

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İDRARDAN DOLAYLI YOLLA GÜBRE ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE
KARŞILAŞTIRMALI BİR ARAŞTIRMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan DOĞAN

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

MART 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İDRARDAN DOLAYLI YOLLA GÜBRE ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE
KARŞILAŞTIRMALI BİR ARAŞTIRMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan DOĞAN

50111717

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL

Teslim Tarihi: 12 Mart 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111717 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Gökhan DOĞAN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“İDRARDAN DOLAYLI YOLLA GÜBRE ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE KARŞILAŞTIRMALI BİR ARAŞTIRMA”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Olcay TÜNAY**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün BALKAYA

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12/01/2015

Savunma Tarihi : 28/01/2015

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgileri ile bana yol gösteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Ayşe Bilsen BAYKAL' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında karşılaştığım her türlü sorunda her türlü destek ile yanımda olan değerli çalışma arkadaşlarım Ayşe Dudu ALLAR ve Esra GİRESUNLU' ya teşekkür ederim.

En sıkıldığım anda yaparak biraz olsun rahatlayabildiğim arjantin tangoyu bana öğreten değerli hocam Ali Kemal ÖZKAN' a teşekkür ederim.

Hiçbir desteği esirgemeyen, her daim arkamda duran annem Zeynep, babam Mustafa ve ablam Bengü DOĞAN' a teşekkür ederim.

Aralık 2014

Gökhan DOĞAN
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2. ECOSAN YAKLAŞIMI	5
2.1 Ayrık Akımlar	6
2.2 Sarı Su.....	8
2.2.1 İnsan idrarı.....	9
2.2.2 Sarı su/ idrarın doğrudan tarımsal kullanımı	11
3. İDRARIN DOLAYLI YOLLARLA TARIMSAL KULLANIMI	13
3.1 Kullanılan Süreçler	13
3.1.1 Struvit Çöktürme	13
3.1.2 İyon değişimi /adsorpsiyon	23
3.1.3 Sıyırma/Absorpsiyon.....	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	39
4.2 Materyal ve Metod.....	40
4.2.1 İdrarın toplanması	40
4.2.2 Tek kademeli geri kazanım	41
4.2.3 İki kademeli geri kazanım	51
4.2.4 Bitki deneyleri.....	53
4.3 Analiz Ve Tayin Yöntemleri	56
5. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	57
5.1 İdrarın Toplanması ve Depolama Aşaması	57
5.2 Tek Kademeli Geri Kazanım Deneyleri.....	62
5.2.1 Struvit Çöktürme	62
5.2.2 İyon değişimi/adsorpsiyon	69
5.2.3 Sıyırma/absorpsiyon	71

5.3 İki Kademeli Geri Kazanım Süreçleri	72
5.3.1 İyon değişimi/adsorpsiyon + iyon değişimi/adsorpsiyon.....	73
5.3.2 Struvit çöktürme + iyon değişimi/adsorpsiyon	73
5.3.3 Struvit çöktürme + sıyırma/adsorpsiyon.....	74
5.3.4 Sıyırma/adsorpsiyon + struvit çöktürme.....	75
5.4 İrdelenen Süreçlerin Geri Kazanım Açısından Karşılaştırılması.....	77
5.5 Süreçlerin Uygulanabilirlik Açısından Karşılaştırılmaları.....	82
5.6 Bitki Deneyleri	84
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ	103

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Doğal zeolitlerin özellikleri	28
Çizelge 4.1 Sentetik çözelti için kullanılan kimyasal miktarları ve elde edilen konsantrasyonlar	42
Çizelge 4.2 Sentetik çözeltiler ile yapılan deneylerin özellikleri	42
Çizelge 4.3 İdrar ile gerçekleştirilen çöktürme deney setleri ve özellikleri	43
Çizelge 4.4 Mineral içeriği	45
Çizelge 4.5 Kullanılan klinoptilolitin kimyasal içeriği	46
Çizelge 4.6 Fiziksel özellikleri	46
Çizelge 4.7 Yükleme deneyleri ve özellikleri	49
Çizelge 4.8 Sıyırma/adsorpsiyon deneyi özellikleri	51
Çizelge 4.9 2 kademeli yükleme deneyleri ve özellikleri	52
Çizelge 4.10 Sıyırma/adsorpsiyon + Struvit çöktürme deney setleri özellikleri	53
Çizelge 4.11 Kullanılan gübreler ve azot-fosfor içerikleri	54
Çizelge 4.12 Bitki deneyinde kullanılan gübre içerikleri ve miktarları	55
Çizelge 5.1 Depolama sonunda kullanıma hazır idrarın içeriği	61
Çizelge 5.2 Sentetik çözelti ile struvit çöktürme sonrası çöken katı faz ile sıvı fazda ölçülen değerlerin karşılaştırması	64
Çizelge 5.3 Struvit Çöktürme deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	69
Çizelge 5.4 Farklı başlangıç yüklemelerinin iyon değişimi/adsorpsiyon sürecine etkisi	70
Çizelge 5.5 Tek kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	71
Çizelge 5.6 Sıyırma/adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	72
Çizelge 5.7 Çift kademeli İyon Değişimi/Adsorpsiyon + İyon Değişimi/Adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	73
Çizelge 5.8 Struvit Çöktürme + İyon Değişimi/Adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	74
Çizelge 5.9 Struvit Çöktürme + Sıyırma/adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	74
Çizelge 5.10 Sıyırma/adsorpsiyon + Struvit Çöktürme deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	75
Çizelge 5.11 Deneylerde elde edilen sıvı faz konsantrasyonu ve giderim verimi verilerinin özeti	79
Çizelge 5.12 Sistemlerde üretilen, kullanılan katı faz miktarları ve bu fazlar vasıtası ile tutulan azot ve fosfor ağırlıkları	80
Çizelge 5.13 Bitki deneylerinde uygulanan sulama miktarları	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	Kasyon değiştirici fazın, değişim esnasında ki şematik görünümü.	24
Şekil 3.2	Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki kasyon değişim adımları.....	26
Şekil 3.3	Konsantrasyon eğrileri.....	34
Şekil 4.1	Deney planlamasının şematik gösterimi ve süreçler sonunda elde edilecek gübreler.....	40
Şekil 4.2	İdrar depoları.....	41
Şekil 4.3	Sentetik çözelti ile gerçekleştirilen struvit çöktürme işlemi	43
Şekil 4.4	Bekletilmiş idrardan struvit çöktürme deneyinde sedimantasyon aşaması.....	44
Şekil 4.5	Sedimentasyon aşamasında çökmeye başlayan askıdaki struvit fazı	45
Şekil 4.6	Elenmiş klinoptilolit	47
Şekil 4.7	Klinoptilolit şartlandırma düzeneği.....	48
Şekil 4.8	Sıyırma/absorpsiyon düzeneği	50
Şekil 4.9	Dikim öncesi biber fideleri	54
Şekil 5.1	Depolama süresince amonyum azotunda gerçekleşen değişim.....	57
Şekil 5.2	Depolama süresince TKN konsantrasyonunda gerçekleşen değişim	58
Şekil 5.3	İdrardaki Amonyum azotu konsantrasyonunun, TKN değerine oranının depolama süresince değişimi	58
Şekil 5.4	Orto-fosfat konsantrasyonunun depolama esnasındaki değişimi	59
Şekil 5.5	Toplam fosfor konsantrasyonunun depolama boyunca değişimi	59
Şekil 5.6	Orto fosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranı	60
Şekil 5.7	İdrar depolama süresince pH değişimi	60
Şekil 5.8	Depolama süresince iletkenlik ve tuzlulukta gerçekleşen değişim	61
Şekil 5.9	Sentetik çözeltiden çöktürülen struvit fazı.....	62
Şekil 5.10	Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonunda sıvı fazda kalan orto-fosfat konsantrasyonları ve giderim verimleri	63
Şekil 5.11	Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonucu sıvı fazda kalan amonyum azotu konsantrasyonları	63
Şekil 5.12	Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonrası elde edilen katı faz miktarları.....	64
Şekil 5.13	Sabit Mg:P oranı 1.2:1 ile değişken pH değerlerinde struvit çöktürme işlemi sonrası sıvı fazda kalan orto-fosfat konsantrasyonu ve giderim verimleri	65
Şekil 5.14	Farklı karıştırma sürelerinin çökme sürecine etkisi.....	66
Şekil 5.15	Bekletilmiş idrardan elde edilen struvit örneği	66
Şekil 5.16	Bekletilmiş idrarda değişken Mg:P oranları kullanıldığında sıvı fazda kalan konsantrasyon ve giderim yüzdeleri	67
Şekil 5.17	Bekletilmiş idrarda değişken pH değerlerinde gözlemlenen sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	67
Şekil 5.18	Bekletilmiş idrarda karıştırma süresinin sıvı faz konsantrasyonuna ve yüzde giderim miktarına etkisi	68
Şekil 5.19	Bekletilmiş idrarda sedimantasyon süresinin sıvı faz konsantrasyonuna ve yüzde giderim miktarına etkisi	68
Şekil 5.20	Üzerine azot ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit örneği	71
Şekil 5.21	Sıyırma/absorpsiyon sonrası elde edilen katı fazdaki amonyum sülfat kristalleri	72

Şekil 5.22 Farklı struvit örnekleri.....	75
Şekil 5.23 Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası uygulanan struvit çöktürme işlemine pH etkisi	76
Şekil 5.24 Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası uygulanan struvit çöktürme işlemine Mg:P oranının etkisi	76
Şekil 5.25 Zaman aralıklarına göre, bitki boylarında gerçekleşen değişim	86
Şekil 5.26 Biber bitkisinin çiçeği ve meyvesi	87

İDRARDAN DOLAYLI YOLLA GÜBRE ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE KARŞILAŞTIRMALI BİR ARAŞTIRMA

ÖZET

Dünyada bulunan tüm doğal kaynakların sınırlı olduğu gerçeği son zamanlarda karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Bu sorun nedeni ile sürdürülebilir yaşam için gerekli olan geri kazanım her geçen gün önem kazanmaktadır. Sınırlı kaynakların teknolojiye dayanarak yeniden kullanılabilirliği, sürdürülebilirlik açısından önem taşımaktadır.

Konu Çevre Mühendisliği açısından değerlendirildiğinde kirlenici olarak sularda bulunan, ancak başka alanlarda girdi olarak kullanılan maddelerin geri kazanılması hem çevre kirlenmesinin kontrolünde olumlu etki sağlayacak hem de maddenin geri dönüşümü ile alternatif bir kaynak elde edilecektir. Özellikle evsel atıksularda bulunan besinlerin (azot ve fosfor) alıcı ortamlara verildiğinde ötrofikasyon başta olmak üzere çeşitli sorunlara sebep olduğu bilinmektedir. Besinlerin geri kazanımı ile bir yandan kirlilik kontrolü sağlanırken diğer yandan atığın değerlendirilmesi ile kaynak yaratılmaktadır.

Evsel atıksuyun hacim olarak yaklaşık %1'lik bir kısmını oluşturan insan idrarında, evsel atıksudaki azotun %80'i, fosforun %50'sinden fazlası bulunmaktadır. Bu amaçla son yıllarda kaynağında ayrılmış idrardan azot ve fosfor geri kazanımı ile çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmalara genel olarak bakıldığında struvit çöktürme sürecinin ön plana çıktığı görülmektedir. Bu sürece alternatif olarak; iyon değişimi/adsorpsiyon, sıyırma/adsorpsiyon süreçleri bulunmaktadır.

Yapılan çalışmada azot ve fosfor geri kazanımı ve kazanılan gübre etkin maddelerin kullanılabilirliği üzerine bir ön çalışma hedeflenmiş olup bu hedef doğrultusunda yukarıda belirtilen üç süreç gerek tek kademe halinde gerek kombine olarak iki kademe şeklinde kullanılarak birbiri ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışma üç aşama halinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kullanılacak olan idrar, üniversite binasında bulunan erkekler tuvaletinin pisuvarları vasıtası ile toplanmış, gerçeğe daha yakın olabilmesi için gönüllü kadınlardan alınan numuneler ile karıştırılmış ve depolanmıştır. Toplama ve depolama süresince idrar karakterizasyonu yapılmıştır.

İkinci aşamada belirtilen süreçler tek kademe ve kombine iki kademe halinde uygulanarak, idrar içeriğindeki azot ve fosfor elde edilen katı fazlara taşınarak geri kazanılmıştır. Tek kademeli uygulama sonucunda struvit çöktürme ile %10'lara varan azot ve %99 oranında fosfor, iyon değişimi/adsorpsiyon ile %88 azot ve %99 fosfor, sıyırma/adsorpsiyon süreci ile %99 azot geri kazanımı sağlanmıştır.

Tek kademeli uygulama ile üretilen katı fazların kütleleri incelendiğinde, struvit çöktürme sonucu litre idrar başına 2.1 gr struvit; iyon değişimi ile yaklaşık 500 gr. azot

ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit; sıyırma/adsorpsiyon süreci ile yaklaşık 21 gr. amonyum sulfat elde edilmiştir.

Süreçlerin tek kademe halinde uygulanması sonucu sıvı fazda, struvit çöktürmenin ardından yaklaşık 5500mg/L azot, 3mg/L fosfor; iyon değişimi/adsorpsiyon süreci sonunda 800mg/L azot, yaklaşık 15 mg/L fosfor; sıyırma/adsorpsiyon uygulaması sonunda ise 60 mg/L azot ve 260 mg/L fosfor ölçülmüştür.

Tek kademe uygulamalar sonucu elde edilen sıvı fazların farklı süreçlere tabi tutulduğu ikinci kademe uygulamalarında ise struvit çöktürme sonrası iyon değişimi uygulandığında azot kazanımı %88' e ulaşırken fosfor için bir değişim olmamıştır. Struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/adsorpsiyon süreci sonuçlarına bakıldığında ise sıvı fazda kalan azotun tamamının kazanıldığı görülmektedir. İyon değişimi sonrası uygulanan ikinci kademe iyon değişimi ile azot gideriminde %95'e çıkmış fosforda ise bir değişim gözlemlenmemiştir. Sıyırma/adsorpsiyon süreci sonrası uygulanan struvit çöktürme ile sıvı fazda kalan fosforun %92'lere varan kısmı geri kazanılmıştır.

İki kademeleli kombine uygulamalarda litre idrar başına, çift kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon ile 615g, sıyırma/adsorpsiyon sonrası struvit çöktürme ile 23 g, struvit çöktürme sonrası iyon değişimi/adsorpsiyon ile 475g ve struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/adsorpsiyon ile 23g ürün katı faz halinde elde edilmiştir.

İki kademeli uygulamaların sonunda sıvı fazda, çift kademe iyon değişimi sonrası 260mg/L azot ve 12 mg/L fosfor; sıyırma/adsorpsiyon sonrasında struvit çöktürme uygulandığında 50 mg/l azot ve 30 mg/L fosfor; struvit çöktürmenin ardından iyon değişimi uygulandığında 800mg/L azot ve 2 mg/L fosfor; struvit çöktürme sonrası sıyırma/adsorpsiyon uygulandığında ise 25mg/L azot ve 3 mg/L fosfor ölçülmüştür.

Üçüncü aşamada ise elde edilen katı fazların (azot ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit, struvit ve amonyum sülfat) ticari olarak satılan sentetik gübreler ile karşılaştırması biber bitkisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gübre olarak kullanılabilirliğin karşılaştırıldığı bitki deneylerinde ise elde edilen her üç katı fazında sentetik gübreler ile eşdeğer ve kimi zaman daha iyi sonuç verdiğini görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ışığında, idrardan tek kademeli geri kazanım düşünüldüğünde sadece fosfor geri kazanımı amaçlanıyorsa struvit çöktürme, sadece azot geri kazanımı amaçlanıyorsa sıyırma/adsorpsiyon ve her iki elementin geri kazanılması isteniyorsa iyon değişimi/adsorpsiyon süreci tavsiye edilmektedir. Çift kademe kombine uygulamalarda ise struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/adsorpsiyon süreci gerek her iki element için de %99'a varan kazanım verimine ulaşması, gerek uygulama sonrası elde edilen katı faz kütlesinin düşük olması sebebi ile ön plana çıkmaktadır.

A COMPARATIVE INVESTIGATION ON PRODUCING FERTILIZERS FROM HUMAN URINE THROUGH INDIRECT ROUTES

SUMMARY

As the natural sources are not limitless, their sustainability has become a major problem for the past decades. Because of this problem, the term of recovery has become more important for a sustainable world. There must be a way to reuse natural sources after consuming them.

Domestic wastewater includes some pollutants that maybe be used further for other beneficial purposes. Specifically nutrients (nitrogen and phosphorus) in domestic wastewater causes eutrophication when discharged to the water bodies without any treatment. To control that problem recovering nitrogen and phosphorus is getting more important. Recovering those materials will serve both the environment and sustainability.

Human urine takes only 1% of total volume of domestic wastewater however includes up to %80 of nitrogen and %60 of phosphorus. Due to these high concentrations, recovering nitrogen and phosphorus from urine is getting more attention.

In this work recovery of nitrogen and phosphorus from urine with the usage of struvite precipitation, ion exchange/adsorption and stripping/absorption was investigated. Those three process were used and compared with each other single and combined stages. Seven dfferent combinations were used in total. Those are ion exchange/adsorption, stripping/absorption and struvite precipitation as single stage; ion exchange/adsorption-ion exchange/adsorption, stripping/absorption-struvite precipitation, struvite precipitation-ion exchange/adsorption and struvite precipitation-stripping/absorption as combined stages

Experiments were done in three stages. First of all urine was collected as a mixure and stored. During collection and storage period nitrogen and phosphorus concentrations, pH, salinity and conductivity changes in urine were monitored.

In second stage of the work, nitrogen and phosphorus were recovered from stored urine through different alternative ways which were mentioned above. For the single stages, %10 of nitrogen and %99 of phosphorus was recovered through struvite precipitation while % 88 of nitrogen and %99 of phosphorus with ion exchange/adsorption and %99 of nitrogen were recovered with the usage of stripping/absorption processes. Single stage recovery results have shown that if only phosphorus recovery was needed then struvite precipitation is the best way, stippling/ absorption becomes prominent if only nitrogen recovery is needed. If the purpose is recovering both of the nutrients, than ion exchange/adsorption is the better option. Both of struvite precipitation and stripping/absorption processes have high efficiencies for only one element, and negligible results for the other one.

Single stage applications have shown that 2.1 gr. of sturivte; 500 gr. of nutrient loaded clinoptilolite and 21 gr. of ammonium sulfate was produded through those processes.

Residual liquid phase concentrations were measured as 5500mg/L nitrogen and 3mg/L phosphorus after struvite precipitation; 800 mg/L nitrogen and 15mg/L phosphorus after ion exchange/adsorption; 60mg/L nitrogen and 260 mg/L phosphorus after stripping/absorption.

Combined recovery experiments were done to recover optimum amounts of nutrients and also reduce the remaining concentration in liquid phase. After struvite precipitation high amount of nitrogen remains in the liquid phase. To recover that nitrogen, ion exchange/adsorption and stripping/absorption processes were applied to the remaining liquid phase. By ion exchange/adsorption option %88 of nitrogen was recovered while this efficiency went up to %99 with the usage of stripping/absorption processes. Struvite precipitation was used to recover remaining phosphorus in the liquid phase after stripping/absorption and %92 of phosphorus was recovered. Second stage of ion exchange/adsorption was also applied. %95 of nitrogen was recovered.

Amounts of produced solid phases through combined stages were also compared. By two stage of ion exchange/adsorption process 615 g, through stripping/adsorption + struvite precipitation application 23g, with struvite precipitation + ion exchange/adsorption 475g and through struvite precipitation + stripping/absorption process 23 g of solid was produced.

Remaining nitrogen and phosphorus concentrations in liquid phase were measured as 260 mg/L nitrogen and 12 mg/L phosphorus after 2 stage ion exchange/adsorption application, 50 mg/L nitrogen and 30 mg/L phosphorus after stripping/absorption + struvite precipitation, 800 mg/L nitrogen and 2 mg/L phosphorus after struvite precipitation + ion exchange/adsorption and 25 mg/L nitrogen and 3mg/L phosphorus after struvite precipitation + stripping/absorption.

When those three processes were combined in pairs, stripping/absorption after struvite precipitation option has the highest (%99) recovery percentages for both nutrients. %88 of nitrogen and %99 of phosphorus can be recovered with the usage of ion exchange/adsorption after struvite precipitation. When ion exchange/adsorption process was used as two stages %95 nitrogen and up to %99 of phosphorus could be recovered. %92 of the remaining phosphorus after stripping/absorption was recovered through struvite precipitation. With the only %5 difference between the best and the worst option, this stage have shown that all of these combination could be used in proper conditions.

Three different solids were produced as alternative fertilizers with those three processes; clinoptilolite loaded with nitrogen and phosphorus, ammonium sulfate and struvite. Those three solids were used on a pot trials as fertilizer to grow pepper and compared with the commercial synthetic fertilizers (ammonium nitrate, tri super phosphate and 20:20 composite). Height of the plants were measured and number of flowers were counted. Results indicated that solid phases produced from human urine have almost the same and even better fertilizer capability as synthetic fertilizers.

1.GİRİŞ

Son yıllarda konvansiyonel toplama yöntemi yerine katı atıklara benzer bir şekilde evsel atıksuların kaynağa ayrılıp, ayrı akımlar halinde toplanması gündeme gelmektedir. Ayrık akımlar olarak anılan bu yaklaşım ile atık olarak görülen evsel atıksuların doğru bir şekilde işlenmesi ile önemli bir kaynak haline getirilebileceği kabul edilmektedir. Evsel atıksular içerdikleri gübre etkin maddeleri nedeni ile nütrient döngüsü açısından, seyreltik olmalarına karşın, önemli bir yere sahiptir. Bu gübre etkin maddeler konvansiyonel sistemlerde azot gazı, amonyum, fosfat, nitrat şekline dönüştürülerek alıcı ortamlara verilmektedir. Bunun yerine konsantre bir akım halinde kaynağında toplanan idrardan gübre etkin maddelerin geri kazanımı sürdürülebilirlik (Ecological Sanitation) açısından önemli bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım literatürde ECOSAN, ayrık akımlar ve kaynak geri kazanımı odaklı sistemler adı altında ele alınan sistemlerin esasını teşkil etmektedir. Bu yaklaşıma göre tuvalet dışı tüm kaynaklar “gri su”, tuvaletten gelen akım ise “siyah su” olarak adlandırılmaktadır. Alternatif olarak siyah su, kahverengi su ve sarı su gibi akımlara ayrılabilir. Bu akımlardan kahverengi su dışkı ve sifon suyundan oluşurken, sarı su kaynağında ayrılmış idrardır.

İnsan yaşamı gereği ortaya çıkan, üretimi engellenemeyen ve kısıtlanması mümkün olmayan metabolik atık olan idrar, küçük hacmine karşı evsel atıksularda bulunan nütrient yüklerinin büyük bir kısmını, azotun yaklaşık %80’ini ve fosforun %50’sini, potasyumun %55’ini ihtiva eder (Otterpohl 2003).

Hacimsel olarak evsel atıksuyun yaklaşık %1’ini oluşturan sarı su görüldüğü üzere aslında bir atıktan çok, içerdği gübre etkin maddeleri nedeniyle önemli bir kaynaktır. Ayrıca bu %1’lik hacim geri kalan büyük hacim için ise önemli bir kirletici rolü oynamaktadır. Özel olarak imal edilen idrar ayıran tuvaletler kullanılarak (diğer kısımdan) ayrılması mümkün olan bu %1’lik akımın, geri kalan akımdan ayrılması ile konvansiyonel evsel atıksu tesislerinde azot giderimine gerek kalmayacak, fosfor gideriminde ise en az %50’lik bir avantaj sağlanacaktır.

Bu çalışmanın amacı rutin metabolik ürün olan idrarın atık olarak uzaklaştırılması yerine değerlendirilebilecek bir kaynak olarak ele alınması ve gübre amaçlı değerlendirilmesidir. Böylelikle atık olarak algılanan bu ürünün, kaynak olarak değerlendirilmesi ile sürdürülebilirlik konusunda katkı yapması hedeflenmektedir. Bu çalışmada sarı suyun içerdiği gübre etkin maddelerin en etkin şekilde geri kazanımı irdelenmiştir. Çalışmanın amacı sarı suyun, atık olarak uzaklaştırılması yerine değerlendirilebilecek bir kaynak olarak ele alınması ve bu amaçla kullanılabilecek seçeneklerin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesidir. Bu bağlamda önemli bir hedef sadece laboratuvar ortamında değil, günlük hayatta kullanılabilecek bir geri kazanım sistemi belirlenmesidir. Bu sayede ekonomik değeri olan gübre üretilebilecektir ve doğal nütrient döngüsü tamamlanacaktır.

Çalışmanın konusu nütrient geri kazanımının ana yöntemi sarı su içindeki nütrientlerin struvit çöktürme, iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma sistemlerinin birlikte çalıştırılması ile yeniden kullanılabilir hale getirilerek gübre üretim olanaklarının irdelenmesi ve bu sistemlerin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesidir.

Bu bağlamda hedef, bütüncül bir yaklaşım ile nütrient yükünün en önemli boyutunu oluşturan idrarın ekonomik değeri olan bir hammadde gibi ele alınıp uygun yönetim/işleme stratejisinin geliştirilmesidir. Bu yaklaşımla söz konusu atıksuların dolayısı ile kirliliğin kontrolü yanında bu yolla gübre üretilebilmesi mümkündür.

Bu çalışmada literatürde rastlanmayan struvit çöktürme, iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/adsorpsiyon süreçlerinin kombinasyonu denenmiş böylelikle tek başına da gübre üretebilen sistemlerin birlikte kullanımlarının sağladığı avantaj ve sistemlerin uygulanabilirliği incelenmiştir. Struvit çöktürme ve iyon değişimi/ adsorpsiyon yöntemlerinin karşılaştırılması yanında, bu proseslerin ve sıyırma yönteminin kombinasyonlarının da denenmesi yapılmış ve içlerinden en uygunu seçilirken her birinin avantaj ve dezavantajları irdelenmiştir. Özellikle struvit çöktürme sonunda azot geri kazanımı amaçlı kombinasyonlara literatürde rastlanmamış olup bu irdeleme çalışmaya özgünlük yönünü oluşturmaktadır.

Kullanım öncesinde kaynağında ayrılmış olan idrar, içerisindeki patojenlerin giderilmesi ve üre formundaki azotun amonyum formuna geçişi için belli bir süre bekletilecektir. Bu bekletme süresince düzenli olarak toplam azot, fosfat, potasyum magnezyum ve pH değişimi izlenmiştir.

Literatür araştırmaları sonucu elde edilen bilgiler ışığında sistemler öncelikle tek kademe halinde uygulanmıştır. İdrarın bir bölümü, genel anlamda yüksek miktarda azot ve fosfor geri kazanımına olanak sağlayan iyon değişimi / adsorpsiyon sürecine tabii tutulmuştur. Kesikli ve tam geri devirli olarak çalıştırılan sistemde uygun pH değerine ayarlanan idrar, içinde şartlanmış klinoptilolit bulunan sabit yataklı kolona beslenmiştir. Bunun sonucunda amonyum ve fosfor, klinoptilolit üzerine yüklenmiş ve desorpsiyon ile bitkiler için gübre olarak kullanıma hazır hale gelmiştir.

İdrarın bir kısmı yüksek azot geri kazanım potansiyeline sahip olan sıyırma/absorpsiyon süreci ile işlenmiştir. Bunun için öncelikle idrarın içerdii NH_4^+ iyonlarının NH_3 formuna dönüşebilmesi için yüksek pH değerine ayarlanması yapılmış, ardından verilen hava ile sistemden uzaklaşması sağlanmıştır. Sistemden uzaklaşan hava ve NH_3 karışımı H_2SO_4 çözeltisine beslenerek ticari değeri olan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gübresi elde edilmiştir. Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrasında sıvı fazda yüksek miktarda fosfor kaldığı görölmüştür.

Bunun dışında özellikle fosfor gideriminde yüksek oranlara ulaşılabilen struvit çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla idrarda pH ayarı yapılıp, gerekli hesaplar sonucu belirlenen magnezyum miktarı eklendikten sonra karıştırılarak çökme reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Çökmenin ardından mikro filtre ile katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılmış ve gübre olarak kullanım potansiyeli olduğu düşünülen struvit elde edilmiştir. Süreç sonrası sıvı fazda yapılan ölçümlerde yüksek miktarda azot kaldığı görölmüştür.

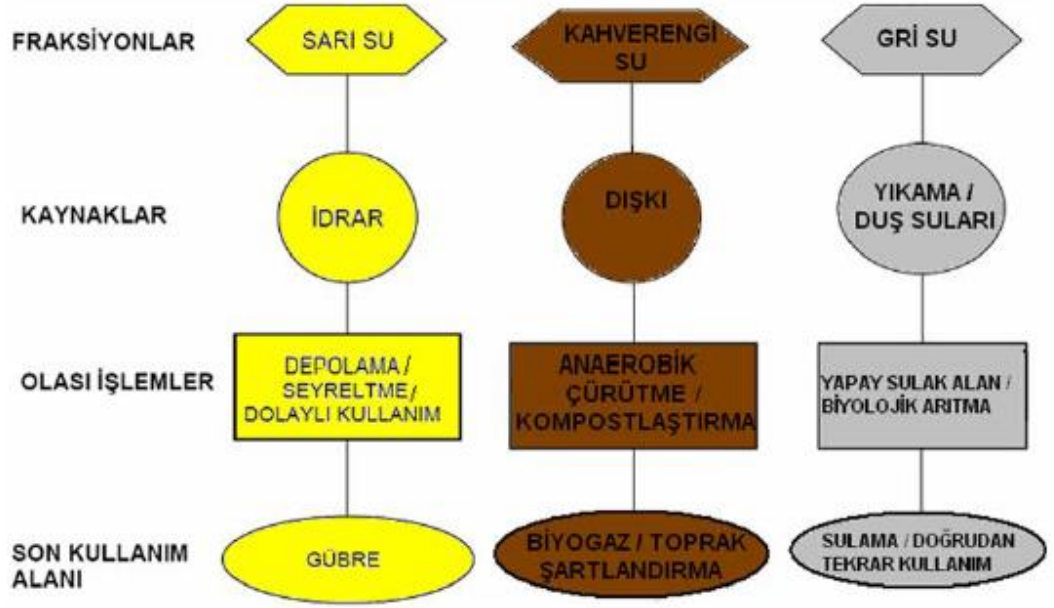
Tek kademe uygulamalarının ardından elde edilen sonuçlar ışığında sıvı faz konsantrasyonlarının daha düşük seviyelere getirilebilmesi için ikinci kademeler uygulanmıştır. İkinci kademe uygulamalarında iyon değişimi sonrası iyon değişimi, sıyırma/absorpsiyon sonrası sıvı fazda kalan yüksek miktarda fosforu geri kazanmak için struvit öktrüme, struvit çöktürmenin azot giderimindeki dezavantajının giderilmesi amacı ile çöktürme sonrası faz ikiye bölünüp iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/absorpsiyon süreçleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve sistemlerin birlikte kullanılabilirlikleri görölmüştür.

2. ECOSAN YAKLAŞIMI

Son yılların önemli ve öncelikli konuları arasında yer alan sürdürülebilirlik kavramı, çevre kirliliğinin kontrol altına alınması yanında doğal kaynakların kontrollü kullanımı ve geri kazanım / yeniden kullanım konularını da ön plana çıkarmıştır. Bu çerçevede son yıllarda gündeme gelen yeni bir kavram, ekolojik evsel atıksu yönetimini benimseyen ECOSAN (Ecological Sanitation) yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre evsel atıksu bir kirleticisi değil, yeniden değerlendirilerek kullanılabilen bir kaynaktır. Buna göre, içerik olarak birbirinden farklı özellikler gösteren evsel atıksuların fraksiyonlara ayrılarak toplanması ve her bir fraksiyonun özelliklerine uygun olan bir dizi işlemle geçirilerek tekrar kullanımda değerlendirilmesi fikri ortaya atılmaktadır. Bu çerçevede, sarı su, kahverengi su ve gri su şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır. Kaynakta kontrole dayalı bir yaklaşım olan ECOSAN yaklaşımı ile sürdürülebilirlik açısından önemli bir alternatif sunulmaktadır (Beler Baykal ve Allar, 2007).

