 105 p.
- Miles, A., Ellis, T.G 2001. Struvite Precipitation Potential for Nutrient Recovery from Anaerobically Treated Wastes. *Water Science Technology*, 43 (11): 259 – 266
- Momberg, G.A., Oellermann, R.A. 1992. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa. *Water Science et Technology*, 26(9): 987-1992.
- Montgomery, C.D. 2005. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons, 6 Edition, USA.
- Munch, E.V. and Barr, K. 2001. Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams. *Water Research*, 35(1):151-159.
- Myers, R.H, Montgomery, D.C. 1995. Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Nair, A., Sartaj, M., Kennedy, K., Coelho, N.M.G. 2014. Enhancing Biogas Production from Anaerobic Biodegradation of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste through Leachate Blending and Recirculation. *Waste management and research: The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association*, 32(10): 939-946.
- Noordin, M.Y., Venkatesh, V.C., Sharif, S., Elting, S., Abdullah, A. 2004. Application of Response Surface Methodology in Describing the Performance of Coated Carbide Tools When Turning AISI 1045 steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 145: 46-58.
- Nowak, O., 2006. Optimizing the use of sludge treatment facilities at municipal WWTPs, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 41(9): 1807-1817.
- Orhunbilge, N. 2002. Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi, İstanbul, İ.Ü. Basım ve Yayınevi Müdürlüğü.
- Othman, M.Z., Uludag-Demirer S., Demirer G.N. 2009. Enhanced Nutrients Removal in Conventional Anaerobic Digestion Processes. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 3(10): 539-545.
- Öztürk, M. 2006. Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi İle Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B. 2004. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy*, 29(11): 1811-1823.

- Pitman, A.R. 1999. Management of Biological Nutrient Removal Plant Sludges – Change or Paradigms? *Water Research*, 33(5): 1141-1146.
- Pitman, A.R., Deacon, S.L., Alexander, W.V. 1991. The thickening and ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, 16 (4-5): 177-184.
- Prater, J. 2014. Improved Production of Magnesium Ammonium Phosphate (Struvite) from Landfill Leachate. Katı atık araştırma programı, Wisconsin Sistem Üniversitesi, Sonuç Raporu. 98 s.
- Rusten, B., Sahu, A.K. 2011. Microalgae growth for nutrient recovery from sludge liquor and production of renewable bioenergy. *Water Science and Technology*, 64(6): 1195- 1201.
- Saidou, H., Korchef, A., Moussa, S.B., Amor, M.B. 2009. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*, 74(2): 338-343.
- Schuilling, R.D., Andrade, A. 1999. Recovery of Struvite from Calf Manure. *Environmental Technology*, 20(7): 767-768.
- Schulze-Rettmer, R. 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Water Science and Technology*, 23(4-6): 659-667.
- Shin, H.S., Lee, S.M. 1998. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental Technology*, 19(3): 283-290.
- Siegrist, H. 1996. Nitrogen removal from digester supernatant- Comparison of chemical and biological methods. *Water Science and Technology*, 34(1-2): 399-406.
- Spinosa, L., Vesilind P.A., 2001. Sludge into Biosolids: Processing, Disposal and Utilization, IWA Publishing, London, United Kingdom.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. 2001. Conditions Influencing the Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate. *Water Research*, 35(17): 4191-4199.
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7): 3248-3250.
- Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1997. Ammonium removal from concentrated waste streams with Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Water Research*, 31(8): 1955-1962.
- Suschka, J., Popławski, S. 2003. Ammonia removal from digested sludge supernatant. In: Proceedings of Polish-Swedish Seminar on Integration and Optimisation of Urban Sanitation Systems, Wisla.
- Şahan, T. 2008. Atıksularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H. 2003. Wastewater engineering: Treatment

and reuse.

