

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNSAN İDRARININ GÜBRE OLARAK DOLAYLI KULLANIMINDA
KLİNOPTİLOLİTLE MUAMELE VE ALTERNATİFLERİ**

DOKTORA TEZİ

Ayşe Dudu ALLAR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

MART 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNSAN İDRARININ GÜBRE OLARAK DOLAYLI KULLANIMINDA
KLİNOPTİLOLİTLE MUAMELE VE ALTERNATİFLERİ**

DOKTORA TEZİ

**Ayşe Dudu ALLAR
(501062701)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL

MART 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501062701 numaralı Doktora Öğrencisi **Ayşe Dudu ALLAR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**İNSAN İDRARININ GÜBRE OLARAK DOLAYLI KULLANIMINDA KLİNOPTİLOLİTLE MUAMELE VE ALTERNATİFLERİ**” 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. İlhan TALINLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhan ÇEÇEN
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün BALKAYA
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Şubat 2015**
Savunma Tarihi : **27 Mart 2015**

ÖNSÖZ

Üniversitede hayatım boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, beni destekleyen, her zaman yanımda olan, farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan, birlikte çalışmaktan kıvanç duyduğum sevgili hocam Prof. Dr. Bilsen Beler Baykal'a,

Tezimde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Olcay Tünay ve Prof. Dr. Ferhan ÇEÇEN'e,

Hayatımda büyük önemleri olan yardımlarını ve dostluklarını benden hiç esirgemeyen Kerim Emek, Doç. Dr. Tuğba Ölmez Hancı, Dr. E. Banu Gençsoy, Dr. İlke Pala Özkök, İskender Hancı'ya,

Çalışmamdaki katkı ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Emine Ubay Çokgör, Prof. Dr. Melike Gürel, Prof. Dr. Işık Kabdaşlı, Prof. Dr. Gülen İskender, Doç. Dr. Elif Pehlivanoglu Mantaş, Yrd. Doç. Dr. Burçak Kaynak Tezel, Yrd. Doç. Dr. Gülsüm Emel Zengin Balcı, Doç. Dr. Ali Ertürk, Yrd. Doç. Dr. Alpaslan Ekdal, Yrd. Doç. Dr. Mahmut Altınbaş, Dr. Egemen Aydın, Emel Topuz, Burçin Coşkun, Esra Giresunlu, Gökhan Doğan'a,

Yurtdışındaki çalışmalarımıdaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Lars Stoumann Jensen, N. Pelin Kocatürk ve Kopenhag Üniversitesi Bitki ve Çevre Bilimleri Bölümü çalışanlarına,

Tezimdeki klinoptilolit teminindeki yardımlarından dolayı Rota Madencilik'e, Çalışmalarımıdaki yardımlarından dolayı çevre mühendisliği laboratuvarı çalışanlarına, Bugünlere gelmemi sağlayan, beni destekleyen ve zor günlerimde yanımda olan sevgili hocalarıma,

Tezimde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen herkese teşekkür ederim.

Bu tezi her zaman sabırla yanımda olan ve her koşulda beni destekleyen aileme armağan ediyorum.

Mart 2015

Ayşe Dudu ALLAR
(Çevre Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON / İYON DEĞİŞİMİ.....	5
2.1 Adsorpsiyon Prosesi	5
2.1.1 Adsorpsiyon dengesi ve izotermi.....	6
2.1.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	8
2.1.3 Kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyon	9
2.1.3.1 Kesikli sistemlerde adsorpsiyon.....	9
2.1.3.2 Sürekli sistemlerde adsorpsiyon.....	10
2.2 İyon Değişimi Prosesi	12
3. ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT	15
3.1 Zeolitler, Özellikleri ve Rezervleri.....	15
3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	18
3.3 Türkiye’deki Zeolit Rezervleri.....	20
3.4 Klinoptilolit	21
3.5 Klinoptilolit'in Kullanım Alanları.....	22
3.6 Klinoptilolit'in Toprağa Uygulanması	23
3.7 Amonyum, Fosfor ve Potasyumun Adsorpsiyon/İyon Değişimi ile Giderimi	24
4. TOPRAK, BİTKİ BESİN MADDELERİ VE GÜBRE	41
4.1 Toprak	41
4.2 Türkiye Topraklarının Özellikleri	44
4.3 Bitki Besin Maddeleri	46
4.4 Gübre	47
4.5 Arpa ve Kolza.....	49
5. AKIM AYIRIMI, ECOSAN VE SARI SU	53
5.1 Akım Ayırımı ve ECOSAN	53
5.2 Sarı Su – İnsan İdrarı.....	55
5.3 İnsan İdrarından Azot, Fosfor ve Potasyumun Geri Kazanımı	63
5.4 İnsan İdrarının Gübre Olarak Doğrudan ve Dolaylı Kullanımı	68
5.4.1 İnsan idrarının gübre olarak doğrudan kullanımı.....	68
5.4.2 İnsan idrarının gübre olarak dolaylı kullanımı.....	73
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	77
6.1 Malzeme ve Yöntem	77
6.1.1 Katı faz - Kullanılan klinoptilolit'in özellikleri	77
6.1.2 Sıvı faz - Kaynakta ayrılmış insan idrarı	79

6.1.3 Analiz yöntemleri	80
6.2 Deneysel Planlama ve Gerçekleştirilen Deneyler	81
6.2.1 Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyleri.....	81
6.2.2 pH'ın kapasiteye etkisini belirleme deneyleri.....	82
6.2.3 İzoterm çalışmaları.....	83
6.2.4 Yükleme deneyleri	84
6.2.4.1 Tek kademeli yükleme deneyleri	84
6.2.4.2 Çok kademeli yükleme deneyleri	86
6.2.4.3 Sürekli sistemde yükleme deneyleri.....	86
6.2.4.4 Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri.....	86
6.2.5 Sürekli sistemde geri kazanım deneyleri.....	89
6.2.6 İdrardan klinoptilolitle amonyum, potasyum ve ortofosfat ayırım mekanizmalarını belirleme deneyleri	92
6.2.7 Bitkiye uygulama/Sera denemeleri	93
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	97
7.1 İdrar Karakterizasyonu ve Toplama/Depolama Sürecinde İdrar Karakterinin Değişimi.....	97
7.2 Kapasite Deneyleri	106
7.2.1 Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyleri.....	107
7.2.2 pH'ın kapasiteye etkisini belirleme deneyleri.....	115
7.2.3 İzoterm deneyleri.....	118
7.3 Yükleme Deneyleri.....	127
7.3.1 Kesikli sistemde tek kademeli yükleme deneyleri	127
7.3.2 Kesikli sistemde çok kademeli yükleme deneyleri	133
7.3.3 Sürekli sistemde yükleme deneyleri.....	143
7.3.4 Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri	147
7.4 Sürekli Sistemde Geri Kazanım Deneyleri - Amonyum, Fosfor ve Potasyumun Geri Kazanımı.....	154
7.5 İdrardan Klinoptilolitle Amonyum, Potasyum ve Ortofosfat Ayırım Mekanizmaları	174
7.6 Bitkiye Uygulama/Sera Denemeleri.....	177
7.7 Gerçek Ölçekte Gübre Miktarının Yeterliliğinin Sınanması.....	184
7.8 Sarı Sudan Üretilen Gübrenin Kullanımına Halkın Bakış Açısı Odaklı Anket Çalışmaları	187
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	193
KAYNAKLAR.....	197
EKLER.....	211
ÖZGEÇMİŞ.....	237

KISALTMALAR

BET	: Brunaer, Emmet, Teller
EC	: Elektriksel iletkenlik
ECOSAN	: Ecological Sanitation
HAP	: Hidroksiapatit
İEO	: İstanbul Eczacılar Odası
KOİ	: Kimyasal oksijen değişimi
KS	: Kesikli sistem
SS	: Sürekli sistem
N↓	: Düşük dozda sentetik azot gübresi uygulaması
N↑	:Yüksek dozda sentetik azot gübresi uygulaması
N↑ + K	: Sentetik azot ve potasyum gübresi uygulaması
ŞS	: Şebeke suyu
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TP	: Toplam fosfor
WHO	: World Health Organization
YK	: Yüklenmiş klinoptilolit
YK↓	: Düşük dozda yüklenmiş klinoptilolit uygulaması
YK↑	: Yüksek dozda yüklenmiş klinoptilolit uygulaması
YS	: Yağmur suyu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : İzoterm modelleri ve lineerleştirilmiş halleri (Belir Baykal, 2003).	7
Çizelge 3.1 : Breck'e göre zeolitlerin sınıflandırılması (Yurtoğlu, 2007).....	17
Çizelge 3.2 : Dünyadaki zeolit oluşumları (Yurtoğlu, 2007).	18
Çizelge 3.3 : Türkiye'de zeolit rezervleri (DPT, 1996; Özdemir, 2007; Yurtoğlu, 2007).	21
Çizelge 3.4 : Dünya'daki klinoptilolit rezervlerinin bulunduğu ülkeler (Bozoğlu, 2010).	22
Çizelge 3.5 : Farklı klinoptilolit numunelerinin (TAM, SON1, SON2 ve SAL1) teorik katyon değiştirme kapasitesi (Leyva-Ramos ve diğ., 2004).....	25
Çizelge 3.6 : Türkiye'deki klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasitesi (Yurtoğlu, 2007).	25
Çizelge 3.7 : Farklı bölge klinoptilolitlerinin amonyum tutma kapasitesine dane boyutunun etkisi.....	27
Çizelge 3.8 : Klinoptilolit ile amonyum gideriminde pH'ın etkisi.	28
Çizelge 3.9 : Yarışan iyonların etkisini belirlemek için kullanılan çözeltilerin özellikleri (Cooney ve diğ., 1999).	29
Çizelge 3.10 : Farklı formdaki klinoptilolitlerin amonyum tutma kapasitesi (Cooney ve diğ., 1999).	31
Çizelge 3.11 : Farklı yöre klinoptilolitlerinde sodyum şartlandırmasının amonyum tutma kapasitesine etkisi (Yurtoğlu, 2007).	32
Çizelge 3.12 : Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri.	34
Çizelge 3.13 : Farklı iyon değiştirici/adsorbanların fosfor giderim kapasiteleri.	38
Çizelge 4.1 : Toprak türüne göre infiltrasyon hızları (FAO, 1988).	43
Çizelge 4.2 : Toprak bünyesi ile toprak özellikleri arasındaki ilişki (Şarkış, 2014).	44
Çizelge 4.3 : Türkiye topraklarının % toprak bünyesinin bölgesel dağılımı (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).	45
Çizelge 4.4 : Türkiye topraklarının özellikleri (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).	45
Çizelge 4.5 : Türkiye tarım alanlarının kullanımları (bin hektar) (TÜİK, 2012).	45
Çizelge 4.6 : Bitkiler için önemli nütrientler, bitkinin kullandığı formları ve bitki bünyesindeki miktarları (Roy ve diğ., 2006).	46
Çizelge 4.7 : Yaygın olarak kullanılan gübreler ve bitki besin maddesi içerikleri (DPT, 2000).	48
Çizelge 4.8 : Türkiye'de kimyasal gübre üretim ve tüketimleri (ton) (TÜİK, 2012).	49
Çizelge 4.9 : Türkiye'de kullanılan kimyasal gübre miktarının yıllara göre dağılımı (TÜİK, 2013).	49
Çizelge 4.10 : Türkiye tahıl ve yağlı tohum üretimi (TÜİK, 2013).	50
Çizelge 4.11 : Arpa ve kolzanın bünyesindeki bitki besin madde miktarları (Roy ve diğ., 2006).	50
Çizelge 4.12 : Arpa için önerilen besin maddeleri miktarları (DEFRA, 2010).	51

Çizelge 4.13 : Kolza için önerilen besin maddeleri miktarları (DEFRA, 2010). ...	51
Çizelge 5.1 : Taze idrar karakterizasyonu.	58
Çizelge 5.2 : Depolanmış idrar karakterizasyonu.	59
Çizelge 5.3 : Depolama şartları, idrardaki patojenler ve önerilen ekin arasındaki ilişki (idrarda pH'nın en az 8,8 ve azotun 1 g/L olduğu kabul edilerek) (Höglund, 2001).	61
Çizelge 5.4 : Türkiye'de en çok kullanılan ilaçlar (İEO, 2009).	63
Çizelge 5.5 : İdrardan amonyum gideriminde günlük klinoptilolit ihtiyacı (Belç Baykal ve diğ., 2009).	67
Çizelge 5.6 : İdrardan azot, fosfor ve potasyumun ayırımında kullanılan yöntemler ve verimleri.	68
Çizelge 5.7 : İdrarın gübre olarak denendiği ülkeler ve bitkiler (Karak ve Bhattacharyya, 2011).	70
Çizelge 5.8 : Bitki ihtiyacına göre idrar uygulama oranı (Karak ve Bhattacharyya, 2011).	70
Çizelge 5.9 : Farklı oranlarda seyreltilmiş idrarlarla farklı uygulama sıklığına göre bitkilerin büyüme miktarları (Morgan, 2003).	71
Çizelge 5.10 : Kullanılan üç farklı gübre ile <i>ficus elastica</i> 'nın boyunda görülen uzama oranları (Belç Baykal ve diğ., 2008).	75
Çizelge 6.1 : Kullanılan klinoptilolit kimyasal analizi (Rota Madencilik, 2009)...	78
Çizelge 6.2 : Kullanılan klinoptilolitteki iyonların mek iyon/g klinoptilolit olarak miktarları.	79
Çizelge 6.3 : Tedarikçi firma verilerine göre kullanılan klinoptilolit teorik katyon değiştirme kapasitesi.	79
Çizelge 6.4 : Klinoptilolit değişebilir iyonlar bazında teorik katyon değiştirme kapasitesi.	79
Çizelge 6.5 : Depolanmış idrar numunelerinin karakterizasyonu.	80
Çizelge 6.6 : Deneysel çalışmada izlenen parametrelerin ölçüm yöntemleri.	81
Çizelge 6.7 : Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneylerinin deneysel şartları.	82
Çizelge 6.8 : pH'nın kapasiteye etkisini belirleme deneylerinin deneysel koşulları.	83
Çizelge 6.9 : İzoterm deneylerinin koşulları.	83
Çizelge 6.10 : Tek kademeli yükleme deneylerinin deneysel şartları.	85
Çizelge 6.11 : Çok kademeli yükleme deneyleri için deneysel şartlar.	87
Çizelge 6.12 : Sürekli sistemde yükleme deneylerinin deneysel koşulları.	88
Çizelge 6.13 : Büyük boyutlu kolonlarda yükleme deneylerinin deneysel koşulları.	88
Çizelge 6.14 : Geri kazanım deneylerinde kullanılan yüklenmiş klinoptilolitlerin özellikleri.	90
Çizelge 6.15 : Yüklenmiş klinoptilolitten geri kazanım deneylerinin deneysel koşulları.	90
Çizelge 6.16 : Geri kazanım deneylerinde kullanılan şebeke suyunun özellikleri.	91
Çizelge 6.17 : Fosfor ayırma mekanizmasını belirlemek için yapılan denemelerde kullanılan çözeltilerin içerikleri.	92
Çizelge 6.18 : Bitki deneyleri için hazırlanan gübre çözeltileri.	94
Çizelge 6.19 : Bitki deneylerinde bitkilere uygulanan gübre miktarları.	94
Çizelge 6.20 : Bitki deneylerinde uygulanan mikronütrient çözeltisinin içeriği.	94
Çizelge 7.1 : İdrar depolarının dolma süreleri ile içerdiği kadın-erkek idrarlarının oranı.	98
Çizelge 7.2 : Depolama sonunda idrar numunelerinin karakterizasyonu.	104

Çizelge 7.3 : Klinoptilolitle amonyum, fosfor ve potasyum gideriminde dengeye ulaşma zamanını belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları.	109
Çizelge 7.4 : Sentetik çözelti ve idrarda yapılan dengeye ulaşma zamanını belirleme deneylerinin kinetik model sınamaları ve model katsayıları.	114
Çizelge 7.5 : Sentetik çözelti ve idrarda klinoptilolitle amonyum, ortofosfat ve potasyum için izoterm model sınamaları.	121
Çizelge 7.6 : Kademeli yükleme sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları, kademe içi ayırım verimleri ve kullanılan klinoptilolit miktarları.	140
Çizelge 7.7 : Sürekli sistemde farklı temas sürelerinde elde edilen yüzey konsantrasyonları.	145
Çizelge 7.8 : Büyük boyutlu kolonlarda kesikli ve sürekli sistemde yapılan yüklemelerin aynı miktar idrar için karşılaştırılması.	154
Çizelge 7.9 : Geri kazanım deneylerinde yüklenmiş klinoptilolitten amonyum, ortofosfat ve potasyumun geri kazanımı.	159
Çizelge 7.10 : Arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak geri kullanım kriterleri (Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği, 2010).	161
Çizelge 7.11 : Site hakkında genel bilgi.	185
Çizelge 7.12 : Gerçek ölçekte gübre miktarının yeterliliğinin sınanmasında kullanılan senaryo.	186
Çizelge 7.13 : Gerçek ölçekte gübre miktarının yeterliliğinin sınanmasında kullanılan senaryo ile ulaşılan sonuçlar.	186
Çizelge 7.14 : Büyük boyutlu kolonlarda elde edilen sonuçlara göre seçilen ada örneği için sonuçlar.	187

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Adsorpsiyonun adımları (Belir Baykal, 2003).....	5
Şekil 2.2 : Adsorpsiyon bölgesi ve kırılma noktası eğrisinin şematik gösterimi (Weber, 1972).....	11
Şekil 3.1 : pH'a bağlı amonyak – amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005).....	27
Şekil 3.2 : Sıcaklığın klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Karadağ ve diğ. 2006).....	28
Şekil 3.3 : Ortamda yarışan iyonların olması halinde klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi (Cooney ve diğ., 1999).	29
Şekil 3.4 : Çözeltideki potasyum ve kalsiyum iyonlarının klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Farkas ve diğ., 2005).....	30
Şekil 3.5 : Suyun sertliğinin klinoptilolit amonyum giderimine etkisi (Çınar, 2003).	30
Şekil 3.6 : Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982).....	31
Şekil 3.7 : Şartlandırmanın klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Cincotti ve diğ., 2001).....	32
Şekil 3.8 : Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Belir Baykal, 1998).	35
Şekil 3.9 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25 mg/L olan evsel atıksuda kırılma noktası eğrileri (Belir Baykal ve diğ., 2005d).	35
Şekil 4.1 : Tane büyüklük çaplarına göre toprak fraksiyonlarının sınıflandırılması (Erpul, 2012).....	43
Şekil 4.2 : Toprak bünye sınıflandırması (Erpul, 2012).	43
Şekil 5.1 : Atıksu akımlarının hacim ve madde payları (Belir Baykal, 2007; Belir Baykal ve Allar, 2007).....	54
Şekil 5.2 : Evsel atıksu akımları (Belir Baykal ve Allar, 2007; Belir Baykal ve diğ., 2008).....	55
Şekil 5.3 : İdrar ayıran tuvaletler (GTZ, 2005).....	56
Şekil 5.4 : 250 kg tahıl üretimi için gerekli gübre miktarı ile yılda bir kişiden atılan idrar ve dışkının gübre eşdeğeri (Wach, 2007).....	57
Şekil 5.5 : İdrarın seyrelme oranına göre oluşan çökeltilerdeki fosfat, magnezyum, kalsiyum ve amonyağın yüzdesi (Udert ve diğ., 2003b).	59
Şekil 5.6 : İdrarın seyrelme oranına göre oluşan çökeltilerin dağılımı (Udert ve diğ., 2003b).....	60
Şekil 5.7 : Almanya'da hesaplanan yıllık ilaç miktarları ve ilaçla atılan miktarlar (Winker ve diğ., 2008a).....	61
Şekil 5.8 : İdrarda ölçülen ilaç konsantrasyonları (Winker ve diğ., 2008b).....	62
Şekil 5.9 : İdrarın doğrudan kullanımı.....	69
Şekil 5.10 : İdrarın mısıra farklı miktarlarda ve sıklıkta gübre olarak uygulanması ile elde edilen sonuçlar (Morgan, 2003).	71

Şekil 5.11 : Kullanılan üç farklı gübre ile <i>figus elastica</i> 'nın boyundaki değişimler (Beler Baykal ve diğ., 2008).	75
Şekil 5.12 : İdrar ve yüklenmiş klinoptilolit'in çim üzerinde uygulanması (Kocatürk, 2010).	76
Şekil 6.1 : İdrar ayıran susuz pisuvar ve depolama tankları.	80
Şekil 6.2 : Kesikli sistemde yükleme deneyleri için deney düzeneği.	84
Şekil 6.3 : Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri için deney düzeneği.	89
Şekil 6.4 : Bitki deneylerinin yapıldığı seranın görünümü.	95
Şekil 6.5 : Bitki hasatlarında uygulanan işlemler.	95
Şekil 7.1 : İdrar depolama süresince pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluğun (c) değişimi.	99
Şekil 7.2 : İdrar depolama süresince amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) değişimi.	100
Şekil 7.3 : İdrar depolama süresince TKN (a) ve TP (b) değişimi.	102
Şekil 7.4 : İdrar depolama süresince NH ₄ -N/TKN (a) ve PO ₄ -P/TP (b) oranı.	103
Şekil 7.5 : İdrar depolama süresince sodyumun değişimi.	103
Şekil 7.6 : İdrar depolama süresince KOI'nin değişimi.	104
Şekil 7.7 : Kadın, erkek ve karışık idrarda pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluğun (c) değişimi.	105
Şekil 7.8 : Kadın, erkek ve karışık idrarda amonyum (a) ve ortofosfatın (b) değişimi.	106
Şekil 7.9 : Amonyum için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları. .	107
Şekil 7.10 : Ortofosfat için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları. .	108
Şekil 7.11 : Potasyum için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları..	108
Şekil 7.12 : Amonyum için kinetik model sınamaları.	111
Şekil 7.13 : Ortofosfat için kinetik model sınamaları.	111
Şekil 7.14 : Potasyum için kinetik model sınamaları.	111
Şekil 7.15 : Klinoptilolitle sentetik çözeltilerden amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) ayırımına pH'nin etkisi.	116
Şekil 7.16 : Klinoptilolitle idrardan amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) ayırımına pH'nin etkisi.	117
Şekil 7.17 : Sentetik çözeltilerde amonyum için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).	119
Şekil 7.18 : Sentetik çözeltilerde potasyum için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).	122
Şekil 7.19 : İdrarda amonyum için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).	123
Şekil 7.20 : İdrarda potasyum için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).	124
Şekil 7.21 : Klinoptilolit'in idrardan amonyum ve potasyumu ayırma miktarı.	124
Şekil 7.22 : İdrarda ortofosfat için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).	126
Şekil 7.23 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla amonyum konsantrasyonunun değişimi.	127
Şekil 7.24 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla ortofosfat konsantrasyonunun değişimi.	128
Şekil 7.25 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla potasyum konsantrasyonunun değişimi.	128
Şekil 7.26 : Tek kademeli yükleme deneylerinde gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	129