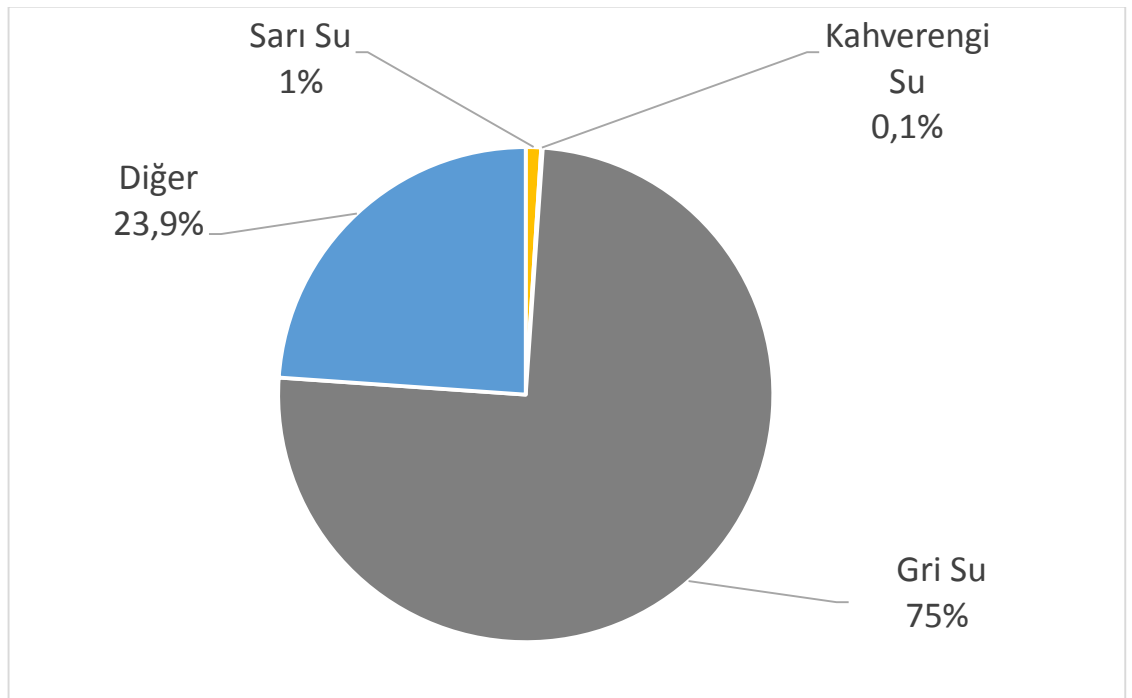
Konvansiyonel sistemlerde atıksuyun içindeki maddeler oksidasyon prosesleri ile çeşitli son ürünlere dönüştürülerek organik karbon, CO₂ olarak gaz fazına aktarılırken; azot, fosfor, potasyum gibi gübre değerine sahip maddeler, doğrudan toprağa döndürülerek besin zincirine geri çevrilmek yerine çeşitli alıcı ortamlara verilmektedir.

ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, besin maddesi döngüleri başta olmak üzere, evsel atıksuyun içinde bulunan madde döngülerinin tamamlanarak kapanmasının sağlanmasıdır (Jönsson, 2003; Otterpohl, 2003). Şekil 2.1, konvansiyonel atıksu arıtımındaki madde akışı ve tamamlanmayan madde döngüleri ile ECOSAN yaklaşımı tarafından önerilen madde akışı ile kapanan madde döngülerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır.



Şekil 2.2 Evsel atıksu fraksiyonları (Beler Baykal ve Allar, 2007).

Otterpohl ve diğerlerinin 2004'te gerçekleştirmiş olduğu çalışmaya göre hazırlanan evsel atıksu fraksiyonlarının hacimsel yüzdeleri Şekil 2.3'te gösterilmektedir.

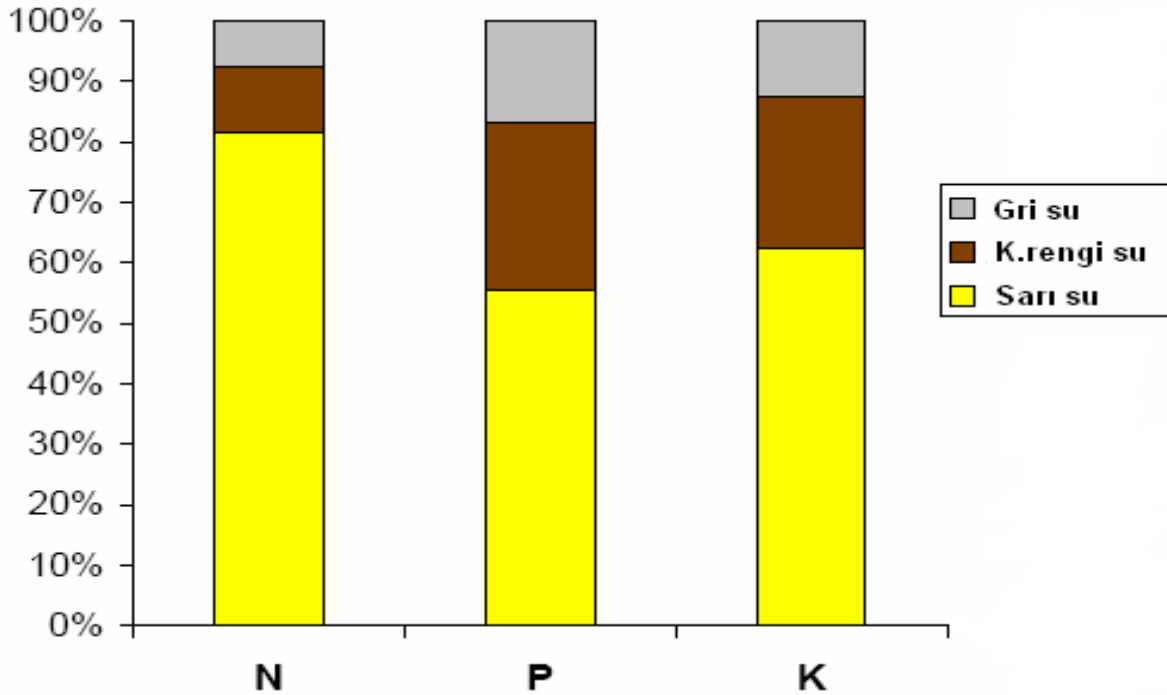


Şekil 2.3 Evsel atıksu fraksiyonlarının hacimsel yüzdeleri.

Gri su tuvaletlerden gelen sular dışındaki tüm atıksuları içermektedir (mutfak, duş, lavabo vs.). Kirlilik yönünden incelendiğinde en düşük seviyeye sahip evsel atıksu akımı gri sudur. Hacimsel olarak %75’lik pay ile en büyük yüzdeye sahip olan bu akımda patojen bulunma olasılığı düşüktür ve nutrientler açısından da fakir olarak tanımlanabilir. Buna karşın yüksek miktarda organik madde içeren bu akım, organik kirletici grubunun uzaklaştırılmasının ardından yeniden değerlendirilebilecek bir kaynak olarak görülmektedir.

2.2 Sarı Su

Sarı su ayrı toplanmış idrardan meydana gelmektedir. Toplama esnasında dışkı temas etmemesi gerekmektedir. Hacimsel olarak sadece 1%’lik bir paya sahip olan bu akım diğer akımlara oranla nütrientler açısından son derece zengindir. Şekil 2.4’te görüldüğü üzere azotun yaklaşık %85’i, fosfor ve potasyumun ise %50’sinden fazlası bu %1’lik hacim içinde bulunmakta ve oldukça konsantre bir akım oluşmaktadır.



Şekil 2.4 Evsel atıksu akımlarında gübre etkin madde yüzdeleri.

Bu konsantre olan akımın ayrılabilmesi için Şekil 2.5’te görülen idrarı ve dışkıyı ayrı toplayabilen özel tuvaletler tasarlanmıştır. Vinneras ve diğerlerinin (2003)

gerçekleştirmiş olduğu çalışmada bu özel tuvaletlerin kullanımı ile idrarın %95'i başarı ile toplanıp, azotun %93'e kadarlık kısmı geri kazanıldığı rapor edilmiştir.



Şekil 2.5 İdrarı ayrı toplama özelliğine sahip tuvaletler. (URL-1).

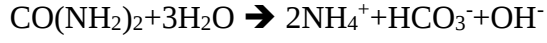
2.2.1 İnsan idrarı

Evsel atıksuların tuvalet akımında yer alan idrar yukarıda belirtildiği üzere bitki besi maddeleri olarak tanımlanan nütrientlerin önemli bir bölümünü içermektedir. Çizelge 2.1'de taze idrar karakterizasyonu görülmektedir. İçeriğindeki azot amonyum ve organik azot, fosfor ise orto fosfat formunda bulunmaktadır (Kirchmann vd. 1995).

Çizelge 2.1 Taze idrar karakterizasyonu.

Parametre	Fittschen ve Hahn (1998)	Larsen ve Gujer (1996)	Kabdaşlı ve diğerleri (2006)	Simons ve Clemen s (2004)	Bayram (2005)	Kocatürk (2010)
pH	6.4-6.2	6.2	5.93-7.32	8.1	6.04-6.39	5.81-6.02
İletkenlik (mS/cm)	14.6-17.3	-	-	-	13.0-22.5	14.6-20.0
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	330-340	-	510-1160	310	150-470	255-600
TKN (mg/L)	6900-6600	9200	6180-8500	700	7280-9200	5640-6840
TP (mg/L)	540-530	1000	420-640	500	-	420-750

Taze idrarın (vücuttan ilk çıktığı anda) içerdiği organik azotun önemli bir bölümü üre olarak bulunmaktadır (Ottherpohl vd. 2004). Zaman içinde üreaz enzimi aracılığı ile aşağıda görülen reaksiyon gerçekleşmektedir



Üre, bikarbonat ve amonyuma dönüşürken, aynı zamanda ortama OH^- iyonları çıkmakta ve pH yükselmektedir. Ayrıca ortamdaki türlerin iyonik forma geçmesinden dolayı iletkenlik değerlerinde önemli artışlar görülmektedir. Bu değişimler sonucu elde edilen idrar karakterizasyon örnekleri Çizelge 2.2’de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Bekletilmiş idrar karakterizasyonu.

Parametreler	Bayram (2005)	Kocatürk (2010)
pH	8.30-9.45	9.2-9.4
İletkenlik (mS/cm)	37-76	31.6-42.8
NH_4^+-N (mg/L)	4660-7933	3840-5320
TKN (mg/L)	7085-9145	5290-6930
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	-	360-670
TP (mg/L)	-	410-680

Çizelge 2.1 ve 2.2 birlikte incelendiğinde Bayram(2005) ve Kocatürk(2010) çalışmalarında amonyum azotu konsantrasyonlarında 10-30 ile arasında değişen artışlar görülmektedir. pH değeri yaklaşık %50 yükselirken, iletkenlik ölçümlerinde 2-3 katlık artış görülmektedir. Bu artışlar yukarıda anlatıldığı üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan ürünler ile gerçekleşmektedir.

Bu iki çalışmada (Bayram 2005 ve Kocatürk 2010) idrar bidonlarda toplanarak bekletilmeye alınmıştır. İdrarın boru hattı vasıtası ile toplandığı durumda ise daha farklı sonuçlar çıkmaktadır. Udert ve diğerlerinin (2003a) boru hattında gerçekleşen tıkanmalar sonucunda yaptıkları çalışmada boru hattında biriken enzimler ile idrar daha depoya ulaşmadan hidrolizin başladığı ve fosforun da bir kısmının çöktüğü görülmüştür.

Shayo (2003) çalışmasında yetişkin bir insandan yıllık 400 litre civarı idrar elde edilebileceği ve bu miktarın içinde yaklaşık 4 kg azot, 0.4kg fosfor ve 0.9 kg potasyum bulunduğu belirtilmiştir.

Önemli bir besi maddesi kaynağı olan idrarın geri kazanımının önemli bir dezavantajı evsel atıksuların kendisinde de görülebilen patojenlerin (Höglund 2001) ve doğada birikimi kötü sonuçlar doğurabilecek hormon ile ilaç kalıntıları bulunabilmesidir. Sağlıklı bireylerde idrar vücut dışına çıktığı ana kadar patojenik potansiyeli düşüktür. Özellikle dışkı ile temas olması halinde fekal bulaşımın gerçekleşmesi mümkündür.

2.2.2 Sarı su/ idrarın doğrudan tarımsal kullanımı

İçerdiği yüksek miktardaki nütrientten ötürü, sarı su ya da kaynağında ayrılmış idrarın tarımsal alanlarda ve peyzaj alanlarında gübre amaçlı kullanımı önerilmektedir. Patojen riskinin giderilmesi için uygulama öncesi toplanan idrarın belli bir süre depolanması tavsiye edilmektedir (Höglund 2001; WHO 2006).

Höglund (2001) çalışmasında, idrarın tarımsal kullanımı için önemli olan patojenik organizmalarla ilgili bir çalışma yapmıştır. Çalışma sonucunda idrarın 6 ay süre ile 20 ° C’de depolanması yolu ile idrardaki zararlı organizmalardan kaynaklanan riskin en aza indiği görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları WHO (2006) rehber dökümanının esasını teşkil etmektedir.

Tanski ve diğerleri (2005) çalışmasında idrarı zengin azot içeriği sebebi ile önemli bir gübre olarak nitelendirmiş ve tarımda olabildiğince kullanılması gerektiği halde yeterince değer verilmediğini vurgulamışlardır. Karak ve diğerleri (2011) çalışmasında, Wolgast ve diğerlerinin (1993) çalışmalarını kaynak göstererek bir kişinin yıllık idrarı ile 250 kg tahıl üretilebileceği ve bu değerın yıllık kişi başı tüketim için yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Jönsson ve diğerleri (2004) çalışmasında ise idrarın eski çağlardan beri tarımda kullanılan, rahatlıkla bulunabilen ve düşük maliyetli bir gübre olduğunu vurgulamışlardır. Heinonnen ve diğerleri (2007) saf insan idrarının İskandinav ülkelerinde kullanımı üzerine salatalık bitkisini kullanarak çalışmışlardır. Bu çalışma sonunda idrar ile beslenen gruptan, kontrol amaçlı kullanılan sentetik gübreler ile yakın hasat alındığı rapor edilmiştir. Ayrıca idrarın gübre olarak kullanımında iklim şartlarının olumsuz bir etkisi olmadığı görülmüştür. Hasat edilen salatalıklarda yapılan analizlerde enterik mikroorganizmalara rastlanmamış olup, yapılan tat testlerinde her 20 kişiden 11’i verilen üç salatalık arasından farklı olanı ayırt edebilmiş ancak lezzet olarak birbirine yakın olduklarından herhangi birini seçememişlerdir.

Pradhan ve diğeri (2007) çalışmasında insan idrarının bitki gelişimine ve tarımsal zararlılara karşı direncine olan etkisi ile elde edilen ürünün kimyasal/mikrobiyal kalitesini irdelenmiştir. Bitki olarak kolay yetiştirilebilen ve yüksek azot ihtiyacı olan lahanaya tercih edilmiştir. Çalışma sonucunda idrarın sentetik gübreler ile gerek kimyasal yapı gerekse hijyenik açıdan yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Sentetik gübrelere göre üretimin daha fazla olduğu ve idrar ile beslenen lahanaların daha hızlı bir büyüme gösterdiği belirtilmiş, hızlı büyüme sayesinde tarım için kullanılan alanın daha verimli bir şekilde değerlendirilebileceği belirtilmiş, idrar kullanımı ile sentetik gübre ihtiyacının önemli bir kısmının giderilebileceği vurgulanmıştır. Bunun sonrasında yaptıkları diğer çalışmada (2009) ise domates bitkisini kullanmışlardır. Çalışmada sentetik gübre, kül + idrar, sadece idrar ve kontrol (gübresiz) grupları kullanılmış, çalışma sonunda idrar ile beslenen grupta sentetik gübreler ile yakın ve kontrol grubuna göre 4 kat daha fazla ürün elde edildiği görülmüştür. Hasat edilen domateslerde herhangi bir enterik mikroorganizma indikatörüne rastlanmamıştır.

Pinsem ve diğerlerinin (2004) gerçekleştirdiği çalışmada, idrarın bitki gübresi olarak kullanılması ile ilgili saksı fesleğeni kullanılmıştır. Çalışma kapsamında bitkilere değişen idrar konsantrasyonlarında numuneler verilmiş, değişimi gözlemlene amacı ile haftalık olarak bitkilerin yaprakları sayılmış ve gövde uzunluğu ölçülmüştür. Sonuç olarak 30% idrar içeren numune uygulaması ile maksimum sayıda yaprak ve sap yüksekliğine ulaşılmıştır. Daha konsantre numunelerde ise bitki gelişiminin olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Gensch vd. (2011) çalışmasında idrarın sıvı gübre olarak kullanımının Filipinlerde gerçekleşen koşullar altında kullanılabilirliği ve farklı bitkilerde kullanılması gereken miktarlar irdelenmiştir. Çalışma 3 farklı bölgede patlıcan, mısır ve yerel petçay bitkisi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada idrar dozajı bitkinin belirlenen ihtiyacının %75, %100 ve %125 olacak şekilde belirlenmiştir. İdrar dışında sentetik gübre eklenen ve kontrol amaçlı boş bir grupta kullanılmış ve karşılaştırma yapılmıştır. Çalışma sonunda, ihtiyacın %125 fazlası şeklinde yapılan uygulamada en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kullanım ile ilgili olarak seyreltik ya da derişik kullanım arasında önemli fark olmadığı, ancak kullanım kolaylığı, koku problemi sebebi ile seyreltik kullanım tavsiye edilmiştir.

3. İDRARIN DOLAYLI YOLLARLA TARIMSAL KULLANIMI

İdrarından doğrudan kullanımını sırasında gerçekleşebilecek zararların önlenmesi için çeşitli dolaylı kullanım uygulamaları mevcuttur. Bu yöntemlerin ayrıntılı açıklamaları ve literatürdeki örnekleri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.1 Kullanılan Süreçler

İdrarın dolaylı yolla tarımsal amaçlı kullanımında son zamanlarda struvit çöktürme süreci üzerine yoğun çalışmalar bulunmaktadır. Bu sürece alternatif olarak iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/absorpsiyon yöntemleri irdelenecektir.

3.1.1 Struvit Çöktürme

3.1.1.1 Struvit

Struvit ilk kez 1845 yılında Alman H.C.G. Struve tarafından kanalizasyon sisteminde bulunarak tanımlanan, inorganik bir mineraldir. Kristal yapıda bulunan bu mineralin genel yapısı ortorombik olup yumuşak tanelere sahiptir. Özellikle arıtma tesislerinde işletme problemlerine sebep olmasıyla tanımlanmaya başlanmıştır (Stratful ve diğ. 2001; Atalay 2006).

Struvitin oluşumu atıksu arıtma tesislerinde işletme problemlerinin meydana gelmesine sebep olur beraberinde ek maliyet getirmesi ve struvit fazının biriktiği yerleri temizlemenin zor olması sebebi ile bu fazın oluşumunun önüne geçecek çalışmalar başlamıştır (Doyle ve diğ. 2003). Borularda ve mekanik ekipmanda birikerek tıkanmalara sebep olmaktadır. Borularda kullanılan madde cinsine göre farklı miktarlarda struvit oluşmaktadır. En çok demir borularda birikirken, en az birikim akrilik borularda gerçekleşmektedir (Borgerding 1972; Ohlinger ve diğ., 1998; Ohlinger ve diğ., 1999; Stratful ve diğ., 2001).

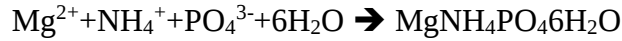
Azot ve fosfor yüzeysel sularda ötrofikasyona sebep olmalarından dolayı 21 Mayıs 1991 tarihinde yayınlanan AB arıtma direktifine (UWWTD) 97/271/EC göre bu problemin önüne geçilebilmesi için yüzeysel sulara deşarj edilecek azot ve fosfor miktarlarına bir limit getirilmiştir. Bunun üzerine azot ve fosfor giderimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Fosfor biyolojik yöntemler ile giderilebilmekte

olup bazı durumlarda etkin bir giderim sağlanamamaktadır (Battistoni ve diğ. 2002; Atalay 2006).

Struvit çöktürülmesi esnasında oluşan katı faz yüksek miktarda azot ve fosfor içermesi sebebi ile gübre olarak değerlendirilebilecek bir mineraldir. Toprağa uygulandığında yavaş çözünmektedir ve bünyesinde bulundurduğu azot ve fosforun oldukça yavaş bir şekilde açığa çıkması sebebi ile diğer bazı gübrelere göre uygulamanın daha az yapılmasına imkan sağlamakta ve bu sebeple daha uzun ömürlü olmaktadır (Münch ve diğ. 2005). Bu katı faz gübre olarak kullanımı dışında yüksek fosfor içeriğine sahip olması sebebi ile endüstriyel bir ürün olarak da kullanımı mümkündür (Battistoni ve diğ. 2002).

Formülü yukarıda verilmiş olan yaygın olarak bilinen struvit türüdür. Ağırlıkça yüzde olarak magnezyum amonyum fosfatın % 9.8 Mg, % 7.3 NH₄, % 38.8 PO₄ ve % 44.1'nin de su ve organik maddelerden oluştuğu bilinmektedir (Durrant ve diğ., 1999).

Mg²⁺, NH₄⁺ ve PO₄³⁻ iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşerek katı fazı oluşturmaları Magnezyum amonyum fosfatın oluşmasını sağlamaktadır. Kimyasal olarak magnezyum amonyum fosfatın oluşumu aşağıda görülmektedir.



Magnezyum amonyum fosfatın çökmesine etki eden faktörler; pH, iyonik güç, kompleks tür varlığı, sıcaklık, dozaj, giriş amonyak konsantrasyonu, magnezyum kaynağı, reaksiyon süresi şeklinde sıralanabilmektedir (Tatlı Bali, 2006). Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değeridir. MAP katı fazı alkali ortamda gerçekleşmekte ve asidik ortamda ise çözünmektedir. MAP oluşumu için minimum pH'ın 7 olması gerekmektedir (Burns ve Finlayson., 1982). MAP çöktürmesi uygulamasında yüksek azot ve fosfor giderme verimleri elde edebilmek için MgNH₄PO₄·6H₂O katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu diğer bir ifade ile amonyak ve fosfat iyonlarının çöktürme sonrası ulaşılan çıkış konsantrasyonlarının minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır. Bu pH aralığı ortamın şartlarına göre değişebilmektedir. Ancak genel olarak 8-10 arasındadır (Tünay ve diğ., 1997). MAP çöktürmesinde diğer önemli bir faktör ise iyonik güç ve kompleks türlerin oluşumudur. Kompleks oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. Buna benzer olarak iyonik güç de MAP'ın çözünürlüğünü artırmakta

ve ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak verimi olumsuz yönde etkilemektedir (Özcan, 2001). MAP'ın çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Schulze ve Rettmer, 1991). MAP çöktürmesinde genellikle optimum sıcaklık 25°C olarak verilmektedir (Maekawa ve diğ., 1995). Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamasının proses verimini etkileyen bir diğer faktör kullanılan kimyasalların dozajıdır. Dozaj seçimi dikkatli yapılmadığında arıtma çıkışında yüksek fosfor konsantrasyonlarına rastlanabilmektedir. Diğer taraftan stokiometrik üstü magnezyum dozlamaları ise MAP ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2$ katı fazının oluşumuna neden olmaktadır (Durrant ve diğ., 1999).

3.1.1.2 Struvitin endüstriyel uygulamaları

Önceleri endüstriyel bir problem olarak görülen struvit, zamanla aslında değerli bir ürün olduğu anlaşıldığında üretim şekilleri üzerine çalışmalar hızlanmıştır. Aşağıda endüstriyel sıvı fazlar ile yapılan çalışmaların bir kısmı ayrıntılı olarak verilmektedir.

Struvit kristalizasyonu ile fosfor geri kazanımının araştırıldığı bir çalışmada, çamur arıtımında dört farklı operasyon stratejisi geliştirilerek geri kazanım oranları belirlenmiştir (Mari ve diğ., 2010). Kristalizasyon prosesi ile fosfor çöktürmesi uygulaması yapılırken çöktürme etkinliği ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Kristalizatöre beslenen likörde fosfor konsantrasyonu 43-151 mg/L arasında değişim gösterirken amonyak azotu konsantrasyonu 355-542 mg/L arasında değerler almaktadır. Struvitin bileşenlerinden olan magnezyum konsantrasyonunun ise beslenen likörde düşük değerler aldığı gözlenmiş olup sitokiometrik ihtiyacı karşılamak amacıyla ilave edilmek suretiyle çalışma yürütülmüştür. Kalsiyum ve potasyum gibi katyonların konsantrasyonları ise sırasıyla 65-130 mg/L ve 35- 213 mg/L arasında tutulmuştur. Dört farklı konfigürasyonda beş farklı akımda olmak üzere yapılan çalışma esnasında pH 6.1- 8.70 arasında değerler almaktadır. Struvit çöktürmesinin yanı sıra kalsiyum fosfat tuzunun çökmesi kristalizasyonda belirgin bir düşüşün gözlenmesine sebep olmuştur. Bu çalışmada en yaygın olarak amorf kalsiyum fosfat, dikalsiyum fosfat dehidrat, oktakalsiyum fosfat ile hidroksiapatit oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir. Kristal kalsiyum fosfat varlığının tespit edilmesini amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre herhangi bir kalsiyum fosfat tuzu geri kazanılmadığı ifade edilmiştir (Mari ve diğ., 2010).

Uludağ-Demirer ve diğerlerinin (2005) yürütmüş olduğu çalışmada anaerobik reaktör çıkış suyunda, MAP çöktürmesinde Mg^{2+} konsantrasyonunun denge durumundaki pH değerine ve amonyak giderimine etkisi incelenmiştir. Anaerobik reaktör hazırlamak için Washington State Üniversitesinde bulunan mandıra merkezinden taze mandıra gübresi toplanmış ve 4°C sıcaklıkta saklanmıştır. Reaktörde anaerobik kültür tohumu kullanılmıştır. Çalışmada farklı organik yük ve hidrolik bekleme zamanına sahip iki reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin amonyak, toplam fosfor ve toplam çözünmüş madde konsantrasyonları birbirinden farklıdır. MAP çöktürmesinde $Mg(OH)_2$ ve $MgCl_2.6H_2O$, Mg^{2+} kaynağı olarak, Na_2HPO_4 ise fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında, pH 8.50 ve 7.45-7.93 aralığında gerçekleştirilmiştir. Düşük molar konsantrasyonlarda $Mg(OH)_2$ kullanımının pH'ı yüksek değerlere 62 çıkarttığı için dezavantajlı olduğu belirtilmiştir. Reaktör çıkışından alınan numunenin başlangıç pH'sındaki değişimin amonyak giderim verimini etkilemediği görülmüştür. Her iki reaktörde %90'ın üzerinde amonyak giderimi elde edilmiş olup Mg^{2+} kaynağı olarak ise $MgCl_2.6H_2O$ 'nın daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin incelendiği bir çalışmada dört farklı MAP çöktürmesi uygulanmıştır (Kabdaşlı ve diğ., 2002). Ham numune üzerinde yürütülen ilk MAP çöktürmesi uygulamasında, pH 8'de çalışılmış, amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesi ve atıksuda kalsiyum fosfat çökelebileceği de dikkate alınarak kalsiyum ve amonyağa stokiyometrik fosfat ilavesi yapılmıştır. Yine ham numune üzerinde yürütülen bir diğer MAP çöktürmesinde ise amonyak molar konsantrasyonundan % 22 fazla magnezyum ilave edilerek deneyler yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda pH 9'da NH_3^+-N , KOI ve TKN için giderme verimleri sırasıyla %75, % 50-65, %77 olarak belirlemiştir. Her iki numune için giriş toplam krom konsantrasyonu 86 mg/L ve 54 mg/L'den MAP çöktürmesi sonrası 12 mg/L ve 9 mg/L'ye indirilmiştir. Aynı çalışmada ham numunede basit çöktürme ve polielektrolit ilaveli çöktürme uygulamaları sonrası pH 8.5-9.0 aralığında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. MAP çöktürmesi uygulamasında elde edilen askıda katı madde, çözünmüş TKN , krom ve sülfür gideriminin basit çöktürme uygulamasından daha iyi olduğu belirlenmiştir. Polielektrolit ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde elde edilen sonuçların basit çöktürme ile elde edilen sonuçlara yakın olduğu görülmüştür. MAP çöktürmesi sonunda; birinci ve ikinci durumda fosfat konsantrasyonları sırasıyla 41 mg/L ve 228 mg/L bulunmuştur.

Ortamda alkalinite bulunmaması halinde MAP çöktürmesiyle amonyak giderimindeki azalmayı belirlemek amacıyla basit çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş 3 nolu numunenin pH'sı 3.5'e düşürülüp ve havalandırılmış, pH 9'da içerdiği amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Fosfor dozu ise atıksudaki kalsiyumun, kalsiyum fosfat olarak çökelek oluşturacağı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Başlangıç amonyak konsantrasyonu 251 mg/L iken MAP çöktürmesi sonucunda 93 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada kimyasal madde ilavesiyle MAP çöktürmesi uygulamasında koagülan olarak FeCl_3 kullanılmıştır. Deneyler sonucunda kalsiyum fosfat katı fazı oluşmayacağı kabul edilerek stokiyometrik olarak fosfor ilavesi yapılan numuneye FeCl_3 ilavesi fosfor gideriminde önemli bir artışa sebep olmuştur. Diğer bir uygulamada biyolojik arıtmanın ardından MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Atıksuda bulunan magnezyumun dikkate alınarak ve amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi ile pH 8-9.5 arasında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ham numunede 86 mg/L bulunan amonyak konsantrasyonu pH 9'da 60 mg/L'ye indirilmesine karşın fosfor konsantrasyonunda artış gözlenmiştir.

Ham çöp sızıntı suyunda azot geri kazanımı amacı ile yürütülen bir çalışmada MAP çöktürmesi uygulanmıştır (Li ve diğ., 2003). Farklı stokiyometrik dozajlarda gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamalarında yüksek çöktürme verimi hedeflenmiştir. Bu dozajlar uygulanırken üç farklı kombinasyon ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} + \%85$ 'lik H_3PO_4 ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasallarının pH 9'da ve $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$ olacak şekilde dozlanması durumunda % 92 amonyum azotu giderimi ile en yüksek verim elde edildiği belirtilmiştir.

Arnold ve Wolfram yürütmüş oldukları çalışmada gübre endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi ile amonyak giderimini ve MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörleri incelemişlerdir (1975). Magnezyum ve fosfor kaynağı olarak potasyum magnezyum fosfat ve fosforik asit kullanılmıştır. Deneysel çalışmada stokiyometrik doz çöktürme vasıtaları ve pH ayarı için kireç kullanıldığı durumda istenen verimler elde edilememiş olup, pH 8.5-11.2 arasında amonyak giderim verimleri % 33-50 arasında bulunmuştur. Diğer bir deneyde ise fosforik asit ve kireç dozu sabit tutularak farklı magnezyum dozları uygulanarak, magnezyum ve kireç dozları sabit tutulup farklı fosforik dozları

uygulanarak MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalarda amonyak gideriminde verim artışı gözlenmemiştir. Atıksudaki kirecin fosfat ile reaksiyona girdiği ve MAP oluşumunu engellediği ihtimali göz önünde bulundurularak sodyum hidroksit ile pH ayarı yapıldığında ise elde edilen en yüksek amonyak giderimi verimi olan % 96 değerine ulaştığı ve Mg/N/P molar oranının 1/1/0.92 olup çıkış akımındaki amonyak konsantrasyonu 25 mg/L'nin altına düştüğü görülmüştür.

Tünay ve diğerlerinin (2004) yürütmüş olduğu MAP çöktürmesi uygulamasında deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin performansını ve biyolojik arıtılabilirliğe etkisi incelenmiştir. Ham deri atıksuyu iki bölümden oluşan kimyasal arıtım proseslerinin uygulanmasının ardından biyolojik arıtmaya tabi tutulmuştur. İlk olarak, atıksuya havalandırma ile sülfür oksidasyonu uygulanmasının ardından su kalitesinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. İkinci kısımda ise atıksuya çökeltme ve MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Hızlı ve verimli bir çökeltme gerçekleştirmek amacı ile 10 mg/L anyonik polielektrolit ilavesi yapılmıştır. Çökeltme sonunda askıda katı madde giderimi %35 olarak elde edilirken KOİ'de % 21 giderim gözlenmiştir. MAP çöktürmesinde kimyasal madde farklı dozajlarda ve geniş pH aralığında uygulanmıştır. Magnezyum dozajında amonyağa, fosfat dozajı ise amonyak ve kalsiyumun toplamına stokiyometrik olarak gerçekleştirildiğinde ve çöktürme uygulaması pH 9' da yapıldığında optimum MAP çöktürmesi verimi elde edilmiştir. MAP çöktürmesinde askıda katı maddede % 80 giderim elde edilirken KOİ'de % 60'a yakın giderim verimi elde edilmiştir. MAP çöktürmesi ile % 75 toplam azot gideriminin ardından biyolojik arıtma uygulaması ile azot içeriğinin minimize edilebileceği belirtilmiştir. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulanması ile biyolojik arıtmada daha ekonomik bir verim sağlanabileceği vurgulanmıştır.

Özcan (2001) tarafından yürütülen çalışmada mezbaha endüstrisi atıksularında azotun geri kazanımı amacıyla MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Biyolojik olarak arıtılmış atıksuya amonyağa stokiyometrik olacak şekilde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ilave edildiğinde amonyak giderme veriminin pH yükselmesine bağlı olarak arttığı görülmüştür. Kimyasal madde dozajının, amonyak giderme verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla uygulanan % 10 stokiyometrik fazlası magnezyum ve fosfor dozları çöktürme veriminde artış sağlamadığı görülmüştür. Bu uygulama sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonlarının 24-30 mg/L arasında olduğu tespit edilmiştir. KOİ giderimi bakımından değerlendirme yapılacak olursa stokiyometrik uygulamada

% 40 giderim elde edilmiştir. Stokiyometrik dozaj uygulamasında fosfor konsantrasyonu MAP çöktürmesi sonrası 40 mg/L iken stokiyometrinin % 10 fazlası magnezyum dozlamasında 30 mg/L değerine düştüğü görülmektedir. MAP çöktürmesinde klorür ve sodyum ilavesinden dolayı iyonik güçteki artışları engellemek amacı ile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ yerine MgO kullanılarak çöktürme uygulamaları yapılmış ve proses verimleri karşılaştırılmıştır. Fakat bu uygulamada $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuca dayanarak iyonik gücün amonyak giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı belirtilmiştir. MgO nun çözünme problemini çözmek amacı ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deneylerinde karıştırma süreleri 1.5 günden iki haftaya kadar çıkarılmıştır. Fakat bu uygulamanın sistemin verimini etkilemediği görülmüştür. Ham atıksuya da uygulanan MAP çöktürmesi sonunda biyolojik arıtma sonrası uygulan MAP çöktürmesinde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında uygulanan MAP çöktürmesi sonunda çıkış KOİ değerleri deşarj limitlerinin altında olmasına rağmen fosfor ve azot bakımından bu uygulamanın yeterli olmadığı görülmüştür. Ham atıksuya MAP çöktürmesi uygulanmasının ardından biyolojik arıtma gerçekleştirildiğinde, MAP çöktürmesi sonrası çıkış azot konsantrasyonu biyolojik arıtmada gereken nütrient ihtiyacını karşılamakta, fosfor ise biyolojik arıtmada kimyasal ilavesiyle giderilebilecek düzeylere düşmektedir.