- Teichgräber, B., Stein, A. 1994. Nitrogen elimination from sludge treatment reject water-comparison of the steam-stripping and denitrification processes. *Water Science et Technology*, 30(6): 41-51.
- Thorndahl, U. 1993. Nitrogen Removal from Returned Liquors. *Water and Environment Journal*, 7 (5): 492- 496.
- TKB, 2010. Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler Ve Toprak Düzenleyiciler İle Mikrobiyal, Enzim İçerikli Ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı Ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik. 4 Haziran 2010 tarihli ve 27601 sayılı Resmi Gazete. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- Tong, J.A., Chen, Y.G. 2007. Enhanced biological phosphorus removal driven by short-chain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation. *Environmental Science and Technology*, 4(20): 7126–7130.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Ateş, E. 1995. Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey. *Water Science and Technology*, 32: 1-9.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Kolçak, S. 1997. Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters. *Water Science and Technology*, 36(2-3): 225-228.
- Türker, M., Çelen, İ. 2007. Removal of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents and Recycling of Magnesium and Phosphate. *Bioresource Technology*, 98(8): 1529-1534.
- Tyagi, V.K., Lo, S.L. 2013. Sludge:A waste or renewable source for energyand resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25: 708-728.
- Uludag-Demirer, S., Othman, M. 2009. Removal of Ammonium and Phosphate from the Supernatant of Anaerobically Digested Waste Activated Sludge by Chemical Precipitation. *Bioresource Technology*, 100(13): 3236-3244.
- USEPA, 1990. Environmental Regulations and Technology: Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludge. U.S. Environmental Protection Agency, 65 s.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D., Demirer, G.N. 2010. The Determination of Fertilizer Quality of the Formed Struvite from Effluent of a Sewage Sludge Anaerobic Digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 248-254.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D., Demirer, G.N. 2011. Anaerobik Olarak Çürütülmüş Arıtma Çamurlarından Strüvit Çöktürmesiyle Nutrient Geri Kazanımı. *İtÜdergisi/e, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 21(1): 25-32.
- Vesitalous 1/2011. Biokaasulaitokset. Ympäristöviestintä YVT Oy. http://vesitalous.mobie.fi/wp-content/uploads/2011/10/vt_12011.pdf [Son erişim tarihi: 17.05.2018].
- Wäger, F., Delhay, T., Fuchs, W. 2010. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Separation and Purification Technology*, 73(2): 271-278.

- Wäger-Baumann, F., Fuchs, W. 2011. Process Variant for the Treatment of Anaerobic Digester Effluent with a Membrane Bioreactor. *Environmental Engineering Science*, 28(9): 611-627.
- Wang, J.P., Chen, Y.Z., Ge, X.W., Yu, H.Q. 2007. Optimization of Coagulation-Flocculation Process for a Paper-Recycling Wastewater Treatment Using Response Surface Methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 302(1-3): 204-210.
- Whang, J., Wan, W. 2009. Experimental Design Methods for Fermentative Hydrogen Production: a Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1): 235-244.
- Yetilmezsoy, K., Sapci-Zengin, Z. 2009. Recovery of Ammonium Nitrogen from the Effluent of UASB Treating Poultry Manure Wastewater by MAP Precipitation as a Slow Release Fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1): 260-269.
- Yu, R., Geng, J., Ren, H. Wang, Y., Xu, K. 2012. Combination of Struvite Pyrolysate Recycling with Mixed-Base Technology for Removing Ammonium from Fertilizer Wastewater. *Bioresource Technology*, 124: 292-298.
- Zhang, D.M., Chen, Y.X., Jilani, G., Wu, W.X., Liu, W.L. and Han, Z.Y. 2012. Optimization of Struvite Crystallization Protocol for Pretreating the Swine Wastewater and Its Impact on Subsequent Anaerobic Biodegradation of Pollutants. *Bioresource Technology*, 116: 386-395.
- Zhang, L., Miklas, S., Atif, M., Harrington, R. 2008. Assessment of the nutrient removal performance in integrated constructed wetlands with the self-organizing map. *Water Research*, 42(13): 3519-3527.
- Zydbiewska, M.W., Kula, B. 1991. Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected wastewaters. *Water ScienceTechnology*, 24(7):229-234.

ÖZGEÇMİŞ

GÜLŞAH KILIÇ

gk_007@hotmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015 -	Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2011 - 2015	Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Çevre Mühendisi	Antalya Serbest Bölge Kurucu ve İşleticisi A.Ş. (ASBAŞ) – Konyaaltı/Antalya
2017 (Temmuz)- Devam ediyor.	
Çevre Mühendisi	Özdemir Çevre Arıtma Müh. Müş. San. Tic. Ltd. Şti. Muratpaşa/Antalya
2015-2017 (Temmuz)	