Şekil 7.27 : Tek kademeli yükleme deneylerinde başlangıç yüklemesinin gerçekleşme oranı.	130
Şekil 7.28 : Başlangıç yüklemelerine karşı gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	131
Şekil 7.29 : Tek kademeli yükleme deneyleri sonunda elde edilen kalıntı idrardaki sıvı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	133
Şekil 7.30 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları (a) ve amonyum ayırım verimleri (b).	135
Şekil 7.31 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen potasyum konsantrasyonları (a) ve potasyum ayırım verimleri (b).	136
Şekil 7.32 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen ortofosfat konsantrasyonları (a) ve ortofosfat ayırım verimleri (b).	137
Şekil 7.33 : 20 mg amonyum/g klinoptilolit sabit kademeli yüklemede gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a) ve gerçekleşen yükleme verimleri (b).	137
Şekil 7.34 : 20 mg amonyum/g klinoptilolit değişken kademeli yüklemede gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a) ve gerçekleşen yükleme verimleri (b).	137
Şekil 7.35 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonları (a) ve KOİ giderim verimleri (b).	139
Şekil 7.36 : Kademeli yüklemelerde kullanılan klinoptilolit miktarı.	141
Şekil 7.37 : Kademeli yükleme deneylerinde amonyum (a), potasyum (b) ve ortofosfat (c) için gerçekleşen yüzey konsantrasyonları.	142
Şekil 7.38 : Farklı temas sürelerinde klinoptilolit ile idrardaki amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için kırılma noktası eğrileri.	144
Şekil 7.39 : Sürekli sistem kolon çıkışında idrarın toplandığı kapta amonyum değişimi.	145
Şekil 7.40 : Aynı miktar klinoptilolit ve idrar kullanılması durumunda sürekli sistem (SS) ve kesikli sistemde (KS) elde edilen sonuçlar.	147
Şekil 7.41 : Büyük boyutlu kolonlarda kesikli sistemde 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli yükleme deneyleri (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	148
Şekil 7.42 : Büyük boyutlu kolonda 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli deneylerde elde edilen yüzey konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	149
Şekil 7.43 : Kesikli sistemde 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi için farklı boyuttaki kolonlarda yapılan yükleme deneyleri (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	151
Şekil 7.44 : Büyük boyutlu kolonda 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli deneylerde elde edilen yüzey konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	152
Şekil 7.45 : Sürekli sistemde farklı boyuttaki kolonlarda yapılan yükleme deneylerinin karşılaştırılması (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).	153
Şekil 7.46 : Şebeke suyuyla (ŞS) farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneylerinde salınan amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) geçirilen suyla değişimi.	155
Şekil 7.47 : Şebeke suyuyla (ŞS) farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneylerinde pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) geçirilen suyla değişimi.	156

Şekil 7.48 : Şebeke (ŞS) ve yağmur suyuyla (YS) yapılan geri kazanım deneylerinde amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) geçirilen suyla değişimi.	157
Şekil 7.49 : Şebeke (ŞS) ve yağmur suyuyla (YS) yapılan geri kazanım deneylerinde pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) geçirilen suyla değişimi.	158
Şekil 7.50 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) değişimi.	162
Şekil 7.51 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi.	163
Şekil 7.52 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.	164
Şekil 7.53 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.	165
Şekil 7.54 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.	166
Şekil 7.55 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.	167
Şekil 7.56 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.	168
Şekil 7.57 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.	170
Şekil 7.58 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.	171
Şekil 7.59 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten amonyum, ortofosfat ve potasyum için farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyuyla elde edilen geri kazanım oranları.	172
Şekil 7.60 : Farklı temas sürelerinde şebeke suyu geçirilen 3. sette yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinden salınan ve yüzeyde tutulan iyonların miktarları.	172
Şekil 7.61 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi.	173
Şekil 7.62 : Yükleme deneyi sırasında tutulan ve salınan iyon miktarları.	173
Şekil 7.63 : Geri kazanım deneyinde salınan ve tutulan iyon miktarları.	173
Şekil 7.64 : Fosfor ayırım mekanizmasını belirlemek amacıyla yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar (a: ortofosfat miktarı ve b: katyonların miktarı).	173
Şekil 7.65 : Arpanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplam (c) kuru ağırlığı.	178
Şekil 7.66 : Kolzanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplam (c) kuru ağırlığı.	179
Şekil 7.67 : Arpa saksılarında 1. ve 2. hasat sonunda topraktaki amonyum (a), nitrat (b) ve mineral azot (c) miktarları.	180
Şekil 7.68 : Kolza saksılarında 1. ve 2. hasat sonunda topraktaki amonyum (a), nitrat (b) ve mineral azot (c) miktarları.	181
Şekil 7.69 : Arpanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplamda (c) bünyesinde bulunan azot miktarları.	182
Şekil 7.70 : Kolzanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplamda (c) bünyesinde bulunan azot miktarları.	183
Şekil 7.71 : Uygulamaya göre arpa (a) ve kolza (b) bitkisinin 1. ve 2. hasat sonunda bünyesine aldığı azot oranı.	184

Şekil 7.72 : Seçilen yazlık sitenin yerleşim planı.	185
Şekil 7.73 : Ankete katılanların eğitim durumu.	185
Şekil 7.74 : Doğal ve suni gübre kullanımını onaylayanların oranı.	189
Şekil 7.75 : Katılımcıların idrarın gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanımını onaylama oranı.	190
Şekil 7.76 : Katılımcıların idrarın gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanıldığı ürünleri kullanmayı kabul edenlerinin oranı.	190
Şekil A.1 : 1. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5, 10, 15 ve 21 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.	213
Şekil A.2 : 1. sette yüklenmiş klinoptilolitten 21 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyu ve yağmur suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.	214
Şekil A.3 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 ve 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.	215
Şekil A.4 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.	216
Şekil A.5 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.	217
Şekil A.6 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.	218
Şekil A.7 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.	219
Şekil A.8 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.	220
Şekil A.9 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.	221
Şekil A.10 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.	222
Şekil B.1 : 1. hasat zamanı arpa saksıları.	223
Şekil B.2 : 1. hasat zamanı arpa yeşil aksamaları.	224
Şekil B.3 : 1. hasat zamanı arpa kökleri.	225
Şekil B.4 : 1. hasat zamanı kolza saksıları.	226
Şekil B.5 : 1. hasat zamanı kolza yeşil aksamaları.	227
Şekil B.6 : 1. hasat zamanı arpa kökleri.	228
Şekil B.7 : 2. hasat zamanı arpa saksıları.	229
Şekil B.8 : 2. hasat zamanı arpa yeşil aksamaları.	230
Şekil B.9 : 2. hasat zamanı arpa kökleri.	231
Şekil B.10 : 2. hasat zamanı kolza saksıları.	232
Şekil B.11 : 2. hasat zamanı kolza yeşil aksamaları.	233
Şekil B.12 : 2. hasat zamanı kolza kökleri.	234

İNSAN İDRARININ GÜBRE OLARAK DOLAYLI KULLANIMINDA KLİNOPTİLOLİTLE MUAMELE VE ALTERNATİFLERİ

ÖZET

ECOSAN, evsel atıksuyun kaynağında akımlara ayrılarak yeniden kullanımını öneren yeni bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, konvansiyonel evsel atıksu, insan idrarından oluşan sarı su, insan dışkısından oluşan kahverengi su ve tuvalet atıksuyu hariç tüm yıkama sularını içeren gri su olarak akımlara ayrılmaktadır. İnsan idrarı evsel atıksuyun hacimsel olarak %1'ini oluşturmaya rağmen evsel atıksudaki azotun %80'ninden fazlasını, ortofosfat ve potasyumun %50'sinden fazlasını içerdiğinden gübre potansiyeline sahiptir. Günümüzde insan idrarının gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanımı çeşitli yöntemlerle denenmektedir. İdrarın gübre olarak dolaylı kullanımında struvit ($\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çöktürmesi fosfor geri kazanımı, sıyırma-absorpsiyon yöntemi azot geri kazanımı ve adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ise hem azot hem de fosfor geri kazanımı için uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada, ayrı toplanmış insan idrarındaki gübre besin maddelerinin doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ile sıvı fazdan ayrılması ve klinoptilolit yüzeyine aktarılması araştırılmıştır. Bu işlemin ardından idrarla muamele edilmiş klinoptilolitten sulama ve yağışı benzeştirmek için şebeke suyu ve yağmur suyu geçirilerek besin maddelerinin geri kazanım potansiyelinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen yüklenmiş klinoptilolit tarım alanlarında gübre olarak uygulanabilirliği arpa ve kolza bitkileri üstünde sera çalışması ile denenmiştir. Elde edilen yüklenmiş klinoptilolit miktarının uygulamada gübre olarak yeterli olup olmayacağı bir yazlık site için irdelenmiştir. Bununla birlikte bu uygulamaya halkın bakış açısını belirlemek için anket çalışması yapılmıştır.

Çalışma kapsamında gerçek uygulamayı yansıtmak amacıyla insan idrarı, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'deki tuvaletlerden toplanmış ve depolanmıştır. Bir katyon değiştirici olan klinoptilolit ile azotun katyonik formu olan amonyum giderilebilmektedir. İdrar boru hattı ve depolama tankında, üre hidroliz olarak amonyağa dönüştüğünden idrar karakteristiği toplama ve depolama süresince takip edilmiştir. İdrarın biriktirme ve depolama sürecinde karakterizasyonundaki değişim pH, elektriksel iletkenlik, amonyum, Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), ortofosfat, Toplam Fosfor (TP), potasyum, sodyum ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) parametreleri bazında izlenmiştir. Çalışmada tuvalet ve depo arasındaki boru hattı boyunca üre-amonyak dönüşümünün önemli bir kısmının gerçekleştiği ayrıca boru hattı boyunca fosforun çöktüğü belirlenmiştir. Depolama sonunda idrardaki amonyum, TKN'nin en az %90'nını, toplam fosforun ise en az %75'ini ortofosfat oluşturmaktadır. Bekletilmiş idrarda amonyum azotu 3660-7600 mg/L, ortofosfat 260-340 mg/L ve potasyum 1550-2175 mg/L arasında değişmektedir. Ayrıca depolama sonunda idrarın pH'ı 9,5 mertebelerine ulaşmaktadır. Elektriksel iletkenlik ise 36-48 mS/cm arasında değişmektedir.

Çalışmada idrar kullanılmadan önce üre-amonyak dönüşümünün tamamlanması için en az 2,5 ay bekletilmiştir. Adsorban/iyon değiştirici olarak toprak şartlandırıcı olarak da uygulanan Gördes klinoptiloliti 1-2 mm dane boyutunda elenmiş yıkandıktan sonra sodyum klorür ile şartlandırılarak kullanılmıştır. Deneylerin başında klinoptilolitin gübre etkin maddeleri ayırma oranını belirlemek için adsorpsiyon/iyon değişimi yönteminde sistemin dengeye ulaşma zamanı ile depolama sonunda idrarın pH'nın 9,5 mertebelerine çıkması sebebiyle de bu üç parametrenin ayırımında uygun pH değerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Bunun sonucunda idrardan klinoptilolit kullanılarak amonyum, ortofosfat ve potasyumun birlikte ayırımı için dengeye ulaşma zamanı 48 saat, uygun pH ise 7-8 olarak belirlenmiştir. İzoterm deneylerinde klinoptilolitin sentetik çözeltiden amonyum ayırma kapasitesi 40 mg NH₄/g klinoptilolit ve potasyum ayırma kapasitesi 63 mg K/g klinoptilolit olarak bulunmuştur. Klinoptilolitin idrardan amonyum, ortofosfat ve potasyum ayırma kapasitesi ise sırasıyla 28 mg NH₄/g klinoptilolit, 1,5 mg PO₄-P/g klinoptilolit ve 10 mg K/g klinoptilolit olarak tespit edilmiştir.

İdrardaki gübre etkin maddeleri klinoptilolitle, tek ve çok kademeli kesikli sistem ve sürekli sistemde idrardan ayrılarak, klinoptilolitin idrardaki besi maddelerini ayırım oranları belirlenmiştir. Tek kademeli yüklemelerde 5-50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemelerinde klinoptilolitin yüzey kapasiteleri belirlenmiştir. Bu deneylerin sonunda amonyum için %98, potasyum için %97'ye ulaşan oranlarda ve ortofosfat için tüm yüklemelerde %95'in üstünde gübre etkin maddeler klinoptilolitle idrardan ayrılmıştır. Üç parametre için %90 ve üstünde ayırım istenildiğinde 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ve altında çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Tek kademe yükleme deneyleri sonunda, kalıntı idrarda hala yüksek oranda amonyum bulunması sebebiyle, çok kademeli yükleme deneyleri 10-30 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri için sabit ve değişken yüklemeli olarak 4 kademeli yapılmıştır. Çok kademeli yükleme deneyleri ile kalıntı idrarda evsel atıksu konsantrasyonlarına inilebilmiştir. Çok kademeli yükleme deneylerinde, değişken kademeli yükleme ile sabit kademeli yüklemeye göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi ile değişken kademeli yüklemede en iyi sonuç elde edilmiştir. 30-120 dakika temas sürelerinde yapılan sürekli sistem yüklemelerinde amonyum için 28-34 mg NH₄/g klinoptilolit, ortofosfat için 0,2-0,5 mg PO₄-P/g klinoptilolit ve potasyum için 10 mg K/g klinoptilolit yüzey konsantrasyonları elde edilmiştir. En yüksek yüzey konsantrasyonları 90 dk. temas süresinde yapılan sürekli sistemde bulunmuştur. Aynı miktar klinoptilolit ve idrar hacmi için sürekli sistemde elde edilen yüzey konsantrasyonları kesikli sistemde elde edilenlerle karşılaştırıldığında, sonuçlar amonyum ve potasyum için daha yüksek, ortofosfat için daha düşüktür. Buna paralel olarak kalıntı idrardaki amonyum ve potasyum konsantrasyonları daha düşük, ortofosfat konsantrasyonu daha yüksektir.

Kesikli ve sürekli sistemde yükleme deneyleri büyük boyutlu kolonlarda tekrarlanmıştır. Kesikli sistemde 20 ve 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri ile deneyler yapılmış 50 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi ile elde edilen yüklenmiş klinoptilolit sera denemelerinde kullanılmıştır. Sonrasında temas süresi 100 dakika için sürekli sistemde büyük boyutlu kolonda yükleme deneyi yapılmıştır. Yapılan kesikli ve sürekli sistem yüklemelerinde küçük boyutlu kolonlarda yapılan yükleme deneylerine paralel sonuçlar elde edilmiştir. 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli kesikli sistem ile sisteme 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi için 100 dakika temas süresinde yapılan sürekli

sistem sonuçları karşılaştırıldığında, sürekli sistemde kesikli sisteme göre amonyum ve potasyum için daha yüksek yüzey konsantrasyonu ve kalıntı idrarda düşük konsantrasyon, ortofosfat için düşük yüzey konsantrasyonu ve yüksek ortofosfat konsantrasyonu elde edilmiştir.

Kesikli yükleme deneylerinde elde edilen yüklenmiş klinoptilolitlerle geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Öncelikle 5-21 dakika temas sürelerinde şebeke suyu ve yağmur suyuyla sulama ve yağışı benzeştirmek için sonrasında sulama suyu hızları ve suyun topraktan infiltrasyon hızı esas alınarak farklı temas sürelerinde geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Deneylerde 5 ve 10 dakika temas süresi sulama suyu hızını, 150 ve 300 dakika temas süresi suyun topraktan infiltrasyon hızını temsil etmektedir. Düşük temas sürelerinde amonyum ve ortofosfat için %100'e yaklaşan oranlarda geri kazanım sağlanmıştır. Yüksek temas sürelerinde amonyum için %80 ve ortofosfat için %50 civarında geri kazanım elde edilmiştir. Potasyum ara ara klinoptilolit yüzeyinden salınmasına rağmen şebeke suyundaki potasyum miktarı nedeniyle geri kazanım sağlanamamıştır. Desorpsiyon deneylerinde klinoptilolit yüzeyinden salınan amonyum ve sodyum yerine şebeke suyundaki kalsiyum, potasyum ve magnezyum iyonları tutulmaktadır.

Ayrıca yüklenmiş klinoptilolit gubre olarak toprağa uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla arpa ve kolza üzerinde sera denemeleri yapılarak elde edilen ürün gubre olarak denenmiş ve suni gubre ile karşılaştırılmıştır. Sera denemelerinde yüklenmiş klinoptilolit ile suni gubre uygulamasına benzer sonuçlar elde edilmiş ürünün gubre olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Klinoptilolit muamele edilen insan idrarının gubre olarak kullanılması halinde uygulamada yeterli olup olmayacağını belirlemek üzere bir yazlık site için hesaplamalar yapılmış, sitede toplanan idrarla yüklenmiş klinoptilolit sitenin yeşil alanlarındaki çimin metrekarasına ortalama 900 g uygulanması halinde yeterli olacağı, dışardan suni gubre kullanımına gerek olmayacağı belirlenmiştir. Bu uygulamanın sitede bir evin aylık gubre masrafına sadece 1,4 \$ ek masraf getireceği hesaplanmıştır.

Son aşamada insan idrarının gubre olarak kullanımına halkın bakış açısını belirlemek amacıyla anket çalışması yapılmıştır. Çiğ tüketilen gıdalara nispeten süs bitkileri/peyzaj alanlarında idrarın doğrudan ve dolaylı kullanımının daha yüksek oranlarda kabul gördüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte dolaylı kullanım doğrudan kullanıma göre daha çok onaylanmaktadır.

ALTERNATIVES FOR INDIRECT USE OF URINE AS FERTILIZER THROUGH PROCESSING WITH CLINOPTILOLITE

SUMMARY

Ecological Sanitation (ECOSAN) is a new concept which suggests the segregation of domestic wastewater streams at their source of generation. Conventional domestic wastewater is separated as yellow water which is mainly human urine, brown water which is human feces and grey water which is all domestic wastewater except toilet waste. Yellow water is 1% of domestic wastewater by volume, which contains over 80% of nitrogen and 50% of both phosphorus and potassium in domestic wastewater. Because of that, it has a high potential as fertilizer. Direct and indirect application of human urine can be applied. Struvite precipitation for phosphorus recovery, stripping/absorption process for nitrogen recovery and adsorption/ion exchange process for nitrogen and phosphorus recovery can be applied as indirect application of human urine as fertilizer.

In this work, indirect use of human urine as fertilizer was examined using the natural zeolite, clinoptilolite through adsorption/ion exchange processes. For this purpose, first nutrients were removed from the liquid phase (urine) and accumulated on clinoptilolite. Then nutrients were recovered through desorption process using tap water or rainwater to simulate irrigation or precipitation. Exhausted clinoptilolite loaded with nutrients was applied on barley and oilseed rape as fertilizer in greenhouse experiments to determine the fertilizer efficiency of the product. An investigation on possible full-scale diversion of urine and self-sufficiency of nitrogen recovered on site through the use of this process was examined for summer housing site. Also a preliminary survey was made to show public acceptance of the application of urine as fertilizer.

In this context, urine was collected from toilets at ITU Department of Environmental Engineering. As clinoptilolite is a cation exchanger, nitrogen can be removed only in the cationic form ammonium in this process. As hydrolysis occurs in collection lines and storage tanks, to start experimental work, monitoring was accomplished to determine the characteristics of the liquid phase at this stage. To determine the characteristics of urine during collection and storage period, pH, electrical conductivity, salinity, ammonium, orthophosphate, potassium, total kjeldahl nitrogen, total phosphorus, sodium, chemical oxygen demand were monitored. Between urinals and storage tank, urea conversion to ammonia was almost complete and phosphate precipitation occurred. At the end of the storage period, minimum 90% of total kjeldahl nitrogen was ammonia and at least 75% of total phosphorus was orthophosphate in stored urine. Ammonium was between 3660-7600 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, orthophosphate was between 260-340 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ and potassium was 1550-2175 mg/L at the end of storage period. pH was around 9.5 and electrical conductivity was between 36-48 mS/cm.