3.1.1.3 Struvit çöktürmenin kaynağında ayrılmış insan idrarına uygulanması

Görüldüğü üzere endüstriyel çalışmalarda genellikle azot geri kazanımı amaçlanmış ve bu sebeple sıvı faza fosfor kaynağı ilaveleri yapılmıştır. Azot giderimi açısından olumlu sonuçlar alınsa da sistemden uzaklaştırılacak olan fosforun dışardan eklenmesi soru işareti yaratmaktadır. İdrarla yapılan çalışmalarda ise genellikle amaç fosfor geri kazanımı olup, azot kazanımına yönelik fazla bir çalışma bulunmamaktadır. İdrarla yapılan çalışmalar ayrıntıları ile aşağıda görülmektedir.

Başakçılardan Kabakçı ve diğerleri (2006) yaptıkları çalışmada idrardan gerçekleştirilen struvit çöktürme işlemi ile amonyum azotunun %87' sinin reaksiyonda yer aldığı görülmüştür. Minimum struvit çözünürlüğünün gerçekleştiği pH 10.7 de ise azot geri kazanımı %85.8 e düşmüş buna karşı fosfor ve magnezyum geri kazanım yüzdeleri sabit kalmıştır. Çalışmada başlangıç amonyum azotu, ortofosfat ve magnezyum konsantrasyonlarının reaksiyon verimini etkilediği, amonyum azotu

konsantrasyonunun daha yüksek olduğu durumda elde edilen struvitin daha saf olduğu ifade edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğerleri (2006) tarafından yapılan çalışmada insan idrarındaki azotun geri kazanımı için struvit çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfat kaynağı olarak $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır. Çalışma sonunda struvit çöktürme için uygun pH aralığı olarak 8-9.5 bulunmuş ve bu aralıkta pH'ın artması ile çöktürme veriminin arttığı ifade edilmiştir.

Udert ve diğerleri (2003a, 2003b, 2006) yaptıkları çalışmada çökme dinamiğini irdelemişlerdir. Çalışma sonunda çöken katı fazın büyük bir kısmının struvit ve hidroksi apatitin oluşturduğu bildirilmiştir. Yapılan analizler ve simülasyonlar sonucu seyreltilmemiş idrarda bulunan ortofosfatın %30'undan fazlasının, çökeltme reaksiyonlarıyla çökelti fazına geçebileceği görülmüştür.

Liu ve diğerleri (2013) insan idrarından struvit çöktürme vasıtası ile fosfor geri kazanımında hava ile temasın ve seyreltmenin etkileri üzerine çalışmışlardır. Mg:P oranı 1.3 ve 2 ile yürütülen deneylerde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ kullanılmıştır. Sistem kesikli olarak çalıştırılmış ve 32 gün bekletilmiş idrar kullanılmıştır. Hava ile temas eden numunelerde fosfor giderimi diğerlerine göre daha düşük olmuştur. Bunun öncelikli sebebi olarak amonyağın sistemden uçarak uzaklaşması sonucu gerçekleşen pH değişimi gösterilmiştir. Ayrıca seyreltme sonucunda da fosfor gideriminde düşüş gözlenmiş buna da su ile seyreltme sırasında gerçekleşen pH düşüşünün sebep olduğu düşünülmüştür. Tüm sistemler arasında en iyi fosfor giderimi seyreltme yapılmamış, ağzı kapalı olan numunelerde Mg:P oranı 1.3:1 ve 2:1 için 93.7% ve 97.3% olarak gerçekleşmiştir.

Liu ve diğerlerinin bir diğer çalışmasında (2014) bekletme süresinin ve yüzey maddesinin idrardan struvit çöktürme ile fosfor geri kazanımının hava ile çalkalanan bir sistemde gerçekleşmesi durumundaki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada 1 ay bekletilmiş idrar kullanılmıştır. Seed olarak zeolit (0.5-1 mm arası) ve molecular sieve (1-2 mm arası) kullanılmıştır. Süreç hava ile karıştırılmalı kolon vasıtası ile gerçekleştirilmiş olup Mg:P oranı 1.3 olabilmesi için magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Sistem 1 ve 2 saat bekleme süreleri ile çalıştırılmıştır. Hava akışı olarak 1 L/dakika seçilmiştir. Kolonun dibinde oluşan struvit tanecikleri 5µm'lik filtre torbası içinde tutulmuştur. Çıkıştan 1 saat aralıkla numuneler alınarak

gerekli analizler yapılmıştır. Çalışma sonucunda; 1 ve 2 saat bekleme süreleri ile 91.2% ve 89.5% fosfor geri kazanımı sağlanmıştır. Struvit kristallerinin hızlı oluşumundan dolayı bekleme süresinin önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır ayrıca bekleme süresi arttırıldığında tanecik boyutunda bir düşüş gözlenmiştir. Seed eklenmesi fosfor giderimi açısından bir değişime sebep olmasa da tanecik boyutunda artış sağlamıştır (33.7 den 57µm ye).

Antonini ve diğerleri (2012) farklı tekniklerle çöktürülerek elde edilen struvitlerin fosfor kaynağı olarak serada kullanımı ve olası çevresel etkenler üzerine çalışmışlardır. Struvit çöktürme tekniklerinin karşılaştırması, saflık, mahsul üzerindeki etkisi yönünden yapılmıştır. Sera çalışmasında biyokütle eldesi ve fosforun bitkiler tarafından alınma miktarı ticari mineral gübreler ile karşılaştırılmıştır. Struvit gübrelerindeki ağır metal konsantrasyonları Alman Gübre ve Kanalizasyon Çamuru Düzenlemesinde belirtilen değerlerin altında çıkmıştır. Struvitin gübre olarak kullanıldığında diğer mineral ve organik gübrelere göre daha düşük miktarda ağır metal konsantrasyonu gözlenmiştir. Diğer toprak şartlandırıcıları ile beraber kullanıldığında struvitin oldukça efektif bir gübre olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca çöktürme tekniğinin elde edilen katı faz kalitesi üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Rubio-Rincon ve diğerleri (2014) idrardan fosfor geri kazanımı için deniz suyu kullanmışlardır. Çalışmada idrardan struvit çöktürülmesi doğrudan deniz suyu ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda deniz suyu taze ve bekletilmiş idrar ile farklı oranlarda karıştırılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Eklenen deniz suyu miktarı geleneksel sifon suyu kullanım hacmine paralel olarak seçilmiştir. Deniz suyu: idrar oranı 3.3:1 olduğunda 99% fosfor geri kazanımı sağlanmıştır. Bu oranın üzerindeki değerlerde hidroliz işlemi gerçekleşmemiştir ayrıca içerdiği kalsiyumdan dolayı Ca:P oranı 0.8:1 in üzerine çıktığında daha düşük miktarda struvit kristali elde edilmiştir. Sonuç olarak deniz suyunun struvit çöktürme için gerekli iyonlar açısından önemli bir kaynak olduğu ve 3.3:1 den daha düşük oranlarda kullanımının son derece efektif olduğu görülmüştür.

Farmasötik ve ağır metal üzerine yapılan çalışmada Ronteltap ve diğerleri (2007) struvit çöktürülmesi sonrasında idrarda bulunan ağır metal ve farmasötiklerin elde edilen katı faza geçip geçmediği konusunda araştırma yapmışlardır. Sonuç olarak

farmasötik ve hormonların 98% civarı bir miktarının sıvı fazda kaldığı görülmüştür. Ağır metal analizleri de benzer sonuçlar vererek elde edilen struvit fazının ticari olarak satılan gübrelerden daha düşük miktarda ağır metal içerdiği sonucuna varılmasını sağlamıştır. Bu çalışma sonrası idrardan çöktürülen struvitin birçok organik mikrokirleticiyi içermediği ve ağır metal yönünden oldukça düşük bir içeriğe sahip olduğu görülmüştür.

Bir diğer farmasötik ve ağır metal çalışmasında Schürmann ve diğerleri (2012) struvit çöktürme ve kurutma esnasında farmasötiklerin ve bakteriel faaliyetin durumunu araştırmışlardır. Çalışma idrar işlenmesi sırasında 8 farmasötik üzerinden gerçekleştirilmiştir. İdrar susuz pisuvarlar ve ayrı toplayabilen tuvaletler vasıtası ile 200 kişiden toplanmıştır. Oda sıcaklığında farklı pH değerlerinde bekletilen idrardan, zamanla hangi farmasötik ve bakterilerin sistemden uzaklaştığını gözlemlemek amacı ile numuneler alınmıştır. Numune alınan kişiler farmasötikleri farklı yapılarda kullandıklarından dolayı, çöktürme sürecinin bir arıtım yöntemi olarak kullanılması yetersiz bulunmuştur. Struvit magnezyum kaynağı olarak MgO kullanılarak çöktürülmüş ve 30°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutma sonucunda elde edilen katı fazın herhangi bir farmasötik ve patojen içermediği görülmüş, struvitin gübre olarak kullanılması durumunda herhangi bir sağlık problemine yol açmayacağı sonucuna varılmıştır. Bekletme sürecince yapılan bakteriyel izleme sonucunda ise dışkı ile temas etmemiş idrarda herhangi bir bakteriyel faaliyet gözlemlenmemiştir bu sonuca E. Coli ve koliform konsantrasyonlarının 100/100 ml idrar değerinden daha düşük bulunması ile varılmıştır.

Etter ve diğerleri (2011) struvit üretimi için düşük maliyetli bir sistem üzerine çalışmışlardır. Çalışma Nepalın Siddhipr bölgesinde yapılmıştı. Bu seçimde bölgedeki düşük ekonomik düzey ve ayrıca idrar ayrımı ve kullanımını halkın kabul etmiş olması etkili olmuştur. Ekonomik gücün düşük olduğu bölgede pahalı gübrelerin kullanılmasındansa yerel olarak üretilebilecek bir gübre ihtiyacı bulunmaktadır. Struvit çöktürme deneylerinde magnezyum kaynağı olarak tuz üretiminde atık olarak çıkan tortu suyu ve yerel olarak üretilen magnezit kullanılmıştır. Harici filtre sistemine sahip bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, Mg:P oranı 1.1:1 olarak seçilmiş, yaklaşık 1 saatlik toplam süre içinde fosforun yaklaşık 90% si geri kazanılmıştır. Kullanılan reaktörde manuel karıştırma pedalı bulunmakta ve bu sayede elektrik maliyeti ortadan kaldırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu ekonomik

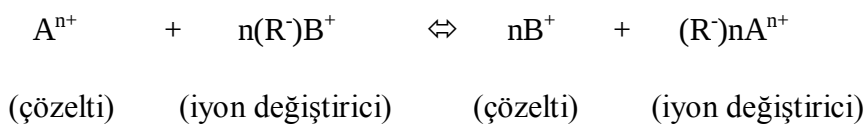
durumu etkileyen en büyük faktör kullanılan magnezyum kaynağı olarak ortaya çıkmıştır. Magnezit kullanıldığında 32100 NRs/a lık bir kar söz konusu iken magnezitin yapısı gereği çevresel problemlerin söz konusu olabileceği düşünülmektedir. Nepaldan taşınacak olan tortu suyu kullanıldığında ise taşıma masrafı hariç 18200 NRs/a lık bir kar söz konusu olmaktadır. Maliyeti düşürme amaçlı olarak magnezyum dozajının optimum düzeyde olması, idrarın toplanma ve bekleme aşamasında anlık çöken struvitin geri kazanımı önerilerinde bulunulmuştur. Ayrıca struvit çöktürme süreci ile gübre pazarının sadece 20% lik bir kısmı kazanılırken, sıvı fazda kalan amonyum ve potasyumun da geri kazanılmasının önemli bir gelişme olacağından bahsedilmiştir.

3.1.2 İyon değişimi /adsorpsiyon

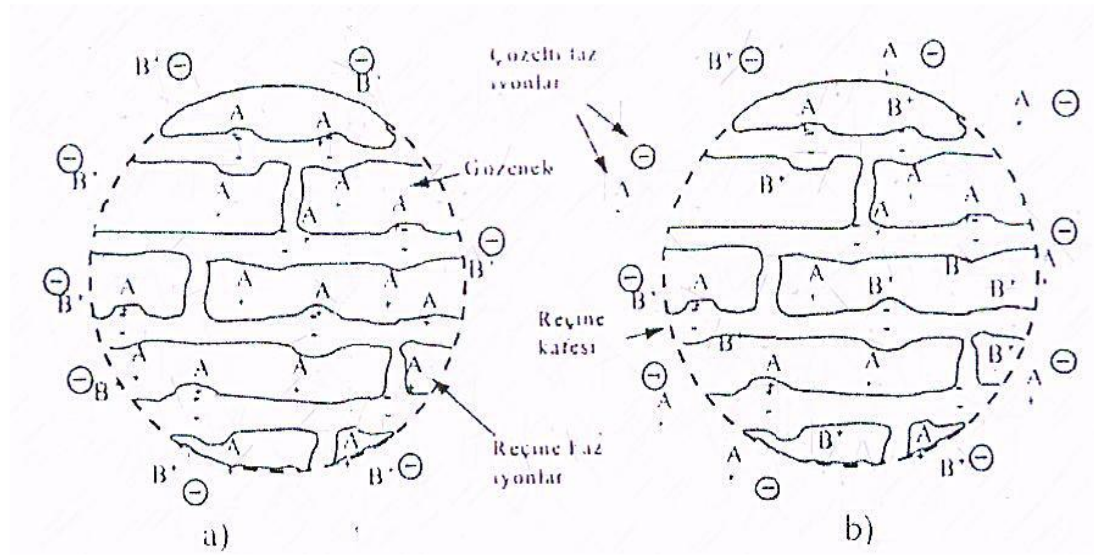
Bir adsorpsiyon süreci olan iyon değişimi, yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değişebilir iyonların bir fazdan diğer faza geçerek benzer yüklü iyonlar ile yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. İyon değişim süreci; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı fazlar arasında gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda, Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon ve daha yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen kimyasal adsorpsiyondan farklı olan iyon değişimi, elektrostatik güçlerle gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür (Weber, 1972).

İyon değişimi su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Evsel atıksulardan amonyum, nitrit ve fosfat gideriminde iyon değişimi yönteminden yararlanılmaktadır. Çeşitli endüstriye atıkların arıtımında, değerli maddelerin ve ürünlerin özellikle uranyum, altın, gümüş gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımında bu yöntem kullanılmaktadır. Başka bir uygulama alanı ise su ve atıksularda sertliğe sebep olan kalsiyum ile magnezyum giderilmesi ve yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderilmesidir. Atık arıtımında diğer bir uygulama alanı laboratuvar ve hastane atıkları, nükleer reaktörlerden meydana gelen radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımı konusundadır.

İyon değişimi bir adsorpsiyon türü olarak bir denge sürecidir. Tipik bir katyon değişimi sırasında iyon değişimi reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



Burada (R^-) bir iyon değiştirmeye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu, A^{n+} ve B^+ iyon değişimdeki değişebilir iyonları göstermektedir. Bir katı-sıvı iyon değişimi sisteminde, çözünmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadırlar. Başka bir deyişle yukarıda verilmiş olan reaksiyonda denge noktasına gelindiğinde hala iyon değişimi süreci devam etmektedir. şekil 3.1’de görüldüğü gibi, çözeltideki iyonlar ve reçineye bağlı iyonlar arasında denge değişim reaksiyonu kural olarak tersinir bir reaksiyondur.



şekil 3.1 Katyon değiştirici fazın, değişim esnasında ki şematik görünümü (Weber. 1972).

İyon değişim reaksiyonu, reaksiyonun iki yönüne doğruda sürmektedir fakat hangi yönde bulunan iyon daha az miktarda ise reaksiyon ağırlıklı olarak o tarafa doğru işler. Reaksiyon zeltide B^+ iyonunun bulunup A^+ iyonunun bulunmamasından kaynaklanan konsantrasyon farkını dengelemek için başlar. Bu durumda reaksiyon ağırlıklı olarak sağ tarafa doğru gerçekleşir. Ve konsantrasyonlar dengelenince reaksiyon durur.

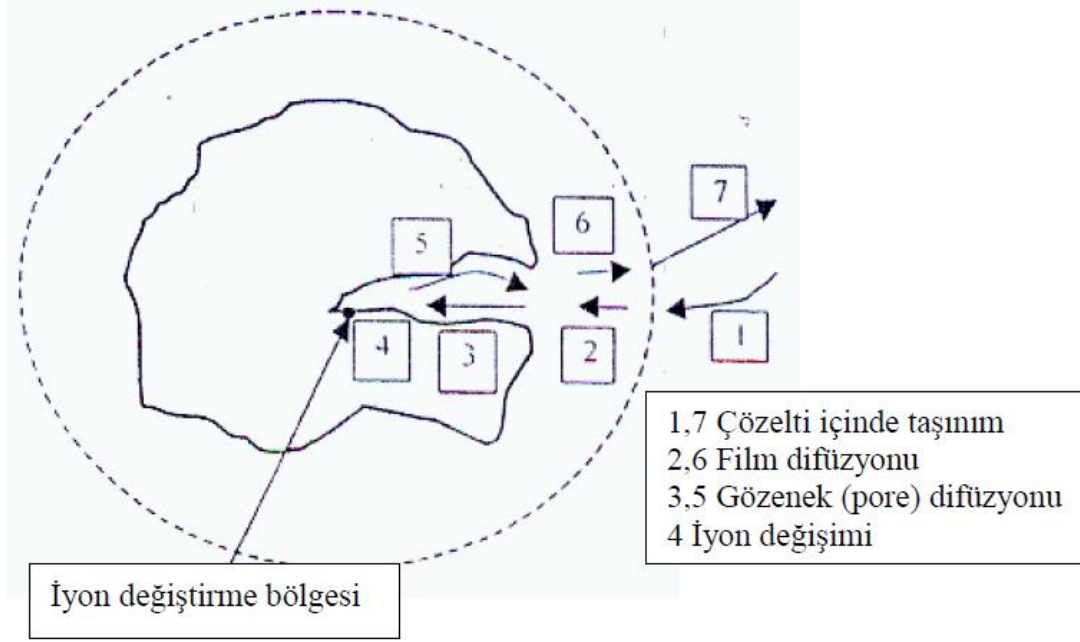
İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ile anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir iyonik çözelti ile temasta iken, iyon değiştirici yüzeyindeki iyonlar, aynı yüke sahip iyonik çözeltide bulunan diğer iyonların stokiometrik olarak eşdeğer miktarıyla yer değiştiri. Değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştirici adını alırken, değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştirici adını almaktadır. Bazı maddeler ise hem anyon hem katyon değiştiriciler olarak adlandırılmaktadır.

İyon değiştiricinin iyon seçiciliği çözeltide yer alan iyonları ile ortamda tutulması istenen iyonun, iyon değiştirici tarafından tercihi olarak tanımlanmaktadır. İyon seçiciliği, çözelti içerisinde benzer konsantrasyonlarda bulunan iyonlar için söz konusudur. İyon seçiciliğine bağlı olarak iyon değişiminin belirli bir iyonun lehine olup olmadığı belirlenmektedir. Genellikle iyon değişimi prosesinde iyon değiştiricinin seçiciliği, neyin iyonik yük ile boyutuna bağlı olarak değişmektedir. İyon seçiciliğinde en önemli faktör iyon yüküdür. Doğal bir iyon değiştirici tek değerlikli iyonları ilk sırada tercih ederken sentetik bir iyon değiştirici ise çözeltide bulunan yüksek değerlikli iyonlar birincil tercih etmektedir. Böylece su ve atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştiricinin sentetik ve doğal olma özelliği ile katyonik ya da anyonik olma özelliğine göre iyon tercih sırası oluşmaktadır (Weber, 1972).

İyon seçiciliğinde başka bir önemli faktör ise iyon değiştirici ve çözeltideki iyonların etkileşimidir. Kural olarak iyon değiştiricinin kendisi sabit iyonik gruplar ile en kuvvetli ilişkideki iyonları tercih etmektedir. Yapıca benzer gruplar özel bir iyonla kompleks oluşturursa iyon değiştirici o iyonu tercih etmektedir.

25

İyon değişimi reaksiyonlarında yer alan klasik adımlar, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondakilere fazlaca benzemektedir. Şekil.3.2’ de bu adımların şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.2 Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki katyon değişim adımları (Semmens, 1984).

İyon değişim sürecinin gerçekleşme hızı şu adımlara bağlıdır:

- Çözeltiden film tabakası yüzeyine çözeltideki iyonların taşınım hızına,
- Film tabakası içinden katı faz yüzeyine taşınım hızına,
- İyonların değişim bölgeleri olan gözenek taşınım hızına,
- Gereçek değişim işleminin reaksiyon hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların aktif değişim bölgelerinden film tabakasına doğru gözenek taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların film tabakasından çözeltiye taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonun, çözeltiye doğru taşınım hızına.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda iyon değişiminden farklı olarak bu hız kısıtlayıcı adımların ilk dördü söz konusudur. Bu da adsorpsiyon ile iyon değişimi mekanizması arasındaki farkı göstermektedir. Bu adımlardan en yavaş olarak gerçekleşen adım hız kısıtlayıcı adım olmakta ve bu adım iyon değişim hızını belirlemektedir (Weber 1972).

3.1.2.1 Zeolitler

İlk olarak İsviçreli mineralog Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuşlardır. Bu keşiften yaklaşık iki yüzyıl sonra ise kimyacı Weigel ve Steinhoff tarafından kullanım alanlarına dair çalışmalar yapılmış ve bu konuda ilk bilgiler elde edilmiştir. Zeolitlerin su içerikleri uzaklaştırıldıktan sonra küçük organik molekülleri adsorplayabildikleri gözlemlenmiştir. Günümüzde geniş kullanım alanları ve özellikleri nedeni ile bilimsel çalışmalarda tercih edilmektedir. Önemli kullanım alanlarına sahip bu doğal minerallerin sentetiklerinin üretimi konusunda çalışmalar da hız kazanmıştır. Doğal olanlar ile benzer özellikler sahip olsalar dahi üretim maliyetinin yüksek olması doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Ticari uygulamalarda kullanılabilecek ilk doğal zeolit yatakları 1958 yılında bulunmuştur (Barrer. 1978; Bowman. 2003; Büyükakyol. 1987)

Doğal zeolitler

Doğal olarak bulunabilen zeolitler, farklı türde jeolojik yapılarda özellikle volkanik bölgelerde ve tortul kayalarda oluşmaktadır. Oluşan tür, kayanın yapısı ve bileşimine, su miktarına, sıcaklığına, basınca, suda bulunan çözünmüş iyonlara ve zamana bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olduğu için ilk çağlardan beri yapı malzemesi olarak kullanımına sebep olmuştur. Yapay olanlara göre oldukça ucuz olmalarının dışında istenen saflık ve gözenek çapında olmamaları ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim göstermesi gibi dezavantajları vardır bu sebeplerden ötürü yaygın olarak kullanılamamaktadırlar. Buna rağmen son yıllarda özellikle endüstriyel alanlarda kullanımları giderek artmaktadır. Yaklaşık 40 çeşit doğal zeolit minerali bilinmektedir. Çizelge 3.1’ de en yaygın bulunan doğal zeolitlerin genel özellikleri verilmiştir.

Bu yaygın türlerin arasında ise en çok bulunan tür klipnoptilolittir. Höylandit sınıfı minerallerin silika yönünden zengin olan bir üyesidir.

Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımı

Zeolitler doğal olarak bulunabilmeleri, yüksek katyon değişim seçiciliklerinin olması ve sıcaklığa karşı dayanabilmeleri sebebi ile endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir (Collela. 1996). İçerdikleri katyonlar sayesinde iyon değişim özelliği göstermektedirler.

Çizelge 3.1: Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT.1996).

Zeolit	Si/Al	Esas sorpsiyon alanı	Porozite %	Işıl kararlılık	İyon değiştirme kapasitesi mek/g	Özgül ağırlık g/cm3
Analsim	2	Kanal	18	Yüksek	4.54	2.24-2.29
Şabazit	1.4-2.8	Boşluk	20	Yüksek	3.84	2.05-2.10
Klinoptilolit	2.7-5.3	Kanal	34	Yüksek	2.16	2.15-2.25
Eriyonit	3-4	Boşluk	35	Yüksek	3.12	2.02-2.08
Ferrierit	3.2-6.2	Kanal	28	Yüksek	2.33	2.18-2.20
Mordenit	4.4-5.5	Kanal	28	Yüksek	2.29	2.12-2.15
Filipsit	1.3-2.9	Kanal	31	Orta	3.31	2.15-2.20

Literatürde genel olarak metal iyonlarının ve amonyum iyonunun giderildiği çalışmalara rastlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda zeolitlerin katyon tutma kapasitelerinin arttırılabilmesi için gereken ön işlemlerin belirlenmesi de önemli bir yer tutmaktadır. Çalışılan farklı özellikteki sıvılar ile zeolitlerin seçicilikleri belirlenmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmalardaki en büyük problem aynı bölgeden elde edilen zeolitlerde dahi farklı özellikler görülebildiğinden sonuçlarda farklılıklar görülmektedir. Bu çalışmalardan birkaçı aşağıda verilmiştir.

Yüksek kapasiteli iyon değiştiricilerin elde edilmesinin amaçlandığı bir çalışmada doğal Çin zeolitinden yararlanılmıştır (Wang ve Lin, 2009). Kuvartz içeren doğal Çin zeolitlerinden klinoptilolit NaOH çözeltisi ile hidrotermal olarak ön işlem işleme tabi tutulmuştur. Bu çalışmada ön işlemler sonucunda Na-Y, Na-P ve amalsimin seçime bağlı olarak elde edilmelerinin mümkün olacağı ifade edilmektedir. Çalışmada zeolit NH_4^+ iyonunun varlığında K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına karşı seçiliği incelenmiştir ve seçicilik sıralamasının $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Doğal zeolit ile (klinoptilolit) bakır adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada deneysel çalışma değişkenleri bakır konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu ve ortam pH'sı olarak belirlenmiştir (Doula ve diğ., 2002). Bakır adsorpsiyonunun artan pH ile ve azalan elektrolit konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Çözeltinin pH değerindeki değişimin bakır adsorpsiyonu ve Al/Si çözünmesi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, Al çözünmesinin elektrolit konsantrasyonundan etkilendiği Si çözünmesinin ise bakır adsorpsiyonundan etkilendiği belirtilmiştir.

Amonyum tutma kinetiklerinin incelendiği bir çalışmada doğal zeolit, biyofilm kaplı zeolit ve amonyum çeken zeolit olarak adlandırılan üç tip zeolit kullanılmıştır (Wen ve diğ., 2006). Bu çalışmada zeolitin amonyum tutmasının zeolitin partikül boyutunun bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. İyon değişiminin azalan zeolit partikül boyutu ile arttığı gözlenirken biyofilm kaplı zeolitte boyut değişikliği iyon değişimini etkilememiştir.

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin pH'a bağlı değişiminin incelendiği çalışmada amonyum gideriminde en iyi sonuçların pH 4-8 arasında alındığı, maksimum giderimin ise pH 6' da sağlandığı görülmektedir (İnan, 2001). pH 8' in üzerindeki pH' larda çalışmaların yürütülmesi halinde ise iyon değişim kapasitesi ve verim hızla düşmektedir (Koon ve Kaufmann, 1975). Kithome (1998) tarafından yürütülen çalışmada ise pH 4-7 arasında amonyum giderimini incelemiş ve maksimum verimin pH 7' de sağlandığı belirtilmiştir.

Doğal zeolitin amonyum iyonlarının tutma kapasitesinin artırılmasını amaçlandığı çalışmada doğal zeolit hidrotermal olarak modifiye edilmiştir (Watanabe ve diğ., 2005). Japonya'dan temin edilen doğal zeolitin yapısında mordenit, kuvarz, feldspar ve eser miktarda silikat bulunan klinoptilolitten oluşmaktadır. Doğal zeolit 0.1, 0.3, 1.0 ve 3.0 M konsantrasyondaki NaOH çözeltileri ile 25°C'den 150°C'ye değişen koşullar altında 7 gün boyunca ön arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık ve NaOH çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak ön işlem sonucunda zeolitten phillipsite, hidroksil-sodalit ve analim olduğu gözlenmiştir. Elde edilen arıtılmış zeolit ve herhangi bir arıtım uygulanmamış zeolit ile yapılan çalışmalarda amonyum iyonu tutma kapasiteleri tespit edilip kıyaslanmıştır. Düşük sıcaklıklarda zeolitin yapısında 0.1 M NaOH ile herhangi bir değişim olmazken aynı zamanda 0.3 M NaOH ile 25, 50 ve 100°C sıcaklıklarda yapılan arıtma sonucu elde edilen zeolitte de yapısal bir değişim söz konusu olmamıştır. Diğer uygulamalarda ise yapısal değişimler olup uygulama sıcaklığı ve NaOH çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişik ürünler elde edilmiştir. Amonyum iyonu tutma kapasitesi bakımından değerlendirildiğinde ise philipsite bakımından zengin olan 100°C sıcaklıkta 3 M NaOH çözeltisi ile hidrotermal olarak arıtılmış olan zeolitin en yüksek katyon tutma kapasitesine (1.92 mmol/g) ulaştığı gözlenmiştir. Bu sonuçtan da yola çıkarak philipsitin mordenit ve klinoptilolite nazaran daha yüksek katyon tutma kapasitesi olduğu söylenebilmektedir.

Lei ve diğerleri tarafından yürütülen çalışmada zeolitin amonyak giderim veriminde elektrokimyasal rejenerasyonunun etkisi incelenmiştir (2009). Elektroliz ile etkin bir rejenerasyon sağlanırken rejenerasyon esnasında kullanılan çözeltinin (elektrolit çözeltisi) beş kez tekrar tekrar kullanılmasının mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Sentetik zeolitin kullanıldığı bu çalışmada elektrokimyasal pilden yararlanılmıştır. Elektrot olarak Cu/Zn (62.2/37.8) elektrodu katotta kullanılırken anotta ise Ti/IrO₂-Pt elektrodu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda üç kez rejenere edilmiş zeolit ile kullanılmamış zeolitin ilk 30 dakikadaki adsorpsiyon kapasitelerinin neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç da elektrokimyasal rejenerasyonun etkin bir uygulama olduğunu göstermekle beraber rejenerasyon çözeltisinin tekrar tekrar kullanılması durumunda da etkinliğini sürdürdüğü gözlenmiştir. Widiastuti ve diğerleri (2011) gri suda bulunan amonyumu doğal Avustralya zeoliti kullanarak gidermeye çalışmışlardır. Temas süresi, pH, zeolit miktarı, başlangıç amonyum konsantrasyonu gibi parametrelerin amonyum giderimine olan etkilerini inceleyerek adsorpsiyon kinetiği modellemesi yapmışlardır. Deneylerin sonucunda maksimum 97% amonyum giderim verimine ulaşılmış, giderim sürecinin ilk 15 dakikada çok hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 100 dakikalık bir süre gerektiği gözlemlenmiştir. Amonyum giderim veriminin zeolit miktarı ve başlangıç amonyum konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu sonucuna varmışlardır. Kinetik model olarak ikinci derece pseudo modeli denge verilerine en iyi uyan model olarak bulunmuştur.

Li ve diğerleri 2011 yılında yaptıkları çalışmada içme suyundan amonyum gidermek için modifiye edilmiş klinoptilolit kullanmışlardır. Modifikasyon işlemi için önce NaCl çözeltisi ve sonrasında Na₂SiO₃ çözeltisi ve toz haline getirilmiş aktif karbon ile karıştırılmıştır. Bu karışım Silikat-Karbon-Modifiye-Zeolit hazırlamak için kullanılmıştır. Çalışmada kesikli ve kolon sistemi üzerinden deneyler gerçekleştirilmiş çözelti pH'ı, filtrasyon hızı, başlangıç amonyum konsantrasyonu ve regenerasyon yöntemleri üzerine gözlemler yapılmıştır. Deney sonucunda üretilen modifiye zeolitin kapasitesi 0.115 mg NH₄⁺/g zeolit olarak bulunmuş ve bu değer aynı şartlardaki doğal zeolitin kapasitesi ile karşılaştırıldığında (0,038 mg NH₄⁺/g zeolit) yaklaşık 3 kat daha yüksek bulunmuştur. NaCl ile 3 regenerasyona kadar yüksek amonyum giderim verimi görülmüştür.

Siljeg ve diğerleri (2010) yer altı suyundaki amonyumu gidermek için Hırvatistan ve Sırbistan klinoptilolitleri kullanmışlardır. Her iki zeolitte kapasite artışı için sodyum

formuna geçirilmiştir. Bunun için Valpovo bölgesinden alınan yeraltı suyu, içinde bu zeolitlerin doğal ve sodyum formları bulunan 4 farklı tanka beslenmiştir. Yer altı suyu tanklara 470 mg NH_4^+ /saat debi ile beslenmiştir. Yaklaşık 10 saat boyunca çıkışta amonyum görülmezken, kullanılan zeolit türüne göre 60 saat civarında ufak artışlar görülmüştür. Regenerasyon sonrası ise yaklaşık olarak ilk 30 saat boyunca çıkışta amonyuma rastlanmamıştır. 2 zeolit karşılaştırıldığında Sırbistan zeolitinin, Hırvatistan zeolitinden daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Malekian ve diğerleri (2011) doğal İran zeoliti ile iyon değişimi sürecinden faydalanan amonyum giderimi üzerine çalışmışlardır. Sentetik çözeltiler ile yapılan deneylerde milimetre ve nanometre mertebesinde büyüklüğü sahip zeolitler kullanılmış ve isotermler çizilerek karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda İran zeolitinin amonyum giderimi için uygun bir iyon değiştirici olarak kullanılabileceği ve sonrasında yüzeyindeki amonyumu kontrollü bir şekilde salabilen potansiyel bir gübre olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Pinon-Villarreal ve diğerlerinin 2013 yılında yaptığı çalışmada klinoptilolit kullanılarak aşırı gübrelemeden kaynaklanan azotun yer altı sularına sızma problemini çözme konusunda adsorpsiyon ve sızma deneyleri yapmışlardır. Bunun için klinoptilolit:toprak kütleli oranı 4:1 ve 3:2 olarak karıştırılmış, üzerinde üre-amonyum-nitrat gübresi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda yüksek amonyum seçiciliği sebebi ile zeolit toprağa karıştırıldığında amonyumun toprakta daha uzun süre kaldığı görülmüştür. Nitrat bir anyon olduğundan dolayı onunla ilgili bir iyileşme gözlemlenmemiş, tersine sızan sulama suyunda daha yüksek miktarda nitrata rastlanmıştır. Buna çözüm olarak nitrat içermeyen diğer gübre türlerinin kullanımı tavsiye edilmektedir.

3.1.2.2 İyon değişimi sürecinin kaynağında ayrılmış insan idrarında kullanımı

Literatürde iyon değişim sürecinin kaynağında ayrılmış insan idrarında kullanıma yönelik kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda daha çok amonyum geri kazanımı üzerine gidilmiştir.

Belar Baykal ve çalışma grubu genel olarak kaynağında ayrılmış idrarda bulunan azot ve fosforu, iyon değişimi/adsorpsiyon sürecini kullanarak geri kazanmayı hedeflemişlerdir. Bu hedef doğrultusunda katı faz olarak doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılmıştır. Geri kazanım verimliliği yapılan desorpsiyon deneyleri ile

katı faz üzerindeki azot ve fosforun şebeke suyu ile yıkanarak sıvı faza aktarımı ile irdelenmiştir.

Belir Baykal (2004) başlangıç yüklemesi değerine bağlı olarak katı fazın kapasitesi belirlenmiştir. Çalışma sonucunda klinoptilolit % 98'e varan verimlerde amonyum tuttuğu ve tutulan amonyumun desorpsiyon süreci ile % 63'e varan verimlerde sıvı faza geçtiği görülmüştür. Bu çalışma ile idrar içeriğinde bulunan amonyum azotunun klinoptilolit üzerine iyon değişimi süreci ile yüklenebileceği ve şebeke suyu ile tekrardan sıvı faza taşınabileceği görülmüştür.

Bayram (2005) çalışmasında, idrara iyon değişimi/adsorpsiyon süreci uygulanarak nütrienlerin klinoptilolit üzerine tutulması amaçlanmış ve elde edilen nütrient yüklü klinoptilolit fazının gübre olarak kullanımı irdelenmiştir. Çalışma sonucunda daha önce yapılan çalışmalara paralel olarak amonyum yükleme miktarı azaldıkça tutulma veriminin arttığı görülmüştür. Desorpsiyon ile katı fazdaki azot ve fosforun sıyrılması sonucu elde edilen sıvı faz ile ilgili analizler sonucunda, bu sıvı fazın bitki gelişimi için uygun şartlara sahip olduğu belirtilerek idrardaki nütrientlerin klinoptilolit ve iyon değişimi süreci vasıtası ile geri kazanılarak gübre amaçlı kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Başlangıç yüklemesi parametresinin incelendiği çalışmada (Belir Baykal vd., 2009) klinoptilolit ile iyon değişimi sistemi kullanılarak amonyum ve potasyum giderimi üzerindeki etkisi üzerine deneyler yapmıştır. Bu amaçla 5.2 ile 33.6 mg NH_4^+ /g klinoptilolit arasında çeşitli başlangıç yüklemesi değerleri seçilmiştir. Çalışma sonucunda 10mg NH_4^+ /g klinoptilolit başlangıç yüklemesi değerine kadar verimde önemli bir değişim görülmezken 15mg/g değerine kadar kabul edilebilir verimler elde edilmiştir. Bu değerlerin üzerine çıkıldığında verimde önemli düşüşler gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar eşliğinde başlangıç yüklemesi değeri yükseldikçe, yüzeyde daha yüksek konsantrasyonlara ulaşılırken, sıvı fazdan giderim veriminin düştüğü yorumu yapılmış ve bu parametrenin önemli bir etken olduğu sonucuna varılmıştır.

İdrarın tarımsal amaçlı gübre olarak kullanımına yönelik yapılmış olan bir diğer çalışmada (Belir Baykal vd., 2007), *Ficus elastica* (kauçuk) bitkisi üzerinde idrarın doğrudan ve klinoptilolit ile işlem gördükten sonra elde edilen ürün yoluyla dolaylı kullanımının karşılaştırılması, ön çalışma niteliğinde hedeflenmiştir. Bu bitki ile hazırlanmış üç saksı bir yıl boyunca benzer şartlar altında büyümeye tabi tutulmuş,

takiben saksılara, birincisi, toplandıktan sonra 11 hafta bekletilen idrar numunesi, ikincisi idrarla muamele edilmiş klinoptilolit ve üçüncüsü de suni gübre olmak üzere 3 farklı “gübre” uygulanarak gözlemler yapılmıştır. ECOSAN yaklaşımı paralelinde kaynakta ayrılmış idrarın değerlendirilmesi çerçevesinde önerilen idrarın doğal bir zeolit olan klinoptilolit ile muamele edilerek idrardaki nütrientlerin katı faza transferi ile oluşan ürünün ficus elastica bitkisine gübre amaçlı uygulanmasına yönelik ön çalışmalarda, önerilen yöntemin olumlu sonuçlar verdiği ve suni gübre sonuçlarından geri kalmadığı izlenmiştir. Yapılan karşılaştırmalı çalışmada, sadece idrarla yapılan doğrudan uygulamada bitkinin büyümesinde ve toprağın su tutma kapasitesinde aksaklıklar görülmüştür.

Belir Baykal ve diğerlerinin (2011) çalışmasında kaynağında ayrılmış insan idrarındaki azotun iyon değişimi sürecinde klinoptilolit katı fazı kullanılarak geri kazanımı ve geri kazanım sonucu elde edilen katı fazın gübre olarak kullanımı incelenmiştir. 2. Grup deneylerde ise elde edilen yüklenmiş katı fazın gübre olarak kullanım potansiyelinin görülmesi amacı ile Ficus Elastica (kauçuk) bitkisi kullanılarak deneylere yapılmıştır. Çalışma sonucunda sıvı fazdaki amonyum azotunun %97'lere varan oranlarda katı faza aktarılabildiği ve bu tutulan azotun %88'inin desorpsiyon ile sıvı faza aktarılabildiği görülmüştür. Gübre potansiyelinin incelendiği bitki deneylerinde ise idrarın doğrudan kullanımının, tavsiye edilen dolaylı yolla kullanımına (azot ve fosforun klinoptilolit üzerinde tutulması) göre daha az verimli olduğu görülmüş, nütrient yüklenmiş olan klinoptilolitin, ticari satışı olan sentetik gübreler ile benzer sonuçlar verdiği belirtilmiştir.

Kaynakta ayrılmış insan idrarından amonyumun klinoptilolit kullanılarak geri kazanımı konusunda, Ganrot (2005) tarafından yapılmış olan çalışmada, amonyumun yanı sıra idrardaki diğer gübre etkin maddelerin geri kazanımı ve yeniden kullanımına yönelik çalışmalarla ilgili olumlu sonuçlara varılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, klinoptilolit ile iyon değişiminin yanında, idrara MgO ilavesi yapılarak gübre etkin maddelerin katı faza geçmesi sağlandığı takdirde, idrardaki fosforun tamamının, potasyumun % 22-64'ünün ve kalsiyumun % 2-5.6 kadarının geri kazanılabildiği ifade edilmektedir.

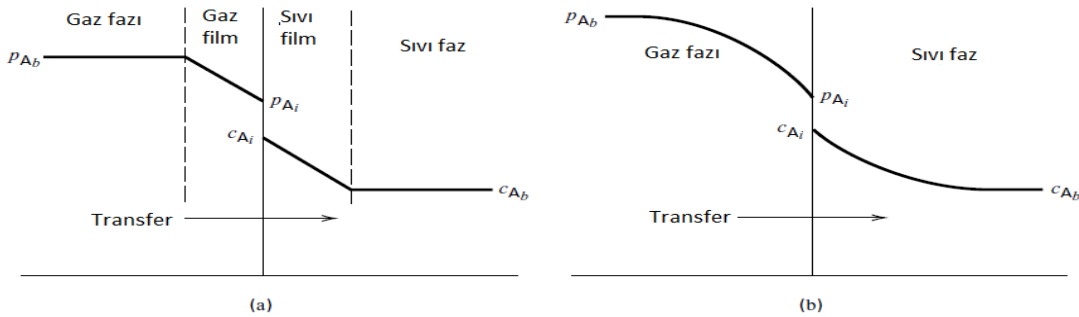
Kocatürk ve Belir Baykal (2012) çalışmasında seyreltilmiş insan idrarından nütrient geri kazanımı ve gübre olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla iyon değişimi süreci

ve doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılmıştır. Çalışmanın depolama aşamasında seyreltilmiş idrarda hidrolizin daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Geri kazanım aşamasında ise tüm seyreltme değerleri için katı faz olarak klinoptilolit kullanılan iyon değişimi sürecinin azotta %86'lara, fosforda ise %96'lara varan başarılı kazanım verimleri elde edilmiştir. Çim ile yapılan gübre potansiyelinin araştırıldığı saksı deneylerinde nütrient yüklenmiş klinoptilolitin, ticari olarak satışı bulunan senteti gübreler ile yakın sonuçlar gözlemlenmiş, idrarın doğrudan seyreltik olarak kullanıldığı gruplarda ise diğerlerine göre daha düşük hasatlar elde edilmiştir.

3.1.3 Sıyırma/Absorpsiyon

Sıyırma, sıvı içerisindeki bir bileşenin, gaz ile temas sonucu sıvı fazdan gaz faza transfer olması ile gerçekleşen bir tür fizikokimyasal ayırma sürecidir. Bu sürecin tersi de absorpsiyon olarak adlandırılır ve sıyırılan bileşenin geri kazanımı isteniyorsa bu iki süreç birbirini takip edecek şekilde uygulanır. Her iki süreçte de sıvı gaz fazlar arası denge üzerine işlemektedir. Her iki işlem içinde çözülmüş olan bileşenin çözünürlüğü sıvı-gaz oranını belirler. Absorpsiyon için sıvı fazda yüksek çözünürlük, sıyırma için ise düşük çözünürlük tercih edilir. Eğer bu süreçler sadece çözünürlüğün etkisi ile gerçekleşiyorsa fiziksel, kimyasal bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşiyorsa kimyasal absorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal absorpsiyon, sıvı fazın kapasitesini arttırdığından daha avantajlıdır. (Seader ve Henley. 1998; Lydersen. 1983).

Sıyırma/absorpsiyon süreçlerinde kütle transferi, iki film teorisinin genişletilmesi ile açıklanır. Her iki film yüzeyinde transfere karşı direnç gösterir ancak yüzeydeki fazlar arası konsantrasyon dengededir. Şekil 3.2'te iki film teorisinin grafiksel anlatımı görülmektedir.



Şekil 3.3 Konsantrasyon eğrileri (Seader ve Henley. 1998).

Amonyak gibi düşük uçuculuk özelliğine sahip bileşenler için eğer sıyırma şartları iyi ayarlanırsa, sıyırma/absorpsiyon süreçleri oldukça efektif bir sonuç verirler. Sıvı

fazdaki amonyak dengesi pH'a bağımlıdır ve pH yükseldikçe amonyumdan amonyak formuna doğru ilerler (Körner ve diğ. 2001). Özellikle pH 10 ve üzeri değerlerde amonyak baskındır ayrıca sıcaklığında bu denge üzerinde etkisi bulunmaktadır (Saracco ve Genon. 1994).

Amonyak suda rahatça çözülebilen bir maddedir 20°C de yaklaşık olarak kütlece 34% civarı çözülebilir. Düşük ph değerlerinde bu durum absorpsiyon için önemli bir avantajdır ancak sıyırma açısından düşünüldüğünde yüksek hava debisine ihtiyaç duyulur (Minocha ve Rao. 1988).

3.1.3.1 Sıyırma/absorpsiyon sürecinin çevresel uygulamaları

Amonyağın sıyırma/absorpsiyon ile işlenmesi oldukça iyi bilinen bir süreç olmasına karşın, çevresel uygulamalarda nadiren rastlanır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda ayrıntıları ile görülmektedir.

Morales ve diğerleri (2013) yaptıkları çalışmada çürütücü çamurunun sıvı fazına struvit çöktürme ve ardından sıyırma uygulayarak içeriğindeki azot ve fosforu geri kazanmaya yönelik deneyler yapmışlardır. Bu çalışma için Kloten/Opfikon arıtma tesisinde çürütücü sonrası elde edilen çamurun sıvı fazı ve EAWAG binasından alınan, ön işlem olarak struvit çöktürme uygulanmış kaynağında ayrılmış idrar karıştırılarak, CO₂ ön sıyırma ünitesine sahip bir sıyırma kolonuna beslenmiştir. Süreç sonunda gübre olarak kullanılabilen amonyum sülfat elde edilmiş ve atık değerli bir ürüne dönüştürülmüştür. Sonuç olarak sıyırma işlemi ile 65-68% lik bir azot giderimi sağlanmıştır. Laboratuarda çalıştırılan sistemde 90% lik giderimin gerçek sistemde düşüşüne yönelik tam bir açıklama yapılamamıştır. Ancak daha uygun bir pH değeri ve daha yüksek hava akımları ile çalışılması tavsiye edilmiştir. Ön işlem görmüş idrar ilavesinden dolayı arıtma tesisinde herhangi bir sıkıntı yaşanmamış olup bunun ana sebebi olarak sürecin çok kısa sürüyor olması düşünülmektedir.

Campos ve diğerlerinin yapmış olduğu 2013 yılındaki çalışmada sızıntı suyundaki amonyağın hava ile sıyrılarak geri kazanılması amaçlanmış ve bu süreçte pH, alkalinite ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Sızıntı suyunu olarak yerel bir katı atık depolama tesisinden temin edilmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda en iyi 60°C sıcaklıkta elde edilmiş, 7 saatlik süreç boyunca minimum 95% giderim sağlanmış ve pH'ın önemli bir etkisi görülmemiştir. Buradan amonyak sıyırma işlemi için sıcaklığın, pH'tan daha önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır. Alkalitenin ise pH değişimini

gerçekleştirdiği için amonyak sıyırma işleminde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Ozyonar ve diğerleri (2012) kok kömürü tesisinden çıkan suda bulunan amonyumun hava ile sıyırılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada genel olarak üretilen atıksuyun arıtılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Kesikli ve yarı kesikli olarak çalıştırılan sistemde başlangıç pH değeri, sıyırma süresi, hava-su debisinin süreç üzerine olan etkisi gözlemlenmiştir. Yarı kesikli sistemde 100% giderim verimine pH 12, 14 saat sıyırma süresi, 12L/dakika hava, 2.5mL/dakika sıvı akışı ile ulaşılırken, tam kesikli sistemde pH 12, sıyırma süresi 24 saat ve 12L/dakika hava akışı ile 96.7% giderim verimine ulaşılmıştır. Sonuç olarak kömür üretim tesisi atık suyunda bulunan amonyağın hava ile sıyırılması için her iki seçeneğin de uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Li ve diğerleri (2014) lağım suyundaki amonyağı akışkan yataklı bir sıyırma sistemi ile uzaklaştırma konusunda çalışmışlardır. Lağım suyunda bulunan aşırı amonyak azotunun ilerleyen arıtma aşamalarında önemli sorunlara sebep olduğu bilinmektedir. Çinde kullanılan tesislerde giderim için hava ile sıyırma kullanılmakta ancak çıkıştaki amonyak azotu konsantrasyonu yüksek değerlerde olmaktadır. Bu sebeple akışkan yatak teknolojisi ile bu sistemlerin geliştirilmesi planlanmıştır. Dolgu maddesi olarak biyolojik ceramsit kullanılan çalışmada sıcaklık, pH, bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Karşılaştırma amaçlı aynı özelliklere sahip sabit yataklı bir sistemde paralel olarak çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda akışkan yatak kullanıldığında azot giderim veriminin arttığı görülmüştür.

3.1.3.2 Sıyırma/absorpsiyon işleminin kaynağında ayrılmış insan idrarına uygulanması

Başakçılardan-Kabakçı ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışmada idrardan sıyırma/absorpsiyon yardımı ile amonyak geri kazanımı üzerine gitmişlerdir. Bu amaçla öncelikle gönüllülerden toplanılan idrar ¼ oranında seyreltilmiş ve ürenin hidrolizi için belirli bir süre bekletilmiştir. Daha sonra gerekli pH ayarı yapılmış ve kesikli bir sistemde hava ile sıvı fazdaki amonyum ikinci bir tankta bulunan sülfürik asit içine absorplanmıştır. Bu sayede idrar içerisindeki azot, potansiyel bir gübre olan amonyum sülfat formunda geri kazanılmıştır. Çalışma sonucunda 93% lik bir geri kazanım ile sıyırma ve absorpsiyon süreçlerinin idrardan azot geri kazanımı açısından oldukça verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Antonini ve diğerkleri (2011) alışmasında struvit çöktürme ve sıyırma süreçlerini sıralı bir şekilde uygulayarak kaynağında ayrılmış idrardan azot ve fosfor geri kazanımı üzerine gitmiştir. Çalışma için Vietnamda bir üniversite yatakhanesinin tuvaletinden idrar toplanmış ve depolanmıştır. Hidroliz tamamlandıktan sonra önce çöktürme tankına pompalanarak çöktürme süreci tamamlanmış, ardından bir dengeleme tankına alınmıştır. Bu tankta uygun sıcaklık ve pH ayarı yapıldıktan sonra sıyırma kolonuna beslenmiştir. Sıvı fazdan gaz faza geçen amonyak ikinci bir kolonda sülfirik asit içinde absorplanarak gübre özelliğı taşıyan amonyum sülfat formunda geri kazanılmıştır. Yapılan deneylerde sıyırma işlemi 100% geri dönüşümlü uygulandığında sıvı fazdaki amonyağın 100%'ünün geri kazanılabildiğini gözlemlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Çalışmanın amacı kaynağında ayrılıp bekletilmiş olan insan idrarından struvit çöktürme, iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/absorpsiyon proseslerini kullanarak gübre elde etmek ve uygulanabilirlik özelliklerinin karşılaştırılmasıdır. Bu amaca ulaşmak için gerçekleştirilen deneysel aşamalar aşağıda sıralanmaktadır.

Deneylere başlamadan önce deneylerde kullanılacak idrarda bulunan azotun amonyum formuna gelmesi için hidroliz amaçlı depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümüne bağlı bulunan erkek tuvaletinin pisuvarları, alt katta bulunan depolara bağlanmış ve susuz bir şekilde çalıştırılarak idrarın seyrelmesi önlenmiştir. İdrar numunesinin daha gerçekçi olabilmesi için gönüllü kadınlardan da numune alınarak, depoya eklenmiştir. İdrar deposu yaklaşık 2 hafta gibi bir sürede dolmuş, ürenin amonyuma hidrolizi için belli bir süre depoda bekletilmiştir. Bekletme sırasında düzenli analizlerle azot ve fosfor konsantrasyonlarında gerçekleşen değişim gözlenmiştir.

Birinci aşamada tek kademeli geri kazanım üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla:

-İyon Değişimi/Adsorpsiyon

-Struvit Çöktürme

-Sıyırma/absorpsiyon

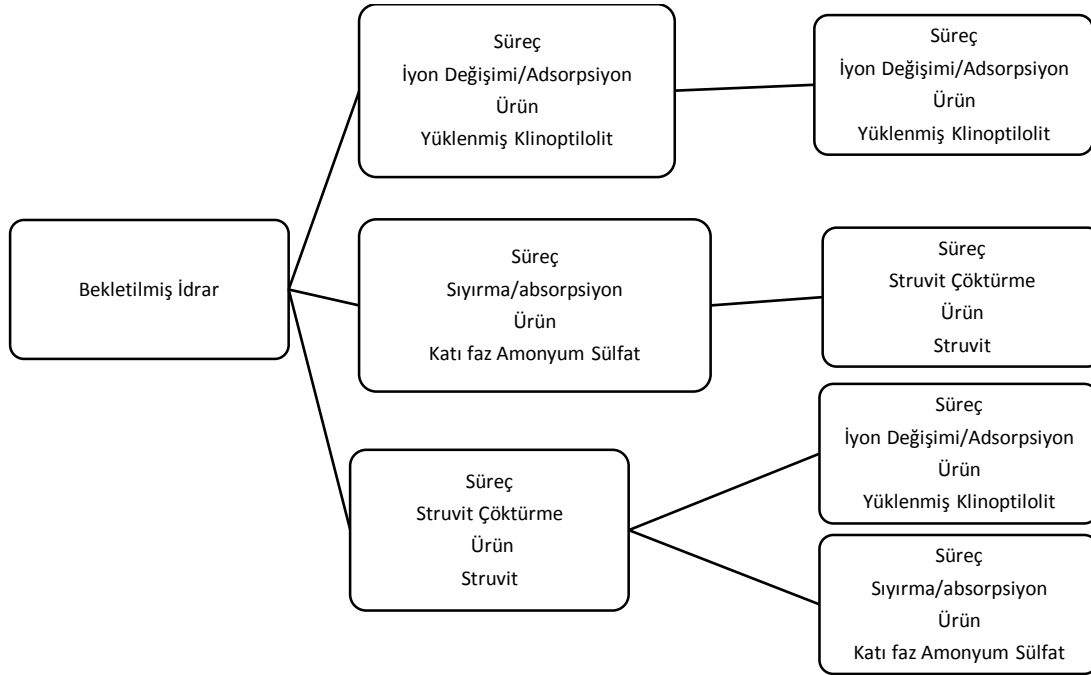
süreçleri gerekli ön işlemler yapıldıktan sonra uygulanmış ve analizler yapılmıştır.

Tek kademeli uygulama sonrası elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde, sıvı faz konsantrasyonlarının daha iyi değerlere ulaşabilmesi için ikinci bir kademeye ihtiyaç olduğu görülmüş ve ikinci aşama olarak sistemlerin iki kademeli kombinasyonlar halinde çalıştırılması planlanmıştır. Bu kombinasyonlar;

- İyon Değişimi/Adsorpsiyon + İyon Değişimi/Adsorpsiyon
- Struvit Çöktürme + İyon Değişimi/Adsorpsiyon
- Struvit Çöktürme + Sıyırma/absorpsiyon

- Sıyırma/absorpsiyon + Struvit Çöktürme

şeklinde belirlenmiştir. Bu sayede sistemlerin tek kademeli ve iki kademeli kullanımları incelenmiştir. Deneyin şematik gösterimi ve süreçlerin sonunda elde edilecek gübre çeşitleri şekil 4.1’ de görülmektedir.



Şekil 4.1 Deney planlamasının şematik gösterimi ve süreçler sonunda elde edilecek gübreler.

Üçüncü aşamada ise bir önceki aşamada elde edilen gübre potansiyeli olan katı fazların, ticari olarak satılan gübreler ile karşılaştırılması amacı ile saksı deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde hem azot hem fosfor ihtiyacı olan biber bitkisi tercih edilmiştir.

4.2 Materyal ve Metod

4.2.1 İdrarın toplanması

Deneylerde kaynağında ayırma işlemi uygulanarak, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü dahilinde bulunan erkekler tuvaletindeki pisuvarların susuz kullanımı ile elde edilmiş idrar ile kadın gönüllülerin vermiş olduğu idrarın karışımı kullanılmıştır. Bu karışımın olabildiğince homojen olması amaçlansa da eklenen kadın idrarı miktarı toplam idrarın %15’ini aşamamıştır. Bu karışım 200 L hacmindeki tankta (Şekil 4.2) toplanmış ve dolma süresi yaklaşık 2 hafta sürmüştür. İdrar seviyesinin tank üzerindeki vananın açılıp numune alınabilecek yüksekliğe ulaştığı ilk andan itibaren, sıvı fazda gerçekleşen azot ve fosfor konsantrasyonlarındaki

değişimi gözlemek ve ürenin hidrolizinin tamamlanıp tamamlanmadığını görebilmek amacı ile numune alınmıştır.



Şekil 4.2 İdrar depoları.

4.2.2 Tek kademeli geri kazanım

4.2.2.1 Struvit çöktürme

Struvit çöktürme uygulaması öncesinde bazı ön deneyler yapılmıştır. Bu ön deneylerin amacı, çöktürme parametrelerinin belirlenmesi ve kullanılacak yöntemin oluşturulmasıdır.

Yapılan ilk ön çalışma sentetik numune ile gerçekleştirilmiştir. Depoda bekletilen idrarın gözlemlenen özelliklerine yakın azot ve fosfor konsantrasyonuna sahip 5 litre sentetik çözelti hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken azot kaynağı olarak NH_4Cl , fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 Çöktürme işleminde dışsal magnezyum kaynağı olarak da $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gerekli pH ayarının yapılabilmesi için 6 N NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Sentetik çözelti için kullanılan kimyasal miktarları ve elde edilen konsantrasyonlar.

Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Miktar (g)	Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ Cl	114	NH ₄ -N	6000
KH ₂ PO ₄	5,7	PO ₄ -P	260

2 set halinde yapılan deneylerde 250 ml lik erlenler kullanılmış ve 200 ml sıvı hacmi ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk sette sabit pH 10 değerinde farklı Mg:P oranları ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve sıvı fazda kalan P konsantrasyonu temel alınarak uygun oran bulunmuştur. Diğer sette ise bulunan Mg:P oranı ile değişken pH değerleri kullanılarak çöktürme yapılmış ve uygun pH değeri bulunmuştur. Her iki sette de karıştırma süresi ve hızı 30 dakika ve 180 RPM olarak sabit tutulmuştur. Bu iki setin sonunda, yapılan 3. grup deneyde, bu setlerde elde edilen pH ve Mg:P değerlerine bağlı olarak karıştırma süresinin etkisi de gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 Sentetik çözeltiler ile yapılan deneylerin özellikleri

Set	Mg:P	pH	Karıştırma Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (RPM)
1	1-1,2-1,3-1,4-1,5	10	30	180
2	1,2	8-9-10-11-12	30	180
3	1,2	10	15-60	180

Karıştırma sonrası askıda olan katı fazın çökmesi için numuneler 24 saat süre ile bekletilmiş (Şekil 4.3), bu süre sonunda mikro filtre ile sıvı fazdan ayrılmıştır. Ayrılan katı faz yani struvit oda sıcaklığında kurumaya bırakılırken, sıvı fazda pH, NH₄⁺, PO₄-P analizleri yapılmış ve sıvı fazdaki fosfor konsantrasyonunda gerçekleşen değişime göre yorumlanmıştır.



Şekil 4.3 Sentetik çözelti ile gerçekleştirilen struvit çöktürme işlemi.

İdrardan struvit çöktürme ön deneyleri

Sentetik çözelti ile elde edilen sonuçlar ışığında, bekletilmiş idrar ile struvit çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu deney setinde bir sonraki aşamada kullanılacak parametreler için uygun değerlerin bulunması amaçlanmıştır. Bu amaç ile aşağıda Çizelgede verilen niteliklerdeki setler halinde çöktürme işlemi yapılmış ve uygun değerlere ulaşılmıştır.

Bir önceki aşamada sentetik çözelti ile çöktürme deneylerinde olduğu gibi bu deney setlerinde de 250 ml hacminde erlenler kullanılmış ve 200 ml idrar ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3 İdrar ile gerçekleştirilen çöktürme deney setleri ve özellikleri.

Set	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Mg:P	pH	Karıştırma Süresi (Dakika)	Karıştırma Hızı (RPM)	Sedimentasyon Süresi (saat)
1	5541	224	1-1,2-1,3- 1,4-1,5	10	30	180	24
2	5541	224	1,4	9-9,5-10- 10,5-11	30	180	24
3	5678	233	1,4	10.5	15-30-45-60	180	24
4	5786	223	1,4	10.5	30	180	1,5-3-20

Magnezyum kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O, pH ayarı için 6N NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Sedimentasyon öncesi karışımın görüntüsü Şekil 4.4 ' te görülmektedir.



Şekil 4.4 Bekletilmiş idrardan struvit çöktürme deneyinde sedimantasyon aşaması.

Sedimantasyon sonunda dipte biriken katı faz yani struvit, mikro filtre ile sıvı fazdan ayrılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Sıvı faz yani idrar ise $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ analizleri yapılmıştır. Sıvı fazda kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu ve giderim miktarına bakılarak bir sonraki aşamada kullanılacak uygun pH, Mg:P oranı, karıştırma süresi değerlerine ulaşılmıştır.

İnsan idrarından struvit çöktürme deneyleri

Bekletilmiş idrar, içinde bulunan katıların hesaplara etki etmemesi için kullanım öncesinde filtre ile süzölmüştür. Ardından amonyum ve fosfor konsantrasyonları ölçöldükten sonra 1 litrelik büyük erlene konulan idrarda pH ayarı için 6N NaOH ve magnezyum kaynağı olarak 1M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmış ve hazırlık aşamasında belirlenen pH 10 ve Mg:P 1.4:1 oranı göz önüne alınarak gerekli eklemeler yapılmıştır. Mekanik karıştırıcıda 180 RPM karıştırma hızında 30 dakika boyunca karıştırılan karışım daha sonra askıdaki struvit fazının çökebilmesi için (Şekil 4.5) 3 saat beklemeye alınmıştır. Sonrasında katı ve sıvı faz mikrofiltre yardımı ile ayrılmış, katı faz oda şartlarında en az 24 saat süre ile kurumaya bırakılırken sıvı fazın bir kısmı analizler için ayrılırken diğeri kısmı sonraki aşamalar için saklanmıştır.



Şekil 4.5 Sedimentasyon aşamasında çökmeye başlayan askıdaki struvit fazı

4.2.2.2 İyon değişimi/adsorpsiyon

İyon değişimi adsorpsiyon süreci öncesi klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesinin artırılması için şartlandırma işlemi yapılmış, idrar kullanılarak başlangıç yüklemesi değeri belirlenmiş ve son olarak kolon deneyleri %100 geri devirli olarak gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan klinoptilolit in özellikleri ve ön işlemler

Deneylerde kullanılan klinoptilolit Rota Madencilik'ten temin edilmiş olup Gördes yöresinden çıkartılmaktadır. Kullanılan klinoptilolit aşağıdaki Çizelgelarda belirtilen teknik özelliklere sahiptir.

Çizelge 4.4 Mineral içeriği (Rota Madencilik).

Mineral İçerik	Aralık
Klinoptilolit	88-95 %
Feldispat	3-5 %
Montmorillonit	2-5 %
Kristobalit	0-2 %
Muskovit	0-3 %

Çizelge 4.5 Kullanılan klinoptilolit kimyasal içeriği (Rota Madencilik).

Kimyasal İçerik	Aralık
SiO ₂	65-72 %
Al ₂ O ₃	10-12 %
CaO	2,5-3,7 %
K ₂ O	0,65-2,3 %
Fe ₂ O ₃	0,8-7,9 %
MgO	0,9-1,2 %
Na ₂ O	0,3-0,65 %
TiO ₂	0-0,1 %
MnO	0-0,08 %
Kızdırma Kaybı	9-12 %
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,4-6 %

Çizelge 4.6 Fiziksel özellikleri (Rota Madencilik).

Fiziksel Özellikler	Ürün Bilgi Formu
Görünüm	Fildişi Beyazı
Koku	Yok
Porozite	45-50 %
Sertlik	2-3 Mohs
Çamurlaşma	Yok
Su Absorpsiyonu	42-50 %
Yağ Absorpsiyonu	57
Aşınma	87
Tek Nokta Yüzey Alanı	39 m ² /g
Mikropor Alanı	29 m ² /g
Etkin Por Çapı	4 Å
Çözünübilirlik	Yok
Plastiklik	Az
Yumuşama	1150°C
Erime	1300°C
Yığın Yoğunluğu	650-850 kg/m ³

Klinoptilolit, kullanım öncesinde istenilen boyut aralığındaki (1-2mm) elekler kullanılarak elenmiştir. Elde edilmiş olan klinoptilolit şekil 4.6’ de görülmektedir.

Eleme işleminin ardından, yüzeyde biriken tozun uzaklaştırılması amacı ile distile su kullanılarak yıkanan klinoptilolitler yıkama işleminin ardından oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Klinoptilolit doğal halinin kation tutma kapasitesi düşüktür. Bu kapasitenin artırılması ve klinoptilolit yüzeyinin bilinen en yüksek kapasiteye sahip olan sodyum formuna geçmesi amaçlanmıştır. Özellikle sodyum formunun tercih edilme sebebi, klinoptilolit iyon seçicilik sırasına bağlıdır.