Urine was stored at least 2.5 months to complete urea hydrolysis conversion of urea into ammonium. This conversion significance as nitrogen in cation form i.e. ammonium is the form which will undergo ion exchange. Gordes clinoptilolite was used as adsorbent/ion exchanger which is a natural zeolite and is also used as soil conditioner. It was sieved between 1-2 mm, washed and conditioned with sodium chloride solution. Experiments were made to determine the equilibrium time and optimum pH for removal of ammonium, orthophosphate and potassium with clinoptilolite for adsorption/ion exchange process. For these three parameters, equilibrium time and optimum pH were found 48 hours as dictated by phosphate and 7-8. Then isotherm experiments were made to determine the surface capacity of clinoptilolite for ammonium, orthophosphate and potassium from synthetic solution and urine. The capacities were found 40 mg ammonium/g clinoptilolite and 63 mg potassium/g clinoptilolite in synthetic solutions. The capacities for ammonium, orthophosphate and potassium in urine were measured as 28 mg ammonium/g clinoptilolite, 1.5 mg orthophosphate and 10 mg potassium/g clinoptilolite, respectively.

In attempt to evaluate nutrient recovery in this process, stored human urine was contacted with clinoptilolite to transfer nitrogen, phosphorus and potassium from urine onto clinoptilolite in batch mode (100% recycled) as single and multiple stage operations and also continuous mode during loading experiments. For single stage loading, between 5 and 50 mg ammonium/g clinoptilolite initial ammonium loadings were examined to define the surface concentrations of clinoptilolite for ammonium, orthophosphate and potassium. Up to 98% of ammonium, 97% of potassium and over 95% of orthophosphate were removed with clinoptilolite during single stage loading experiments. 20 mg ammonium/g clinoptilolite and lower initial ammonium loadings can be applied for over 90% removal of ammonium, orthophosphate and potassium. Then loading experiments were made in multiple stages because residual urine after single stage loading still had high amounts of ammonium. Multiple stage loading experiments were made both at constant and variable initial ammonium loadings. Four stages were applied for loadings between 10-30 mg ammonium/g clinoptilolite initial loadings. At the end of the multiple stage loadings, ammonium and phosphate concentration in residual urine were comparison to the domestic wastewater. Results obtained with variable loadings were better than constant loadings. The best results were obtained with variable 20 mg ammonium/g clinoptilolite loadings. Loading experiments were also made in continuous mode for 30-120 minutes of contact times. Surface ammonium concentration of clinoptilolite changed between 28 and 34 mg NH_4/g clinoptilolite, surface phosphate concentration was between 0.2-0.5 mg $\text{PO}_4\text{-P}/\text{g}$ clinoptilolite and surface potassium concentration was around 10 mg K/g clinoptilolite in the continuous mode. The highest capacities were obtained with 90 minutes contact time. Surface capacities obtained at continuous mode were higher for ammonium and potassium and lower for orthophosphate when it was compared to batch mode for same amount of clinoptilolite and urine volume.

Batch and continuous loadings were also made for larger columns with 9.0 cm of diameter. 20 and 50 mg ammonium/g clinoptilolite initial loadings were made in batch mode and 50 mg ammonium/g clinoptilolite was used at greenhouse experiments. Then 100 minutes contact time in continuous system were examined. The results obtained were similar to smaller columns. Comparison was made for 20 mg ammonium/g clinoptilolite initial loading and 100 minutes contact time for same loading. Higher ammonium and potassium surface concentration and lower residual ammonium and potassium concentration were occurred at continuous mode. Higher

surface concentration and lower liquid phase concentration were achieved at batch mode.

Clinoptilolite loaded in batch system was used in recovery experiments. Tap water and rainwater were passed on exhausted clinoptilolite for the simulation of irrigation and precipitation with 5-21 contact times then in a wide range of conditions which also included irrigation and infiltration rates in actual practices were applied. 5 and 10 minutes of contact times were used to simulate irrigation rate and 150 and 300 minutes of contact times were used to simulate infiltration rate. Higher ammonium and phosphate recoveries were achieved with lower contact times and recoveries reached almost 100% from exhausted clinoptilolite. For higher contact times, recoveries were around 80% for ammonium and 50% for orthophosphate. Although potassium released at some time intervals, potassium recovery was not achieved at the end of desorption experiments because tap water had high amount of potassium. Calcium, potassium and magnesium ions replaced ammonium and sodium ions on clinoptilolite.

Also greenhouse experiments were made on barley and oilseed rape to determine the applicability of exhausted clinoptilolite as fertilizer as well as synthetic fertilizer. Similar results with synthetic fertilizer were obtained using exhausted clinoptilolite and the experiments showed that exhausted clinoptilolite can be used as fertilizer.

Calculations were made on a scenario for summer housing site to present the results of an investigation on possible full-scale diversion of urine and self-sufficiency of nitrogen recovered on site through the use of this process. After urine was collected from housing site is contacted with clinoptilolite, the application of 900 g exhausted clinoptilolite per a square meter will be enough as fertilizer for grass, which was the most common plant in the complex. The survey revealed that the product obtained was self-sufficient for the housing site and that there was no extra to be disposed of. This application is expected to lead to 1.4\$/month extra cost for a house.

As a final step, a preliminary survey was made to see the public acceptance of the application of urine in real life. Results showed that direct and indirect application of human urine as fertilizer has more acceptable for landscape plants than uncooked crops and indirect application of urine is more preferable.

1. GİRİŞ

Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı tarafından hazırlanan rapordaki 2012 yılı verilerine göre Dünya’da 748 milyon insan güvenilir içme suyu kaynağına ulaşamamaktadır ve yaklaşık 2,5 milyar insan yetersiz kanalizasyon sistemine sahiptir (UNDP, 2014). Evsel atıksu, kanalizasyon sistemi olan yerlerde genelde tek bir boru hattı ile toplanmakta buradan ileri arıtma ya da ön arıtma yapılarak alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. 2000’li yıllarda ortaya çıkan Ecological Sanitation (ECOSAN) yaklaşımında, evsel atıksu bir atık değil yeniden değerlendirilerek kullanılabilen bir kaynak olarak belirtilmektedir. Bu yaklaşımla evsel atıksu altyapısı olmayan yerler için hem kirliliği önlemede hem de evsel atıksu yönetiminde yeni bir alternatif sunulmaktadır. Kirlilik kontrolü açısından, evsel atıksu içindeki azot, fosfor ve organik madde arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmesi gereken kirleticiler arasındadır. ECOSAN yaklaşımında, evsel atıksudaki azot, fosfor, organik madde bir kirletici olmaktan çıkarak yeniden değerlendirilebilecek kaynaklar olarak ele alınmaktadır. ECOSAN kapsamında olduğu noktada evsel atıksuyun akımlara ayırımı esastır. Buna göre evsel atıksu kaynağında akımlara ayrılarak her bir akımın kendi içinde değerlendirilmesi ve yeniden kullanılması önerilmektedir. Bu akımlar insan idrarından oluşan sarı su, insan dışkılarından oluşan kahverengi su ve tuvalet suları hariç diğer yıkama sularını içeren gri sudur. Bir kişiden yılda yaklaşık 50 kg dışkı ve 500 L idrar atılmakta bu da yaklaşık 20.000 L temiz sifon suyu kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Böylece 20.000 L’den fazla kirliliği su üretilmekte, bu da arıtılmadan deşarj edildiğinde daha büyük su kütleleri kirlenmekte ayrıca gübre olarak kullanılacak bir kaynak da kaybedilmektedir. Dünya’da tarım alanlarında gübre olarak yılda yaklaşık 135 milyon ton besin maddesi kullanılmaktadır. Bir yılda insanlardan üretilen atıksuyun besin maddesi eşdeğerinin ise 50 milyon tona karşılık geldiği belirtilmektedir. Buna göre gübre ihtiyacının 1/3’ünü aşan kısmının atıksu ile karşılanabileceği görülmektedir (Wach, 2007). Bununla birlikte yılda bir kişiden atılan idrarla yaklaşık 200 kg tahıl üretimi için gerekli besin maddelerinin karşılanabileceği ifade edilmektedir (Beler Baykal, 2015). Sarı su, evsel atıksuyun hacimsel olarak %1’den az miktarını oluşturmalarına rağmen gübre etkin maddeler açısından

incelendiğinde, evsel atıksudaki azotun %80'ininden, fosfor ve potasyumun %50'sinden fazlası idrardan kaynaklanmaktadır ve bu sebeple potansiyel gübre özelliğine sahiptir (Beler Baykal, 2007; Beler Baykal ve Allar, 2007). Bu çerçevede, sarı suyun gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İdrarın doğrudan kullanımı çeşitli bitki ve sebzeler üstünde Vietnam, Tanzanya, Meksika, Finlandiya gibi birçok ülkede gerçek ölçekte denenmektedir. Bununla birlikte idrardaki tuzluluk, patojen, ilaç ve hormon kalıntıları sebebiyle idrarın doğrudan kullanımının insan sağlığına olumsuz etkileri olabileceği belirtilmekte ve araştırılması önerilmektedir (Jansen ve Kolby, 2003; Beler Baykal ve Bayram, 2007). Dolaylı kullanımda ise ağırlıklı olarak struvit çöktürmesi bunun dışında sıyırma/absorpsiyon ve adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemleri denenmektedir. Struvit ($Mg(NH_4)(PO_4).6H_2O$) çöktürmesinde idrardan sadece fosfor geri kazanımı, sıyırma/absorpsiyon prosesi ile sadece azot geri kazanımı yapılmaktadır (Doğan, 2015). İyon değişimi/adsorpsiyon prosesiyle ise azot ve fosforun birlikte geri kazanım potansiyeli bulunmaktadır. İyon değişimi prosesiyle azotun amonyum formu ayrılabilir. Taze idrarda azotun çoğunluğu üre formunda iken hijyen amaçlı bekletilirken hidroliz gerçekleşmekte ve hidroliz ile idrardaki azotun amonyak formuna dönüşümü iyon değişimi prosesinin kullanımına olanak sağlamaktadır.

Bu noktadan hareketle bu çalışmada, doğal bir malzeme olan ve toprak şartlandırıcısı olarak da kullanılan klinoptilolit kullanılarak, adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ile, idrarda bulunan ve gübre etkin maddeler olan amonyum, potasyum ve fosforun birlikte geri kazanımının çeşitli alternatifleri ve elde edilen ürünün uygulanabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu çerçevede, öncelikle ayrı toplanarak depolanmış olan insan idrarındaki gübre etkin maddeler adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ile sıvı fazdan ayrılarak klinoptilolit üzerine aktarılmış ve gübre olarak kullanımı önerilen ürün olan yüklenmiş klinoptilolit suyla temas ettirilerek desorpsiyon yöntemi ile besin maddelerinin geri kazanımı irdelenmiştir. Ayrıca, elde edilen ürünün gübre olarak tarım/peyzaj alanlarında kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla bitkiler üzerinde sera denemeleri yapılmıştır. Ek olarak ürünün gübre olarak miktarının yeterli veya aşırı olup olmadığı bir yıllık site için hesaplanmıştır.

Özetle, çalışma kapsamında:

- Gerçek uygulamada yapıldığı şekilde insan idrarı, geri kalan evsel atıksudan ayrı olarak toplanmış, toplama ve depolama sürecinde karakterizasyonu izlenmiştir. Böylece sistemin gerçek hayatta uygulanması sırasında idrar karakterinin değişiminin ortaya konması hedeflenmiştir.
- Depolanmış idrardaki gübre etkin maddeler, klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değişiminin çeşitli operasyonel alternatifleri denenmek suretiyle katı faz üzerine aktarılmış, kapasite ve verimi etkileyen faktörler irdelenmiştir. Bu amaçla,
 - o kesikli sistemde farklı başlangıç amonyum yüklemeleri için tek ve çok kademeli olarak
 - o sürekli sistemde farklı temas süreleri kullanılarakyapılan yükleme deneyleri ile gübre etkin maddelerin sıvı fazdan katı faza yani idrardan klinoptilolit üzerine aktarım verimleri ortaya konmuştur.
- Sonraki aşamada yüklenmiş klinoptilolitten sulama suyunu temsilen şebeke suyu ve yağışı temsilen yağmur suyu geçirilerek besi maddelerinin desorpsiyon yöntemiyle klinoptilolitten sıyrılıp geri kazanım verimleri belirlenmiştir. Geri kazanım deneyleri, gerçek uygulamayı benzeştirecek şekilde hem sulama suyu hızlarını hem de suyun topraktan süzülme hızını temsil eden temas sürelerinde de tekrarlanmıştır.
- Yüklenmiş klinoptilolitinin gübre olarak uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla arpa ve kolza üzerinde sera denemeleri yapılarak elde edilen ürünün gübre özelliği suni gübre ile de karşılaştırılarak sınanmıştır.
- Elde edilen yüklenmiş klinoptilolitinin gübre olarak kullanılması halinde, yüklenmiş klinoptilolit miktarının yeterli ya da fazla olup olmayacağı uygulama örneği olarak bir yazlık site için değerlendirilmiştir.
- Son olarak bu uygulamaya halkın bakış açısını belirlemek amacıyla anket çalışması yapılmıştır.

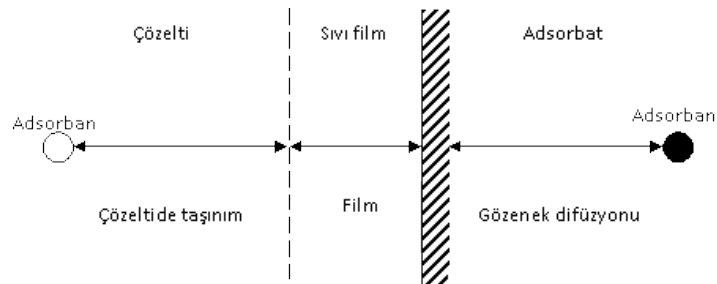
2. ADSORPSİYON / İYON DEĞİŞİMİ

2.1 Adsorpsiyon Prosesi

Fizikokimyasal yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesi bir maddenin bir fazdan diğer bir faza geçerek ikinci faz üzerinde biriktiği çok fazlı bir işlemdir. Yüzeyde biriken veya adsorplanan maddeye adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği faza adsorban adı verilmektedir.

Adsorpsiyonun 3 çeşidi vardır: Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişimi. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban adsorbata zayıf bağlarla bağlanır ve reaksiyon çoğunlukla tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorban kuvvetli bağlarla bağlanır ve reaksiyon nadiren tersinirdir. İyon değişiminde ise bir iyon olan adsorbat, adsorban (iyon değiştirici) üstündeki benzer değerlikli iyon ile yer değiştirir ve reaksiyon tersinirdir (Weber, 1972).

Adsorpsiyon prosesinde fazlar sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı veya gaz-sıvı olabilmekte ancak çevre mühendisliğinde ağırlıklı olarak sıvı-katı veya gaz-katı fazında çalışılmaktadır. Sıvı-katı faz arasında gerçekleşen adsorpsiyonda sıvı fazda bulunan kirletici (adsorbat) katı fazın (adsorban) üstünde birikmektedir. Sıvı fazdaki bir maddenin adsorban üzerinde adsorplanması esasen ardışık 4 adımda gerçekleşmektedir (Şekil 2.1). Bu adımlar, çözeltide taşınım, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve gerçek adsorpsiyon reaksiyonudur. Adsorpsiyonun hızını genelde film difüzyonu veya gözenek difüzyonu belirlemektedir. Bu iki adımdan yavaş olanı hız kısıtlayıcı adımdır (Beler Baykal, 2003).



Şekil 2.1 : Adsorpsiyonun adımları (Beler Baykal, 2003).

2.1.1 Adsorpsiyon dengesi ve izotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın denge halinde ve sabit sıcaklıktaki sıvı ve katı faz (adsorban) arasındaki dağılımını göstermektedir ve tersinir bir reaksiyondur. Sistem dengeye ulaştığında ileri reaksiyon ve geri reaksiyon hızları eşittir (Beler Baykal, 2003).

Dengeye ulaşılan sistemde adsorban üstünde kalan kısım Denklem 1.1’de verilen

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir (Beler Baykal, 2003). Burada,

q_e : katı faz denge konsantrasyonu, birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, kütle adsorbat/kütle adsorban

C_e : sıvı fazda kalan adsorbat miktarı, adsorbatın sıvı faz denge konsantrasyonu, kütle/hacim

C_0 : adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, kütle/hacim

m : adsorban miktarı, kütle

V : sıvı faz miktarı, hacim

olarak ifade edilmektedir.

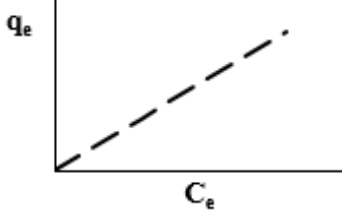
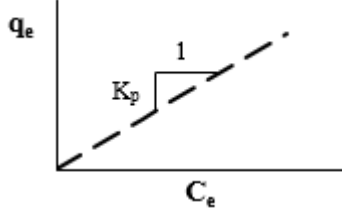
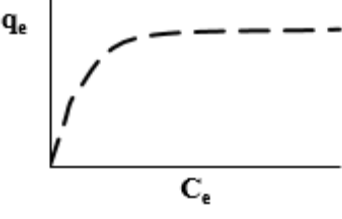
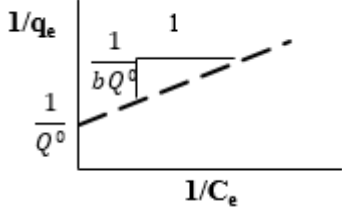
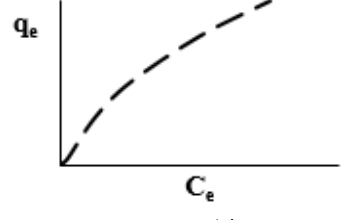
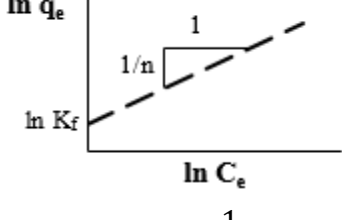
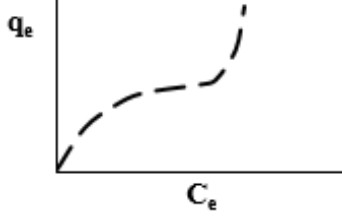
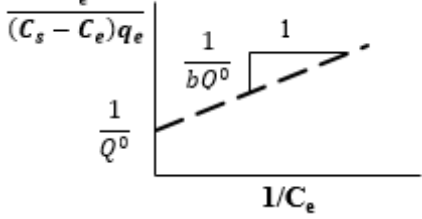
Genel olarak birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı artan adsorbat konsantrasyonu ile artmaktadır. Adsorpsiyon izotermiyle uygulamada, adsorbat için en uygun adsorban, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ve gerekli adsorban miktarı belirlenmektedir. Bu sebeple, izoterm adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında önemli bir role sahiptir.

İzoterm çeşitli modellerle ifade edilebilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılanları lineer, Freundlich, Langmuir ve Brunauer, Emmet, Teller (BET) izoterm modelleridir, bu modellerin eğrileri, denklemleri ve denklemlerin lineerleştirilmiş halleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

En basit izoterm modeli olan lineer izoterm modeli veya sabit dağılımda yüzey konsantrasyonu sıvı faz konsantrasyonun lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir (Beler Baykal, 2003). Lineer izoterm modeli genel olarak geniş aralıklar

için uygulanamamaktadır. Bununla birlikte diğer modellerde belirli düşük konsantrasyon aralıkları için lineer model elde edilebilmektedir.

Çizelge 2.1 : İzoterm modelleri ve lineerleştirilmiş halleri (Beler Baykal, 2003).

	Model	Lineerleştirilmiş hali
Lineer izoterm modeli	 $q_e = K_p C_e$	 $q_e = K_p C_e$
Langmuir izoterm modeli	 $q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e}$	 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{b Q^0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right)$
Freundlich izoterm modeli	 $q_e = K_f C_e^{1/n}$	 $\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$
BET izoterm modeli	 $q_e = \frac{Q^0 b C_e}{(C_s - C_e) [1 + (b-1)(C_s/C_e)]}$	 $\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{b Q^0} + \left(\frac{b-1}{b Q^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$

q_e : katı faz denge konsantrasyonu, birim ağırlıktaki adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı, kütle adsorplanan madde/kütle adsorban

C_e : sıvı faz denge konsantrasyonu, kütle/hacim

K_p : dağılım katsayısı

K_f : adsorbanın adsorpladığı madde üzerindeki adsorplama miktarı ile ilgili sabit

n : adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonu olan sabit

Q^0 : adsorban üstündeki tüm alanlarda adsorpsiyon gerçekleştiğinde elde edilen yüzey konsantrasyonu, limit adsorpsiyon kapasitesi, kütle adsorbat/kütle adsorban

b : adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabit

C_s : sıvı faz doygunluk konsantrasyonu, kütle/hacim

Adsorpsiyon izotermelerini göstermekte kullanılan tek tabakalı izoterm modellerinden Langmuir izoterm modelinde, katı faz konsantrasyonu belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra limit değere ulaşmaktadır. Bu modelde aktif adsorpsiyon noktasına bir adsorbat bağlanmakta ve tüm yüzey bölgelerinin aynı çekime sahip olduğu kabul edilmektedir. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi sabittir ve yüzeyden bağımsızdır. Adsorbat molekülleri arasında bir etkileşim olmadan adsorpsiyon gerçekleşmekte ve adsorban yüzeyi tek tabaka halinde adsorbatla dolduğunda maksimum adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorpsiyonun tek tabakanın doygunluğa eriştiği noktada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu izoterm modelinde düşük denge konsantrasyonlarında $bC_e \ll 1$ olacağından adsorpsiyon kapasitesi denge konsantrasyonunun lineer bir fonksiyonudur (Denklem 1.2).

$$q_e = Q^0 b C_e \quad (2.2)$$

Yüksek denge konsantrasyonlarında ise $bC_e \gg 1$ olduğundan adsorpsiyon kapasitesi (Denklem 1.3)

$$q_e = Q^0 \quad (2.3)$$

dir. Bu durumda adsorban doygunluğa ulaşmakta ve konsantrasyondan bağımsız hale gelmektedir (Weber, 1972).