Şekil 4.6 Elenmiş klinoptilolit

İyon seçiliği ürün bilgi formunda verildiği üzere sırasıyla $Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+}, Zn^{2+}$ şeklindedir. Görüldüğü üzere amonyuma karşı olan seçiciliği sodyuma göre fazladır. Yüzeyi sodyum formuna geçirmek amacı ile iyotsuz sofr tuzu ($NaCl$) kullanılarak şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Şartlandırma için 1 M Na içerecek şekilde distile su ve sofr tuzu karıştırılarak bir sodyum çözeltisi elde edilmiştir. Şartlandırma işlemi 2 cm çapında, 100 cm uzunluğunda pleksiglas malzemeden yapılmış kolonda, yukarı akışlı olmak üzere peristaltik pompadan faydalınarak, sodyum çözeltisinin debisi saatte bir yatak hacmi olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Mevcut şartlandırma kolonu ile tek seferde yaklaşık 860 g klinoptilolit şartlandırılabilir. Şartlandırma işleminin düzeneği Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekilde görülen sağ taraftaki bidonda bulunan 1M sodyum

  zeltisi pompa yardımı ile kolona beslenmekte ve çıkış suyu diğ er bidonda toplanmaktadır. Tek seferde yaklaşık 50 litre distile su gerekmekte ve toplanan çıkış suyu, bidon doldukça kanalizasyona boşaltılmaktadır.

şartlandırma işlemi 2 gün sürmekte ve sonrasında elde edilen klinoptilolit, üzerindeki fazla tuzun giderilmesi için hafifçe durulandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmaktadır.



şekil 4.7 Klinoptilolit şartlandırma d zeneğ i

 yon değ işiminde kullanılacak başlangıç yükleme değ erinin belirlenmesi

Klinoptilolit kayaların parçalanması sırasında elde edilebilen bir mineral olduğundan, aynı bölgede farklı mesafelerden çıkarılan mineraller arasında dahi farklar görülmektedir. Bu yüzden karşılaştırmalı deneylere geçmeden önce uygun olan başlangıç yükleme değ erinin bulunması amaçlanmıştır. Daha önce çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda iyon değ işimi/adsorpsiyon sürecinde tercih edilen başlangıç yükleme değ erinin önemli bir etkisi olduğ  görülmüştür. Bu  alışma için başlangıç yükleme kısaca çözeltide bulunan kütlesel NH_4^+ miktarının kullanılan yada kullanılacak klinoptilolit miktarına oranı olarak tanımlanabilir. Gram klinoptilolit

başına 10-15-20 mg NH_4^+ başlangıç yüklemeleri ile deneyler yapılmış ve uygun değere ulaşılmıştır. Deney öncesinde etüvde 1 saat kurutulan klinoptilolit, havadaki nemden etkilenmemesi için desikatörde bekletilmiştir. Deneylerde 10 ml/dakika debi ile yukarı akış sağlanacak şekilde belirlenen, başlangıç yüklemesi değerine göre, klinoptilolit ile doldurulan kolona, bekletilmiş idrar beslenmiş ve 100% geri devirli olacak şekilde çalıştırılmıştır.

İyon değişimi/adsorpsiyon deneyleri

Tüm iyon değişimi yükleme deneyleri 3.6 cm çapında 100 cm uzunluğunda pleksiglas malzemeden üretilmiş kolon kullanılarak yapılmıştır. Yükleme deneylerinde daha önceki aşamada belirlenen başlangıç yükleme değeri gözönüne alınmıştır. Kullanılacak bekletilmiş idrarda bulunan amonyum konsantrasyonu öğrenildikten sonra, 500 ml hacim seçilip toplam amonyum miktarı hesaplanmış ve başlangıç yüklemesi değerine bölünerek gereken klinoptilolit miktarı belirlenmiştir. Hesaplanan miktar bir behere konularak etüvde kurutulmuş ardından desikatörde bekletilmiştir. Tartımın ardından dikkatlice kolona doldurulan klinoptilolit üzerinden bekletilmiş idrar, belirlenen 10ml/dk debi ile 3 gün boyunca geçirilerek yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan yükleme setlerinin özellikleri Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7 Yükleme deneyleri ve özellikleri .

Set No	Kullanılan Klinoptilolit Miktarı (g)	İdrardaki NH_4^+ Konsantrasyonu (mg/L)	İdrardaki $\text{PO}_4\text{-P}$ Konsantrasyonu (mg/L)
1	245	7330	276
2	262	7750	251
3	248	7440	248
4	240	7320	242

Her sette 500 ml bekletilmiş idrar kullanılmış ve 15 mg NH_4^+ / g klinoptilolit başlangıç yüklemesi, 10 ml/dk besleme debisi ile çalışılmıştır. Süre sonunda klinoptilolit oda şartlarında kurumaya bırakılırken, sıvı fazda gerekli analizler yapılmıştır. Çalışma grubunda daha önce yapılmış olan çalışmalarda, üzerine azot ve fosfor yüklenmiş klinoptilolitin yavaş salınımlı gübre özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

4.2.2.3 Sıyırma/absorpsiyon

Bu kademedede bekletilmiş idrar yüksek pH değerine çıkartılarak içeriğindeki amonyumun amonyak formuna geçmesi sağlanmış, ardından Şekil 4.8' te gösterilmiş olan düzenek kullanılarak hava ile temas ettirilmiş ve havayı itici bir güç olarak kullanarak gaz formundaki amonyak sistemden uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.8 Sıyırma/absorpsiyon düzeneği.

Uzaklaştırılan amonyak+hava karışımı sülfürik asit çözeltisine beslenerek ticari gübre olarak kullanılan amonyum sülfat eldesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen amonyum sülfat çözeltisi su banyosunda bekletilmiş ve içerdiği fazla su uzaklaştırılarak amonyum sülfat kristalleri elde edilmiştir.

Bu amaçla öncelikle bekletilmiş idrarın amonyum konsantrasyonu belirlenmiş ve kullanılacak idrar hacmi için gereken sülfürik asit miktarı hesaplanmıştır. Bu hesap sonucu elde edilen miktarlar için gereken çözelti hacmi 9 molar sülfürik asit çözeltisi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan hacim absorpsiyonun gerçekleşeceği erlene konulmadan önce gaz yıkama aparatının ucu sıvı içinde kalacak şekilde distile su ile doldurulmuş, ardından asit eklenmiştir. Sonrasında 1 numaralı gaz yıkama aparatı, erlenin ucuna takılarak absorpsiyon süreci için hazır hale getirilmiştir.

İdrarın pH ayarı yapılmış ve uzunca bir kaba alınarak 2 numaralı gaz yıkama aparatı takılarak sıyırma işlemine hazırlanılmıştır. 2 numaralı gaz yıkama aparatının gaz giriş borusuna, laboratuarda bulunan hava sistemi bağlanmış ve gaz çıkış kısmı da önceden hazırlanan sülfürik asit çözeltisinin bulunduğu erlenin girişine yani 1 numaralı gaz yıkama aparatının gaz giriş borusuna bağlanmıştır.

4 numune ile tekrarlanan deneylerin özellikleri Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 Sıyırma/absorpsiyon deneyi özellikleri.

Set No	Kullanılan Sülfürik Asit Miktarı (mL)	İdrardaki NH_4^+ Konsantrasyonu (mg/L)
1	5,7	7330
2	6	7750
3	5,8	7440
4	5,7	7320

Sıyırma işlemi sonucunda sıvı fazda herhangi bir fosfor giderimi gerçekleşmediğinden bu önemli gübre etkin maddeyi geri kazanabilmek için sıyırma/absorpsiyon sonrası özellikle yüksek fosfor geri kazanım verimi ile bilinen struvit çöktürme işleminin uygulanması planlanmıştır.

4.2.3 İki kademeli geri kazanım

Süreçlerin tek kademeli kullanımının ardından sıvı fazda kalan azot ve fosfor konsantrasyonlarının iyileştirilmesi için ikinci kademe uygulamalarının gerektiği görülmüş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ilk kademede kalan idrar ile çalışılmıştır.

4.2.3.1 İyon değişimi/adsorpsiyon + iyon değişimi/adsorpsiyon

Önceki aşamada iyon değişimi uygulanan sıvı faz, içinde kalan amonyum miktarı analiz edildikten sonra tekrar benzer özelliklerde hazırlanmış olan ikinci bir kolona beslenmiştir. Besleme debisi 10 ml/dk, başlangıç yüklemesi 10 mg NH_4^+ / g klinoptilolit, idrar hacmi 250 ml, 100% geri devirli çalıştırılmıştır. Besleme bitince

klinoptilolit oda sıcaklığında kurutulurken, sıvı faz yani idrar gerekli analizler için saklanmıştır. Çizelge 4.9 de bu kademe için yapılan setlerin özellikleri görülmektedir.

Çizelge 4.9 2 kademeli yükleme deneyleri ve özellikleri.

Set No	Kullanılan Klinoptilolit Miktarı (g)	İdrardaki NH_4^+ Konsantrasyonu (mg/L)	İdrardaki $\text{PO}_4\text{-P}$ Konsantrasyonu (mg/L)
3	248	1080	80
4	240	1101	25

4.2.3.2 Struvit çöktürme + iyon değişimi/adsorpsiyon

Struvit çöktürüldükten sonra kalan sıvı fazın 500 ml'si klinoptilolit doldurulmuş kolona 10 ml/dk debi ile yukarı akış olacak şekilde beslenmiştir. Kolon doldurulurken başlangıç yüklemesi değeri önceki çalışmalarda olduğu gibi 15 mg NH_4^+ / g klinoptilolit olarak tercih edilmiştir. İyon değişimi kademesinde olduğu gibi klinoptilolit önce etüvde kurutulmuş ardından havanın neminden etkilenmemesi için desikatörde bekletilmiştir. Sistem 3 gün boyunca çalıştırılmış sonrasında üzeri azot yüklü klinoptilolit kurumaya bırakılırken sıvı faz analizler için saklanmıştır.

4.2.3.3 Struvit çöktürme + sıyırma/absorpsiyon

Çöktürme sonrası kalan sıvı fazın 250 ml' si sıyırma işlemi için önceden belirlenmiş pH değerine (11-12) 6N NaOH çözeltisi eklenerek çıkartılmıştır. Bir yandan da gerekli sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Tek kademeli sıyırma sürecinde uygulanan işlemler birebir tekrarlanarak sıvı fazda kalan yüksek miktardaki amonyum önce yüksek pH yardımı ile amonyağa dönüşmüş ardından havanın itici gücü vasıtası ile sıvı fazdan uzaklaştırılmıştır. Uzaklaştırılan amonyak+hava karışımı sülfürik asit çözeltisi içine gönderilerek amonyum sülfat oluşumu amaçlanmıştır. Sistem 3 gün çalıştırdıktan sonra elde edilen amonyum sülfat çözeltisi su banyosuna konulurken sıvı faz analizler için saklanmıştır.

4.2.3.4 Sıyırma/absorpsiyon + struvit Çöktürme

Bir önceki kademede sıyırma ile içerdiği amonyum uzaklaştırılmış olan sıvı fazda yani bekletilmiş idrarda magnezyum ilavesi ile struvit çöktürme işlemi uygulanmıştır. Yapılan ilk iki set sonunda sıyırma işlemi sonrası gerçekleştirilen struvit çöktürmenin,

doğrudan yapılan struvit çöktürmeye göre farklı karakteristiğe sahip olduğu görülmüş ve yapılacak olan 2 set öncesi uygun değerlerin bulunması için ek deneyler yapılmıştır. Bu ek deneyler vasıtası ile uygun pH ve Mg:P oranı bulunmuş son iki sette bu değerler uygulanmış, fosfor gideriminde artış gözlemlenmiştir. Bu sistemdeki değişimin sebebi olarak, sıvı fazdaki amonyumun çok düşük konsantrasyonda bulunmasından dolayı struvitin potasyum formunda çöktüğü ve bu reaksiyonun amonyum formunda çökme reaksiyonuna göre farklı pH ve Mg:P oranlarına gereksinim duyduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.10’ da bu kademelerin özellikleri görülmektedir.

Çizelge 4.10 Sıyırma/absorpsiyon + Struvit çöktürme deney setleri özellikleri.

Set No	İdrardaki NH_4^+ Konsantrasyonu (mg/L)	İdrardaki $\text{PO}_4\text{-P}$ Konsantrasyonu (mg/L)	pH	Mg:P
1	49	270	10	1,4
2	93	250	10	1,4
3	47	243	11,5	1,8
4	42	240	11,5	1,8

4.2.4 Bitki deneyleri

Deneyler esnasında elde edilen azot ve/veya fosfor içeren katı fazların gübre olarak kullanım potansiyellerinin belirlenebilmesi amacı ile bitki deneyi yapılmıştır. Elde edilen katı fazlarda hem azot hem fosfor bulunması sebebi ile bu iki gübre etkin maddesine de ihtiyaç duyacak, yetiştirilmesi kısmen kolay ve çiçekli bir bitki olan biber tercih edilmiştir.

Ortaköy fidanlığından satın alınan biber fideleri şekil 4.9’ da görülmektedir. Dikim aşamasında her saksıya ilk aşamada 800 gram toprak konulmuştur. Sonrasında toprağın ortasında ufak bir çukur açılmış ve fide düzgünce yerleştirildikten sonra 200gr daha toprak eklenerek fidenin yeri sağlamlaştırılmıştır.

Toplam 24 saksı kullanılarak gerçekleştirilen deneyde farklı kombinasyonlarda gübreleme yapılmıştır.



Şekil 4.9 Dikim öncesi biber fideleri.

Kullanılan gübrelerin azot ve fosfor içerikleri Çizelge 4.11’ de görülmektedir. Çizelgede görülen Klinoptilolit 1 fazı doğrudan iyon değişimi/adsorpsiyon, Klinoptilolit 2 fazı ise struvit çöktürme süreci sonrası iyon değişimi/adsorpsiyon uygulaması ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 Kullanılan gübreler ve azot-fosfor içerikleri.

Gübre Çeşidi	Azot içeriği (mg/g)	Fosfor İçeriği (mg/g)
İdrardan Elde Edilen Gübreler		
Struvit	57,5	127,3
Amonyum Sülfat	212	-
Klinoptilolit 1	7,2	0,3
Klinoptilolit 2	10	0,003
Sentetik Gübreler		
TSP (Tri Super Phosphate)	-	430
Amonyum Nitrat	150	-
Kompozit Gübre	200	200

Tüm saksılara eklenmiş olan gübre miktarları 50mg azot ve 25 mg fosfor olacak şekilde hesaplanıp, saksılara özellikle bitkiye yakın olacak şekilde konulmuştur. Doğrudan idrar eklemesi ise ilk sulama esnasında sulama suyuna eklenerek

yapılmıştır. Çizelge 4.12’de saksı numaraları, kullanılan gübre ve miktarı verilmektedir. Gübre içerikleri daha önce Çizelge 4.11’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.12 Bitki deneyinde kullanılan gübre içerikleri ve miktarları.

Saksı No	Eklenen Gübre	Eklenen Gübre Miktarı
1	Kontrol	-
2	Kontrol	-
3	Struvit	196,3 mg Struvit
4	Struvit	196,3 mg Struvit
5	Struvit + Amonyum Nitrat*	196,3 mg Struvit + 260 mg Amonyum Nitrat
6	Struvit + Amonyum Nitrat*	196,3 mg Struvit + 260 mg Amonyum Nitrat
7	Klinoptilolit 1	7 g Klinoptilolit
8	Klinoptilolit 1	7 g Klinoptilolit
9	Klinoptilolit 1+ TSP*	7 g Klinoptilolit + 53 mg TSP
10	Klinoptilolit 1+ TSP*	7g Klinoptilolit + 53 mg TSP
11	Klinoptilolit 1+ Struvit	6 g Klinoptilolit + 181 mg Struvit
12	Klinoptilolit 1+ Struvit	6 g Klinoptilolit + 181 mg Struvit
13	Amonyum Sülfat	236 mg Amonyum Sülfat
14	Amonyum Sülfat	236 mg Amonyum Sülfat
15	Amonyum Sülfat + TSP*	236 mg Amonyum Sülfat + 58 mg TSP
16	Amonyum Sülfat + TSP*	236 mg Amonyum Sülfat + 58 mg TSP
17	20:20 kompozit*	250 mg 20:20 kompozit
18	20:20 kompozit*	250 mg 20:20 kompozit
19	İdrar	8 ml
20	İdrar	8 ml
21	Klinoptilolit 2	5 g Klinoptilolit
22	Klinoptilolit 2	5 g Klinoptilolit
23	Klinoptilolit 2+ Struvit	3,9 g Klinoptilolit + 196,3 mg Struvit
24	Klinoptilolit 2+ Struvit	3,9 g Klinoptilolit + 196,3 mg Struvit

*Sentetik gübreler

Biber bitkisi ile yapılan deney süresince beklenmeyen hava şartlarından ötürü bazı saksılarda hasar meydana gelmiş, dökülen toprak tekrardan doldurularak deneye devam edilmiştir. Zarar gören saksılar; Kontrol 2. saksı, klinoptilolit 1 1. saksı,

klinoptilolit 1+struvit 1. saksı, klinoptilolit 2. saksı olarak kaydedilmiş, ancak olumsuz şartlara rağmen sonuçlarda gösterilmişlerdir.

4.3 Analiz Ve Tayin Yöntemleri

İdrar karakterizasyonu amacı ile depolama süresince amonyum, TKN, ortofosfat, TP, pH, iletkenlik ve tuzluluk analizleri yapılmıştır. Karşılaştırma deneylerinde de aynı parametreler ele alınmıştır.

Amonyum azotu tayini Orion marka iyon metre ve bu cihaza bağlanan Orion marka amonyum probu ile gerçekleştirilmiştir. TKN analizlerinde Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4500-N_{org} B Methodu kullanılmıştır.

Orto-fosfat formunda bulunan fosfor konsantrasyonları Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4500-P D Kalay Klorür Metodu kullanılmıştır. TP analizleri Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4500-P A Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

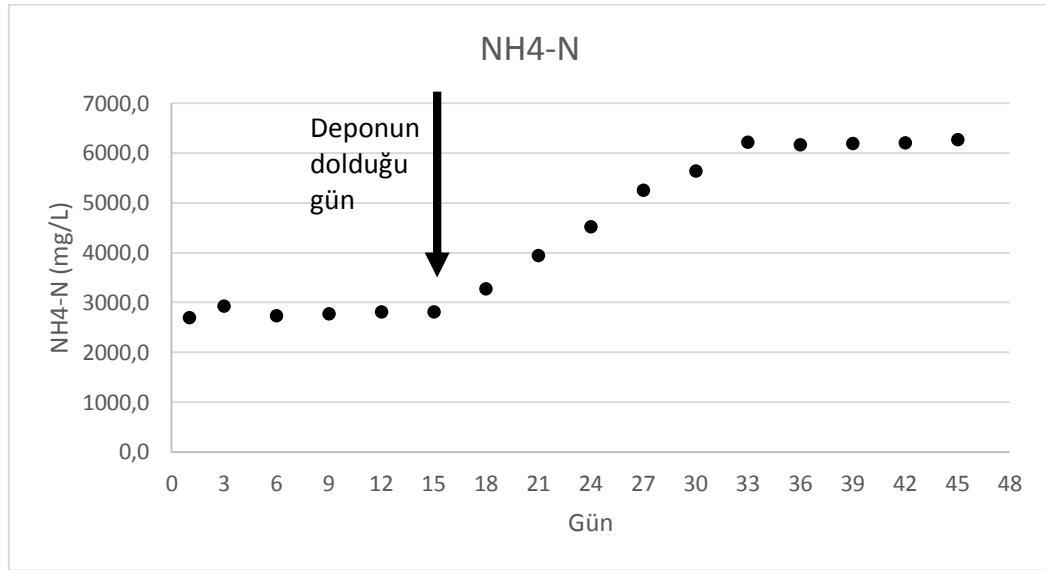
pH ölçümleri için 0.001 duyarlıklı Orion marka 720A+ model pH metre kullanılmıştır. İletkenlik ve tuzluluk analizleri Hach marka HQ 40d model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

5.1 İdrarın Toplanması ve Depolama Aşaması

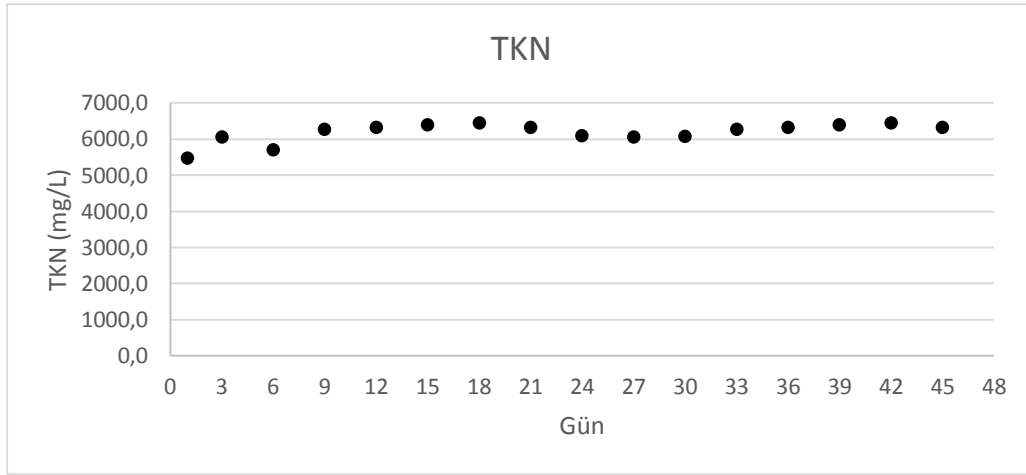
Deneylerde kullanılmak üzere 15 Kasım 2013 tarihinde doldurulmaya başlanan idrar deposu 15 gün gibi bir sürede dolmuştur. Bu süre boyunca pH, iletkenlik, tuzluluk, amonyum azotu, TKN, orto fosfat, TP parametreleri izlenmiştir. İzleme süresince 3 günde bir numune alınmış ve analizler yapılmıştır.

İdrarın depolama aşamasındaki en önemli değişim azot bazında gerçekleşmektedir. Bölüm 2.1’ de açıkladığı üzere başlangıçta üre formunda bulunan azot zamanla hidroliz reaksiyonu ile amonyum formuna dönüşmektedir. Bu dönüşüme bağlı olarak amonyum azotu konsantrasyonunda gözlemlenen değişim Şekil 5,1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Depolama süresince amonyum azotunda gerçekleşen değişim .

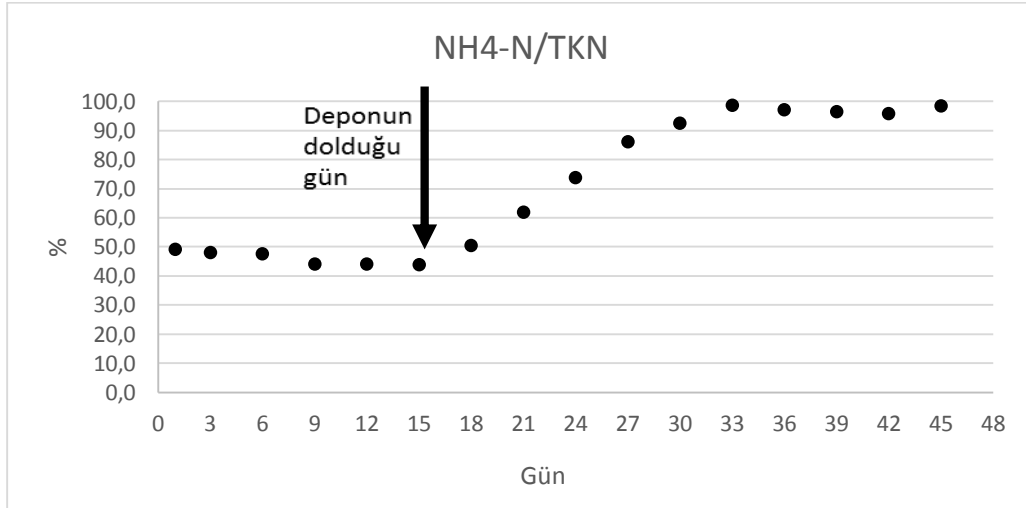
Şekil 5.1 de görüldüğü üzere ilk 15 günlük deponun dolma süresi boyunca önemli bir değişim olmamakla birlikte, sonrasında amonyum azotu konsantrasyonunda ciddi bir artış görülmüştür. Bu artışın sebebi gerçekleşen hidroliz sonucu üre formundaki azotun, amonyum formuna dönüşmesidir. Bu dönüşüm süresince ölçülen TKN değerlerindeki değişim Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Depolama süresince TKN konsantrasyonunda gerçekleşen değişim

Şekil 5.2’de görüldüğü üzere TKN değerinde önemli bir değişim olmamıştır. Yüksek pH (9.2-9.4) sebebi ile beklenmeyen bir durumdur. Amonyak-amonyum dengesine bakıldığında bu pH değerlerinde dengenin yönü amonyak yönünde olmasına rağmen TKN değerinde önemli bir değişim olmaması açıklanamamaktadır. Bu durumla ilgili ancak sistemden herhangi bir kaçak olmadığı yorumu yapılabilmektedir.

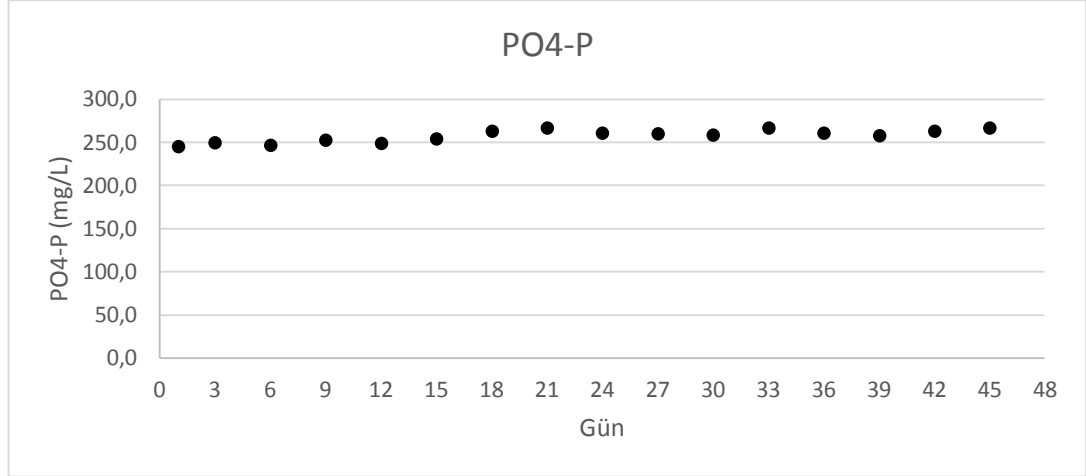
Şekil 5.3’de ise amonyum azotu ile TKN oranının gösterilmiş ve dönüşüm işleminin ilerleyişi yorumlanmıştır.



Şekil 5.3 İdrardaki Amonyum azotu konsantrasyonunun, TKN değerine oranının depolama süresince değişimi.

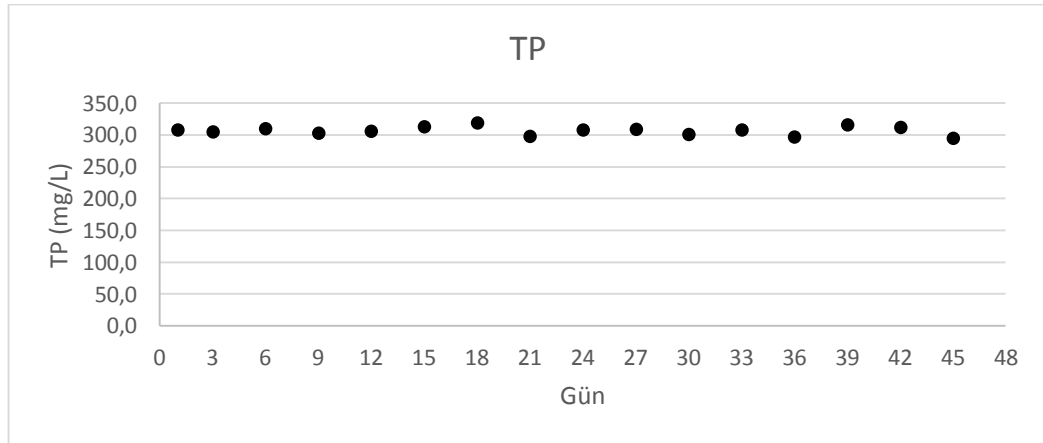
Şekil 5.3 incelendiğinde başlangıçtan itibaren yaklaşık 30, deponun dolumundan itibaren ise 15 gün gibi bir sürede %95 oranında bir dönüşüm gerçekleştiği görülmüştür.

Şekil 5.4’ te orto-fosfat formundaki fosfor konsantrasyonunda gerçekleşen değişim gösterilmektedir. Bu grafiğe bakıldığında orto-fosfat konsantrasyonunda bekleme süresince önemli bir değişiklik görülmemiş ve 240-260 mg/L gibi bir aralıkta seyrettiği gözlemlenmiştir.



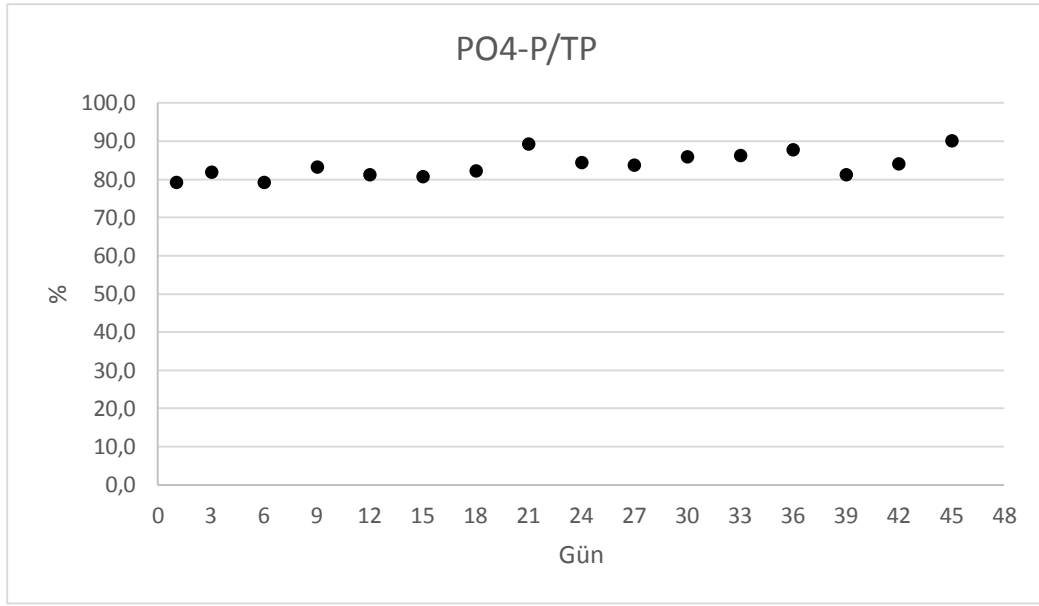
Şekil 5.4 Orto-fosfat konsantrasyonunun depolama esnasındaki değişimi.

Şekil 5.5’te toplam fosfor miktarındaki değişim incelenmiş, yaklaşık olarak 290-320 mg/L aralığında seyrettiği ve depolama esnasında önemli bir değişim gerçekleşmediği görülmüştür.



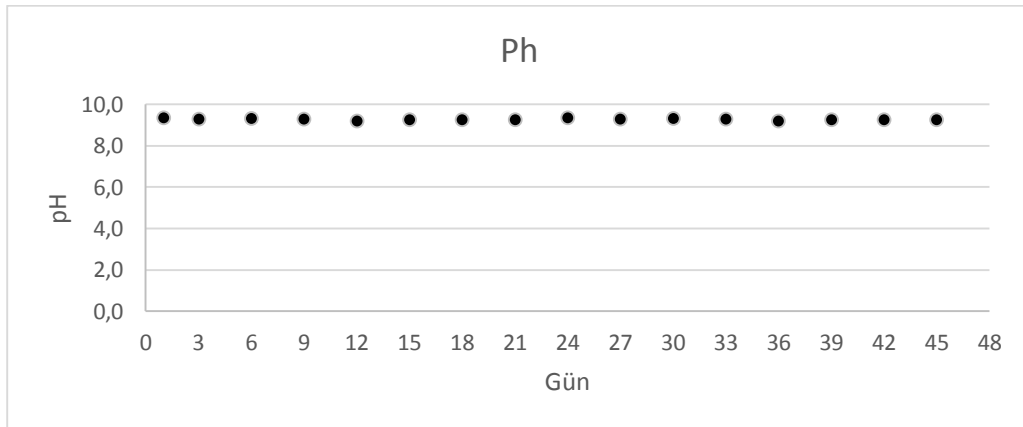
Şekil 5.5 Toplam fosfor konsantrasyonunun depolama boyunca değişimi.

Şekil 5.6’ da orto fosfat/toplam fosfor oranında da önemli bir değişim olmamakla beraber, idrarda bulunan fosforun yaklaşık 80%’ lik kısmının orto-fosfat olduğu görülmüştür. Bu sebeple bu aşamadan sonraki analizlerde fosfor ölçümleri ortofosfat formunda yapılacaktır.