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon izotermelerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden biridir. Bu izoterm modeli ampiriktir (Weber, 1972).

Adsorpsiyon izotermeleri, çok tabakalı bir izoterm modeli olan BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm modeli ile de gösterilebilmektedir. BET izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinin birden çok tabakada gerçekleşen formudur. Bu modelde, bir tabakadaki adsorpsiyon tamamlanmadan diğer tabakada adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir. BET izoterm modelinde, her bir tabakaya Langmuir izoterm modeli uygulanmaktadır.

2.1.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler adsorbanın yapısı, adsorbatın yapısı, pH, sıcaklık, diğer adsorbatların varlığı olarak verilmektedir.

Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir proses olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorpsiyonun

gerçekleşebileceği toplam yüzey alanıdır. Adsorbanın partikül boyutu küçüldükçe ve gözenek sayısı arttıkça yüzey alanı da artmaktadır. Adsorbanın gözenek boyutu dağılımında büyük gözeneklerin fazla olması durumunda yüzey büyük boyutlu adsorbat tarafından kullanılırken, küçük gözeneklerin fazla olması durumunda ise küçük molekül boyutlu adsorbatların tutulması artmaktadır (Weber, 1972).

Adsorpsiyonda adsorbatın yapısına göre adsorpsiyon değişmektedir. Adsorbatın çözeltideki çözünürlüğü ile adsorpsiyon miktarı arasında ters bir orantı bulunmaktadır. Adsorbatın çözünürlüğü arttıkça adsorpsiyonu daha düşük gerçekleşmektedir. Adsorbatın molekül boyutu da adsorpsiyonu etkilemektedir. Molekül boyutuna göre adsorbanın gözenek boyut dağılımına göre adsorbanın içine difüzyonu değişmektedir. Büyük molekül boyutlu bir adsorbat daha çok küçük gözeneğe sahip bir adsorbanda daha az adsorplanmaktadır (Weber, 1972).

pH'a bağlı olarak ortamda bulunan hidrojen ve hidroksil iyonları buna bağlı olarak adsorbatın çözünürlüğü ve formu değiştiğinden, pH adsorpsiyonu etkilemektedir. Aktif karbon göz önüne alındığında, organik kirleticilerin adsorpsiyonunda pH düştükçe adsorpsiyon artmaktadır (Weber, 1972).

Adsorpsiyon sıcaklıktan da etkilenmektedir. Aktif karbonla organik madde adsorpsiyonu genelde ekzotermiktir, bu nedenle sıcaklık düştükçe de adsorpsiyon artmaktadır (Weber, 1972).

Adsorpsiyon saf çözeltilerde yapıldığında, adsorpsiyon yüzeyleri sadece bir madde tarafından kullanıldığı için adsorbanın adsorbatı tutma kapasitesi yüksektir. Çözeltide başka maddelerin bulunması durumunda, bu maddelerin adsorpsiyona yatkınlığına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin bir kısmı bu maddeler tarafından kullanılmakta ve saf çözeltideki kapasitelere ulaşamamaktadır. Çevre mühendisliğinde arıtılan su ve atıksular genelde farklı maddeleri içeren karışımlardır. Bu sebeple giderilmek istenen kirletici için hedeflenen kapasiteler elde edilememektedir.

2.1.3 Kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi kesikli veya sürekli sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir.

2.1.3.1 Kesikli sistemlerde adsorpsiyon

Kesikli sistemlerde belirli miktarda adsorban belirli miktardaki çözeltiyle sistem dengeye ulaşana kadar sürekli karıştırılarak temas ettirilmektedir. Kesikli sistemde,

adsorpsiyon prosesi gerçekleştikçe sistemde adsorbanın temas ettiği çözeltinin konsantrasyonu sürekli değişmekte ve çözeltideki adsorbat konsantrasyonu düşmektedir. Bu sebeple adsorplanan miktar zamanla azalmaktadır (Weber, 1972). Gerçek ölçekteki uygulamalarda kesikli sistemler kullanılmamakta genelde adsorbanın adsorbatı tutma kapasitesini yani izoterm eğrilerini elde etmek için kullanılmaktadır.

2.1.3.2 Sürekli sistemlerde adsorpsiyon

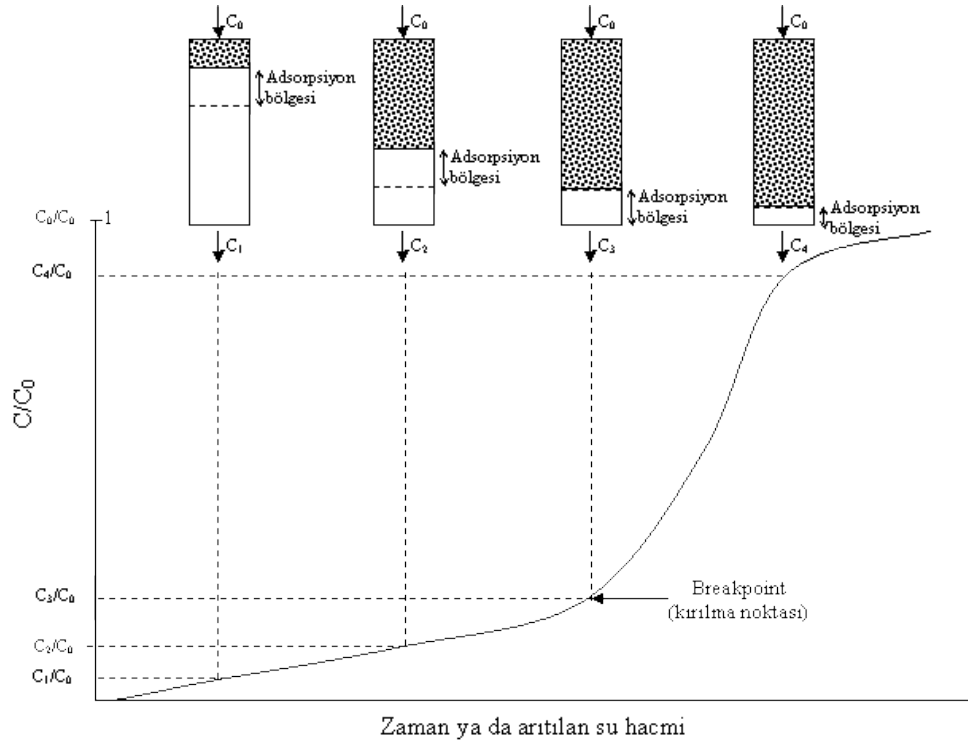
Gerçek ölçekte kullanılan sürekli sistemde adsorpsiyonda yaygın olarak aşağı veya yukarı akışlı sabit yataklı kolon sistemleri kullanılmaktadır. Sürekli sistemin kesikli sistemden en önemli farkı, kolonun bir noktasındaki adsorban yüksek konsantrasyondaki giriş çözeltisi ile temas etmesidir.

Akışkan yataklı sürekli sistemler yukarı akışlı olarak çalıştırılmakta ve minimum akışkanlaştırma hızını aşan debilerde su/atıksu geçirilerek adsorban yatağı akışkan hale getirilmektedir. Bu sistemde küçük partikül boyutlu adsorbanlar kullanılmakta sistem akışkan yataklı olduğundan küçük partikül boyutunda sabit yataklı sistemle çalışılması durumunda ortaya çıkan yük kaybı, hava boşlukları ve tıkanma gibi problemler ortadan kaldırılmaktadır (Weber, 1972).

Sürekli sistem analizi ve kırılma noktası (breakthrough) eğrisi

Şekil 2.2’de gösterilen sabit yataklı ve aşağı akışlı adsorpsiyon sisteminde, sistemin başlangıcında kirletici hızlı ve etkili bir şekilde adsorplanmaktadır. Operasyonun başında kolon başlangıcındaki yatağın üst katmanındaki adsorban en yüksek konsantrasyonla (C_0) temas etmektedir. Adsorplanmadan geçen az miktarda kirletici de yatağın aşağı kısımlarında giderilmektedir ve başlangıçta sistem çıkışında konsantrasyon sıfır olmaktadır. Kirleticinin başlangıç konsantrasyonundan istenen konsantrasyona indirildiği adsorban yatak yüksekliğine *birincil adsorpsiyon bölgesi* (*primary adsorption zone*) adı verilmektedir. Kolondan kirletici içeren su ya da atıksu geçmeye devam ettikçe kolonun başlangıcındaki adsorban kirletici ile doymun hale gelmekte ve kirletici adsorban yatağından geçerken ilerdeki adsorban tarafından tutulmaktadır. Böylece adsorban yatağında yukarıdan aşağıya doğru adsorbat tutulmakta ve kullanılabilecek adsorban miktarı zamanla azalmaktadır. Bu esnada kirleticinin bir kısmı adsorplanmadan sistemden çıkmaya başlamaktadır. C , giriş konsantrasyonu olarak ele alındığında, şekilde görülen C/C_0 oranı artmaya

başlamaktadır. Bu eğride *kırılma noktası* sisteme gelen su/atıksuyun konsantrasyonunun çıkışta istenilen değeri aştığı noktayı göstermekte ve tek kolonun kullanılması halinde bu noktadan sonra adsorbanın değiştirilmesi veya rejenerasyonu önerilmektedir. Şekilde görülen eğride olduğu gibi genelde kırılma noktası eğrisi S şeklindedir ve eğri, çıkış konsantrasyonunun ya da çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranının zamana veya arıtılan su miktarına göre değişimini göstermektedir. Bu eğri, kirletici pH, sıcaklık ve debiye bağlı olarak da değişmektedir. Genel olarak, adsorbanın boyutu büyüdükçe, giriş konsantrasyonu arttıkça, pH yükseldikçe, debi arttıkça ve yatak yüksekliği azaldıkça kırılma noktasına ulaşılan süre azalmaktadır (Weber, 1972).



Şekil 2.2 : Adsorpsiyon bölgesi ve kırılma noktası eğrisinin şematik gösterimi (Weber, 1972).

Kolon sistemleri tasarlanırken giriş ve çıkış konsantrasyonu, debi, adsorban miktarı, ve temas süresi dikkate alınmaktadır. Bunlardan temas süresi (t_c), Denklem 1.4'te verildiği gibi yatak hacminin debiye oranını ifade etmektedir ve kolon çapı, yatak yüksekliği ve debiye göre değişmektedir. Temas süresi

$$t_c = \frac{V}{Q} = \frac{\pi \times r^2 \times h}{Q} \quad (2.4)$$

ile hesaplanmaktadır. Burada,

V : yatak hacmi, hacim

Q :su/atıksu debisi, hacim/zaman

r : kolon yarıçapı, uzunluk

h : yatak yüksekliği, uzunluk

ifade etmektedir (Beler Baykal, 2003).

Denklemden de görüldüğü gibi debi arttıkça, yatak boyutu küçüldükçe temas süresi azalmakta, bunun sonucunda daha az miktarda adsorban daha fazla adsorplanacak madde ile karşılaştığından kolonda istenilen verim elde etme süresi azalmaktadır. Debinin düşük olması ve yatak boyutlarının büyütülmesi halinde ise temas süresi yükselmekte adsorbanla adsorbat daha uzun süre temas halinde bulunmaktadır ve çıkışta istenilen verim daha uzun süre sağlanabilmektedir. Bu sebeple tasarımlarda temas süreleri dikkate alınmaktadır. Temas süresi belirlendiğinde kolonun kullanım süresi ve rejenerasyon zamanı da belirlenmektedir. Rejenerasyon, düşük temas sürelerinde daha sık, yüksek temas sürelerinde ise daha seyrek yapılmaktadır.

Uygulamada adsorpsiyon kolonları seri veya paralel olarak bağlanarak çalıştırılabilmektedir. Paralel bağlı sistemler debinin yüksek olması durumunda tercih edilmektedir. Sistem çıkışında istenilen verim sağlanamadığında adsorban rejenere edilip sistem çalıştırılmaya devam edilmektedir. Seri bağlı sistemlerde ilk kolondaki kırıma noktasından sonra adsorbanın kapasitesi kullanılmaya devam etmekte ikinci kolonda arıtma devam ettiğinden çıkış suyu kalitesi daha uzun süreler istenilen verimi sağlamaktadır. İlk kolon doygunluğa (exhaustion) ulaştığında devre dışı bırakılıp rejenerasyonu yapılmakta ve sonrasında tekrar işletilmektedir.

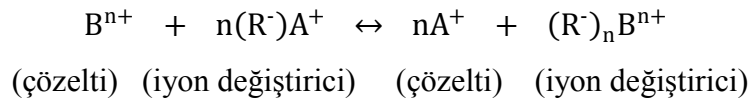
2.2 İyon Değişimi Prosesi

İyon değişimi prosesi, katı fazın yüzeyindeki sabit fonksiyonel gruba elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonların çözelti içindeki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişiminde kirletici bir fazdan diğer faza geçerek arıtıldığı için bir adsorpsiyon prosesidir. Bu proses genellikle su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Örneğin sudan sertliğin gideriminde, yer altı suyundan demir ve mangan gideriminde, ayrıca endüstriyel atıksulardan iyonik formdaki gümüş, altın, uranyum gibi değerli metallerin ya da yan ürünlerin geri kazanımında, nükleer

reaktörlerden, hastane ve laboratuvar atıklarındaki radyoaktif maddelerin arıtımında ya da geri kazanımında, potansiyel olarak evsel atıksudan nitrat, amonyum, fosfat gibi iyonların gideriminde kullanılabilmektedir (Weber, 1972).

Genellikle iyon değişiminde sentetik reçineler kullanılmasına rağmen, iyon değiştirici olarak doğal materyaller, zeolit, toprak, humus, selüloz, kömür gibi birçok madde kullanılabilmektedir.

Çözelti ile iyon değiştirici arasındaki iyon değişimi reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi prosesinde katyon değişimi sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıda gösterilmektedir:



Burada B^{n+} çözelti fazında bulunan iyonu, A^+ iyon değiştirici üstündeki değişebilir iyonu R^- ise fonksiyonel anyon grubunu göstermektedir (Weber, 1972).

İyon değişimi prosesi bir sorpsiyon prosesi olduğundan iyon değişimi izotermi Çizelge 2.1’de verilen adsorpsiyon izotermi olduğu gibi denge durumunda iyonun sıvı fazla reçine arasında dağılımını göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri genel olarak kullanılan iyon değişimi modelleridir.

İyon değiştirici reçinenin benzer yüklü iyonları tercih sırası, iyon değişimi reaksiyonu için önemlidir. Piyasadaki sentetik reçinelerin uygulamalara göre iyonları tercih sıraları bellidir. Bazı durumlarda sentetik reçineleri belirli bir iyon için seçici hale getirmekte mümkündür (Weber, 1972).

İyon değişimi hızını etkileyen adımlar:

1. Çözeltideki değişebilir iyonun iyon değiştiricinin dış yüzeyine taşınımı
2. İyon değiştirici yüzeyindeki film tabakasına taşınım
3. Değişebilir iyonun iyon değiştiricinin aktif bölgelerine gözenek taşınımı
4. Gerçek değişim reaksiyonu
5. Aktif yüzeydeki iyonun partikülün dışına doğru gözenek taşınımı
6. İyon değiştirici yüzeyinden film tabakasına doğru taşınım
7. İyon değiştiricinin dış yüzeyinden çözeltiye doğru değişen iyonun taşınımıdır.

Reaksiyon hızı genellikle film veya gözenek taşınımına bağlıdır. Adsorpsiyonda adsorban üzerinden iyon salınımı gerçekleşmediğinden, iyon değişimin adsorpsiyondan farkı 5.-7. adımlardır (Weber, 1972).

İyon değişiminde giderilmek istenen iyonla göre katyonik ya da anyonik reçineler kullanılmaktadır. Su/atıksudan katyon giderimi için katyonik, anyon giderimi için anyonik reçineler kullanılmaktadır.

İyon değişiminde iyon değiştiricinin iyonla karşı seçiciliği önemlidir. Çevre mühendisliğinde çalışılan su/atıksular birçok iyonu birlikte içerdiğinden su/atıksudaki iyonlar, iyon değiştiricinin bu iyonları seçicilik sırası ve bu iyonların konsantrasyonu önemlidir (Beler Baykal, 2003).

Su ve atıksu arıtımında iyon değişimi yöntemi, kesikli ve genelde kolon sistemi olarak uygulanabilmektedir. Kesikli sistemde belirli miktarda iyon değiştirici belirli miktarda su veya atıksuya eklenmekte ve sistem dengeye ulaşana kadar karıştırılmaktadır. Kolon sistemleri ise birçok uygulamada kullanılmaktadır. Kolon sistemleri uygulanırken genelde sabit yataklı kolonlar tercih edilmektedir. Uygulamada arıtılacak su/atıksuda çökelme ya da askıda katı madde olmaması istenmektedir. Çözeltide askıda katı madde olduğunda kolonda tıkanma ve iyon değiştiricinin aktif yüzeylerini kullanamama problemi ile karşılaşılabilir. Bu durumda iyon değiştiricinin partikül boyutu önem kazanmaktadır. Su/atıksuda partiküler madde olmaması durumunda bile küçük partikül boyutlu iyon değiştirici kullanıldığında büyük boyutluya göre yük kaybı daha fazla olmaktadır ve debiye bağlı olarak sistem etkilenmektedir (Weber, 1972).

3. ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT

Zeolitler İsviçreli mineralog Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Zeolit adı Cronstedt tarafından bulunduğu ilk zeolit olan stilbiti ısıttığında kaynamaya benzer bir olay gözlemlediği için Yunancada “kaynama” ve “taş” anlamına gelen “zeo” ve “lithos” kelimelerinin birleşimiyle ifade edilmiştir. 1932’de zeolitler, Mc Bain tarafından moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı “moleküler elek” olarak da adlandırılmıştır. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanına sahiptir ve birçok araştırmada kullanılmaktadır (Yurtoğlu, 2007; Bozoğlu, 2010).

3.1 Zeolitler, Özellikleri ve Rezervleri

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin sulu aluminosilikat kristalleridir. Zeolitlerin genel formülü Breck tarafından $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ olarak verilmektedir. Burada M değişebilir katyon olan Na, K, Ca, Mg, Ba gibi alkali ve toprak alkali metalleri göstermektedir. n katyonun değerliğini, w birim hücredeki su miktarını, x alüminyum miktarını ve y silisyum sayısını ifade etmektedir. Zeolitin temel kristal yapısını, oksijen iyonlarını paylaşarak birbiriyle bağlanmış olan AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlüleri oluşturur. Zeolitin en küçük yapı birimini TO_4 dörtyüzlüsü oluşturmaktadır. Burada merkezde bulunan T’ler (silisyum veya alüminyum iyonları) köşelerdeki O^{2-} iyonları ile çevrelenmiştir. Dörtyüzlülerin yapısında 4 bağ yapabilen Si^{4+} iyonu yerine 3 bağ yapabilen Al^{3+} iyonu bulunduğunda kristal yapı negatif olur. Kanal ve kafeslerde bulunan katyonlar tarafından bu yük dengelenmektedir. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar hareketlidir ve başka iyonları içeren çözeltiler ile temas ettiğinde yapısındaki katyonlar çözelti içerisindeki iyonlar ile yer değiştirebilmektedir (Yurtoğlu, 2007; Bozoğlu, 2010).

Zeolitlerin gözeneklerinin geometrik yapısı, boyutu ve düzenliliği dolayısıyla moleküler elek olarak farklı boyuttaki maddelerin ayırımında kullanılabilir. Zeolitler, adsorpsiyon, iyon değişimi ve katalizleme özellikleri sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir (Bozoğlu, 2010).

Zeolitler, sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılır. Sentetik zeolitler ticari uygulamalarda amaca uygun olarak sentezlendiğinden tercih edilmektedir. Ticari olarak en çok kullanılan sentetik zeolitler, zeolit A, X, Y, L, ZSM-5; doğal zeolitler ise mordenit, çabazit, erionit ve klinoptilolittir (Kulprathipanja, 2010).

Günümüzde yapısı belirlenmiş 40 civarında doğal zeolit bulunmaktadır. Zeolitler ilk olarak volkanik kayalarda bulunmuştur. Tortul kayalardan elde edilen zeolit, tortulun gömülmesiyle, alüminosillikatların gözenek suyu ile reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Ana kayanın geçirgenliği, yaşı, derinliği, gözenek suyunun pH'ı, çözünmüş iyon oranı kayadaki zeolitin özelliklerini belirler. En sık karşılaşılan tortul kaya birikimlerinden olan derin deniz oluşumlarında zeolitler, sık sularda düşük; derin sularda ise yüksek sıcaklıklarda oluşurlar. Bu oluşumlarda ortamdaki camsı malzeme ile deniz suyunun reaksiyona girmesiyle zeolitler kristalleşir (Yurtoğlu, 2007; Bozoğlu, 2010). Breck tarafından 7 gruba ayrılan zeolitler Çizelge 3.1'de verilmektedir (Yurtoğlu, 2007).

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliğini belirleyen en önemli faktörlerden biri de Si/Al oranıdır. Silika bakımından fakir zeolitler 700°C'ye kadar dayanıklı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Buna karşın yüksek silika içeren zeolitler 1300°C'ye kadar dayanıklı olup hidrofobik bir yapıya sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı endüstride geniş kullanım alanına sahiptirler (Bozoğlu, 2010). Zeolitin Si/Al oranı arttıkça katyon konsantrasyonu ve iyon değiştirme kapasitesi de azalır. Si/Al oranı 2-5 arasında olan erionit, çabazit, klinoptilolit ve mordenit hidrofiliktir (Kulprathipanja, 2010).

Dünya'da zeolit oluşumları hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak görülmektedir. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünyadaki zeolit oluşumları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Dünyadaki başlıca zeolit üreticisi olan ülkeler Küba, Çin, eski S.S.C.B., Kanada, A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Slovakya, Macaristan ve Bulgaristan'dır (Yurtoğlu, 2007).

Çizelge 3.1 : Breck'e göre zeolitlerin sınıflandırılması (Yurtoğlu, 2007).

	Zeolit	Formülü
1	Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$
	Harmotom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].12\text{H}_2\text{O}$
	Filipsit	$(\text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$
	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8].16\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].15\text{H}_2\text{O}$
	Paulingit	$(\text{K}_2, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}].700\text{H}_2\text{O}$
	Lömontit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].16\text{H}_2\text{O}$
	Yugaveralit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_9].8\text{H}_2\text{O}$
2	Erionit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_{4,5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].27\text{H}_2\text{O}$
	Ofretit	$(\text{K}_2, \text{Ca})_{2,7}[(\text{AlO}_2)_{5,4}(\text{SiO}_2)_{12,6}].15\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-T*	$(\text{Na}_{1,2}, \text{K}_{2,8})[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}].14\text{H}_2\text{O}$
	Levinit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}].18\text{H}_2\text{O}$
	Omega*	$\text{Na}_{6,8}\text{TMA}_{1,6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].21\text{H}_2\text{O}$
	Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6].7,5\text{H}_2\text{O}$
	Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].19\text{H}_2\text{O}$
3	Zeolit-A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}].21\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}].28\text{H}_2\text{O}$
4	Fajusit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}].235\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$
	Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$
	Gmelinit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}].24\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-ZK-5*	$(\text{R}, \text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}].98\text{H}_2\text{O}$
	Zeolit-L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].22\text{H}_2\text{O}$
5	Natrolit	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$
	Skolesit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].24\text{H}_2\text{O}$
	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}].64\text{H}_2\text{O}$
	Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}].24\text{H}_2\text{O}$
	Gonnardit	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].14\text{H}_2\text{O}$
	Edingtonit	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6].8\text{H}_2\text{O}$
6	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$
	Dakiardit	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}].12\text{H}_2\text{O}$
	Ferrierit	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5,5}(\text{SiO}_2)_{30,5}].18\text{H}_2\text{O}$
	Epistilbit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}].18\text{H}_2\text{O}$
	Bikitait	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4].2\text{H}_2\text{O}$
7	Höyländit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$
	Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$
	Stilbit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].28\text{H}_2\text{O}$
	Brewsterit	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].10\text{H}_2\text{O}$

TMA: Tetrametilamonyum, R: [1,4-dimetil 1,4-diazoniabisiklo(2,2,2)oktan]²⁺

* Sentetik Zeolit

Çizelge 3.2 : Dünyadaki zeolit oluşumları (Yurtoğlu, 2007).

Avrupa		Asya ve Avustralya	
Ülke	Zeolit	Ülke	Zeolit
Belçika	Lömontit	Iran	Klinoptilolit
Eski Rusya	Klinoptilolit - Mordenit - Şabazit - Analsim - Lömontit	Y.Zelanda	Klinoptilolit - Mordenit - Analsim - Erionit - Lömontit
Çek Cum.	Klinoptilolit	Pakistan	Analsim
Finlandiya	Lömontit	İsrail	Klinoptilolit
Fransa	Klinoptilolit	Çin	Klinoptilolit
Bulgaristan	Klinoptilolit - Mordenit - Analsim - Natrolit	Japonya	Klinoptilolit - Mordenit - Analsim - Lömontit
İngiltere	Klinoptilolit	Kore	Klinoptilolit
Macaristan	Klinoptilolit	Avustralya	Klinoptilolit - Analsim
İtalya	Şabazit - Filipsit - Analsim	Okyanusya	Klinoptilolit - Lömontit
Yugoslavya	Klinoptilolit - Analsim - Mordenit - Erionit	Türkiye	Klinoptilolit - Analsim - Şabazit
Polonya	Klinoptilolit	Afrika	
Almanya	Şabazit	Ülke	Zeolit
İspanya	Klinoptilolit - Mordenit	Angola	Klinoptilolit
İsviçre	Klinoptilolit - Mordenit	Botswana	Klinoptilolit
Romanya	Klinoptilolit	Kongo	Analsim
Danimarka	Klinoptilolit	Mısır	Höylandit
Güney Amerika		Kenya	Filipsit - Erionit
Ülke	Zeolit	G. Afrika	Analsim
Şili	Klinoptilolit	Tanzanya	Klinoptilolit - Erionit - Şabazit - Analsim - Filipsit
Arjantin	Klinoptilolit - Analsim - Lömontit	K. Afrika	Analsim - Mordenit - Klinoptilolit

3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen 1950'li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Zeolitler iyon değiştirici, adsorban ve moleküler elek olarak çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanım alanları genel olarak kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlardır (DPT, 2001; Yurtoğlu, 2007; Bozoğlu, 2010; MTA, 2014).

Kirlilik kontrolünde zeolitler iyon değiştirici ve adsorban olarak

- İyon değiştirici olarak su saflaştırma ve yumuşatmada
- Evsel atıksular ve endüstriyel atıslarda bulunan azotu ve sularda istenmeyen bazı ağır metallerin tutulmasında (klinoptilolit)

- Baca gazlarının temizlenmesi: Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan karbondioksit ve diğer kirletici gazların ayrılmasında (mordenit ve klinoptilolit)
- Radyoaktif atıkların temizlenmesinde (klinoptilolit ve mordenit)
- Petrol sızıntılarının temizlenmesinde
- Akarsu ve göllerde, kapalı mekanlarda oksijen azlığında azot giderimiyle oksijen üretiminde (mordenit, klinoptilolit, şabazit) kullanılmaktadır.

Enerji alanında

- Yaygın olmamakla birlikte kömür yataklarında kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretiminde ve yanma sırasında oluşan SO₂, azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde
- Doğal gazların saflaştırılmasında
- Petrol ürünlerinin üretiminde gazlardan su ve karbondioksit ayırımında (mordenit, şabazit ve klinoptilolit) ve petrol rafinasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Tarım ve hayvancılıkta zeolitlerin yaygın bir kullanımı bulunmaktadır. Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek ve asit volkanik toprakların pH değerinin yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

- Gübreleme ve toprak hazırlanmasında: Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yoğun biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanımıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin kullanımı ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır.
- Doğal zeolitler, iyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksek olması sebebiyle tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır.
- Toprak kirliliğinin kontrolünde iyon değişimi ile besleyici iyonların bitkiye aktarılması ve beslenme zincirlerinde istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının (Pb, Cd, Zn, Cu) tutulması konularında da zeolitlerden yararlanılır. Radyoaktif kirliliği olan topraklarda da kullanılmaktadır.
- Besicilikte hayvan yemine karıştırılarak hayvanların sağlıkları bozulmadan ağırlıklarının artması sağlanmaktadır (klinoptilolit, mordenit).

- Organik atıkların arıtımında kullanılan doğal zeolitler, dışkılarının kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır.
- Göl ve göletlerde biyolojik atıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde, canlı balık taşımacılığında ve su ortamında oksijence zengin havanın temininde yararlanılmaktadır.

Madencilik ve metalürjide

- Maden yataklarının aranması sırasında yararlanılmaktadır.
- Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalürjik faaliyetlerden ortaya çıkan atıksular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir.

Kağıt endüstrisinde yüksek parlaklığı olan zeolitler dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır.

İnşaat sektöründe yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

Sağlık sektöründe çeşitli şekillerde kullanılabilen doğal zeolitler için bu kullanım alanlarından en önemlisi klinoptilolit florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır.

3.3 Türkiye'deki Zeolit Rezervleri

Türkiye'de ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları belirlenmiştir. Sonrasında Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye'de bulunan zeolit rezervlerinde klinoptilolit ve analsim türleri yoğunluktadır. Türkiye'de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes'teki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton zeolit rezervi tespit

edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde yaklaşık 500 milyon ton zeolit rezervi ve Türkiye’de toplam rezervin ise 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (DPT, 1996; Özdemir, 2007). Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü tarafından klinoptilolit ve höylandit rezervi ise 344.148.875 ton olarak verilmektedir (MTA, 2013). Türkiye’deki zeolit rezervleri Çizelge 3.3’te verilmektedir (DPT, 1996; Özdemir, 2007; Yurtoğlu, 2007).

Çizelge 3.3 : Türkiye’de zeolit rezervleri (DPT, 1996; Özdemir, 2007; Yurtoğlu, 2007).

Bölge	Zeolit türü
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yonca ağaç	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Erionit
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihalicçık	Analsim
Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim

3.4 Klinoptilolit

Pirsson tarafından 1890’da bulunan klinoptilolit, 1932’de Schaller tarafından klinoptilolit olarak adlandırılmıştır. Kimyasal formülü $(Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$ olan klinoptilolitte Na ve K’un yanısıra Ca, Mg, Sr, Ba gibi katyonlar da bulunmaktadır. Na ve K gibi tek değerlikli katyonların toplamı M, Ca, Mg, Sr ve Ba gibi iki değerlikli katyonların toplamı D ile adlandırılır. $M/(M+D)$ oranı 0,07 ile 1,0 arasında değişmektedir (Bozoğlu, 2010).

Klinoptilolit, höylanditle çok yakın özellikler göstermektedir. Si/Al oranı klinoptilolit ve höylanditin ayırımında kullanılmaktadır. Höylanditte düşük Si/Al oranı, klinoptilolitte ise yüksek Si/Al oranı söz konusudur. Bu zeolitleri Si/Al oranı höylandit için 4’ün altında, klinoptilolit içinse 4’ün üstündedir. Klinoptilolitte kalsiyum, potasyum ve sodyum katyonları ana katyonlardır. Sheppard’a göre $(Na+K)/(Na+K+Mg+Ca)$ oranı 0,5’ten büyükse höylandit, küçükse klinoptilolittir. Klinoptilolit 800°C’ye kadar stabilitesini korurken, höylandit 350°C civarında faz dönüşümüne uğramaktadır (Yurtoğlu, 2007; Bozoğlu, 2010).

Dünya'daki klinoptilolit rezervlerinin büyük çoğunluğu Balkanlar ve Amerika'da bulunmaktadır. Dünya'da klinoptilolit bulunduğu ülkeler Çizelge 3.4'te verilmiştir (Bozoğlu, 2010).

Çizelge 3.4 : Dünya'daki klinoptilolit rezervlerinin bulunduğu ülkeler (Bozoğlu, 2010).

Ülke	Kalite	Ülke	Kalite
Bulgaristan	Mükemmel	İran	Mükemmel
Çekoslovakya	İyi	İsrail	Mükemmel
Danimarka	Fakir	Pakistan	İyi
Fransa	İyi	Çin	Mükemmel
İngiltere	Fakir	Japonya	Mükemmel
Macaristan	Mükemmel	Kore	Mükemmel
Polonya	İyi	Yeni Zelanda	İyi
Romanya	Mükemmel	Avustralya	İyi
Rusya	Mükemmel	Arjantin	Mükemmel
İspanya	Fakir	Şili	Mükemmel
İsviçre	Mükemmel	Küba	Mükemmel
Yugoslavya	Mükemmel	Meksika	Mükemmel
Türkiye	Mükemmel	Panama	Mükemmel
Angola	İyi	A.B.D.	Mükemmel
Güney Afrika Cum.	Mükemmel	Kanada	İyi
Tanzanya	Mükemmel		

3.5 Klinoptilolit Kullanım Alanları

Klinoptilolit kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır (Özdemir, 2007):

- Çevre kirliliğinin kontrolünde
 - radyoaktif atıksulardan Cs, Sr ve Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında
 - endüstriyel atıksulardaki ağır metallerin gideriminde
 - kentsel atıksulardan ve içme suyundan amonyum iyonunun uzaklaştırılmasında
 - sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştırılarak sertlik gideriminde
- Tarım ve hayvancılıkta
 - Hayvan çiftliklerinin atıksuyundan amonyum gideriminde
 - Toprağa klinoptilolit eklenerek azotun ortama yavaş salınımı sağlanarak bitki köklerinin zarar görmesinin önlenmesinde
 - Balık çiftliklerinde amonyum gideriminde
 - Hayvan yemi katkı maddesi olarak
 - Toprağın su tutma kapasitesini dengelemek için toprak şartlandırıcısı olarak

- Enerji sektöründe
 - Endüstriyel gaz ayırım işlemlerinde, moleküler elek olarak
 - SO₂, CO₂ ve H₂O gazlarının adsorplanarak doğal gazın saflaştırılmasında
- Kağıt üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilir.

3.6 Klinoptilolit Toprağa Uygulanması

Klinoptilolit çeşitli avantajları sebebiyle bitki yetiştiriciliğinde toprağa uygulanması önerilmektedir. Ayan (2001)'ın çalışmasında açık alan ve sera bitki yetiştiriciliğinde zeolit kullanılmasıyla, zeolit toprağa gübreyle verilen potasyum ve amonyumu kontrollü olarak ve yavaş yavaş toprağa salması sebebiyle gübre kullanımını azaltması, azot kayıplarını azaltarak çevre kirliliğinin önlenmesi; su tutma kapasitesi sebebiyle yağış veya sulama rejimindeki yanlışlıklardan kaynaklanabilecek kök çürümelerine karşı nem içeriğinin kontrolünde kullanılabilmesi ve kurak dönemde bitkiye su sağlaması gibi faydalar elde edileceği belirtilmektedir.

Polat ve diğ. (2005) klinoptilolit kullanımının marul yetiştiriciliğinde verime etkisini belirlemek amacıyla marula aynı miktarda gübre ve farklı miktarda klinoptilolit uygulayarak denemeler yapmıştır. Klinoptilolit kullanımının bitki gelişimine olumlu etki yaptığı, ilk yıl aşırı yağış olmasına rağmen klinoptilolit iyon tutma ve yavaş salma özelliği nedeniyle gübre yıkanmasını önleyerek kontrole göre klinoptilolit uygulanan bitkilerde daha iyi sonuç alınmıştır. Sulamanın kontrollü olduğu durumlarda dekara 80 kg zeolit uygulamanın %15 verim artışı sağladığı gözlenmiştir.

Gül ve diğ. (2005) çalışmasında toprak yerine zeolit ve/veya perlit kullanılması durumunda, bitki tarafından alınan potasyum miktarlarını ve yetiştirme ortamından yıkanan potasyum miktarlarını belirlemek için göbek salataya suni gübre uygulayarak denemeler yapmışlardır. Bitki tarafından alınan potasyum en çok zeolitte yetiştirilen bitkide ve sulama suyuyla kaybedilen en az potasyum da yine zeolitte yetiştirilen bitkide elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre zeolit, gübre kullanım etkinliğini artırarak topraksız tarımda sürdürülebilirliğin sağlanmasına katkı sağlayabileceği belirtilmektedir.

Kurama ve diğ. (1999) buğday ve salatalığın çimlenmesine, büyüme ve gelişmesine Bigadiç klinoptilolitinin etkisini belirlemek için bitkilere suni gübre, suni gübre ile muamele edilmiş klinoptilolit ve amonyum klorürle muamele edilmiş klinoptilolit

uygulaması yapmıştır. Çimlenme aşamasında klinoptilolit in amonyumu yavaş salması sebebiyle suni gübrelerle daha iyi sonuçlar alınmıştır. Bitkinin büyüme ve gelişimi açısından direkt suni gübre ile suni gübreyle muamele edilmiş klinoptilolit uygulaması karşılaştırıldığında işlenmiş klinoptilolit le daha iyi sonuç alınmış, en iyi sonuç ise amonyum klorür ile muamele edilmiş klinoptilolit le elde edilmiştir. Klinoptilolit gübreyi yavaş saldığı için işlenmiş klinoptilolitlerle daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

3.7 Amonyum, Fosfor ve Potasyumun Adsorpsiyon/İyon Değişimi ile Giderimi

Doğal bir zeolit ve katyon değiştirici olan klinoptilolit in teorik katyon değiştirme kapasitesinin 3 değişik yöntemle belirlenebileceği Leyva-Ramos ve diğ. (2004) tarafından gösterilmektedir. Birinci yöntemde zeolit in Al^{3+} içeriği, 2. yöntemde Al^{3+} ve Fe^{3+} içeriği, 3. yöntemde ise Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} esas alınarak hesaplama yapılmaktadır. Hesaplama da kimyasal analizi yapılan klinoptilolitlerin içerdikleri iyonların yüzdesi kullanılarak teorik katyon değiştirme kapasitesi, iyonların ekivalan cinsinden klinoptilolit içindeki miktarlarının, kütle cinsinden klinoptilolit miktarına oranı, mek iyon/g klinoptilolit, olarak hesaplanmaktadır. Birinci yöntemde sadece alüminyum iyonunun miktarı, ikinci yöntemde alüminyum ve demir iyonlarının miktarları toplamı ve üçüncü yöntemde ise değişebilir iyonlar olan kalsiyum, sodyum, potasyum ve magnezyum miktarlarının toplamı klinoptilolit miktarına bölünerek hesaplama yapılmaktadır. Leyva-Ramos ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada kullanılan Meksika'nın iki farklı bölgesinden alınan TAM2, SAL2, SON1 ve SON2 adını verdikleri klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasiteleri üç değişik hesap içinde Çizelge 3.5'te, Çizelge 3.6'da ise Yurtoğlu (2007) tarafından Türkiye'nin farklı bölgelerinden temin edilen klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasiteleri verilmektedir. Değişebilir iyon bazında farklı klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitesi 2,0-2,5 mek/g arasında değişmektedir.

Inglezakis (2005), teorik katyon değiştirme kapasitesini klinoptilolit üzerindeki değişebilir iyonları (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+}) esas alarak hesaplamaktadır ve birim hücre formülünden klinoptilolit için hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesini 2,16 mek/g olarak vermektedir. Aynı kaynakta içeriği %100 klinoptilolit olan zeolitler için bu değer $2,32 \pm 0,12$ mek/g olarak verilmektedir.

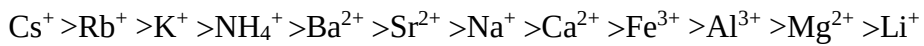
Çizelge 3.5 : Farklı klinoptilolit numunelerinin (TAM, SON1, SON2 ve SAL1) teorik katyon değiştirme kapasitesi (Leyva-Ramos ve diğ., 2004).

Klinoptilolit	TAM	SON1	SON2	SAL1
Teorik katyon değiştirme kapasitesi (mek Al/g)	1,88	2,23	2,26	2,49
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (Al + Fe)/g]	2,00	2,29	2,33	2,78
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (K+Na+Ca+Mg)/g]	2,26	2,31	2,32	2,52

Çizelge 3.6 : Türkiye'deki klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasitesi (Yurtoğlu, 2007).

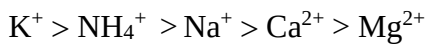
Klinoptilolit	Göğdes	Bigadiç	Yalova
Teorik katyon değiştirme kapasitesi (mek Al/g)	2,29	2,29	2,26
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (Al + Fe)/g]	2,43	2,46	2,41
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (K+Na+Ca+Mg)/g]	2,06	2,20	2,30

Evsel atıksudaki, büyük bir kısmı idrardan kaynaklanan, azot ve fosfor, atıksu deşarjlarında kontrol edilmesi gereken başlıca besi maddeleridir. Atıksu arıtımında besi maddelerinin giderimi ve kontrolü için fizikokimyasal ve biyolojik birçok arıtma metodu uygulanabilmektedir. Amonyum gideriminde uygulanan fizikokimyasal yöntemlerden iyon değişimi prosesi de bunlardan biridir. Doğal bir zeolit ve katyon değiştirici olan klinoptilolit, amonyuma karşı yüksek seçiciliği bulunması sebebiyle amonyum gideriminde tercih edilmektedir. Klinoptilolit sularda benzer konsantrasyonlardaki katyonlar arasındaki seçicilik sırası Ames tarafından;



olarak verilmektedir (Koon ve Kaufman, 1975).

Cooney ve diğ. (1999) tarafından da klinoptilolit seçicilik sırası benzer şekilde



olarak verilmektedir.

Bu sıralamalara göre amonyum ve potasyum, sularda ve atıksularda yaygın olarak bulunabilecek katyonlar arasında, klinoptilolit tarafından en fazla tercih edilen iyonlar arasında yer almaktadır.

Yurtoğlu (2007) klinoptilolit ile amonyum gideriminde gerçekleşen prosesin ne kadarının iyon değişimi olduğunu belirlemek için Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleriyle amonyum klorür çözeltisinde yaptığı deneylerde amonyum giderimlerinin minimum %70, ortalama %86 oranlarında iyon değişimi mekanizmasından kaynaklandığını belirlemiştir.

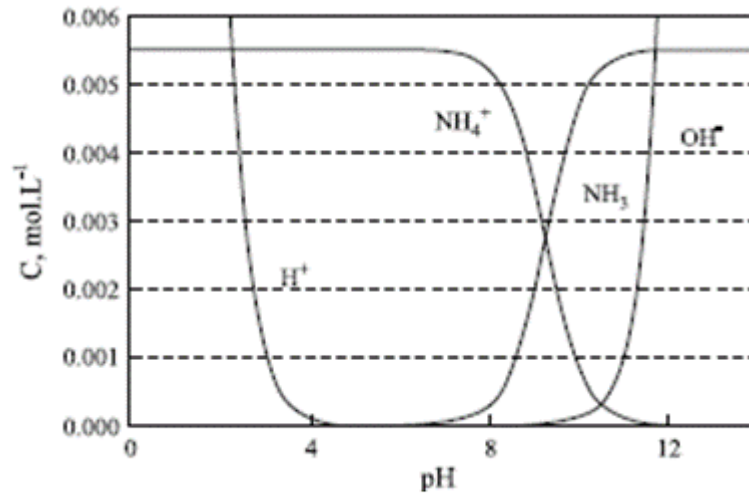
Klinoptilolit ile iyon değişimi prosesinde iyon değişim dengesine ve kapasitesine etki eden faktörler olan dane boyutu, pH, sıcaklık, yarışan iyonların varlığı ve miktarının etkileri ile sürekli sistemlerde bunlara ilave olarak temas süresi, giriş konsantrasyonu, besleme programı ve yükü gibi işletme ve tasarım parametreleri de çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır.