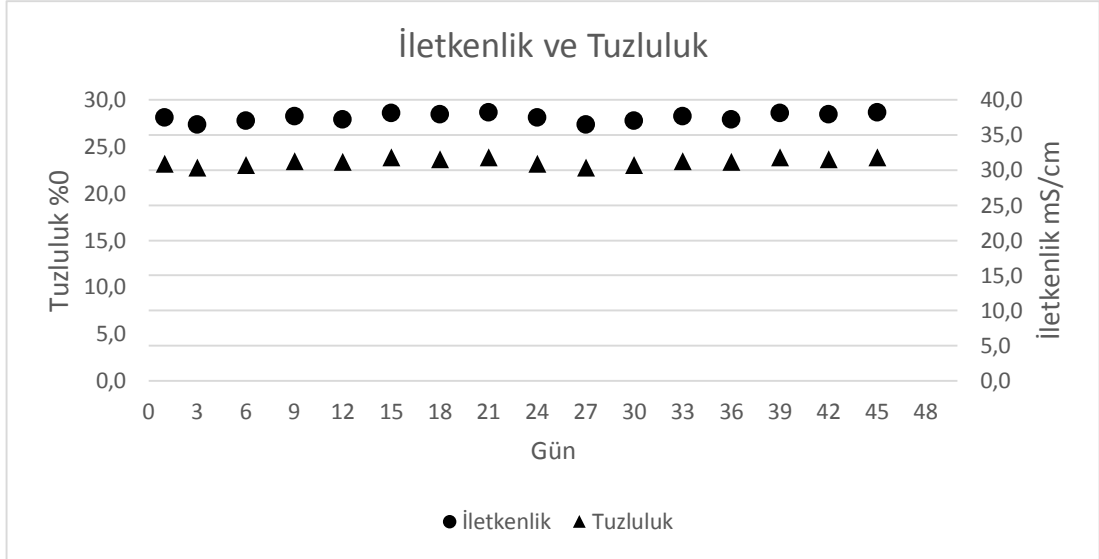
Şekil 5.6 Orto fosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranı.

Depolama süresince idrar pH'ında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 5.7'de görüldüğü üzere doluma başlanan ilk gün itibarı ile 9.4 civarı olan pH hidrolizin tamamlandığını kabul ettiğimiz güne kadar 9,2-9,4 aralığında değerler göstermiştir. Başlangıç pH'ının bu derece yüksek olması beklenen bir durum değildir. Bu durum ile ilgili açıklama depolama sonuçlarının sonunda yapılmıştır.



Şekil 5.7 İdrar depolama süresince pH değişimi.

İletkenlik ve tuzluluk verileri şekil 5.8' de gösterilmiştir. Bu iki parametrede de önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.8 Depolama süresince iletkenlik ve tuzlulukta gerçekleşen değişim.

İzleme süresi sonunda, deneylerde kullanıma hazır olan idrarın özellikleri Çizelge 5.1’ de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Depolama sonunda kullanıma hazır idrarın içeriği.

Parametreler	İTÜ’de Yapılmış çalışma aralıkları (Bayram 2005, Kocatürk 2010)		Depolamanın sonunda ölçülen değerler
	Başlangıç	Depolama Sonu	
pH	5,81-6,39	8.30-9.45	9.3
İletkenlik(mS/cm)	13-22,5	31.6-76	37.5
NH₄⁺-N(mg/L)	150-600	3840-7933	6270
PO₄-P(mg/L)	420-750	410-680	266

Daha önce yapılan çalışmalar (Bayram 2005 ve Kocatürk 2010) ile karşılaştırıldığında, o çalışmalarda ilk günlerde 150-600 mg/L amonyum azotu ölçülürken bu çalışmada bu değer ilk 24 saat içinde 3000 mg/L seviyesinde olmuştur. Amonyum azotu konsantrasyonunun bu kadar yüksek olması ve Şekil 5.7’de görülen yüksek pH aralığı hidrolizin ilk gün itibari ile başlamış olduğunu göstermektedir. Udert ve diğerlerinin (2003a) çalışmasında elde edilen sonuç bu durumu desteklemektedir. Bayram ve Kocatürk yaptıkları çalışmalarda idrarı bidonlarda toplanmış ve o şekilde depolanmışlardır. Bu çalışmada ise pratikte kullanılması düşünüldüğü şekilde yani kaynağında ayrıldıktan sonra boru sistemi ile depoya taşınmıştır. Boru sistemi daha

önce kullanılmış olduğundan içinde hidrolize sebep olan enzimlerin birikmiş olması muhtemeldir. Fosfor değerlerinde görülen farkta benzer şekilde Udert ve diğerlerinin (2003a) çalışması ile açıklanabilmektedir. İdrarın depoya ulaştığı süre içerisinde gerçekleşen hidroliz ve buna bağlı olan pH değişimi çökme reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktadır.

5.2 Tek Kademeli Geri Kazanım Deneyleri

5.2.1 Struvit Çöktürme

Struvit çöktürme süreci fosfor geri kazanımı amacıyla uygulanmıştır. Fosforun yanında bir miktar azot kazanımı olacağı bilinmektedir.

Deneysel planlama bölümünde anlatıldığı üzere öncelikle sentetik çözelti ve sonrasında idrar ile ön deneyler yapılmış, ardından belirlenen parametreler ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sentetik çözelti ile gerçekleştirilen deneyler esnasında elde edilen kat faz Şekil 5.9’ da görülmektedir.

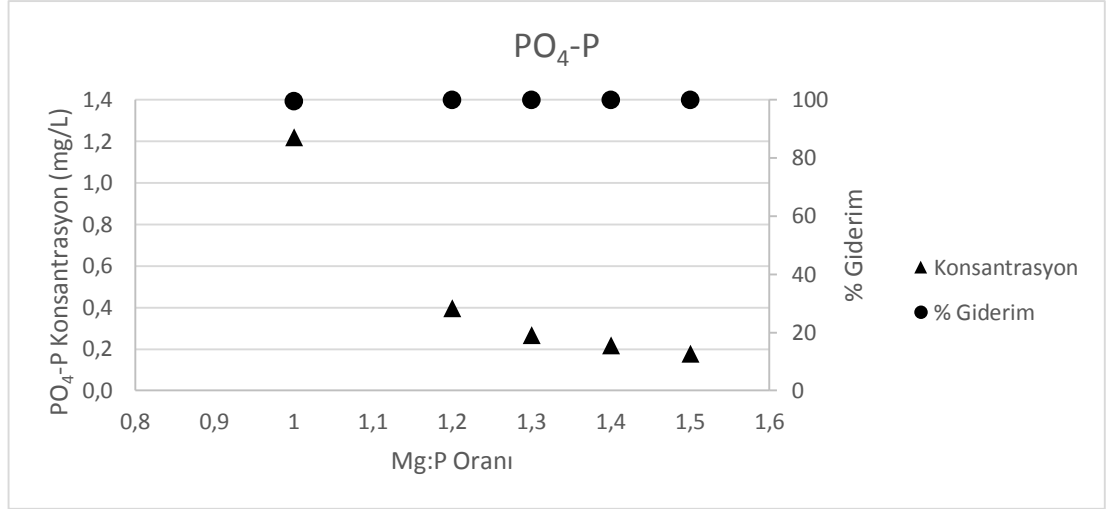


Şekil 5.9 Sentetik çözülden çöktürülen struvit fazı.

Sentetik çözelti kullanılarak gerçekleştirilen struvit çöktürme işleminin ilk aşamasında sabit pH 10 değerinde farklı Mg:P oranları (1-1,5) ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve uygun oran bulunmak istenmiştir.

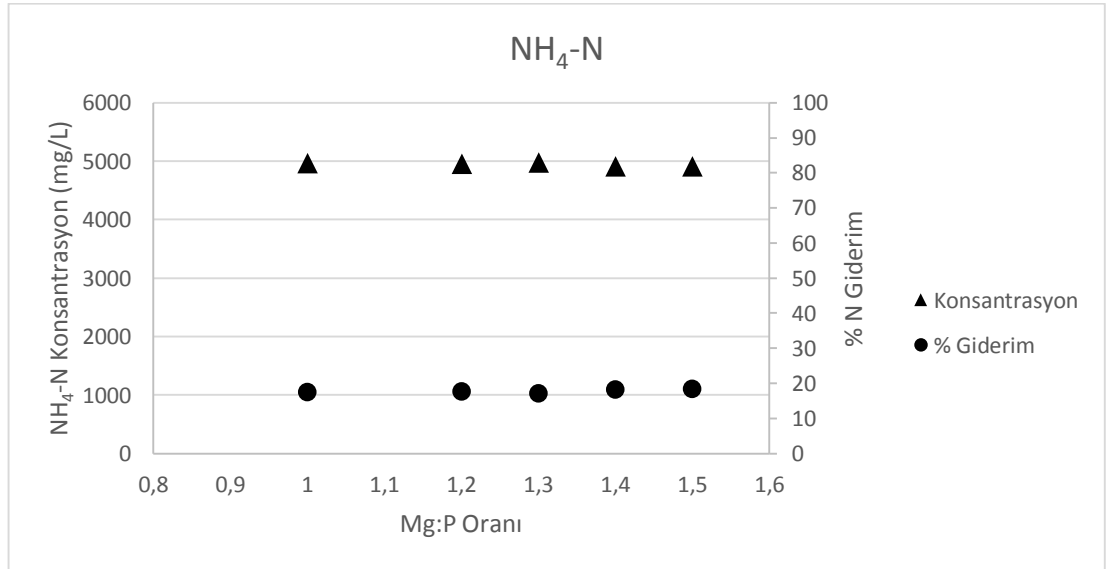
Ortofosfat formundaki fosfor gideriminin gösterildiği Şekil 5.10 incelendiğinde tüm Mg:P değerleri için 260 mg/L başlangıç konsantrasyonundan 1.2 mg/L ve daha düşük değerlere düştüğü görülmüştür. Mg:P oranı 1.2:1 değerinden sonra ihmal edilebilecek değişimler meydana geldiği görülmektedir. Ancak bir sonraki set için

Mg:P oranı 1.2 olarak belirlenmiştir. Bu seçim sırasında aradaki farkın ihmal edilebilecek düzeyde olduğu kısmı atlanılmıştır.



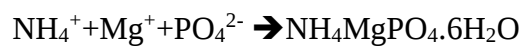
Şekil 5.10 Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonunda sıvı fazda kalan orto-fosfat konsantrasyonları ve giderim verimleri.

Sıvı fazda başlangıçta 6000mg /L amonyum azotu bulunmaktadır. Şekil 5.11’de görüldüğü üzere yaklaşık 20 %’lik bir amonyum azotu giderimi gözlenmekte ve değişen Mg:P oranı ile bu değerde önemli bir değişim gözlemlenmemektedir. Bu beklenmeyen bir durumdur.



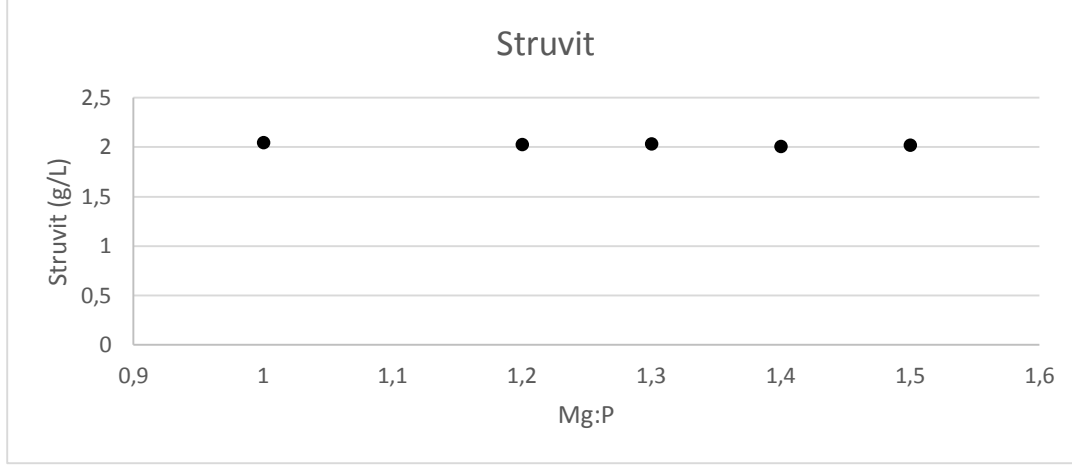
Şekil 5.11 Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonucu sıvı fazda kalan amonyum azotu konsantrasyonları.

Aşağıda görülen reaksiyonun;



stokiyometrisi gereği birim ağırlıkta struvit oluşabilmesi için karşılığında 0,06 birim azot çökmektedir. Bu durumu irdelemek için elde edilen katı faz üzerinden hesap yapılması gerektiği düşünülmüştür.

Şekil 5.12’de çöktürme işlemi sonrası sıvı fazdan ayrılarak kurutulan katı faz miktarlarının 1 L idrar kullanıldığı duruma çevrilmiş değerleri verilmiştir. Bu değerler



Şekil 5.12 Sentetik çözelti ile pH 10 da farklı Mg:P değerleri ile yapılan çöktürme sonrası elde edilen katı faz miktarları.

eşliğinde stokiyometrik hesaplar yapılmış, çöken katı fazın 100% struvit olduğu kabulü yapılarak Çizelge 5.2 oluşturulmuştur.

Çizelge 5.2 Sentetik çözelti ile struvit çöktürme sonrası çöken katı faz ile sıvı fazda ölçülen değerlerin karşılaştırması.

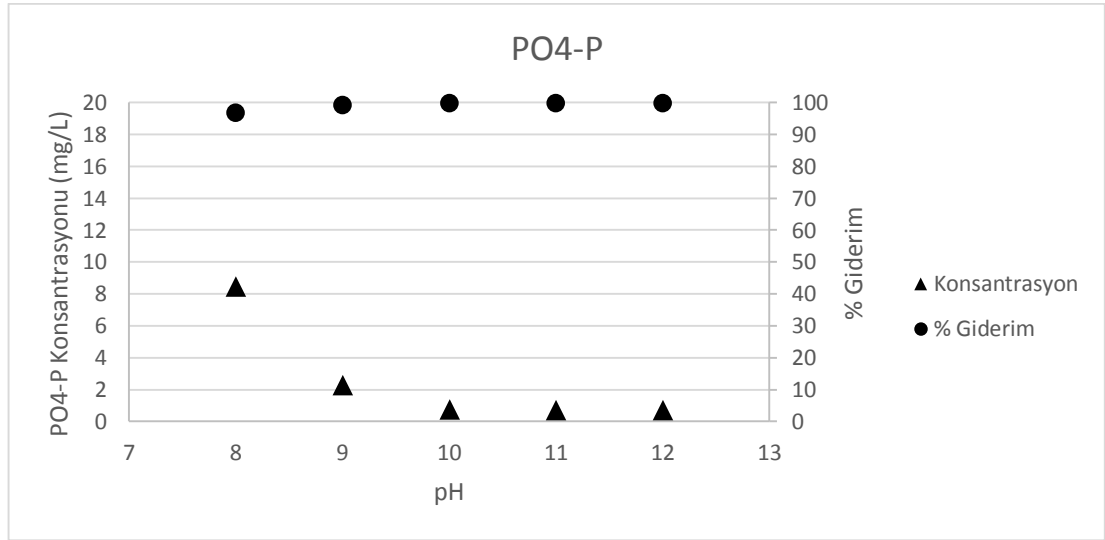
Mg:P Oranı	Elde Edilen Katı Faz (g/L)	Katı Faz ile Giderilmiş olan $\text{NH}_4\text{-N}$ Konsantrasyonu (mg/L)	Sıvı Fazdan Giderilen $\text{NH}_4\text{-N}$ Konsantrasyonu (mg/L)
1	2,05	123	1043
1,2	2,04	122	1052
1,3	2,04	122	1025
1,4	2,01	121	1090
1,5	2,03	122	1092

Çizelge 5.2 incelendiğinde katı faz ile giderilen amonyum azotu yüzdesi ile sıvı fazda kalan amonyum azotu konsantrasyonu üzerinden hesaplanan giderim yüzdesi arasında farklılıklar gözlenmiştir. Aradaki farkın pH 10 değerinde amonyum-amonyak

dengesinin amonyak ağırlıklı olması çöktürme işlemi sonrası katı fazı ayırmak için uygulanan süzme işleminde kullanılan vakum dolayısı ile amonyağın bir kısmının sistemden uzaklaştığı muhtemel neden olarak görülmüştür.

Bu durum için literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde (Antonini 2011, Başakçılardan Kabakçı 2007) gerek idrar, gerek sentetik çalışmaların hiçbirinde katı faz üzerinden hesap yapılarak, sıvı fazda ölçülen değerler ile karşılaştırma yapılmadığı görülmüştür.

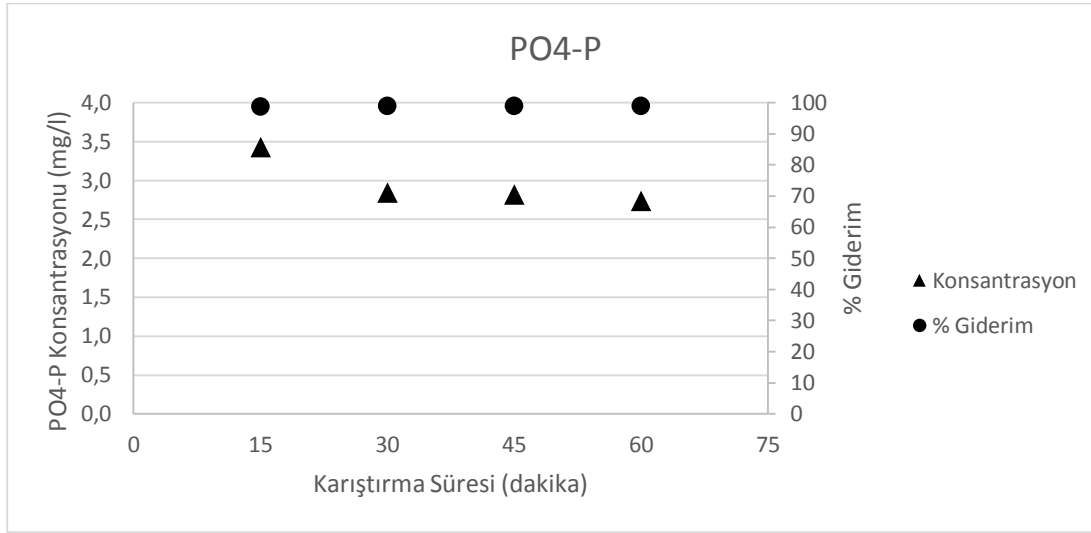
Sentetik çözelti ile yapılan ikinci grup deneyde ise elde edilen Mg:P oranı 1.2:1 kullanılmış ve farklı pH değerleri ile çöktürme işlemi tekrarlanmıştır. Çöktürme sonunda sıvı fazda kalan ortofosfat formundaki fosfor konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 5.13’ de görülmektedir.



Şekil 5.13 Sabit Mg:P oranı 1.2:1 ile değişken pH değerlerinde struvit çöktürme işlemi sonrası sıvı fazda kalan orto-fosfat konsantrasyonu ve giderim verimleri.

Başlangıçta 260 mg/L seviyesinde olan fosfor konsantrasyonu, şekilde görüldüğü üzere 2 mg/L'nin altına kadar inmiştir. pH seçimi için struvit çözünürlüğünün minimum olduğu (Başakçılardan Kabakçı 2006) 10.5 değerine yakın olan pH 10 değeri seçilmiştir.

İki grup deneyin sonunda hazırlanan sentetik çözelti için en uygun Mg:P oranı 1.2:1 ve pH 10 olarak belirlenmiştir. Bunun ardından karıştırma süresinin sürece bir etkisi olup olmadığını anlamak amacı ile farklı karıştırma süreleri kullanılarak çöktürme işlemi tekrarlanmıştır. Elde edilen orto-fosfat giderim verimleri ve sıvı fazda kalan konsantrasyon Şekil 5.12’ te verilmiştir.



Şekil 5.14 Farklı karıştırma sürelerinin çökme sürecine etkisi.

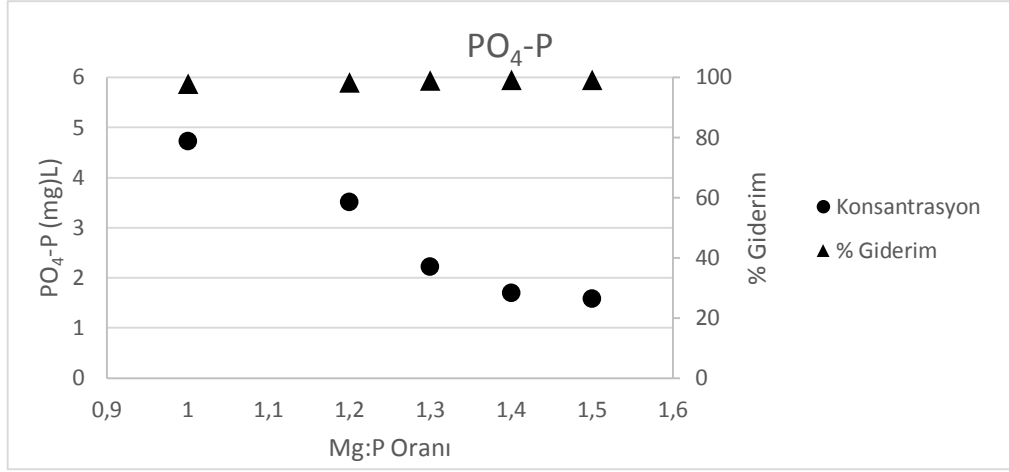
Sentetik çözelti için 15 ile 30 dakika arasında aslında çok önemli bir fark olmamasına rağmen literatürde (Antonini 2011) 30 dakikalık karıştırma süresini kabul ettiği için, uygun karıştırma süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

İlk olarak sentetik çözelti ile çöktürme işleminin nasıl yapılacağı hakkında bilgi edinildikten sonra, bekletilmiş idrar ile çalışılarak uygun Mg:P oranı ve pH değeri belirlenmiştir. Bu değerlerin belirlenmesinde daha önce belirtildiği gibi orto-fosfat formundaki fosfor konsantrasyonundaki değişimler göz önüne alınmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen struvit fazının bir örneği Şekil 5.15’ te görülmektedir.



Şekil 5.15 Bekletilmiş idrardan elde edilen struvit örneği.

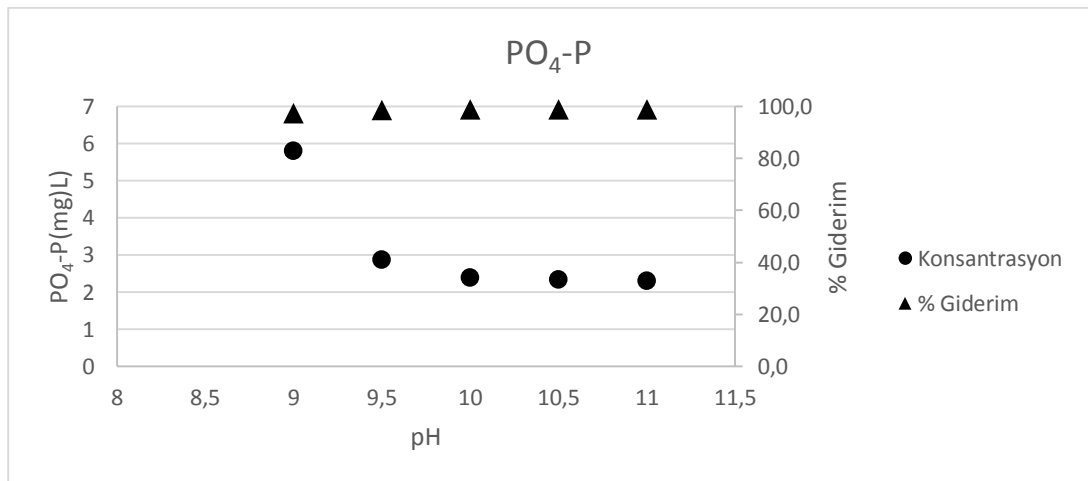
Şekil 5.16’ da değişken Mg:P oranlarının çökme işlemi sonucu sıvı fazda kalan orto fosfat formundaki fosfor konsantrasyonlarına ve giderim verimlerine etkisi görülmektedir.



Şekil 5.16 Bekletilmiş idrarda değişken Mg:P oranları kullanıldığında sıvı fazda kalan konsantrasyon ve giderim yüzdeleri.

Sıvı fazdaki başlangıç fosfor konsantrasyonu 224 mg/L'dir. Bu şekilde görüldüğü üzere sıvı fazda 5 mg/L'nin altında fosfor değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.16 göz önüne alındığında Mg:P oranı 1.4 değerine kadar sıvı fazda kalan konsantrasyonda daha belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir ancak Mg:P 1 ile 1.4 arasında yaklaşık 3mg/L gibi bir fark bulunmaktadır. Mg:P oranının 1 olması kabul edilebilirken yapılan çalışmalarda genellikle 1.4 değerinin tercih edilmiş olması ve elde edilen sonuçların karşılaştırılabilir olması sebebi ile Mg:P oranı 1.4:1 olarak seçilmiştir.

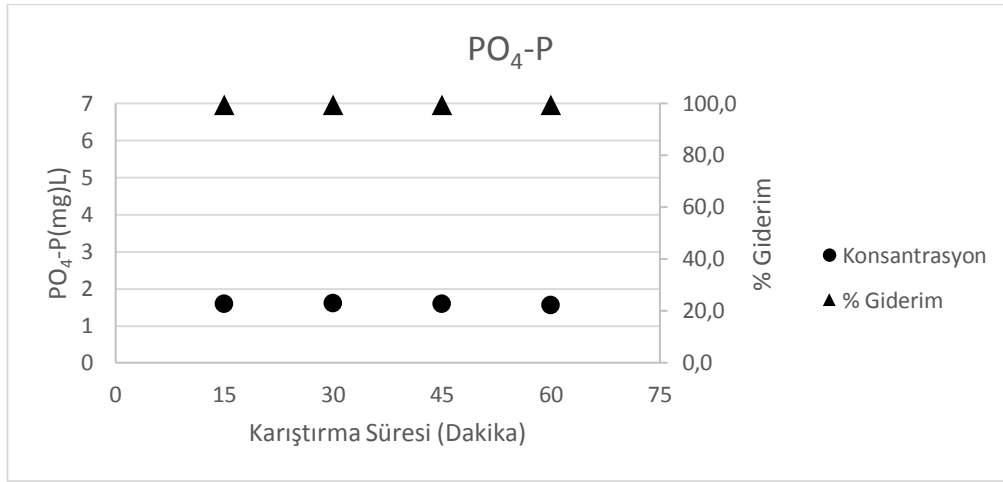
Şekil 5.17' de ise idrar ile struvite çöktürme hazırlık deneylerinin ikinci grubu olan pH' ın çöktürme işlemine etkisi gözlemlenmiştir. pH 10 değerine kadar sıvı fazda kalan orto fosfat konsantrasyonu değişim gösterirken, bu değer üzerine çıkıldığında



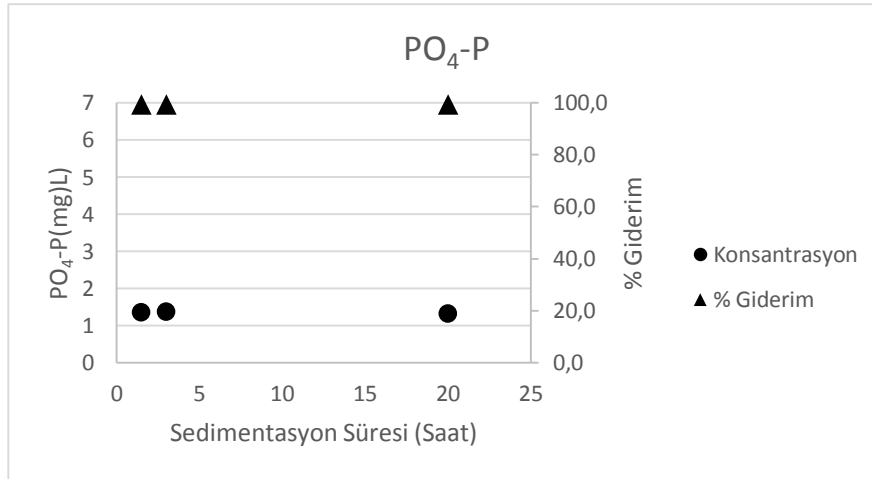
Şekil 5.17 Bekletilmiş idrarda değişken pH değerlerinde gözlemlenen sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri.

bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak 223 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çöktürme süreci sonucu, farklı pH değerleri arasında gözlemlenen değişimlerin 2-3 mg/L mertebesinde olması pH 9 değerinin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir. Struvit çözünürlüğünün minimum olduğu pH 10,5 değeri sonraki aşamada kullanılmak üzere seçilmiştir.

Şekil 5.18 ve 5.19’ da sırası ile karıştırma süresinin ve sedimentasyon aşamasının sıvı faz konsantrasyonlarına ve giderim verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.18 Bekletilmiş idrarda karıştırma süresinin sıvı faz konsantrasyonuna ve yüzde giderim miktarına etkisi.



Şekil 5.19 Bekletilmiş idrarda sedimentasyon süresinin sıvı faz konsantrasyonuna ve yüzde giderim miktarına etkisi

İki şekildedeki görüldüğü üzere bu iki parametrenin sıvı faz konsantrasyonları üzerine değişime sebep olmadığı görülmüş ve gelecek deneylerde kullanılmak üzere literatürde genel olarak belirtildiği gibi 30 dakika karıştırma ve 3 saat sedimentasyon süresinin yeterli olduğu kabulü yapılmıştır.

Özellikle fosfor giderimi açısından yüksek verimliliği ile bilinen struvit çöktürme işlemi, ön deneylerde elde edilen değerler kullanılarak, bekletilmiş idrara uygulandığına elde edilen sıvı fazda kalan azot ve fosfor konsantrasyonları Çizelge 5.3’ de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Struvit Çöktürme deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri.

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ - N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi		Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ - P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
			Sıvı Faz	Katı Faz			
Set 1	5701	5507	3.4	2,2	276	1,5	99,5
Set 2	6105	5833	4.5	1,8	251	1,7	99,3
Set 3	5785	5290	8.6	1.9	248	5,6	97,7
Set 4	5695	5402	5	1,9	242	4	98

Çizelgede ki verilere bakıldığında fosfor açısından en azından 98%’ lik bir giderim başarısına sahip olan struvit çöktürme süreci azot giderimi açısından sıvı fazda kalan azot üzerinden %3-8, giderilen fosfor miktarı üzerinden yaklaşık %2’lik giderim ile o kadar başarılı olmadığı görülmektedir. Bu giderim farkı daha önce açıklandığı gibi reaksiyon stokiyometrisi ve başlangıçta sıvı fazda bulunan azot ve fosfor konsantrasyonları arasındaki büyük farktan dolayı oluşmaktadır. Sisteme magnezyum ilavesi dışında fosfor ilavesi yapıldığı takdirde yüksek azot giderimi sağlanabilse de sıvı fazda bulunan ve geri kazanılmak istenen bir gübre etkin madde olan fosforun, sisteme dışarıdan eklenerek çöktürülme yolu ile tekrardan geri kazanılmak istenmesi çok mantıklı bir seçenek olarak yorumlanmamıştır.

Bu süreç sonunda Antonini (2012) çalışmasında belirtildiği üzere yavaş salınım özelliğine sahip olması sebebi ile gübre olarak kullanımı uygun görülen struvit katı fazı elde edilmiştir.

5.2.2 İyon değişimi/adsorpsiyon

İyon değişimi/adsorpsiyon süreci doğal zeolit kullanılarak, gübre etkin maddeler olan azot ve fosforun tek bir süreç ile geri kazanımını sağlamaktadır. Azot iyon değişimi

mekanizması ile yüzeyde tutulurken, fosforun tutulma mekanizması tam olarak açıklanamamaktadır.

İyon değişimi/adsorpsiyon süreci uygulanmadan önce bu süreç için önemli bir parametre olan başlangıç yüklemesi parametresinin çıkış konsantrasyonlarına etkisi bu aşamada incelenmiştir.

Çizelge 5.4’ de görüldüğü üzere başlangıç yükleme değeri azaltıldıkça, sıvı fazda kalan konsantrasyonlarda da bir düşüş gözlemlenmiştir. Ancak ihtiyaç duyulan katı madde miktarında çok ciddi artış yaşanmaktadır.

Çizelge 5.4 Farklı başlangıç yüklemelerinin iyon değişimi/adsorpsiyon sürecine etkisi.

	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Yüzey Konsantrasyonu (mg NH ₄ ⁺ /g)	% NH ₄ ⁺	PO ₄ -P (mg/L)	Yüzey Konsantrasyonu (mg PO ₄ -P/g)	% PO ₄ -P	g Klinoptilolit / L İdrar
Başlangıç	7530			240			
10mg/g	575	9,2	92	14	0,3	94	753
Başlangıç	7300			248			
15mg/g	1000	12,9	86	6	0,5	98	488
20mg/g	1715	15,3	77	3,38	0,7	99	365

20 ile 15 mg/g başlangıç yüklemesi değerleri arasında giderim verimi olarak 9% luk bir fark varken kullanılması gereken klinoptilolit miktarında yaklaşık 123g/L idrarlık bir artış görülmüştür. Bu fark 15 ile 10 mg/g yükleme değerleri arasında gerçekleşen 6% verim ve 265g/L idrarlık katı madde artışı ile kıyaslandığında 15 mg/g başlangıç yüklemesi değerinin en uygun değer olduğu yorumu yapılmıştır. Baykal ve diğerlerinin (2009) çalışmasında 10-20 mg/g başlangıç yüklemesi aralığı tavsiye edilmektedir.

Belirlenen başlangıç yüklemesi değeri kullanılarak yapılan, tek kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinin sonuçları Çizelge 5.5’ te gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Tek kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri.

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ - P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 1	5701	772	86,5	276	2	99
Set 2	6105	731	88	251	33	87
Set 3	5785	840	85,5	248	80	68
Set 4	5695	857	85	242	25	90

Benzer şartlar altında 4 tekrar halinde gerçekleştirilen deneylerde setlerin özellikle azot giderimi açısından kendi aralarında uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Fosfor değerlerine bakıldığı zaman ise 2 uç nokta olduğu görülmektedir. Bu uç noktalardan birinci sette en iyi fosfor giderimi sağlanırken, üçüncü sette minimum değer ile karşılaşmıştır. Fosfor giderimi konusunda oldukça başarılı olduğu bilenen iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinde böyle bir sonuç elde edilmiş olması tam olarak açıklanamamaktadır. Fosforun giderim mekanizması tam olarak bilinmese de, klinoptilolit yüzeyine adsorpsiyon yolu ile tutunduğu varsayılmaktadır.