İyon değişiminde dane boyutu küçüldükçe iyon değiştiricinin kullanılabilir yüzey alanı arttığından iyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır. Çizelge 3.7’de farklı klinoptilolitlerle sentetik çözelti ve atıksuda yapılan deneylerde dane boyutu küçüldükçe giderim oranının arttığı görülmektedir.

İyon değişiminde kapasiteye etki eden faktörlerden bir diğeri de pH’tır. Bunun yanında klinoptilolit ile amonyum gideriminde pH’ın amonyum/amonyak dengesini etkilemesi sebebiyle de ayrıca etkisi bulunmaktadır. İyon değişiminde klinoptilolit ile amonyağın iyon formu olan amonyum formu giderildiğinden kullanımında pH’a dikkat edilmelidir. Şekil 3.1’e (Englert ve Rubio, 2005) bakıldığında düşük pH’larda amonyum formu baskın olmasına karşın, pH 8’den itibaren amonyum formunun konsantrasyonunun düştüğü ve amonyak formunun konsantrasyonunun yükseldiği görülmektedir. Bu sebeple yüksek pH’larda iyon değişimi etkisini kaybedeceğinde amonyum gideriminde pH 8’in altında çalışılması güvenli tarafta kalmayı sağlayacaktır. pH etkisi açısından yapılmış olan çalışmalarda, farklı klinoptilolitlerle sentetik çözelti ve atıksudan amonyum gideriminde elde edilen uygun pH değerleri en iyi sonuçlarla birlikte Çizelge 3.8’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en iyi sonuçların pH 3 ile 8 arasında alındığı belirtilmektedir. Genelde pH 6-8 arasında önemli bir fark görülmemekte pH 8’den sonra kapasitede önemli düşüş olduğu ifade edilmektedir.

Çizelge 3.7 : Farklı bölge klinoptilolitlerinin amonyum tutma kapasitesine dane boyutunun etkisi.

Klinoptilolit	Dane boyutu mm	Çözelti	Konsantrasyon mg NH ₃ -N/L	Giderim %	Kaynak
Çankırı- Çorum	2,36	Sentetik	105	40	Kuleyin ve Ergun, 2004
	0,850			50	
	0,212			80	
Belçika	4-6	Evsel atıksu		50	Aiyuk ve diğ., 2004
	2,5-4			54	
	1-2,5			61	
	mm		mg NH ₄ -N/L	mg N/g	
Çin	>0,90	Sızıntı suyu	57	0,80	Wang ve diğ., 2006
	0,45-0,90			0,94	
	<0,45			1,07	
	mm		mg NH ₄ /L	mg NH ₄ /g	
Ukrayna	1,4-2,0	Sentetik	100	18,51	Sprunskyy ve diğ., 2005
	1,0-1,4			19,24	
	0,71-1,0			20,37	
	0,5-0,71			21,52	
Gördes	2-4	Sentetik	100	22	Yurtoğlu, 2007
	1-2			23	
	0,5-1			25	
	2-4	Evsel atıksu	100	19	
	1-2			23	
	0,5-1			28	
Yalova	2-4	Sentetik	100	6	Yurtoğlu, 2007
	1-2			9	
	0,5-1			10	
	2-4	Evsel atıksu	100	5	
	1-2			5,5	
	0,5-1			8	
Bigadiç	2-4	Sentetik	300	18	Belcer Baykal ve diğ., 2005d
	1-2			19	
	2-4	Evsel atıksu	50	8	
	1-2			10	



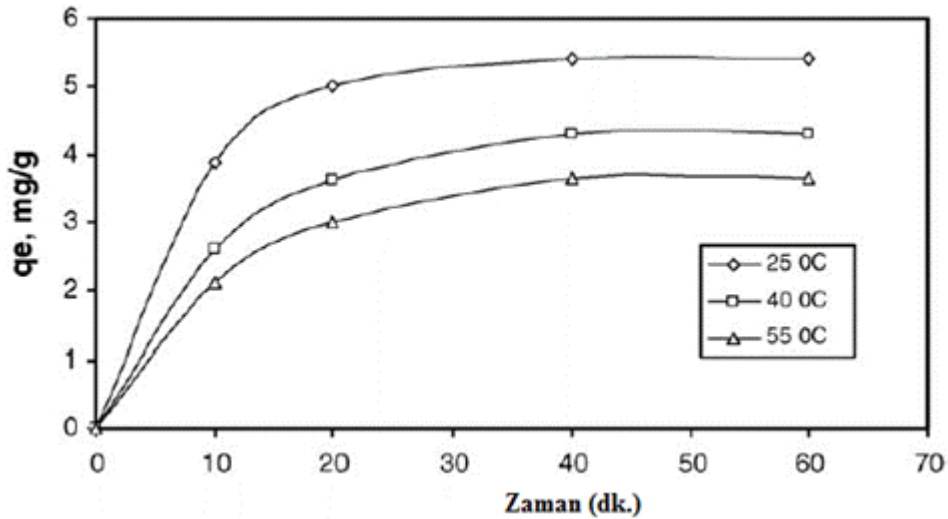
Şekil 3.1 : pH'a bağlı amonyak – amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005).

Sıcaklık iyon değişimine etki eden bir diğer faktördür. Artan sıcaklıkla klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesinin azaldığı çeşitli çalışmalarda görülmüştür bu da prosesin

ekzotermik olduğunu göstermektedir (Karadag ve diğ., 2006; Ji ve diğ., 2007; Gunay, 2007; Wang ve diğ., 2008). Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 25, 40 ve 55°C’de yapılan çalışmada klinoptilolitın amonyum tutma kapasitesi artan sıcaklıkla azalmaktadır (Karadag ve diğ., 2006).

Çizelge 3.8 : Klinoptilolitle amonyum gideriminde pH’ın etkisi.

Klinoptilolit	Çözelti	Amonyum	Kaynak
Çin	Sentetik	pH:6, 5-7	Ji ve diğ., 2007
Çin	Sentetik	pH:6, 4-8	Du ve diğ., 2005
Amerika	Sentetik	pH:7	Kithome ve diğ., 1999
Meksika	Sentetik	pH:3	Leyva-Ramos ve diğ., 2004
Şili	Sentetik	pH:6	Englert ve Rubio, 2005
Eskişehir ve Çankırı	Sentetik	pH:5-6	Genç ve diğ., 2001
	Evsel atıksu	pH:4-8	Koon ve Kaufman, 1975
Dogantepe-Amasya	Atıksu	pH:4	Sarıoğlu, 2005
Bigadiç	Evsel atıksu	pH:3-8, 6-8	İnan, 2001
Gördes	Sızıntı suyu	pH:7, 6-8	Karadag ve diğ., 2008



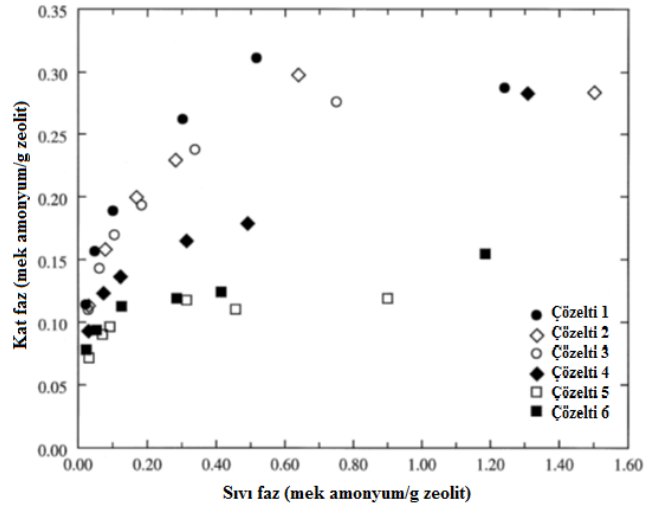
Şekil 3.2 : Sıcaklığın klinoptilolitın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Karadag ve diğ. 2006).

İyon değişiminde ortamda bulunan iyonlara ve iyon değiştiricinin seçiciliğine göre iyon değiştiricinin kapasitesi değişmektedir. Özellikle su ya da atıksudaki diğer iyonların konsantrasyonunun amonyum iyonundan belirgin miktarda fazla olması durumunda amonyumun giderimi önemli derecede azalabilmektedir (Jorgensen ve diğ., 1976). Cooney ve diğ. (1999) ortamda diğer iyonların bulunması halinde klinoptilolitın amonyum tutma kapasitesini incelemişlerdir. Çizelge 3.9’da çalışmada kullanılan çözeltiler verilmektedir. Şekil 3.3’te elde edilen amonyum kapasiteleri gösterilmektedir. Çözeltide kalsiyum ve magnezyum iyonlarının bulunması amonyum tutma kapasitesine benzer negatif etkiyi göstermiş ve amonyum ayırımında yaklaşık

%25 düşme gerçekleşmiştir. Ortamda potasyum iyonlarının olması, klinoptilolitin potasyuma amonyuma göre daha seçici olması sebebiyle, potasyumlu çözeltilerde amonyum tutma kapasitesi en düşük görülmektedir. Şekil 3.4'te potasyum ve kalsiyum iyonlarının ortamda olması durumunda klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi, artan iyon miktarlarıyla düşmekte potasyum iyonundan kalsiyuma göre daha çok etkilenmektedir (Farkas ve diğ., 2005). Çınar (2003) tarafından da klinoptilolitle amonyum gideriminde suyun sertliğinin amonyum giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 3.5'ten de görüldüğü gibi ortamda sadece amonyum olmasına göre suyun sertliği yani sudaki kalsiyum miktarı arttıkça amonyum giderim kapasitesinde önemli düşüşler gözlenmektedir.

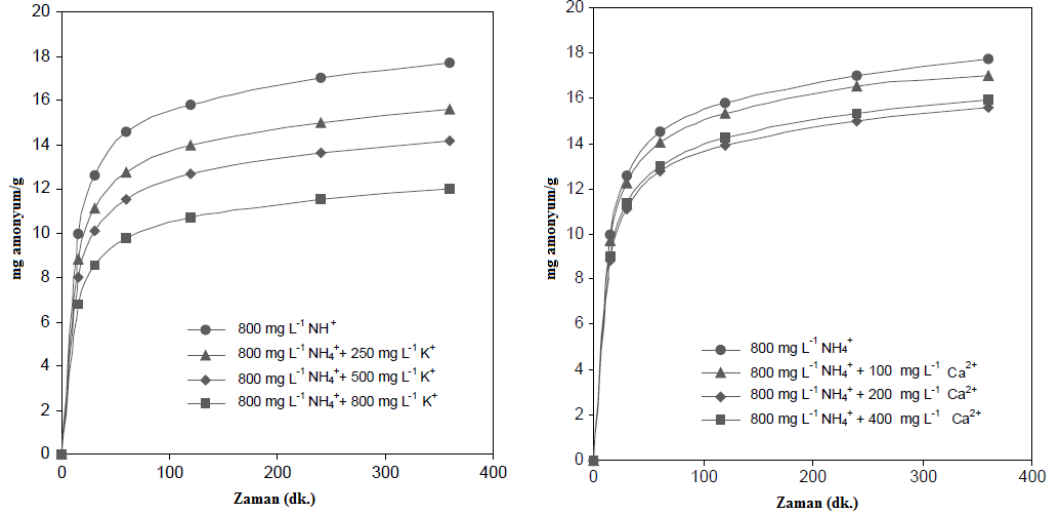
Çizelge 3.9 : Yarışan iyonların etkisini belirlemek için kullanılan çözeltilerin özellikleri (Cooney ve diğ., 1999).

	NH ₄ -N (mek/L)	Ca (mek/L)	Mg (mek/L)	K (mek/L)	Na (mek/L)
Çözelti 1	1,8	0	4,0	0	0
Çözelti 2	1,9	3,75	0.	0	0
Çözelti 3	1,9	2,0	2,0	0	0
Çözelti 4	1,6	0	2,0	0,4	0
Çözelti 5	1,4	1,9	0	0,4	0
Çözelti 6	1,4	0	0	0,8	0

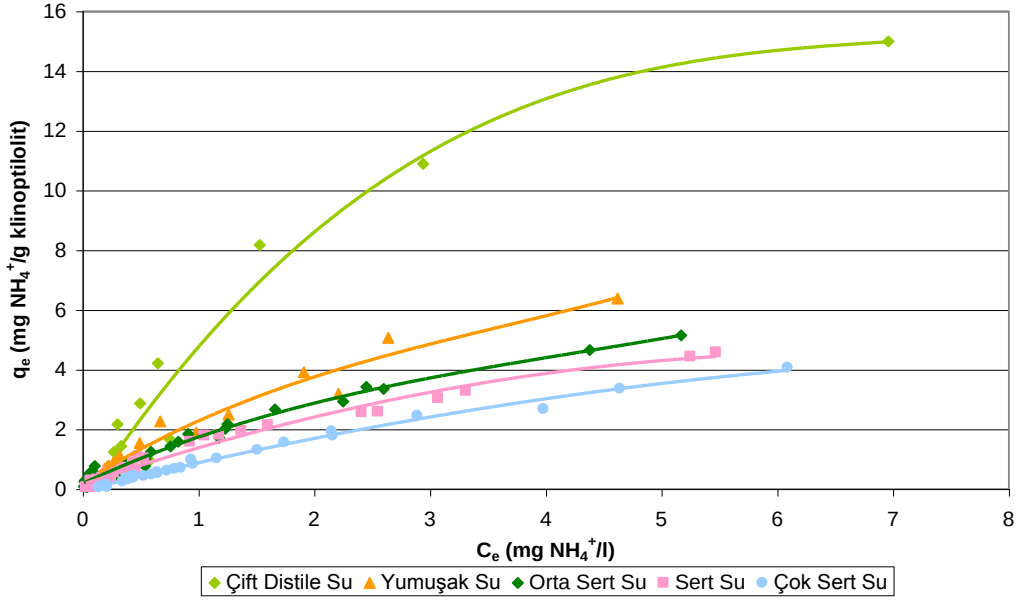


Şekil 3.3 : Ortamda yarışan iyonların olması halinde klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi (Cooney ve diğ., 1999).

Klinoptilolitin katyon gideriminde seçicilik sırası önemlidir. Bu nedenle klinoptilolitin yüzey formu giderilmek istenen katyondan daha az tercih ettiği bir forma dönüştürülerek giderilmek istenen katyon daha yüksek oranlarda ayrılabilir.



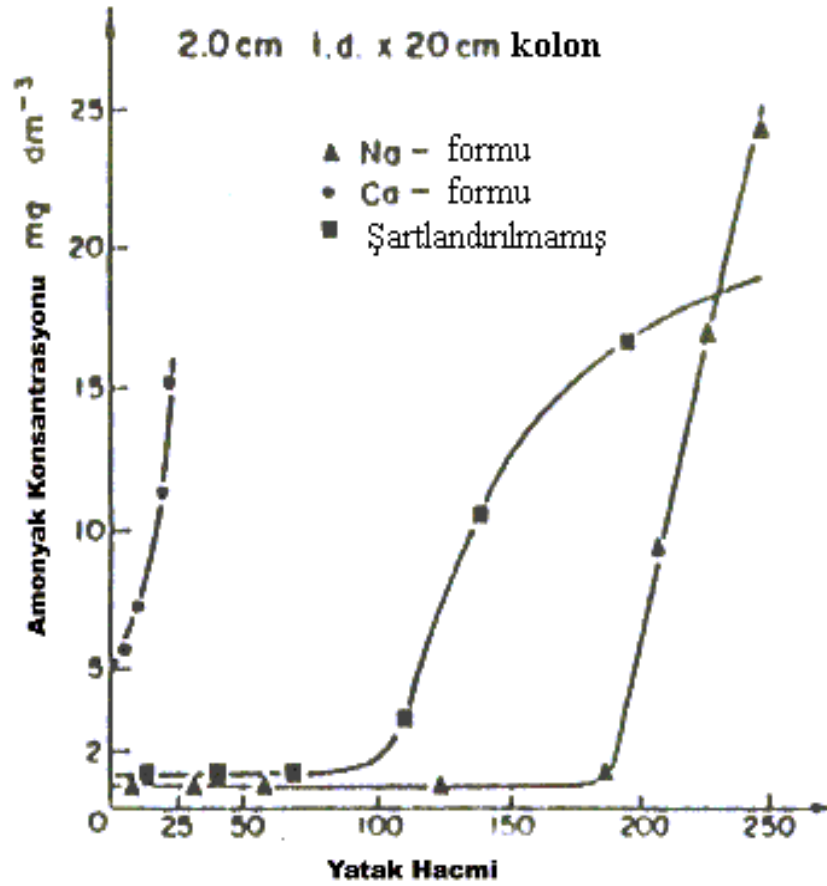
Şekil 3.4 : Çözeltideki potasyum ve kalsiyum iyonlarının klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Farkas ve diğ., 2005).



Şekil 3.5 : Suyun sertliğinin klinoptilolit amonyum giderimine etkisi (Çınar, 2003).

Hlavay ve diğ. (1982), şartlandırmanın klinoptilolit amonyum tutma performansına etkisini belirlemek amacıyla, şartlandırılmamış doğal klinoptilolit ile klinoptilolit sodyum ve kalsiyum formunun aynı şartlardaki sürekli sistemde kırılma noktası (breakthrough) eğrilerini çıkarmışlardır. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, sodyum formu klinoptilolit doğal haline göre çok daha iyi sonuçlar verirken, kalsiyum formu amonyum giderimi açısından yetersiz kalmaktadır. Cooney ve diğ. (1999)'nin çalışmasında da farklı formdaki klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi incelenmiştir. Çizelge 3.10'dan görüldüğü gibi klinoptilolit sodyum formu ile en yüksek kapasite elde edilmiştir. Cincotti ve diğ. (2001) Şekil 3.7'de verilen orijinal ve sodyum formundaki klinoptilolit amonyum tutma kapasitesini karşılaştırdığında,

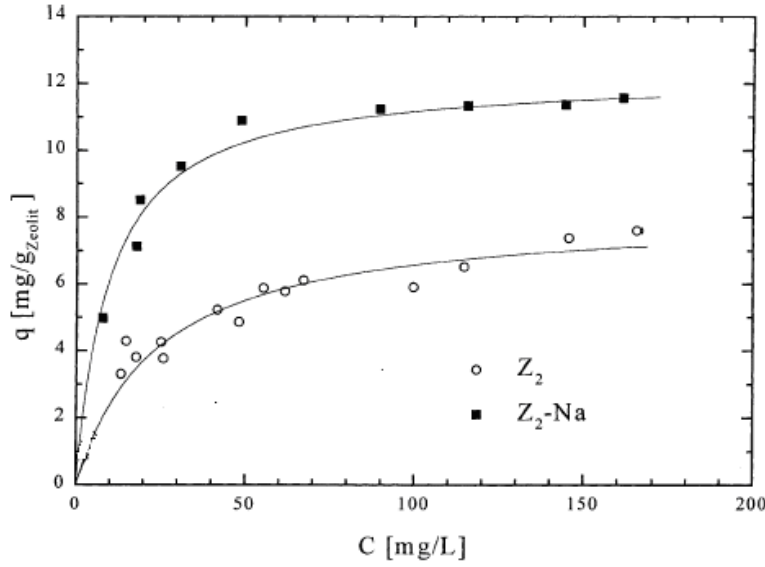
sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolitinin kapasitesi %50 artmıştır. Yurtoğlu (2007) tarafından Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin orijinal ve sodyum formuyla 100 mg NH₄/L içeren sentetik çözelti ve evsel atıksudan klinoptilolitlerle amonyum giderim verimleri karşılaştırıldığında, Çizelge 3.11’den de görüldüğü gibi verimin sodyum formunda önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Yurtoğlu (2007) ayrıca Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleriyle yaptığı şartlandırma deneylerinde 1 M NaCl çözeltisiyle 1 yatak hacmi/saat hızında 6-11 yatak hacminde sodyum çözeltisi geçirilerek klinoptilolitinin sodyum formuna çevrilebileceğini belirlemiştir.



Şekil 3.6 : Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982).

Çizelge 3.10 : Farklı formdaki klinoptilolitlerin amonyum tutma kapasitesi (Cooney ve diğ., 1999).

Form	Na	Ca	Mg	K	Orjinal
Kapasite, mek/g	1,5	1,1	1,1	1,0	1,2



Şekil 3.7 : Şartlandırılmanın klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi (Cincotti ve diğ., 2001).

Çizelge 3.11 : Farklı yöre klinoptilolitlerinde sodyum şartlandırmasının amonyum tutma kapasitesine etkisi (Yurtoğlu, 2007).

Klinoptilolit	Dane boyutu, mm	Çözelti	Kapasite artışı, %
Bigadiç	1-2	Sentetik	80
		Evsel atıksu	150
Yalova	1-2	Sentetik	50
		Evsel atıksu	100
	0,5-1	Sentetik	44
		Evsel atıksu	47
Gördes	1-2	Sentetik	26
		Evsel atıksu	53
	2-4	Sentetik	23
		Evsel atıksu	36

Bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında klinoptilolitle amonyum gideriminde en uygun formun zeolitin sodyum formu olduğu konusunda fikir birliğine varılmıştır (Koon ve Kaufman, 1975; Klieve ve Semmens, 1980; Hlavay ve diğ., 1982, Booker ve diğ., 1996, Cooney ve diğ., 1999; Cincotti ve diğ., 2001). Bu sebeple bu çalışmada da Gördes klinoptiloliti kullanılmadan önce 1 M NaCl çözeltisi ile 1 yatak hacmi/saat hızda 2 gün boyunca şartlandırılarak sodyum formuna çevrilmiştir.

Amonyumun klinoptilolit ile giderimi literatürde çeşitli çalışmalara konu olmuştur. Bu çalışmalar 1970'li yıllardan beri yapılmaktadır. Evsel atıksulardan klinoptilolit kullanarak iyon değiştirme yöntemi ile amonyum giderimi üzerine yoğunlaşan çalışmalar, literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmış ve başarılı sonuçlar

elde edilmiştir (Mercer ve diğ., 1970; Jorgensen, 1975; Koon ve Kaufmann, 1975; Liberti ve diğ., 1981; Sirkecioğlu ve Şenatalar, 1995; Komarowski ve Yu, 1997; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Lahav ve Green, 1998; Nguyen ve Tanner, 1998; Beler Baykal ve diğ., 1996a,b; 2003a,b, 2005a; Weatherley ve Miladinovic, 2004). Ayrıca konuyla ilgili çalışmaların geniş değerlendirilmesi Hedström (2001) tarafından yapılmıştır. İdrardan amonyum ayırımı ile ilgili çalışmalar 5. Bölüm’de verilmektedir.

Çalışmalarda Macaristan, Güney Afrika, Slovakya, Bulgaristan, Avustralya, Yeni Zelanda, Türkiye gibi farklı ülkelerin klinoptilolitlerinin amonyum giderimindeki başarısı araştırılmıştır (Hlavay ve diğ., 1982; Schoeman, 1986; Chmielewska-Horvatova ve diğ., 1992; Sirkecioğlu ve Erdem Şenatalar, 1995; Beler Baykal ve diğ., 1996b; Beler Baykal, 1998; Booker ve diğ., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Tanner, 1998; Kurama ve Kaya, 1998; Mc Veigh ve Weatherly, 1999; Cooney ve diğ., 1999; İnan, 2001; Leyva-Ramos ve diğ., 2004; Kuleyin ve Ergun, 2004; Sarioglu, 2005; Englert ve Rubio, 2005). Çizelge 3.12’de bu çalışmalarda elde edilen kapasite değerlerine bazı örnekler sunulmaktadır. Genelde 100 mg NH₄/L’den az amonyum içeren çözeltilerde farklı klinoptilolitlerin amonyum tutma kapasitesi 1 mek/g’ın altında kalmakta konsantrasyon yükseldikçe klinoptilolit kapasitesi de artmaktadır.

Sürekli sistemler ele alındığında en önemli parametre temas süresidir. Temas süresi, yatak hacminin debiye oranı olarak ifade edilmektedir. Yatak hacmi ise yatak yüksekliğine (iyon değiştirici miktarına) ve kolonun en kesit alanına göre değişmektedir. Dimova ve diğ. (1999), arıtılacak su ve iyon değiştirici arasındaki temas süresinin iyon değişimi uygulamalarında çok önemli bir tasarım parametresi olduğunu vurgulamışlar ve performansın verimli olmamasının ve kısa servis süresinin temel nedeninin temas süresi olduğunu belirtmişlerdir.

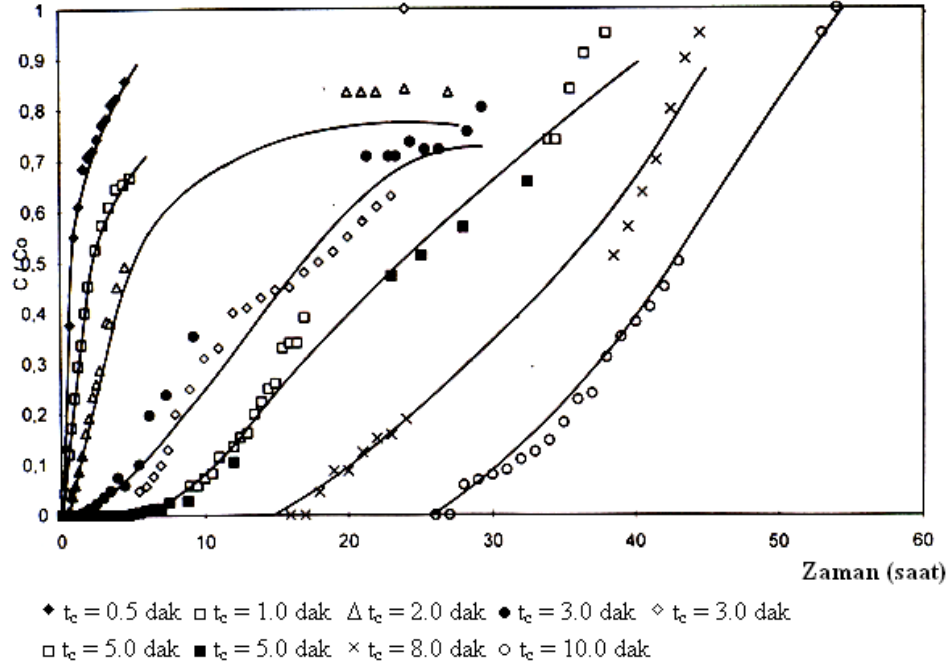
Belir Baykal ve diğ. (1996a,b), Belir Baykal ve Akça Güven (1997) ve Belir Baykal (1998) tarafından Bulgaristan Beli Plast klinoptiloliti kullanılarak yapılan temel deneylerde elde edilen kırılma noktası analizi çalışmalarından bir örnek Şekil 3.8’de sunulmaktadır. Bekleneceği gibi sürekli sistemlerde temas süresi arttıkça sistem performansı artmakta, yani kırılma noktasına ulaşma ve rejenerasyona alma süresi uzamaktadır. Temas süresinin 0,5 - 10 dakika aralığında olduğu kolon çalışmalarında, 3 dakika ve altındaki temas süresi ile işletilen kolonların çok çabuk dolduğunu ve işletim süresinin çok kısa olduğunu belirtilmiştir. Bu çalışmada, kullanılan temas

süreleri incelendiğinde kolon çalışmalarında, kolon işletimi açısından uygun temas süresinin 3 dakikadan büyük seçilmesi uygun bulunmuştur (Beler Baykal, 1998).

Çizelge 3.12 : Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri.

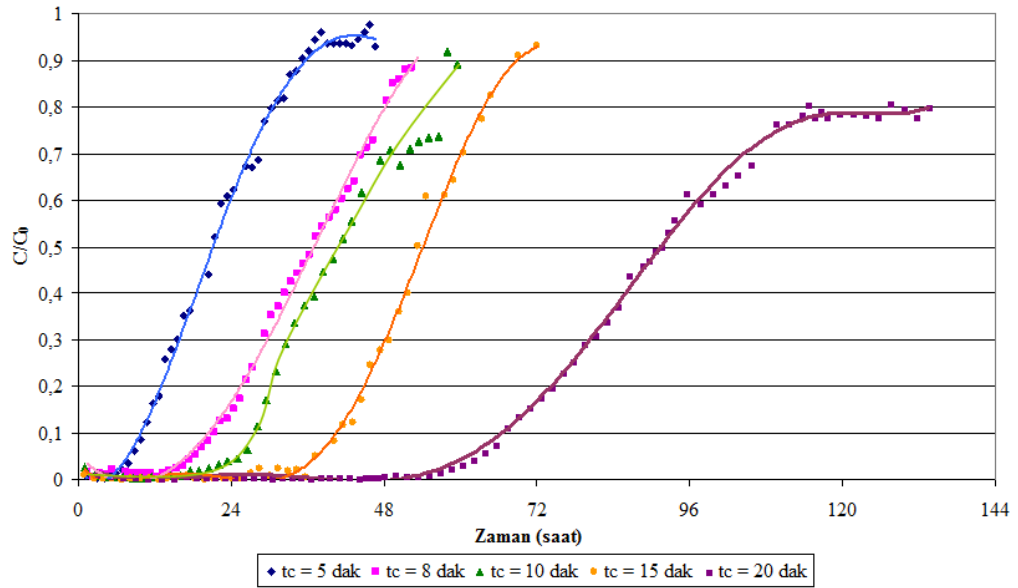
Klinoptilolit	Yüzey kapasitesi	Açıklama	Kaynak
Şili	1,02 mek/g	100 mg NH ₃ -N/L sentetik çözelti	Englert ve Rubio, 2005
Bulgaristan	11 mg NH ₄ /g	0-50 mg NH ₄ /L	Beler Baykal, 1998
Avustralya	4,5 mg NH ₄ -N/g	25-50 mg NH ₄ -N/L	Schoeman, 1986
	1,5 mek/g	Sentetik çözelti	Cooney ve diğ., 1999
Meksika	1,19-1,55 mek/g	150 mek/L	Leyva-Ramos ve diğ., 2004
Güney Afrika	4,5-4,7 mg NH ₄ -N/g	26-34 mg NH ₄ -N/L sentetik çözelti	Booker ve diğ., 1996
	1,42 mek/g	Çankırı-Çorum	Kuleyin ve Ergun, 2004
	1,65 mek NH ₄ /g	Amasya	Sarioglu, 2005
	1,20 mek/g	Bigadiç İzoterm çalışması	Kurama ve Kaya, 1998
	1,10 mek/g	Kolon çalışması	
	1,52 mek/g	Bigadiç Sentetik çözelti	Sirkecioğlu ve Erdem Şenatalar, 1995
	0,22 mek/g	Bigadiç 5 mg NH ₄ /L	İnan, 2001
	0,47 mek/g	20 mg NH ₄ /L	
	0,58 mek/g	Bigadiç 20 mg NH ₄ /L	Alkas ve diğ., 2012
	1,11 mek/g	Bigadiç 3000 mg NH ₄ /L Sentetik çözelti	Allar, 2006
Türk klinoptilolitleri	0,83 mek/g	Bigadiç	Yurtoğlu, 2007
	0,61 mek/g	Yalova	
	1,28 mek/g	Gördes (Evsel atıksu 100 mg NH ₄ /L)	
	0,46 mek/g	Bigadiç 57,8 mg NH ₄ /L	
		Gördes	Sarı, 2010
	0,88 mek/g	65,4 mg NH ₄ /L Evsel atıksu	

İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti kullanarak sabit yataklı kolonlarda, amonyum gideriminde temas süresi ile temas süresini etkileyen parametreler bazında yapmış olduğu irdelemede, temas süresinin belirleyici parametre olduğunu ve boyut büyütmede esas alınması gerektiğini teyit etmiştir.



Şekil 3.8 : Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Beler Baykal, 1998).

Beler Baykal ve diğ. (2005d) evsel atıksuyla farklı temas sürelerinde yaptıkları çalışmada 25 mg NH₄/L giriş konsantrasyonu için %90 giderim kabulüyle 5 dk. temas süresiyle servis süresi yarım gün olurken 20 dk. temas süresi için üç gün rejenerasyon ihtiyacı duyulmamaktadır (Şekil 3.9). Buradan seçilecek temas süresinin servis süresi/ rejenerasyon zamanını belirlemede önemli olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25 mg/L olan evsel atıksuda kırılma noktası eğrileri (Beler Baykal ve diğ., 2005d).

Amonyumun giriş konsantrasyonlarındaki değişkenlikler nedeniyle veya pik yükleme durumunda, biyolojik sistemlerde istenilen arıtma verimi zaman zaman elde edilememektedir. Bu durum standartlarla uyum için arıtma tesislerinde modifikasyon gereksinimini ortaya çıkartmaktadır. İyon değiştirme tek başına amonyum gideriminde kullanılabileceği gibi, biyolojik arıtmanın çıkış kalitesinin arttırılmasında da başarı ile kullanılacak ikinci kademe yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda klinoptilolit tek başına ve çeşitli filtre malzemeleri ile birlikte kullanmış ve kapasite veriminin yüksek olduğu gözlenmiştir (Beler Baykal ve diğ., 1994; Oldenburg ve Sekoulov, 1995; Beler Baykal ve diğ., 1996a,b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Gisvold ve diğ., 2000a,b; Hedstrom, 2001; İnan, 2001; Beler Baykal ve diğ., 2005b; Kocamaz Alkaş ve diğ., 2008). Bu çalışmalarda elde edilen iki önemli sonuç, klinoptilolitin on defa rejenere edilmesi sonucunda yaklaşık %10 gibi küçük bir kapasite kaybına uğradığı ve klinoptilolitin filtrelerde filtre malzemesi ile birlikte kullanımı durumunda amonyum giderim kapasitesinin kayda değer bir kayba uğramadığıdır (Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Kocamaz Alkas ve diğ., 2008).

Klinoptilolitin amonyuma karşı yüksek seçiciliği olduğundan amonyum tutma kapasitesi yüksektir, buna rağmen klinoptilolitin amonyum giderme ve ardından yüklenmiş klinoptilolitten amonyumun gübre olarak geri kazanımı konusunda literatür sınırlıdır. İkincil arıtma sularından amonyum ve/veya fosfat geri kazanımı için adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ile ayrılıp gübre olarak kullanılabirliği ile ilgili ise az sayıda çalışma bulunmaktadır (Liberti ve diğ., 1979; Beler Baykal ve diğ., 1996b; Perrin ve diğ., 1998; Hedström ve Amofah, 2008). Ayrıca 5. Bölüm’de de idrardaki amonyum, potasyum ve fosforun klinoptilolitle ayrımı ve geri kazanımı ile ilgili çalışmalar verilmiştir (Beler Baykal ve diğ., 2004, 2005c, 2011a,b).

Perrin ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada, amonyum sülfat ile doyurulmuş farklı dane çapında klinoptilolitlerin ve amonyum sülfat gübresinin farklı miktarlarda mısıra uygulanması durumunda, amonyum nitrat uygulamasında gübrenin miktarına bağlı olarak uygulanan azotun %10-73’ü kaybedilirken, amonyuma doyurulmuş klinoptilolitte bu oran %5’den azdır. Mısırın büyümesinde gübre ile doyurulmuş klinoptilolit uygulaması arasında fark bulunmamaktadır. Amonyuma doyurulmuş klinoptilolitle azotun büyük bir kısmı bitkiye geçmekte, amonyum sülfat gübresinde ise azotun önemli bir kısmı nitrat olarak sızıntı suyuyla kaybedilmektedir.

İdrarda bulunan besi maddelerinden biri olan fosforun atıksulardan giderimi ve geri kazanımı ile ilgili birçok yöntem kullanılmaktadır. Ancak klinoptilolit ile fosfor giderim çalışmaları literatürde sınırlı kalmıştır. Fosforun adsorpsiyon/iyon değişimi ile gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aşağıda verilmektedir (Valsami-Jones, 2004):

- Doğal olarak topraktan oluşmuş mineraller: demir oksit/oksihidroksit, allofan
- Doğal olarak oluşan toprak ve kum
- Mineral tortusundan türemiş malzemeler: vollastonit veya diğer doğal malzemeler
- Sentetik malzemeler: polimerik hidrojel, hidrotalsit
- Genleştirilmiş kil agregası
- Endüstriyel proseslerden oluşan atıklar: cüruf (elektrik ark fırını cürufu, yüksek fırın cürufu)

Fosfor gideriminde kullanılan adsorban/iyon değiştiricilerin fosfor tutma kapasitesi Çizelge 3.13'te verilmektedir. Fosfor gideriminde doğal malzemeler kullanılabileceği gibi sentetik malzemelerde kullanılabilmektedir. Fosfor gideriminde kullanılan malzemelerin kapasiteleri karşılaştırıldığında kapasitenin geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Doğal malzemelerden hidrotalsit en yüksek fosfor tutma kapasitesine sahip olan malzeme olarak öne çıkmakta bunu allofan, vollastonit ve zeolit izlemektedir. Sakadevan ve Bavor (1998) tarafından yapılan çalışmada, 200 mg P/L'ye kadar başlangıç konsantrasyonunda klinoptilolitle fosforun %50'sinden fazlası, bu değerden yüksek fosfor konsantrasyonlarında ise %30'unun tutulabildiği, en yüksek tutma kapasitesinin 2,15 mg P/g klinoptilolit olduğu belirtilmiştir. Nguyen fosfat sorpsiyon kapasitesini 0,15-0,29 mg/g olarak bulmuştur (Hedström, 2006).

Hedström (2006) tarafından yapılan çalışmada ise, vollastonit kullanıldığında fosfat gideriminde %90-93, amonyum da ise %3-14 verim elde edildiği, 14 mg PO₄-P/L için kapasitenin 0,19 mg PO₄-P/g vollastonit olduğu bulunmuştur. Klinoptilolit kullanıldığında ise fosfat giderimi %0-16 ve toplam fosfor giderimi %12-20, amonyum için giderim kapasitesi de 2,7 mg NH₄-N/g klinoptilolit olarak saptanmıştır. Hedström ve Amofah (2008) tarafından Gördes klinoptilolitiyle 1,8-2,4 mg PO₄-P/L içeren süzölmüş evsel atıksuyla yapılan denemelerde en yüksek %16 oranında fosfat ayrımı yapılabilmektedir.

Çizelge 3.13 : Farklı iyon değıştirici/adsorbanların fosfor giderim kapasiteleri.

Doğal malzemeler	Fosfor tutma kapasitesi, mg P/g	Kaynak
Hidrotalsit*	25-60	Valsami-Jones, 2004
Allofan	6-19	
İmogolit*	4	
Hematit-götit*	3-6	
Zeolit	10,3 mg TP/g	Kim ve diğ., 2009
Kil	0,09 TP/g	Park ve Jung, 2011
Doğal demir oksit kaplı kum	0,88 mg PO ₄ ³⁻ /g	Boujelben ve diğ., 2008
Vollastonit	0,38 - 12	Hedström, 2006
Aktif karbon	0,27 – 0,48	Tettenborn ve diğ., 2007
Zeogranül	0,69	
Zeolit	0,36	
Sentetik malzemeler		
Sentetik allofan	87	Valsami-Jones, 2004
Al-jel	70	
Fe-jel	60	
Alüminyum oksit	20	
Uçucu küller	0,05-3	
Genleştirilmiş kil agregası	3,5	
Yüksek fırın cürufu	0,4-44	
İtiryum karbonat	130	
Zirkonyum sülfat	105	Lee ve diğ., 2007
Kalsit	16,6	Lin ve diğ., 2011
Demir humat	3,4-11,5	Janos ve diğ., 2011
Alum çamuru	31,9	Babatunde ve Zhao, 2010
Fosfat ekstraksiyon üretim çamuru	2,44 – 5,64	Jellali ve diğ., 2010
Demir oksit kaplı tuğla parçaları	1,8 mg PO ₄ /g	Boujelben ve diğ., 2008
Sentetik demir oksit kaplı kum	1,5 mg PO ₄ /g	

* sentetik olarak da hazırlanabilir

Sarı (2010) evsel atıksudan klinoptilolitle amonyum giderimi için yaptığı çalışmalarda fosforu da takip etmiş, 1,0-2,0 mg PO₄-P/L giriş konsantrasyonu için Gördes klinoptiloliti ile %20 oranında giderim gözlemlemiştir.

Chmielewska ve diğ. (2013) çalışmasında klinoptilolitin fosfor ayırma kapasitesini 1400 mg/L için 12 mg/g olarak vermektedir. Klinoptilolitle fosfor ayırmanın fiziksel sorpsiyon ve klinoptilolitteki kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla fosfatın çökmesi sonucu oluşabileceğini belirtmektedir.

Klinoptilolit bir katyon değiştirici olması sebebiyle, fosfatın iyon değişimi ile çözeltiden ayrılması beklenmemektedir. Fosfat gideriminin kimyasal sorpsiyon ya da çökelme reaksiyonu ile olabileceği düşünölmüş klinoptilolit tutulan fosfatın suyla kolayca geri kazanılması ve kimyasal sorpsiyonun tersinirliğinin az olması sebebiyle fosfat gideriminin kimyasal sorpsiyon ile açıklanamayacağı, düşük çözünürlüklü bir Ca-P bileşinin oluşması sebebiyle ayırımının gerçekleşebileceği belirtilmektedir (Hedström ve Amofah, 2008).

Potasyum, amonyum ve fosfor gibi bir kirletici olmaması dolayısıyla atıksu yönetiminde önemli bir konu olarak ele alınmamaktadır. Bununla birlikte, klinoptilolit benzer konsantrasyonlarda potasyuma karşı amonyumdan daha fazla ilgisi olduğu bilinmektedir (Koon and Kaufmann, 1975). ECOSAN çerçevesinde kaynakta ayrılmış idrarda bir gübre etkin maddesi olan potasyumun klinoptilolit yardımıyla tutulması ve geri kazanımı konusunda evsel atıksu ve idrarda yapılmış çeşitli çalışmalar mevcuttur (Bayram, 2005; Sarı, 2010; Kocatürk, 2010). Sarı (2010) tarafından Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin maksimum potasyum tutma kapasitesi 12 mg K/L denge konsantrasyonu için sentetik potasyum çözeltisinde sırasıyla 15,2 ve 30,8 mg K/g klinoptilolit; evsel atıksuda 4 mg K/g klinoptilolit ve 10,5 mg K/g klinoptilolit olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada ayrıca yüklenmiş klinoptilolit üstünden şebeke suyu geçirilerek geri kazanım oranları belirlenmeye çalışılmıştır. Amonyum %86-94 oranında geri kazanılırken salınan amonyum iyonları yerine şebeke suyundaki potasyum tutulduğundan başta düşük bir potasyum salınımı gözlemlenmesine rağmen sonrasında potasyum klinoptilolit yüzeyinde amonyum yerine tutulmuş ve geri kazanım elde edilememiştir.