Yüzeyine azot ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit örneğinin Şekil 5.20’ de gösterilmiştir. Yüklenmiş klinoptilolit, Beler Baykal ve diğerlerinin (2011) çalışmasında görüldüğü gibi yavaş salınımlı bir gübre olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır.



Şekil 5.20 Üzerine azot ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit örneği.

5.2.3 Sıyırma/absorpsiyon

Bu kısımda sistem seçeneklerinden üçüncüsü olan azot giderimi amaçlanan sıyırma/absorpsiyon sürecinin tek başına kullanıldığında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 Sıyırma/absorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri.

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ -P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 1	5701	49	99	276	270	2,2
Set 2	6105	93	98,5	251	250	0,4
Set 3	5785	47	99	248	243	2,1
Set 4	5695	42	99	242	240	1

Çizelge 5.6 incelendiğinde benzer şartlarda gerçekleştirilen setler sonucunda her sette azotun hemen hemen tamamının giderilebildiği süreçte fosfor giderimi gerçekleşmemiş, sıvı faz konsantrasyonlarında gözlemlenen düşüş ihmal edilmiştir. Bu aşama sonunda elde edilen amonyum sülfat kristallerinin örneği Şekil 5.21’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.21 Sıyırma/absorpsiyon sonrası elde edilen katı fazdaki amonyum sülfat kristalleri.

5.3 İki Kademeli Geri Kazanım Süreçleri

Tek kademeli süreçlerin uygulanması ile elde edilen sonuçlar ışığında, azot giderimi açısından başarısız olan struvit çöktürme ve fosfor giderimi yapılamayan sıyırma/absorpsiyon süreçleri sonrası sıvı fazda kalan azot ve fosforun geri kazanımı için ikinci kademeler uygulanmıştır. Bu kademeler deneysel planlama bölümünde anlatılmıştır.

5.3.1 İyon değişimi/adsorpsiyon + iyon değişimi/adsorpsiyon

Tek kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon sistemi üçüncü ve dördüncü setin devamı olarak gerçekleştirilen çift kademeli iyon değişimi/adsorpsiyon süreci deneylerinin sonuçları Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7 Çift kademeli İyon Değişimi/Adsorpsiyon + İyon Değişimi/Adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri.

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ -P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 3	5785	262	95,5	248	22	91,2
Set 4	5695	257	95	242	8	97

Azot gideriminde yaklaşık 10%, fosfor gideriminde ise yaklaşık 7-8% lik bir artış gözlemlenerek sistemin kademeli olarak uygulandığı zaman daha iyi sonuç alınabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak kademeli kullanım sonucu, kullanılması gereken klinoptilolit miktarında artış gözlemlenmiştir. Bu konu ile ilgili daha ayrıntılı sonuç ve yorumlar daha sonra verilecek olan sistemlerin karşılaştırılması başlığı altında bulunmaktadır.

5.3.2 Struvit çöktürme + iyon değişimi/adsorpsiyon

Tek kademeli olarak uygulanan ve sonuçları Çizelge 5.3’te gösterilen struvit çöktürme sürecinin ardından elde edilen sıvı fazda kalan yüksek miktardaki azotu geri kazanmak için iki hacme bölünmüştür. İlk uygulanan yöntem iyon değişimi/adsorpsiyon süreci olmuştur. Bu süreç sonunda elde edilen giderim verimleri ve sıvı fazda kalan konsantrasyonlar Çizelge 5.8’ de gösterilmiştir.

Çizelgede görüldüğü üzere, bekletilmiş idrardan struvit çöktürüldükten sonra uygulanan iyon değişimi/adsorpsiyon süreci, aynı işlemin doğrudan ve tek kademeli uygulandığından alınan sonuçlara paralel sonuçlar vermiştir. Sıvı fazda kalan azotun 85-88%’ lik bir bölümü klinoptilolit vasıtası ile geri kazanılmıştır. Fosfor konsantrasyonları çok düşük olduğundan gerçekleşen değişimler ihmal edilmiştir.

Çizelge 5.8 Struvit Çöktürme + İyon Değişimi/Adsorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ -P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 1	5701	878	84,6	276	0,8	99,7
Set 2	6105	747	87,8	251	0,9	99,6
Set 3	5785	793	86,3	248	3,9	98,4
Set 4	5695	770	86,5	242	1,5	98,6

5.3.3 Struvit çöktürme + sıyırma/absorpsiyon

Tek kademeli struvit çöktürme süreci sonrası yüksek miktarda azot içeren sıvı fazın bir kısmı iyon değişimi/adsorpsiyon sürecine tabi tutulmuştur. Geri kalan kısmına ise sıyırma/absorpsiyon süreci uygulanmıştır. Bu süreç sonunda elde edilen sıvı faz konsantrasyonları Çizelge 5.9’ da gösterilmiştir.

Çizelge 5.9 Struvit Çöktürme + Sıyırma/absorpsiyon deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ -P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 1	5701	15,6	99,7	276	1,6	99,5
Set 2	6105	38,1	99,4	251	1,65	99,3
Set 3	5785	95	99	248	5,1	98
Set 4	5695	37	99,4	242	3,5	98,6

Bu sonuçlar eşliğinde sıyırma/absorpsiyon işlemi ile struvit çöktürme süreci sonrası sıvı fazda kalan azotun hemen hemen tamamı geri kazanılmıştır. Daha önce tek kademe halinde uygulanan sıyırma/absorpsiyon süreci ile elde edilen sonuçlara paralel azot giderim verimlerine ulaşılmıştır. Sıvı fazdaki azotun hemen hemen tamamının uzaklaştırıldığı bu seçenek ile amaçlanan efektif azot ve fosfor geri kazanımı sağlanmıştır.

5.3.4 Sıyırma/absorpsiyon + struvit çöktürme

Tek kademeli gerçekleştirildiğinde mükemmele yakın bir azot giderimi sağlanan sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası sıvı fazda kalan yüksek miktarda fosfor, bu konuda yüksek verime sahip olduğu bilinen struvit çöktürme süreci ile sıvı fazdan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10’ da gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 Sıyırma/absorpsiyon + Struvit Çöktürme deneyi sonrası sıvı faz konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

	Başlangıç NH ₄ -N (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Yüzdesi	Başlangıç PO ₄ -P (mg/L)	Sıvı Fazda Kalan PO ₄ -P (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Yüzdesi
Set 1	5701	50	99	276	40	85,5
Set 2	6105	86	99	251	44	82,5
Set 3	5785	30	99,5	248	25	92
Set 4	5695	35	99	242	20	92

Deneyssel çalışma kısmında anlatıldığı üzere sıyırma/absorpsiyon sonrası gerçekleştirilen struvit çöktürme süreci, doğrudan çöktürme sürecinden daha farklı bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. Aradaki fark elde edilen katı fazlar vasıtası ile de rahatlıkla görülebilmektedir. Sıyırma/absorpsiyon sonrası struvit çöktürme uygulanarak elde edilen katı faz ile doğrudan çöktürme sonucu elde edilen katı faz arasındaki fark şekil 5.22’ de gösterilmiştir.

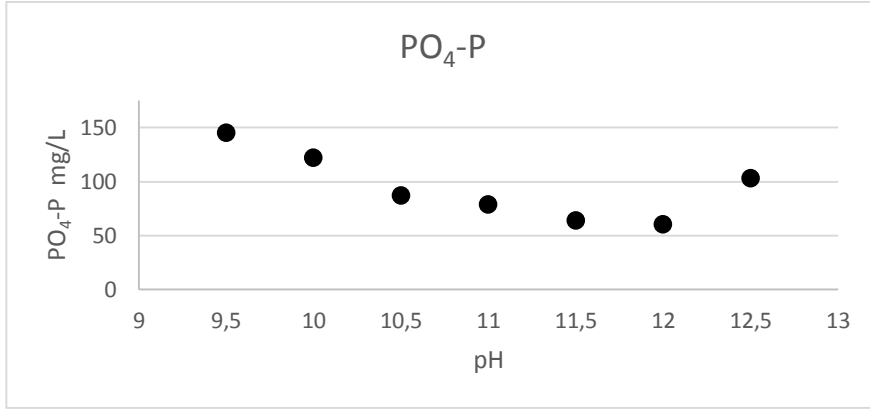


Şekil 5.22 Farklı struvit örnekleri

Şekil 5.22’ de görüldüğü üzere sıyırma/absorpsiyon sonrası struvit çöktürme işlemi uygulanarak elde edilen katı faz daha küçük tane boyutuna sahip olup, kristal yapısı

daha belirgin, doğrudan çöktürme sonucu elde edilen katı faz kristalden öte daha tozumsu bir yapıya sahiptir.

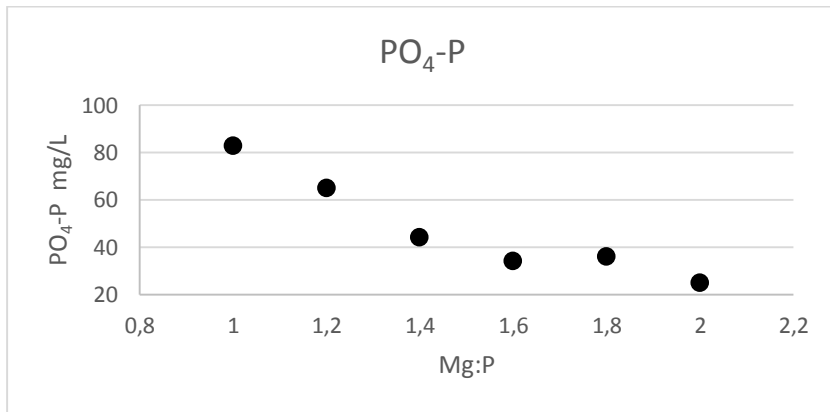
Çökme mekanizmasında ki bu farklılıktan dolayı ilk iki set ile son iki set arasında fosfor giderimleri açısından yaklaşık 10%’ lik bir fark bulunmaktadır. Bu farkı yakalayabilmemiz için gerekli olan uygun parametrelerin bulunduğu deneyin sonuçları Şekil 5.23 ve 5.24 de gösterilmiştir.



Şekil 5.23 Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası uygulanan struvit çöktürme işlemine pH etkisi

Şekil 5.23’ de görüldüğü üzere idrara doğrudan yapılan çöktürme işleminden farklı olarak, sıvı fazda kalan fosfor konsantrasyonunun en uygun olduğu pH değeri pH 11,5 olarak yorumlanmıştır.

Aşağıda Şekil 5.24’ de Mg:P oranının sıvı fazda kalan fosfor konsantrasyonuna etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.24 Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası uygulanan struvit çöktürme işlemine Mg:P oranının etkisi

Doğrudan çöktürme işlemi uygulandığında 1.4 oranında en iyi sonuç elde edilirken, sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası uygulanan çöktürme işleminde bu değer 1.8 olarak

gözlemlenmiştir. Ekonomik boyut göz önüne alındığında aşırı magnezyum kullanımı sebebi ile bu uygulamanın başarısız olduğu görülmektedir.

5.4 İrdelenen Süreçlerin Geri Kazanım Açısından Karşılaştırılması

Önceki bölümde incelenen süreçler ile ilgili deneysel sonuçlar toplu olarak sunulmuştur. Bu bölümde ise seçeneklerde uygulanan kademelerde elde edilen sonuçlar irdelenmiş ve bu süreçler sonunda elde edilen, gübre olarak kullanım potansiyeli olan katı fazların birbiri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Bu bağlamda öncelikle kademeler arası gerçekleşen giderim farkları Çizelge 5.11' de verilen özet çizelgeden faydalanarak irdelenmiştir.

Sistemler tek kademe halinde düşünüldüğünde, yani iyon değişimi/adsorpsiyon, sıyırma ve absorpsiyon, struvit çöktürme süreçleri tek başlarına uygulandıklarında en iyi azot giderimi ortalama 99% ile sıyırma/absorpsiyon sürecinde sağlanırken, en başarılı fosfor giderimi ortalama 98% ile struvit çöktürme süreci ile sağlanmıştır. Bu sonuçlar beklenilene uygun bulunmuştur İyon değişimi/adsorpsiyon süreci ise tek kademe halinde uygulandığında hem azot hem de fosfor giderimi açısından bu iki sürecin arkasında kalmıştır. Ancak diğer süreçlerde tek bir element ön plana çıkarken iyon değişimi ve adsorpsiyon süreci her iki gübre etkin madde için de ortalama 85%' in üzerinde bir giderim göstermiştir.

Tek kademe halinde yapılan uygulamalar sonrası sıvı fazda kalan; struvit çöktürme süreci sonrası fazla azotun, sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası fazla fosforun geri kazanımı ve iyon değişimi/adsorpsiyon süreci için sıvı fazda kalan azot-fosfor konsantrasyonlarının daha düşük seviyelere çekilebileceği düşünülmektedir yapılan ikinci kademe sonuçları irdelendiğinde çift kademe halinde uygulanan iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinde gerek azot gerek fosfor açısından sıvı faz konsantrasyonlarında önemli düşüşler sağlanmış ve giderim verimleri yükselmiştir. Azot açısından yaklaşık 10%' luk bir gelişim söz konusu iken, fosfor gideriminde daha düşük bir artış gözlenmiştir, bu fark sıvı fazda kalan düşük miktarda ki fosfordan kaynaklanmaktadır.

Sıyırma/absorpsiyon süreci sonrası sıvı fazda kalan yüksek miktarda fosforun struvit çöktürme işlemi ile geri kazanıldığı aşamada ise azot gideriminde kayda değer bir fark gözlemlenmezken, fosforda ise ortalama 81%' lik bir giderim sağlanmıştır.

Bu değer beklenilenin altında kalmıştır. Buna sebep olarak sıyırma sonrası sıvı fazda kalan azot miktarının 58 mg/L gibi çok dūřuk bir seviyeye inmesi sonucu çökme işleminde oluşan struvitin MAP reaksiyonu ile değil KMP reaksiyonu ile oluşması dūřünölmektedir. Bu sayede sıvı fazda bulunan fosforun önemli bir kısmı giderilmiş olsa da diğer süreçlerin yanında dūřuk bir giderim elde edilmiştir.

Struvit öktürme sürecinin ardından sıvı fazda kalan azotun geri kazanılması aşamasında iyon değişimi/adsorpsiyon süreci ile ortalama 85%' lik bir kazanım elde edilirken, sıyırma/adsorpsiyon süreci ile sıvı fazdaki azotun hemen hemen tamamı geri kazanılmıştır.

Sıvı faz konsantrasyonları açısından değerlendirilen süreçler arasında en iyi giderim, tek bir gübre etkin element için değil her iki element göz önüne alındığında, tek kademeli sistemlerde iyon değişimi/adsorpsiyon süreci ile (%92 N, %94 P) elde edilirken, iki kademeli sistemlerde struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/adsorpsiyon süreci ile (%99 N, %99 P) sağlanmıştır.

Çizelge 5.11 Deneylerde elde edilen sıvı faz konsantrasyonu ve giderim verimi verilerinin özeti.

		NH ₄ -N			PO ₄ -P			
	Kalan (mg/L)*	Giderilen (mg/L)*	% Giderim Aralığı*		Kalan (mg/L)*	Giderilen (mg/L)*	%Giderim Aralığı*	
Başlangıç	5690-6105				242-276			
			Kademede	Toplamda			Kademede	Toplamda
İ.D./Ad	770-860	4835-5375	85-88	85-88	2-80	168-274	68-99	68-99
İ.D./Ad + İ.D./Ad	255-265	5410-5975	68-70	86-95	8-21,8	218-274	58-68	87-99
S/Ab	42-95	5650-6010	98-99	98-99	240-270	1-6	0-2	0-2
S/Ab + SÇ	30-85	5650-6027	0	99	20-45	215-238	76-85	77-92
SÇ	5290-5833	194-498	3-9	3-9	1,5-5,6	238-274	98-99	98-99
SÇ + İ.D./Ad	745-878	4570-5360	84-87	80-88	0,8-3,9	241-275	30-63	98-99
SÇ + S/Ab	15-61	5655-6065	99	99	1,5-5,1	239-274	0	98-99

*İD+İD seçeneğinde 2 diğer seçeneklerde 4 set yapılmıştır

Giderim verimleri açısından karşılaştırılan sistemlerde uygulanabilirlik için bir diğer önemli konu da süreç sonunda elde edilen, üretilen ya da süreçte kullanılması gereken katı faz miktarı ve bu fazın içeriğidir. Bu veriler Çizelge 5.12’ de verilmiştir.

Çizelge 5.12 Sistemlerde üretilen, kullanılan katı faz miktarları ve bu fazlar vasıtası ile tutulan azot ve fosfor ağırlıkları.

	Katı Miktarı (g/L idrar)	1 L İdrardan Tutulan N (mg)	1 L İdrardan Tutulan P (mg)	1 L İdrardan Tutulan Toplam Nütrient (mg)
İyon Değişimi	480-524	4835-5375	168-274	5053-5600
İyon Değişimi +İyon Değişimi	600-631	5410-5975	218-274	5653-5751
Sıyırma	20,7-22	5650-6010	1-6	5653-6013
Sıyırma + Struvit	22,7-23,1	5650-6027	191-236	5852-6227
Struvit	2-2,2	107-123	238-274,5	345-398
Struvit +İyon Değişimi	454-502	4570-5360	241-275	4846-5609
Struvit +Sıyırma	22,1-24	5655-6065	239-274,5	5895-6317

Çizelgeye bakıldığında görüldüğü üzere her süreç farklı miktarlarda azot ve fosfor giderimi sağlamasının dışında, süreç bitiminde farklı miktarlarda katı faz açığa çıkarmaktadır. Süreçlerin sonunda potansiyel gübre olarak iyon değişimi/adsorpsiyon için bu katı faz üzerine azot ve fosfor yüklenmiş olan klinoptilolit, sıyırma/adsorpsiyon için kristal hale getirilmiş amonyum sülfat ve struvit çöktürme için ise sıvı fazdan ayrılıp kurutulan struvittir. Katı faz miktarlarının uygulanabilirlik açısından önemli olmasının temel nedeni taşınacak katı miktarının ekonomik yüküdür. Bu yüzden katı fazda bulunan gübre etkin element yüzdesinin yüksek olması tercih edilmektedir.

İyon değişimi/adsorpsiyon sürecinin tek ve çift kademe halinde uygulandığında en yüksek katı faza (tek kademe 500g/L idrar, çift kademe 616g/L idrar) ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Bu katı fazın tek kademe olarak kullanıldığında yaklaşık %1’ ini azot ve %0,04’ünü fosfor oluştururken, çift kademeli kullanıldığında bu değerler %1’in altına düşmektedir (%0,89 N, %0,03 P). Sağladığı kabul edilebilir giderimin yanında bu durum önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Sıyırma/absorpsiyon süreci sonunda öncelikle amonyum sülfat çözeltisi elde edilmektedir. Elde edilen sıvı fazın içerdiği fazla miktardaki suyun uzaklaştırılarak amonyum sülfat kristalleri elde edilebilmektedir. Bu miktara bakıldığında iyon değişimi/adsorpsiyon sürecine oranla oldukça düşük miktarda katı faz elde edilmiş (21g/L idrar) olsa da bu işlem için ek bir kademe gerekmektedir. Tek kademe şeklinde sadece sıyırma/absorpsiyon süreci uygulandığında elde edilen katı fazın yaklaşık %25' ini azot oluşturmaktadır, fosfor ise ihmal edilebilecek düzeydedir.. Çift kademe halinde sıyırma sonrası uygulanan struvit çöktürme işlemi sonunda elde edilen katı fazın struvit kısmında %11'lik fosfor bulunmaktadır. Bu seçenekte azot ihtiyacı amonyum sülfattan, fosfor ihtiyacı ise struvitten sağlanmaktadır.

Struvit çöktürme işlemi tek kademe halinde uygulandığında en düşük katı faz oluşumunun (2g/L) gözlemlendiği seçenek olmuştur. Ancak düşük azot gideriminden dolayı tek başına kullanımı uygun görülmemiştir. Tek kademe kullanımında elde edilen katı fazın kimyasal formülü gereği %5' sı azot %12'si fosfordur. Çift kademe ile uygulanan seçeneklere göz attığımızda ise iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinde bu değerler 1% civarı gözlemlenmektedir. Bu kombinasyonda klinoptilolit, struvitten kalan azot ihtiyacını destekleyici olarak görev yapmaktadır. Sıyırma/absorpsiyon seçeneği uygulanıldığında elde edilen katı fazın %20'sini azot oluşturmaktadır. İyon değişimine benzer şekilde, amonyum sülfat tamamen azot ihtiyacını giderme amaçlı kullanılmaktadır.

Süreçler sonucu elde edilen katı fazlarda bulunan toplam azot-fosfor miktarlarına bakıldığında tek kademeli uygulamalarda en yüksek miktar sadece azot içermesine rağmen sıyırma/absorpsiyon süreci ile elde edilmiştir. Litre idrardan 5.7g nütrient elde edilen sıyırma/absorpsiyon sürecini 5,2g ile iyon değişimi/adsorpsiyon ve 0,4g ile struvit takip etmektedir. Burada önemli olan husus sıyırma/absorpsiyon süreci le sadece azot elde edilirken diğer 2 süreç ile hem azot hem fosfor elde edilmektedir. Bu açıdan bakıldığında iyon değişimi/adsorpsiyon süreci ön plana çıkmaktadır. İki kademeli seçenekler iredelendiğinde ise litre idrar başına en yüksek nütrient kazanımı struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/absorpsiyon ile gerçekleşmiş olup 6g gibi bir değere ulaşılmıştır. Sıyırma sonrası uygulanan struvit çöktürme ile de buna çok yakın bir değer elde edilmiştir. Çift kademeli iyon değişimi ile 5.7g, struvit çöktürme sonrası uygulanan iyon değişimi ile 5,2g nütrient tutulmuştur. Bu değerler ışında litre idrar başına 6g nütrient ile struvit çöktürme sonrası sıyırma ve tersi seçenekleri ön

plana çıkmaktadır. Ancak fosfor içerikleri açısından struvit çöktürme sonrası sıyırma uygulanması daha mantıklıdır.

5.5 Süreçlerin Uygulanabilirlik Açısından Karşılaştırılmaları

Bir önceki bölümde uygulama sonunda elde edilen geri kazanım açısından tekil ve kademeli olarak karşılaştırılmıştır. Bu bölümde ise uygulamadaki durumları açısından ele alınmaktadır.

Sistemlerin ortak dezavantajlarını irdelemek gerekirse öncelikle bu süreçlerin uygulanabilmesi için idrar ayrımı yapabilen ve su kullanımı daha az olan tuvaletlere ve yeni bir tesista sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Yeni yapılacak olan binalarda önemli bir problem olmasa da eski binalarda bu değişimin yapılması oldukça büyük bir masrafa yol açmaktadır. Ayırma işlemi sağlandıktan sonra her süreç için ortamda mutlaka sıvı faz giriş konsantrasyonlarının tayini ve pH ayarı gerekmektedir. İdrar çok değişken karakteristiğe sahip olup beslenme ve sıvı tüketim alışkanlıklarına bağlı olarak sıvı faz konsantrasyonlarında farklılıklar göstermektedir. Kullanılan süreçlerde giriş konsantrasyonları önemli bir parametre olduğundan bu değerin bilinmesi gerekmektedir. pH ise kısmen daha kolay bir şekilde giderilebilecek olan bir sorundur ancak uygulanan süreçleri etkileyen önemli bir parametre olduğundan dikkat edilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak uygulama öncesi yapılacak olan tasarımda giriş parametrelerinin doğru belirlenmesi ve ona göre tasarım yapılması gerekmektedir.

İyon değişimi/adsorpsiyon süreci uygulanabilirlik açısından diğer sistemlere göre çok daha basittir. İhtiyaç duyulan tek şeyin, cazibe ile akış sağlanamadığı durumlarda, ayarlanabilen bir pompa olduğu süreç, özellikle kırsal kesimde, merkezi bir toplama ve işleme tesisi çalıştırılmasının mümkün olmadığı bölgelerde küçük ölçekli/tekil olarak uygulanması açısından oldukça kolaydır. Uygulanabilmesi için teknik bilgiye gerek olmayan bu süreç, evlerde kullanılan içme suyu arıtma kartuşlarına benzeyen kolonlar hazırlanarak kullanılabilir. Uygulama açısından sahip olduğu bu avantajın yanı sıra uygulama sonrası elde edilen katı faz olan klinoptilolit hali hazırda toprak şartlandırıcısı olarak kullanıldığı ve süreç sonunda üzerine tutunmuş olan azot ve fosforu yavaş bir şekilde yüzeyden saldırdığı bilinmekte ve bu da onu gübre olarak kullanım açısından oldukça avantajlı hale getirmektedir. Kolon halinde kullanımında klinoptilolit doğrudan toprağa serilebilmektedir. Uygulama açısından kolaylık

sağlansa da klinoptilolitler tek kullanımlık olacak ve sürekli klinoptilolit ihtiyacı söz konusu olacaktır.

Sıyırma/absorpsiyon işleminin iyon değişimi/adsorpsiyon sürecine göre biraz daha karmaşık bir uygulama olduğu görülmektedir. Tekil/profesyonel olmayan kullanım göz önüne alındığında sistemde bilinmesi gereken tek parametre başlangıçta sıvı fazda bulunan amonyum konsantrasyonudur. Ancak kullanılan kimyasalların tehlikeli sınıfta olması ve buna bağlı olarak yüksek hassasiyette çalışılması gerektiğinden dolayı tekil kullanım için uygun değildir. Süreç profesyonel olarak ele alındığında ise işin içine sürecin gerçekleştirileceği dolgu kolon ile ilgili tasarım, hava, idrar, sülfürik asit çözeltisi besleme hızları, absorpsiyon sonrası amonyum sülfat çözeltisinin kullanım şekli gibi parametreler girecektir. Yukarıda belirtildiği gibi sıvı gübre olarak kullanılabilecek olan amonyum sülfat çözeltisi, bu şekilde kullanım öncesinde pH 6'nın altında olacağından mutlaka şebeke suyu ile seyreltilmesi gerekmektedir. Elde edilen sıvı faz kristallendirmeye tabi tutularak çok daha küçük hacme ve ağırlığa getirilebilir. Ancak kristallendirme işlemi başlı başına bir süreç olduğundan verimli şekilde yapılabilmesi önemli bir birikime bağlıdır. Ayrıca bu sistemin tekil/amatör kullanımdan ziyade, merkezi bir toplama ve işleme tesisinde profesyonel olarak yapılması halinde daha olumlu sonuçlar alınacağı düşünülmektedir. Gübre olarak kullanım açısından düşünüldüğünde ise amonyum sülfat katı fazının sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bundan kaynaklı olarak katı faz halinde toprağa uygulandığında sulama suyu miktarına çok önem verilmesi gerekmektedir. En uygun kullanıp şekli olarak katı halde taşınan amonyum sülfatın, üreticinin belirlediği miktarda suya katılarak, sıvı gübre halinde kullanımı olduğu düşünülmektedir.

Struvit çöktürme süreci ise uygulama açısından iyon değişimi/adsorpsiyon ile sıyırma/absorpsiyon arasında bir zorluk seviyesine sahiptir. Bu süreçle ilgili en büyük etken sistemin pH seviyesidir. Struvit, sıvıdaki çözünürlüğü pH'tan etkilenen bir katı olduğundan dolayı uygun pH seviyesinde gerçekleştirilmediği takdirde oluşan katı fazın bir kısmı çözünecek veya katı faz istenilen boyutta oluşmayabilecek, buna bağlı olarak istenilen sonuçlar elde edilemeyecektir. Bir diğer önemli etken ise sıvı faza yapılacak olan magnezyum ilavesidir. Yapılan çalışmalarda magnezyum dozajı için ortak bir değer bulunamamakla beraber bunun her çalışmada kullanılan idrarın farklı karaktere sahip olduğundan ileri geldiği düşünülmektedir. Reaksiyon birebir gerçekleşiyor olsa da gerekenden bir miktar daha fazla magnezyum ilavesi

yapılmaktadır. Laboratuvar ortamında katı faz üzerinden hesap yapıldığından ötürü, struvit çöktürme süreci öncesinde bir süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ön süzme işlemi sırasında tutulan katı fazın idrarın bekleme aşamasında kendiliğinden çöken struvit olduğu kabul edilmektedir. Gerçek bir uygulamada ise böyle bir ön süzme işlemine gerek duyulmadan, bekletilmiş idrar doğrudan karıştırılmalı bir reaktöre beslenerek gerekli karıştırmanın ardından kullanım şekline göre tekil/ küçük ölçekli kullanım durumunda sade bir filtre torbasına; gelişmiş ve merkezi bir tesisin söz konusu olduğu durumda ise santrifüj ünitesine beslenerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılabilir. Kurutma aşamasında ise mutlaka oda koşulları tercih edilmelidir. Sıcaklık yükseldiği takdirde struvit kristallerinin suyunu kaybederek form değiştirdiği bilinmektedir. Bu durum her ne kadar katı kütlesi açısından olumlu bir durum olsa da suyun yanında bir miktar azotunda uzaklaşması söz konusudur. Elde edilen katı faz olan struvitin şebeke suyundaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bunu göz önüne aldığımızda iyon değişimi/adsorpsiyon süreci sonunda elde edilen klinoptilolite benzer şekilde yavaş salınımlı bir potansiyel gübre olarak nitelendirmek mümkündür.. Elde edilen katı faz doğrudan toprağa uygulanabileceği gibi, katı fazın su içerisinde çözünmesi sağlanarak sıvı gübre olarak ta uygulanmasının mümkün olduğu düşünülmektedir ancak sıvı olarak uygulanması durumunda yavaş salınım özelliğini kaybedecektir. Sıyırma/absorpsiyon sürecinde olduğu gibi struvit çöktürme uygulamasının da evsel olarak uygulanmasından öte merkezi bir tesiste gerçekleştirilmesinin daha uygun olduğu düşünülmektedir.

Yukarıda belirtilen uygulama koşulları göz önüne alındığında iyon değişimi/adsorpsiyon süreci kısmen daha kolay olan işletme koşulları sebebi ile tekil ve küçük ölçekli sistemlerde ön plana çıkmaktadır. Merkezi toplama tesisi kurulabilecek bölgelerde ise struvit çöktürme sonrası sıyırma/absorpsiyon uygulamasının elde edilen düşük miktarda ama azot ve fosfor açısından yoğun olan katı maddenin daha kolay taşıma ve saklama koşullarına sahip olacağından öne çıkacağı düşünülmektedir.

5.6 Bitki Deneyleri

Deneyisel çalışmanın son aşamasında, idrardan elde edilmiş olan gübrelerin birbirleri ve ticari olarak satılmakta olan sentetik gübreler ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmada deneyisel plan bölümünde anlatılmış olduğu üzere biber bitkisi

kullanılmıştır. Çizelge 5.13’ de 10 günlük periodlar halinde her bir saksıya verilen şebeke suyu miktarları görülmektedir. Sulama işlemi günlük olarak toprağın nem miktarına bağlı olarak yapılmıştır.

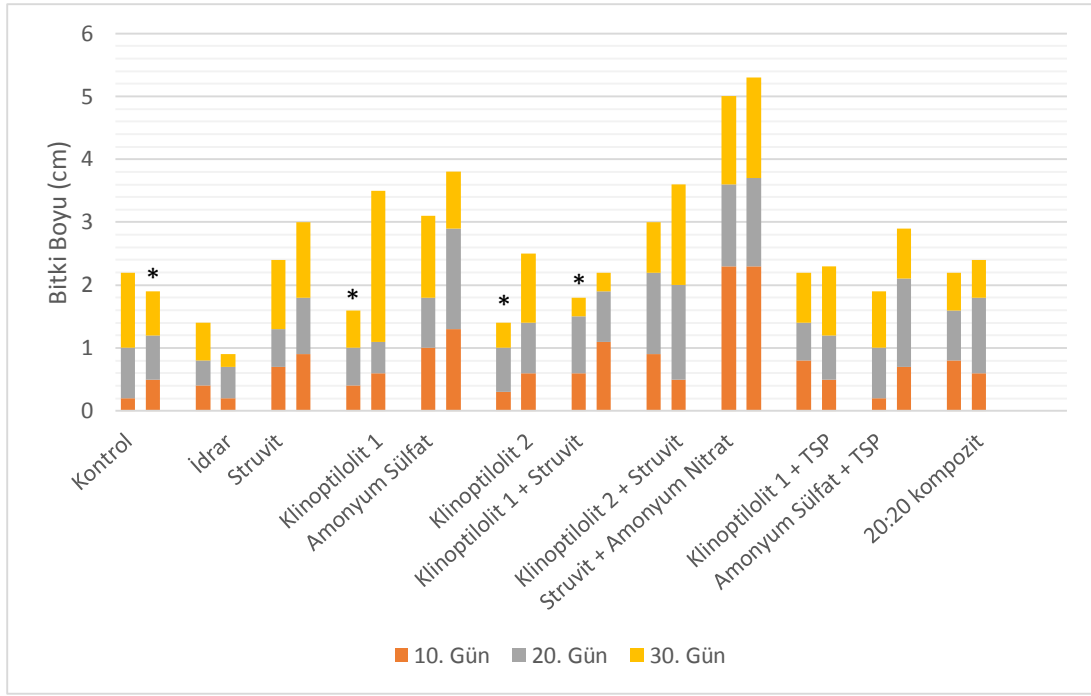
Çizelge 5.13 Bitki deneylerinde uygulanan sulama miktarları.

Gün	Toplam Su Miktarı (mL)
0-10	1150
10-20	700
20-30	850

Hava şartlarına bağlı olarak farklı zaman aralıklarında farklı miktarlarda sulama gerçekleştirilmiştir. İlk on gün boyunca yüksek seyreden sıcaklık dolayısı ile toprağın su ihtiyacı daha fazla olurken, kalan sürede sulama miktarında düşüş gerçekleşmiştir.

Azot elementi bitkilerde yeşil yapıyı ve buna bağlı olarak bitkinin boyunu desteklerken fosfor ise çiçek oluşumu ve meyve yapılarını desteklemektedir. Bu sebeple gübreler arasındaki karşılaştırma sonuçları bitki boyunda gerçekleşen değişim ve gözlemlenen çiçek sayısına göre yorumlanmıştır. Kullanılan gübrelerin içerikleri deneysel planlama bölümünde, Çizelge 4.11’ de gösterilmiştir.

Şekil 5.25’ te bitki boylarında gözlemlenen değişim gösterilmiştir. Üzerinde yıldız bulunan saksılar hava şartlarından olumsuz etkilenmiş olup, eşleri ile karşılaştırıldığında oluşan farklar bu durum ile açıklanabilir hale gelmiştir. Bu değişim genel olarak azot kaynaklı olduğundan bir nevi kullanılan gübrelerin azot açısından yeterliliğinin karşılaştırılması amacına hizmet etmektedir. Grafik incelendiğinde her gübre maddesi ile farklı bir büyüme karakteristiği sağlandığı görülmektedir. Doğrudan iyon değişimi sonrası elde edilmiş olan klinoptilolit 1 ile 20-30 gün arasında bitki boyunda yaklaşık 2cm büyüme sağlanmıştır. Klinoptilolit yavaş salınımından kaynaklanan bu durum beklentiye karşılamaktadır. Stuvit kullanılan saksıda ise büyüme zamana daha fazla yayılmış durumdadır. Sadece azot içeren bir gübre olan amonyum sülfatta da struvite benzer bir uzama görülmektedir. Klinoptilolit 2 gübresi struvit çöktürme sonrası elde edilmiş olup içindeki fosfor ihmal edilecek düzeydedir. Klinoptilolit 1 ile benzer sonuçlar vermesi beklenirken hava şartlarından dolayı zarar gören saksılardan olan bu grup, beklenilenin biraz altında bir büyüme göstermiştir.



Şekil 5.25 Zaman aralıklarına göre, bitki boylarında gerçekleşen değişim.

Klinoptilolitten kaynaklanan düşük fosfor miktarını istenilen düzeye getirmek için Klinoptilolit ile struvitin birleştirildiği saksılardan eklenen fosfor miktarının önemli bir değişime sebep olmadığı görülmektedir. Bu saksılardan klinoptilolit 1 ve struvit içeren grubun 1. saksısı rüzgârdan dolayı zarar görmüştür. İdrarda gözlemlenen sonuç, yüksek tuzluluktan ötürü bekleneni karşılamıştır. Ticari olarak satılan sentetik gübrelerin eklendiği gruplara bakıldığında ise özellikle amonyum nitrat eklenen struvit saksısında diğerlerine göre daha fazla büyüme görülmektedir. Bunun ana sebebi bu gübrelerin kısmen daha hızlı salınım gerçekleştirmesi ve biber bitkisinin topraktaki nütrientleri çok hızlı bir şekilde bünyesine alabilmesi olarak düşünülmektedir. Tek başına kompozit gübre kullanılan grupta ortalama bir büyüme gözlenmiştir.

Grafikte görüldüğü üzere deneylerde üretilmiş olan klinoptilolit, struvit ve amonyum sülfat maddeleri bitki boylarındaki gerçekleşen değişimler açısından ticari olarak satılan sentetik 20:20 kompozit gübre ile yakın, hatta bazı durumlarda daha iyi bir sonuç vermiştir. Bu durumda bitkinin azot ihtiyacının bu gübreler ile rahatlıkla sağlanabileceği yorumu yapılmıştır.

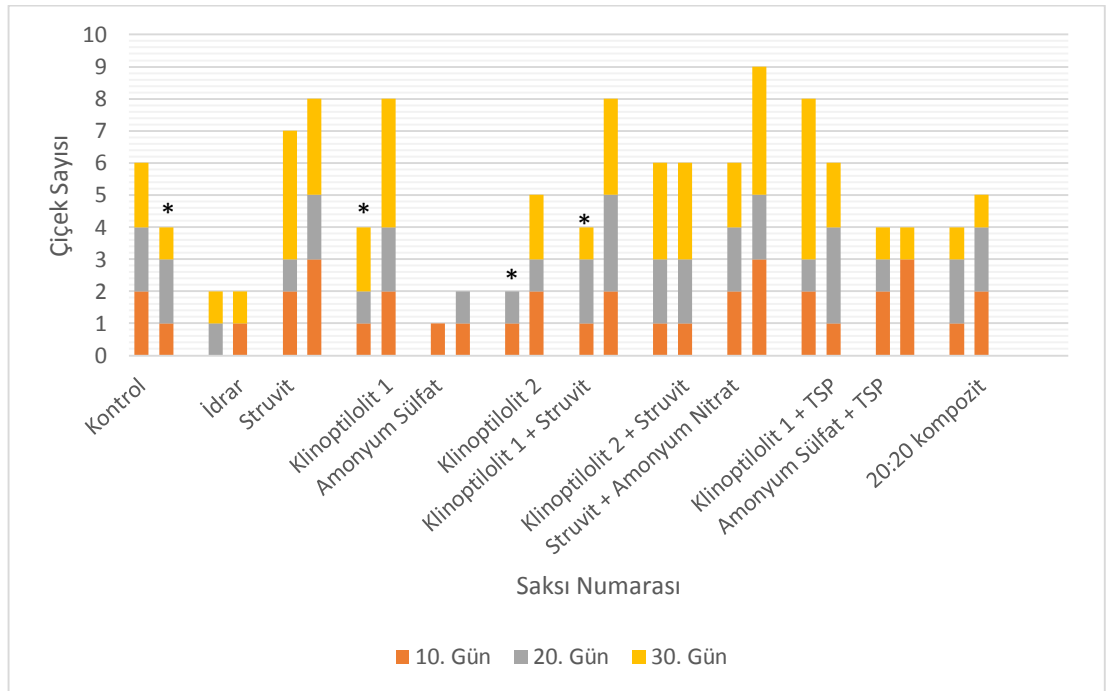
Biber bitkisinin meyvenin oluşumu çiçek ile gerçekleşmektedir. Önce çiçek olarak açan meyve ardından yapraklarını dökmekte ve son aşamada biber olarak gelişmeye başlamaktadır. Şekil 5.26' te çiçek ve biber fazlarının birlikte bulunduğu bir örnek gösterilmiştir.



Şekil 5.26 Biber bitkisinin çiçeği ve meyvesi.

Bu aşamada önemli bir etkiye sahip olan fosfor elementinin farklı gübreler vasıtası ile toprağa verildiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 5.27’ da görülmektedir.

Bu şekil incelendiğinde Bekletilmiş idrardan üretilen gübrelerden struvit ve klinoptilolit 1 bitkinin fosfor ihtiyacını karşılama konusunda başarılı olduklarını göstermişlerdir.



Şekil 5.27 Saksılarda gözlemlenen çiçek sayısı.

Daha fazla fosfor içeren struvitin klinoptilolit 1 ile benzer sonuçlar vermiş olması deneyin yapıldığı süre için düşük miktarda fosfor gereksinimi olduğunu göstermektedir. Bu durum ayrıca klinoptilolit 1'e struvit eklenen gruptaki sonuçlarında ilk iki gruba yakın olması ile desteklenmiştir. Klinoptilolit 2 gübresi ise üretiminde fosforsuz sıvı faz kullanıldığından ötürü yeteri kadar fosfor sağlayamamıştır. Bu eksikliğin giderildiği klinoptilolit 2 grubuna struvit eklenmiş saksılardan alınan sonuçlar ile görülmektedir. Ammonyum sülfat gübresi fosfor içermediğinden çiçek oluşumuna katkı sağlayamamıştır. Ticari olarak satılan sentetik gübrelerin eklendiği gruplarda, eklenmemiş gruplarla benzer sonuçlar elde edilmiştir. 20:20 kompozit gübresinin olduğu grup hava muhalefetinden etkilenmiş olup kontrol grubu ile yakın sonuçlar vermiştir.

Şekil 5.26 ve 5.27 birlikte incelendiğinde idarın doğrudan ve seyreltilmeden kullanımında beklendiği üzere bitki gelişimi ve çiçek oluşumuna pozitif etki sağlamadığı görülmektedir. Bunun en önemli nedeni yüksek tuzluluğun bitki köklerine zarar vermesi olarak görülmektedir. Struvit ve klinoptilolit ayrı ayrı kullanıldığı saksılarda her iki ölçüm için birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Kısa süreli bu deneyde biber bitkisinin azot ve fosfor ihtiyacının bu iki ürün ile karşılanabildiği görülmektedir. Amonyum sülfat gübresinin tek başına kullanıldığı saksılarda gövde de yeterli büyüme gözlenirken, fosfor eksikliğinden ötürü yeterli çiçek oluşumu gözlemlenmemiştir.

Hava şartlarının etkilerinden dolayı tam kontrollü bir deney olamaması ve struvit ile klinoptilolit gibi yavaş salınımlı fazlar için çok kısa bir süre olması sebebi ile tam bir yorum yapılamamakla beraber, bir ön irdeme olarak düşünüldüğünde kaynağında ayrılarak bekletilmiş insan idrarından elde edilen gübrelerin, ticari olarak satılan sentetik gübreler ile benzer ve kimi zaman daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kaynağında ayrılmış insan idrarında bulunan azot ve fosforun gübre olarak kullanımı açısından geri kazanımı amacı ile iyon değişimi/adsorpsiyon, sıyırma/ absorpsiyon ve struvit çöktürme süreçleri tek kademeli ve kombine iki kademeli olarak uygulanmak sureti ile bahse konu süreçlerin başarısı karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- İdrarın toplanma şeklinin, sıvı fazda kalan fosfor konsantrasyonuna ve hidroliz sürecine önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Boru hattından depoya ulaşan idrarda $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunun daha yüksek, $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonunun daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- Hidroliz boru hattında gerçekleşmeye başlamasına karşın, depolama aşamasında idrar içerisinde bulunan ürenin amonyum formuna dönüşümü 1 ay gibi bir sürede tamamlanmıştır.
- İyon değişimi/adsorpsiyon deneyleri için uygun başlangıç yüklemesinin belirlenmesi amacı ile yapılan kolon deneylerinde, daha önce bu konuda ayrıntılı olarak yapılmış çalışmaya paralel olarak 15mg $\text{NH}_4\text{/g}$ klinoptilolit başlangıç yüklemesinin uygun olduğu görülmüştür.
- Süreçlerin tek kademe halinde uygulandığında iyon değişimi/adsorpsiyon süreci ile %86 azot, %83 fosfor; sıyırma/absorpsiyon ile %99 azot ve ihmal edilebilecek düzeyde fosfor; struvit çöktürme ile %10 azot ve %99 fosfor ayrımı sağlanmıştır. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, beklendiği gibi en iyi fosfor ayrımı ortalama %98 ile struvit çöktürme vasıtası ile sağlanırken, sıyırma/absorpsiyon ile %99'luk azot ayrımı elde edilmiştir. Bu iki süreç için bir gübre etkin madde yüksek verimde geri kazanılırken, diğeri için elde edilen verim ihmal edilebilecek düzeylerde kalmaktadır. İyon değişimi/adsorpsiyon süreci ile ise her iki nütrient içinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.
- Tek kademeli geri kazanım düşünüldüğünde, sadece fosfor geri kazanımı amaçlanıyorsa struvit çöktürme, sadece azot geri kazanımı amaçlanıyorsa

sıyırma/ absorpsiyon, her iki elementin geri kazanılması istendiğinde ise iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinin kullanılabileceği görülmektedir.

- Tek kademeli uygulama sonunda iyon değişimi/adsorpsiyon ile litre idrar başına 500gr klinoptilolit kullanılmış, sıyırma/absorpsiyon uygulaması sonucu 1 litre idrardan 21 gr amonyum sülfat elde edilmiş, struvit çöktürme süreci ile litre idrar başına 2.1 gr struit üretilmiştir.
- Süreçler sonunda sıvı fazda kalan azot ve fosfor konsantrasyonlarının düşürülmesi ve geri kazanımın artırılması bağlamında bu sistemlerin kademeli olarak kullanılması gerektiği görülmektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen kombine kademeli geri kazanım deneylerinde, struvit çöktürme sonrası sıvı fazda kalan yüksek miktardaki azotun geri kazanılması amacı ile yapılan iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/absorpsiyon uygulamalarında sırası ile %90 ve %99 gibi yüksek verimlere ulaşılmıştır. Sıyırma/absorpsiyon sonrası kalan fosforun geri kazanıldığı struvit çöktürme uygulamasında ise %92 gibi bir verim elde edilmişti. Bu değer beklenenin biraz altında kalmaktadır. Giderimde gözlemlenen bu düşüş sıvı fazdaki düşük azot konsantrasyonundan ötürü struvitin farklı bir formda çökebileceği ihtimaline bağlanmıştır. Çift kademeli uygulanan iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinde ise azot ayrımı toplamda %95'e çıkarken, fosfor ayrımında önemli bir artışa rastlanmamıştır, bunun sebebi ilk kademe sonunda fosforun önemli bir bölümünün geri kazanılmış olmasıdır.
- Kombine çift kademeli geri kazanım deneylerinde her iki element için en yüksek geri kazanım oranı olan %99 değerine struvit çöktürme sonrası uygulanan sıyırma/absorpsiyon uygulaması ile ulaşılmıştır. Ancak diğer seçeneklerin kullanıldığı durumlarda da %94 ve üzeri gibi yüksek verimler elde edildiği görülmektedir. Bu durumda seçilecek sürecin belirlenmesinde yerel ve kullanıma özel şartlar önem kazanmaktadır.
- Süreçler sonrasında elde edilen ya da süreç için kullanılması gereken katı faz kütle/hacimlerine bakıldığında, iki kademeli uygulanan struvit çöktürme sonrası sıyırma/absorpsiyon uygulanması ile litre idrar başına 23 gram katı faz elde edilirken, çift kademeli iyon değişimi ile 615 gram, sıyırma/absorpsiyon sonrası struvit çöktürme ile 23 gram, struvit çöktürme sonrası iyon değişimi uygulandığında ise 475 gram katı faz oluşmuştur. Bu katı fazın taşınması

gerektiği durumlarda katı kütlesinin olabildiğince düşük olduğu bir sistem daha avantajlı hale gelmektedir.

- Sıvı fazdan sağlanan geri kazanım ve süreç sonunda elde edilen katı fazın ağırlığı değerlerine bakıldığında struvit çöktürme sonrası sıyırma/absorpsiyon süreci gerek yüksek oranda gerçekleşen geri kazanım, gerek süreç sonrası elde edilen ürün hacmi/kütlesi bakımından ön plana çıkmaktadır. İyon değişimi/adsorpsiyon süreci ise yüksek katı kütlesi oluşturmaya karşın, klinoptilolit doğal bir zeolit olarak hali hazırda toprak şartlandırılması amacı ile kullanıldığından bu dezavantajı bir anlamda ihmal edilebilir hale gelmektedir.
- Sistemlerin teknolojik/bilgi gereksinimleri ve uygulamadaki kolaylıkları göz önüne alındığında ise daha farklı bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Uygulama kolaylığı açısından iyon değişimi süreci diğerlerine göre daha basit olması ve bu süreçte kullanılan klinoptilolit hali hazırda toprak şartlandırıcısı olarak kullanılıyor olması önemli bir avantaj olarak görülmüştür.
- Biber bitkisi ile yapılan deneylerde laboratuarda bekletilmiş insan idrarından elde edilen ve potansiyel gübre olarak kullanılabilecek ürünler olan azot ve fosfor yüklü klinoptilolit, amonyum sülfat ve struvit maddelerinin, ticari olarak satılan sentetik gübreler ile benzer ve kimi zaman daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar ışığında sistem seçimi ile ilgili çeşitli faktörler olduğu görülmektedir. Bunlardan belki de en önemlisi sistemin kullanılacağı yerel ve uygulamaya özel şartlardır. Merkezi bir toplama sistemi/tesis kurulumu olabileceği bir bölgede struvit çöktürme sonrası sıyırma/absorpsiyon süreci tavsiye edilirken, tekil/kişisel kullanımlarda iyon değişimi/adsorpsiyon sürecinin tercih edilmesinin daha anlamlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Tüm bunların dışında bu çalışmada detaylı araştırılamayan ancak önemli soru işaretleri bulunmaktadır. Gelecek çalışmalarda bu konuların irdelenmesi önerilmektedir:

- Elde edilen tüm katı fazların içerikleri,
- Sıyırma/absorpsiyon süreci ile ilgili ayrıntılı çalışma yapılmalı. pH, hava akış hızı, asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi ve absorpsiyon çözeltisi olarak nitrik asit kullanımının potansiyeli,

- Sıyırma/absorpsiyon süreci sonunda yapılacak olan struvit çöktürme işlemi ve struvitin potasyum formu,
- Bu süreçlerin ekonomik uygunluk düzeyleri,
- Taze idrar ile struvit çöktürme uygulaması yapıp depolanmış idrar ile yapılan çöktürme işlemi arasında oluşan farklar,
- Taşınım ve depolama esnasında kendiliğinden çöken fazın içeriği ve olası kullanım potansiyeli,
- İdrardan üretilen gübrelerin (yüklenmiş klinoptilolit, struvit, amonyum sülfat) kontrollü bir ortamda daha uzun süreli olarak farklı bitkilerde uygulanması araştırılmalıdır.

Sonuç olarak bu çalışma, kaynağında ayrılmış insan idrarından gübre amaçlı azot ve fosfor geri kazanımı hedeflendiğinde struvit çöktürme, iyon değişimi/adsorpsiyon ve sıyırma/absorpsiyon süreçlerinin tek başlarına ve çeşitli kombinasyonlarda kullanımı ile idrardan nütrient geri kazanımının yüksek verimlerle gerçekleştirilebileceği görülmüş, çalışmada kullanılan süreçlerin her birinin kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca idrardan elde edilen potansiyel gübre kullanımına sahip olan katı fazların (yüklenmiş klinoptilolit, struvit, amonyum sülfat) sentetik olarak üretilen ve ticari satışı olan gübreler ile benzer sonuçlar verdiği ve gübre olarak kullanılabilir oldukları görülmüştür.

KAYNAKLAR

Allar, A.D. (2006). Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan iyon değişimi ile amonyum giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Antonini S., Paris S., Eichert T., Clemens J. (2011) Nitrogen and Phosphorus Recovery from Human Urine by Struvite Precipitation and Air Stripping in Vietnam. *Clean-Soil, Air, Water* 39(12), 1099-1104.

Antonini S., Arias M.A., Eichert T., Clemens J. (2012) Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere*. 89. 1202-1210.

Arnold, D. W., Wolfram, W. E. (1975). Ammonia removal and recovery from fertilizer complex wastewaters. *Purdue industrial waste conference proceedings*, 760-767.

Atalay Z. (2006). Yabancı iyonların struvit çöktürmesi kinetiği üzerine etkilerinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Barrer, R. M. (1978). *Zeolites and Clay Minerals As Sorbents And Molecular Sieve*, Academic Pres, London.

Başakçılardan-Kabakçı S., İpekoğlu N.A and Talınlı İ. (2007) Recovery of Ammonia from Human Urine by Stripping and Absorption. *Environmental Engineering Science* 24-5.

Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandro, M., Boccadoro, R. and Bolzonella (2002). P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: Long term validation and process modeling, *Wat. Res.*, **36**, 1927-1938.

Bayram, S. H. (2005). İdrarın gübre olarak değerlendirilmesinde klinoptilolit ile iyon değişiminin yeri. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Belir Baykal, B., 2003: Ion exchange with Clinoptilolite: A potential recovery alternative for ammonia recovery from wastewater, *Preprints IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation "Ecosan- closing the loop"*, 7-11 April, 2003, Lubeck, Germany.

Belir Baykal, B., 2007: ECOSAN as a recycling/ recovery/reuse approach and a suggestion for the processing of separately collected urine for agricultural use, *International Conference on Environment: Survival and Sustainability*, 19-24 February, Nicosia, T.R.N.C.

Belir Baykal B., Bayram S., Akkaymak E. and Cinar S., 2004: Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse. *Water Science and Technology*, 50 (6), 149-156.

Belir Baykal, B., Balkanay, C., Bayram, S. and Buker G., 2005: A preliminary investigation for the indirect use of human urine for agricultural purposes, 1st IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Signapore

Belir Baykal, B., Allar, A. D. ve Bozkır, E. D., 2007: ECOSAN Yaklaşımı, Kaynakta Ayrılmış İdrarın Tarımda Uygulanması ve Halkın Kabulü Üzerine Bir Ön Çalışma, 7. Ulusal Çevre Mühendisleri Kongresi, 24-27 Ekim, İzmir, Türkiye.

Belir Baykal B. and Bayram, S., 2005: An appraisal of the use of human urine in agriculture, IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India, Conference Documentation, Bombay, India, 25-26 November; Indian Waterworks Association Pub.: Mumbai, India.

Belir Baykal, B. ve Allar, A. D., (2007) ECOSAN: Ekolojik evsel atık su yönetimi, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 17(3). 3-12.

Belir Baykal, B., Kocatürk N. P., Allar A.D. ve Sari B. (2009). The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source separated human urine via clinoptilolite. *Water Science and Technology* 60, 2515-2520.

Belir Baykal B., Allar A.D., Bayram S., (2011) Nitrogen recovery from source separated human urine using clinoptilolite and preliminary results of its use as fertilizer. *Water Science and Technology* 63, 811-817.

Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems, *J. Water Pollut. Control Fed*, 44, 813-819

Bowman, R.S. (2003). Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 43-56.

Burns, J. R. ve Finlayson, B., (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *The Journal of Urology*, **128**, 426-428.

Büyükkayol, M., (1987). Zeolitler, Etibank Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayınları, 54968.

Colella, C., (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Mineral. Deposita*, **31**, 554-562.

Campos J.C., Moura D., Costa A.P., Yokoyama L., Araujo F.V.F., Cammoarota M.C., Cardillo L. (2013) Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48:9, 1105-1113

Doula, M., Ioannou, A. ve Dimirkou, A. (2002). Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 237-250.

Doyle, J. D., Oldring, K., Churcley, J., Price, C., Parsons, A. (2003). Chemical control of struvite precipitation, *J. Environmental Engineering*, 129, 419-429

DPT. (1996). Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit,

T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: DPT:2421-ÖİK:480.

Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. ve 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**(7), 749-758.

Etter B., Tilley E., Khadka R., Udert K.M. (2011) Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Research*. 45. 852-862.

Ganrot, Z., 2005: Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture. Doctorate Thesis, Department of Environmental Science and Conservation Faculty of Science, Göteborg University, Göteborg, Sweden.

GENSCH, R., ITCHON, G., MISO, A. (2011): Assessment of Urine as a Source of Nutrients for Agricultural Production under Philippine Conditions and Determination of Appropriate Urine Application Rates for Different Crops, 2010-2011, Xavier University, Philippines

Heinonen-Tanski H., van Wijk-Sijbesma (2005) Human excreta for plant production. *Biosource Technology* 96(4) 403-411

Heinonen-Tanski H., Sjöblom A., Fabritius H., Karinen P. (2007) Pure human urine is a good fertilizer for cucumbers. *Biosource Technology* 98, 214-217

Höglund C., 2001: Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source separated human urine. PhD thesis, Department of Biotechnology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

İnan, H. (2001) Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç klinoptilolitin kullanımı. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Jönsson, H., (2003) The role of Ecosan in achieving sustainable nutrient cycles, Preprints IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation "Ecosan-closing the loop, 7-11 April, Lubeck, Germany.

Jönsson H., Stinzing AR., Vinneras B., Solomon E. (2004) Guidelines on the use of urine and faeces in crop production. EcoSanRes Publication Series Report 2004-2 Stockholm Environment Institute. Sweden

Kabdaşlı I., Tünay O., Çetin M. Ş. and Ölmez T. (2002). Assessment of magnesium ammonium phosphate precipitation for the treatment of leather tanning industry wastewaters. *Wat. Sci.&Tech.*, **46** (4-5), 231-239.

Kabdaşlı, I., Tünay, O., İşlek, Ç., Erdinç, E., Hüskalar, S. and Tatlı, M. B., 2006: Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine, *Water Science and Technology*, 53, 12, 305-312.

Karak T., Bhattacharyya P. (2011) Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: fight of fancy or an achievable reality *Resources, Conservation and Recycling* 56(4) 400-408

Kirchmann H., Petterson S., (1995) Human urine- chemical composition and fertilizer efficiency. *Fertilizer Research*, 40, 149-154

Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M. and Bomke, A. A., 1998. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by natural zeolite clinoptilolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**(3), 622–629.

Kocatürk, N.P., (2010) Kaynakta Ayrılmış İdrardaki Nutrientlerin Klinoptilolite Geri Kazanımı ve Tarımda Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kocatürk N.P., Beler Baykal B. (2012) Recovery of plant nutrients from dilute solutions of human urine and preliminary investigations on pot trials. *Clean-Soil, Air, Water*, **40**(5)538-544

Koon, J.H. ve Kaufman, W.J., (1975). Ammonia removal from municipal wastewater by ion-exchange, *journal wpcf*, **47**, 448-465.

Korner, S., Das, S.K., Veenstra, S., and Vermaat, J.E. (2001). The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*. *Aquatic Botany* **71**, 71.

Lei, X., Li, M., Zhang, Z., Feng, C., Bai, W ve Suguira, N. (2009). Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 746-750.

Li, X.Z., Zhao, Q.L., 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering* , **20**, 171-181.

Li, M.; Zhu, X.; Zhu, F.; Ren, G.; Cao, G.; Song, L. (2011). Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. *Desalination*, **271**, 295-300

Li A., Ning Y., Xu W., Pan T. (2014). Air stripping of ammonical nitrogen from fecal sewage using a fluidized bed. *Advanced Materials Research*. 926-930. 4209-4213.

Lind, B. B., Ban, Z. and Byden, S., 2000: Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Biosource Technology*, **73**, 69-174.

Liu X., Hu Z., Zhu C., Wen G., Meng X., Lu J. (2013) Effect of contact to atmosphere and dilution on phosphorus recovery from human urine through struvite precipitation. *Environmental Technology* **35**(3). 217-277

Liu X., Hu Z., Wang J., Wen G. (2014). Effect of hydraulic retention time and seed material on phosphorus recovery and crystal size from urine in an air-agitated reactor. *Water Science and Technology*. **69**(7) 1462-1468

Lydersen, A. (1983). Mass transfer in engineering practice New York: Wiley-Interscience Publication.

Maekawa, T., Liao, C. M., Feng, X. D., (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process, *Wat.Res.*, **29** (12) , 2643-2650.

Malekian, R.; Abedi-Koupai, J.; Eslamian, S.S.; Mousavi, S.F.; Afyuni, M.; Abbaspour, K.C. (2011). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, **51**. 323-329

- Mari, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J. ve Seco, A.** (2010). Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, **44**, 2371-2379.
- Minocha, V.K., and Rao, A.V.S.** (1988). Ammonia removal and recovery from urea fertilizer plant waste. *Environ. Technol.Lett.* **9**, 655.
- Morales, N.; Boehler, M.A.; Siegrist, H.; Buettner, S.; Liebi, C.** (2013) Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale. *Water*, **5**, 1262-1278
- Münch, E.V., and Barr, K.** (2001). Controlled Struvite Crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Wat. Res.*, **35**(1), 151-159.
- Ohlinger, K.N., Young T.M. and Schroeder E.D.** (1998). Predicting struvite formation in digestion, *Wat. Res.*, **32**, 3607-3614.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder E.D.** (1999). Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J. Environmental Engineering.*, **125**, 737- 730.
- Otterpohl, R.**, (2003) New Technonological development in ecological sanitation, 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Otterpohl R., Braun U. and Oldenburg M.**, (2004) Innovative technologies for decentralized wastewater management in urban and pre-urban areas. *Water Science and Technology*, **48** (11), 23-32.
- Ozyonar F., Karagozoglu B., Kobya M.** (2012) Air stripping of ammonia from coke wastewater. *JESTECH*. **15**(2). 85-91.
- Özcan, P.** (2001). Mezbahe endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pinon-Villarreal, AR; Bawazir, AS; Shukla, MK; Hanson, AT.** (2013). Retention and transport of nitrate and ammonium in loamy sand amended with clinoptilolite zeolite. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. **139**, 755-765.
- Pinsem, W., Sathreanranon, K. and Petpugpong, K.**, 2004: Human urine as plant fertilizer: Trial on pot basil", International Conference on Wastewater Treatment for Nutrient Removal and Reuse, 26-29 January, Asian Institute of Technology, Thailand, pg. 174-178, volume II.
- Pradhan S.K., Nerg A., Sjöblom A., Holopainen J.K., Heinonen-Tanski H.**, (2007) Use of human urine fertilizer in cultivation of cabbage (*Brassica oleracea*)-impacts on chemical, microbial and flavor quality. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **55**, 8657-8663
- Pradhan S.K., Nerg A., Sjöblom A., Holopainen J.K., Heinonen-Tanski H.**, (2009) Stored human supplemented with wood ash as fertilizer in tomato (*Solanum lycopersicum*) cultivation and its impacts on fruit yield and quality. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **57**, 7612-7617

- Ronteltap M., Maurer M., Gujer W.** (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research*. 41. 1859-1868.
- Rubio-Rincon F.J., Lopez-Vazquez C.M., Ronteltap M., Brdjanovic D.** (2014). Seawater for phosphorus recovery from urine. *Desalination*. 348. 49-56.
- Saracco, G., and Genon, G.** (1994). High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes. *J. Hazard. Mater.* **37**, 191.
- Schulze-Rettmer, R.**, 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat.Sci.Tech.*, 21, 659-667.
- Seader, J. D. ve Henley E. J.** (1998). *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Schürmann B., Everding W., Montag D. And Pinnekamp J.** (2012). Fate of pharmaceuticals and bacteria in stored urine during precipitation and drying of struvite. *Water Science and Technology*. 65 (10). 1774-1780.
- Shayo, J.A.**, (2003): Acceptance of EcoSan Concepts in Yanzania A Case Study of “Piloting Ecological sanitation Majumbasita dar Es Salaam”, 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Šiljeg, M.; Foglar, L.; Kukučka, M.**(2010) The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 572-577
- Simons, J. and Clemens, J.**, 2003: The use of separated human urine as mineral fertilizer”, 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Stratful I., Scrimshaw M.D. and Lester J.N.** (2001) Conditions influencing the precipitation magnesium ammonium phosphate. *Wat. Res.* 17, 4191-4199.
- Tatlı M. B.** (2006). Sıvı İnsan Atıklarında Struvit Çöktürmesi ile Azot Geri Kazanımının Uygulama Esasları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tünay,O., Kabdaşlı, I., D. Orhon, and Kolçak, S.** (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 36, . 225–228.
- Tünay, O., Zengin, G.E., Kabdaşlı, I., and Karahan, Ö.** (2004). Performance of Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and its Effect on Biological Treatability of Leather Tanning Industry Wastewaters. *Environmental Health Science A*. **39** (7), 1891-1902.
- Udert Kai M., Larsen T.A. Biebow M.** (2003a). Urea hydrolysis and precipitation Dynamics in a urine-collecting system. *Water Research* 37(11) 2571-2582
- Udert, K., Larsen, T.A. and Gujer, W.**, (2003b): Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems, *Water Research*, 37, 2667-2677.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W.**, (2006): Fate of major compounds in source-separated urine, *Water Sci. Technol.*, 54, 11-12, 413-420.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S.. (2005). Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, **40**, 3667-3674.

URL-1: <http://www.qtz.de/en/dokumente/qtz2010-en-urine-diversion-appendix-suppliers-lists-2010-02-17.pdf> alındığı tarih 08/12/2014

Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon E. and Stintzing A.R., 2003: Tentative guides for agricultural use of urine and faeces, 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, Lübeck, Baltic Sea, Germany.

Wang, Y. ve Lin, F. (2009). Synthesis of high capacity exchangers from a low-grade Chinese natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1014-1019.

Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J. Ve Moriyoshi Y.. (2005). Hydrothermal modification of natural zeolites to improve ammonium ions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**, 376-380.

Weber, W.J.. (1972) *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.

Wen, T., Zhang, X., Zhang, H.Q. ve Liu, J.D.. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by zeolite adsorption together with chemical precipitation. *Water Science and Technology*, **61**, (8), 1941-1947.

WHO Guidelines, 2006: Excreta and greywater use in agriculture, *The Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*, IV, Sweden.

Widiastuti, N., Wu H., Ang H. M. and Zhang D. (2011). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*. 277: pp. 15-23.

Wolgast M. Rena vatten. Om tankar i kretslopp. Creamon HB Uppsala; 1993, p. 1-186.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gökhan DOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 05/02/1987

Adres: Gülbağ Cad. Şükran Apt. No 13/16 Mecidiyeköy/ İSTANBUL

E-Posta: gkn_dgn@yahoo.com

Lisans: Kimya Mühendisliği / Gazi Üniversitesi

Uluslararası Bildiri

Dogan G., Beler Baykal B.; (2014) “Recovery of nitrogen from human urine following struvite precipitation” 12th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Systems & 4th Specialised Conference on Resource Oriented Sanitation, 2-4 November Muscat, Sultanate of Oman