4. TOPRAK, BİTKİ BESİN MADDELERİ VE GÜBRE

Bu bölümde genel toprak özellikleri, Türkiye’deki toprakların özellikleri, bitki besin maddeleri ve etkileri, suni gübre üretim ve tüketim miktarları, bu çalışmada sera denemelerinde kullanılan arpa ve kolzanın Türkiye’de üretimi ve bu bitkilerin gübre ihtiyaçları hakkında bilgiler verilmektedir.

4.1 Toprak

Toprak, kayaların ve organik maddelerin, iklim, organizmalar ve topografyanın çok uzun süreli etkileri altında, çeşitli derecelerdeki fiziksel parçalanma, kimyasal ve biyolojik ayrışma ürünlerinden meydana gelen, içinde canlılar topluluğu barındıran, bitkilere büyüme yeri ve besin kaynağı görevi yapan, belli oranda su ve hava içeren, farklı özellikte katmanlardan kurulu, aktif, dinamik, üç boyutlu doğal bir maddedir (Bahtiyar, 2014).

Kimyasal bileşimi topraktan toprağa değişmekle beraber çok genel ve ortalama bir yaklaşımla inorganik toprakların, “demirli, magnezyumlu, kalsiyumlu, potasyumlu alüminosiklatlar”dan oluştuğu söylenebilmektedir ama belli bir kimyasal formülle ifade edilememektedir (Bahtiyar, 2014).

Toprak esas itibarıyla dört farklı yapı maddesinden meydana gelmektedir. Daha çok inorganik ve az miktarda da organik maddelerden oluşan katı kısım, genel toprak hacminin yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. Geriye kalan kısım ise, birbirlerine karşı değişen oranlarda su ve hava içeren gözenek boşluklarıdır. Toprak kütlesi, katı, sıvı ve gaz kısımlarının bir karışım olup, üç fazlı bir sistem özelliği taşımaktadır. Toprağı oluşturan bu kısımların oranı büyük değişiklikler göstermektedir. Bitki yetişmesine uygun ortalama bir toprakta yapı maddelerinin hacim olarak oransal miktarları:

1. Katı kısım= %50 (katı faz)

a. İnorganik maddeler = %45

b. Organik maddeler = %5

2. Gözenek boşlukları = %50

a. Sıvı = %25 (sıvı faz)

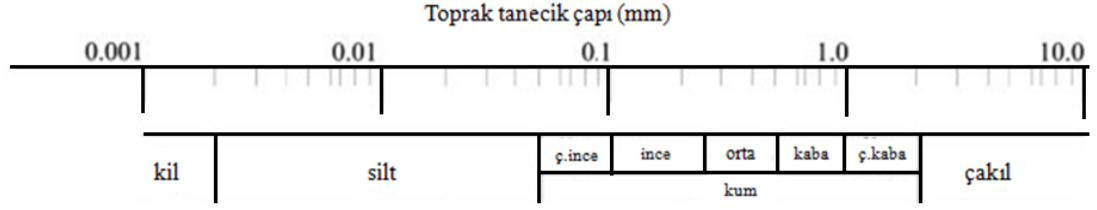
b. Hava = %25 (gaz faz)'dır (Bahtiyar, 2014).

Katı fazın çok büyük bir kısmını oluşturan inorganik tanecikler, kaya, taş ve çakıl iriliğinden başlayarak kum, silt, kil ve kolloidal büyüklüğe kadar değişen kaya ve mineral parçacıkları olup, kimyasal bileşim bakımından da farklılık göstermektedir. Katı fazın diğer bir kısmını da çözünabilir tuzlar oluşturmaktadır. Çözünabilir tuzlar ya toprağın sıvı fazı içerisinde çözünmüş halde bulunmakta veya katı fazın en ince kısmı olan killer ve diğer kolloidler tarafından adsorbe edilmekte ya da toprağın çeşitli derinliklerinde kristalleşmiş serbest tuzlar şeklinde yer almaktadırlar (Bahtiyar, 2014).

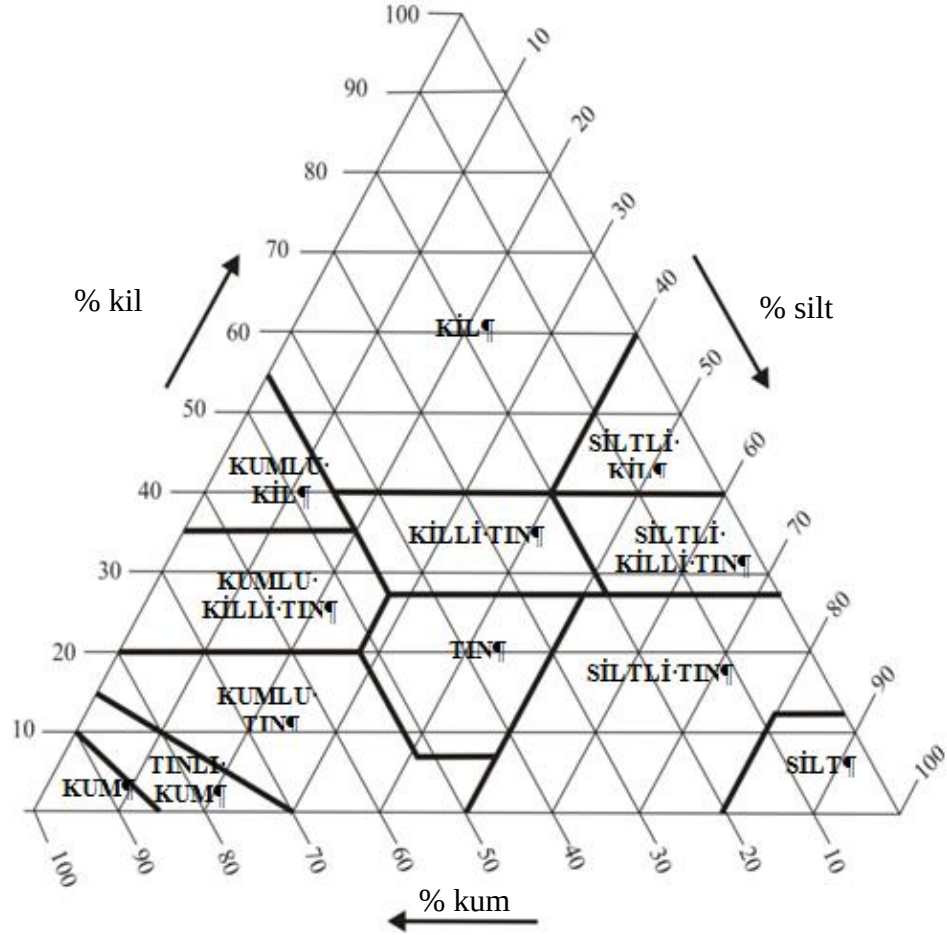
Toprağın sıvı fazı toprak suyudur. Sıvı faz, katı fazın tanecikler arasında yer alan gözenek boşluklarını, toprağın nem içeriğine göre kısmen veya tamamen doldurmaktadır (Bahtiyar, 2014).

Toprağın gaz fazı toprak havasıdır. Toprak havası, katı fazın arasında yer alan gözenek boşluklarının, toprak suyu tarafından işgal edilmemiş olan kısmını dolduran havadan oluşmaktadır. Toprak havası normal atmosferik havanın toprak içinde bulunan kısmı olmakla beraber, bileşimi atmosferik havadan farklıdır. En belirgin farkı, daha fazla CO₂ ve nem, daha az O₂ içermesidir (Bahtiyar, 2014).

Toprağı oluşturan kum, silt (mil) ve kil oranları toprak bünyesi olarak adlandırılmaktadır. Toprak farklı boyutlardaki kil, mil ve kumdan oluşmaktadır. Bu malzemelerin toprak içindeki nispi miktarları ve bunların birbirlerine göre oranları toprağın tekstürünü ifade etmektedir (Erpul, 2012). A.B.D. Tarım Bakanlığı tarafından toprağın tane çapına göre sınıflandırması Şekil 4.1 (Erpul, 2012)'de verilmektedir. Kil, toprağın en küçük tane boyutlu, çakıl ise en büyük tane boyutlu parçasıdır. Şekil 4.2'de toprak sınıflandırılması verilmektedir (Erpul, 2012). Toprağın sınıfına göre topraktaki boşluk oranı değişmektedir. Ayrıca toprağın tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta besin maddesi ve su tutma kapasitesi artmaktadır. Killi toprakta havalanma ve suyun sızması zor olmaktadır. Kumlu toprakta ise su ve havanın dolaşımı kolay olmaktadır (Bahtiyar, 2014). Toprağın türüne göre su infiltrasyon hızları Çizelge 4.1'de verilmektedir (FAO, 1988). Çizelgeden görüldüğü gibi kumlu topraktan su hızla geçerken killi toprakta çok yavaş geçmektedir.



Şekil 4.1 : Tane büyüklük çaplarına göre toprak fraksiyonlarının sınıflandırılması (Erpul, 2012).



Şekil 4.2 : Toprak bünye sınıflandırması (Erpul, 2012).

Çizelge 4.1 : Toprak türüne göre infiltrasyon hızları (FAO, 1988).

Toprak türü	Kumlu	Kum-tınlı	Tınlı	Killi-tınlı	Killi
İnfiltrasyon hızı, mm/saat	< 30	20 - 30	10 - 20	5 - 10	1 - 5

Bitki yaşamını destekleyen toprağın:

1. Yağmur ve sulama suyunu uygun miktarlarda geçirecek kadar gözenekli olması, ancak aşırı su ve besin madde kaybına neden olacak kadar da büyük gözenekli olmaması,

2. Nemi bitkinin ihtiyacını karşılayacak oranda tutabilmesi, taban suyunu yükseltecek kadar da tutmaması,
3. Bitki kök hücrelerinin iyi havalanmasını sağlayacak kadar oksijen içermesi, ancak köklerin nemli toprak taneleri ile temasını kesecek derecede de fazla havalanmaması gerekmektedir (Şarkış, 2014).

Çizelge 4.2’de toprağın bünyesine göre genel özellikleri verilmektedir. Çayır ve mera alanları için ince bünyeli, orman arazileri için kaba bünyeli, tarım arazileri için ise orta bünyeli toprakların elverişli olduğu belirtilmektedir (Şarkış, 2014).

Çizelge 4.2 : Toprak bünyesi ile toprak özellikleri arasındaki ilişki (Şarkış, 2014).

Gruplar	Özellikleri
İnce bünyeli topraklar (Ağır-killi topraklar)	Su tutma kapasitesi yüksek, su geçirgenliği kötü, çok az yıkanır, bitki besin maddesi içeriği zengindir. Kimyasal özellikleri iyi, fiziksel özellikleri kötü, işlenmesi güç, mutlak çayır ve mera arazileridir.
Orta bünyeli topraklar (Tınlı topraklar)	Tarım arazileri olarak en elverişli topraklardır.
Kaba bünyeli topraklar (Kaba kumlu topraklar)	Su tutma kapasitesi düşük, su geçirgenliği iyi, çok kolay yıkanır, bitki besin maddesi içeriği fakirdir. Kimyasal özellikleri kötü, fiziksel özellikleri iyi, işlenmesi kolay, orman arazileridir.

4.2 Türkiye Topraklarının Özellikleri

Türkiye’nin toplam yüzölçümü 777971 km²’dir ve en önemli doğal kaynaklarından birisi topraktır. Türkiye’deki toprak türlerinin bölgesel dağılımı Çizelge 4.3’te verilmektedir (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004). Türkiye ortalamasına bakıldığında toprakların önemli kısmının tınlı ve killi toprak olduğu görülmektedir. Tınlı toprağın ekimi kolaydır kil içeriği arttıkça toprağın işlenmesi zorlaşmaktadır.

Ülkemiz topraklarının %14,2’si 90 cm’den derindir; geriye kalan %85,8’in %11,9’u orta derin (50-90 cm) %30,5’i sığ (20-50 cm) ve %37,2’si ise çok sığ (<20 cm) toprak sınıfına girmektedir. Toprağın derinliği ekilecek ürünü etkilediğinden Türkiye’deki toprağın derinliğinin kısmen çok fazla olmaması dolayısıyla tarım arazisi olarak kullanıma, tüm arazi varlığının yalnızca %24’ü uygundur. Çizelge 4.4’te Türkiye topraklarının genel özellikleri verilmektedir. Türkiye genelinde toprağın önemli bir kısmı hafif alkalidir ve organik madde içeriği azdır. Bununla birlikte toprakların fosfor içeriği düşüktür, potasyum içeriği ise genel olarak yeterli veya fazladır (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Çizelge 4.3 : Türkiye topraklarının % toprak bünyesinin bölgesel dağılımı (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Bölgeler	Kumlu	Tınlı	Killi-tınlı	Killi	Ağır-killi
Trakya ve Marmara	7,3	38,0	44,1	10,2	0,4
Karadeniz	1,9	25,6	55,9	16,4	0,2
Orta Anadolu	3,6	40,2	48,1	7,5	0,6
Güneydoğu	1,6	33,9	56,1	8,4	-
Doğu Anadolu	0,5	37,8	55,4	6,0	0,3
Ege	1,9	47,1	37,2	13,6	0,3
Göller	6,2	45,8	38,5	8,9	0,6
Akdeniz	0,9	32,1	52,0	14,6	0,4
Türkiye ortalaması	3,4	37,9	47,9	10,4	0,4

Çizelge 4.4 : Türkiye topraklarının özellikleri (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

pH dağılımı, %				
4,0 - 4,9	5,0 - 5,9	6,0 - 6,9	7,0 - 7,9	8,0 - 8,9
Kuvvetli asit	Orta asit	Hafif asit	Hafif alkali	Kuvvetli alkali
0,9	4,5	13,4	76,5	4,7
Organik madde miktarı, %				
< 1	1 - 2	2 - 3	3 - 4	> 4
Çok az	Az	Orta	İyi	Yüksek
19,2	49,8	22,4	5,6	3,0
Fosfor, kg P ₂ O ₅ /dekar				
< 3	3 - 6	6 - 9	9 - 15	> 15
Çok az	Az	Orta	Fazla	Çok fazla
33,3	32,8	18,0	8,7	7,2
Potasyum, kg K ₂ O/dekar				
< 20	20 - 60	60 - 100	> 100	
Az	Yeter	Fazla	Çok fazla	
1,8	15,3	27,2	55,74	

Çizelge 4.5’te verilen Türkiye İstatistik Kurumu’nun 2012 verilerine göre 38.399.000 hektar tarım arazisi mevcuttur. Toplam arazinin yaklaşık %40’nın ekildiği, %38’inin çayır ve mera, %8’inin meyve, içecek ve baharat alanı, %2’sinin sebze bahçesi olduğu görülmektedir. Bu arazilerin %14’ü sulanabilmekte ve bu kuyu, akarsu, baraj, kaynak, göl ve gölet suları ile salma, yağmurlama ya da damla sulama yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Tarım alanlarında çiftlik gübresi veya kimyasal gübre kullanılmaktadır.

Çizelge 4.5 : Türkiye tarım alanlarının kullanımları (bin hektar) (TÜİK, 2012).

Toplam tarım alanı	Tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerin alanı		Sebze bahçeleri alanı	Süs bitkileri alanı	Meyveler, içecek ve baharat bitkileri alanı	Çayır ve mera arazisi
	Ekilen alan	Nadas				
38.399	15.463	4.286	827	5	3201	14.617

4.3 Bitki Besin Maddeleri

Bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için yeterli ışığa, uygun sıcaklığa, su, karbondioksit, oksijen ve çeşitli nütrientlere ihtiyaç bulunmaktadır. İyi kalitede ve yüksek verimde ürün elde etmek için tüm nütrientlerin miktarları yeterli olmalıdır. Bitkilerin büyümesi ve gelişimi için 13 elemente gereksinim duyulmaktadır. Bitkiler için önemli olan nütrientler bunların bitki tarafından kullanılabilen formları ve bitki bünyesindeki miktarları Çizelge 4.6'da verilmektedir. Bunların dışında bitkiler karbondioksitten karbon ve oksijen, sudan da hidrojeni kullanmaktadırlar. Bitki biyokütlesinin %95'ini oksijen, karbon ve hidrojen, kalan %5'ini ise diğer elementler oluşturmaktadır. Genellikle bitkideki nütrientlerin %80'i N ve K, %19'u P, S, Ca ve Mg, kalan %1 ise diğer mikronütrientlerdir (Roy ve diğ., 2006).

Çizelge 4.6 : Bitkiler için önemli nütrientler, bitkinin kullandığı formları ve bitki bünyesindeki miktarları (Roy ve diğ., 2006).

Element	Nütrient formu	Bitkideki tipik miktarları
<i>Makronütrientler</i>		
Azot (N)	NH_4^+ , NO_3^-	%1,5
Fosfor (P, P_2O_5)	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	%0,1-0,4
Potasyum (K, K_2O)	K^+	%1-5
Kükürt (S)	SO_4^{2-}	%0,1-0,4
Kalsiyum (Ca)	Ca^{2+}	%0,2-1,0
Magnezyum (Mg)	Mg^{2+}	%0,1-0,4
<i>Mikronütrientler</i>		
Bor (B)	H_3BO_3 , H_2BO_3^-	6-60 $\mu\text{g/g}$
Demir (Fe)	Fe^{2+}	50-250 $\mu\text{g/g}$
Mangan (Mn)	Mn^{2+}	20-500 $\mu\text{g/g}$
Bakır (Cu)	Cu^+ , Cu^{2+}	5-20 $\mu\text{g/g}$
Çinko (Zn)	Zn^{2+}	21-150 $\mu\text{g/g}$
Molibden (Mo)	MoO_4^{2-}	< 1 $\mu\text{g/g}$
Klorür (Cl)	Cl^-	%0,2-2,0

Nütrient eksikliği ve aşırılığı bitkiler üstünde çeşitli semptomlara sebep olmaktadır. Bunlarda bitkinin gelişimini etkileyerek böcek istilalarında zayıflamasına ve hatta bitkinin ölümüne sebep olmaktadır. Azot bitkide en çok bulunan nütrienttir. Bitki azotu, amonyum veya nitrat iyonu olarak bünyesine almaktadır. Azot, bitki sapının ve yapraklarının koyu yeşil renginden, bitkinin büyümesinden, dallanmasından, yaprak üretiminden, büyüklüğünden ve veriminden sorumludur. Azot eksikliğinde bitki büyüme hızı azalmakta, bitki kısa ve cılız kalmaktadır. Dallanma az ve yaprak alanı küçük olmaktadır. Yapraklar sararmakta, eksikliğin devam etmesi halinde yapraklar

kahverengi olup bitkinin ölmesine sebep olmaktadır. Azot toksisitesinin, azot eksikliğindeki gibi belirgin etkileri bilinmese de bitkinin büyümesini etkilemekte ve olgunlaşma evresini geciktirmektedir. Yüksek amonyum bitki büyümesi için toksik olabilmektedir. Alkali ortamda amonyak bitkinin içine nüfus ederek bitki metabolizmasını bozmaktadır. Potasyum bitkide azottan sonra en çok bulunan nütrienttir. Fotosentezde enzimlerin çalışmasında önemlidir. Bitkinin su kullanımının kontrolünü, böcek istilasına, hastalığa ve strese karşı dayanıklılığını sağlamaktadır. Potasyum eksikliği, yaprak kenarlarında sarılaşmaya, yanık görünümüne ve yaşlı yaprakların uçlarında kahverengileşmeye sebep olmaktadır. Bitki yavaş büyümekte, bodur kalmakta ve gövdesi zayıf olmaktadır. Böcek istilalarına ve hastalıklara karşı hassaslaşmaktadır. Bitki verimi düşmekte, düşük kalitede ürün vermektedir. Bitki terleme ile su kaybedip ve susuzluk çekmektedir. Fosfor, azot ve potasyuma göre bitkide daha az bulunmaktadır. Toprağın pH'ına göre fosfor, ortofosfat formunda (H_2PO_4^- veya HPO_4^{2-}) bitki tarafından kullanılmaktadır. pH yükseldikçe toprakta H_2PO_4^- azalmakta HPO_4^{2-} artmaktadır. Fosfor bitkinin büyümesinde, hücre bölünmesinde kök uzamasında, tohum ve meyve gelişiminde, olgunlaşma evresinin başında önemlidir. Fosfor içeren ADP ve ATP bitkinin enerji taşınımında kullanılmaktadır. Fosfor eksikliğinde, eski dokulardaki fosfor yeni dokulara doğru hareket etmektedir. Fosfor eksikliğinde bitki büyümesi sınırlı olmaktadır. Fosfor eksikliği bitkinin büyümesini, dallanmasını, kök gelişimini ve olgunlaşmasını geciktirmektedir. Semptomlar yaşlı yapraklarda gözükmeye başlamaktadır. Mavi-yeşilden kırmızıya doğru renklenme görülmektedir. Fosfor eksikliğinde RNA ve protein sentezi azaldığından fotosentez azalmaktadır. Fosfor fazlalığı ise yaprak dokusunda çürümeye sebep olmakta ve bitkiyi öldürmektedir (Roy ve diğ., 2006).

4.4 Gübre

Gübre endüstrisi; tarımda bitkiler için gerekli azot, fosfor, potasyum ve diğer bitki besin maddelerini üreten endüstri koludur. Gübre endüstrisinde ürünler azotlu gübreler, fosfatlı gübreler, potasyumlu gübreler, karışık gübreler ve bileşik gübreler olmak üzere 5 gruba ayrılmaktadır. Bu grupların içerdikleri gübre türleri aşağıda verilmektedir:

1. Azotlu gübreler: amonyum nitrat, amonyum sülfat, üre ve diğer azotlu gübreler
2. Fosfatlı gübreler: süper fosfat ve diğer fosfatlı gübreler

3. Potasyumlu gübreler: potasyum sülfat ve diğer potasyumlu gübreler
4. Karışık gübreler: değişik gübre tiplerinin fiziksel yollarla karıştırılması ile meydana gelen gübreler
5. Bileşik gübreler: azot, fosfor, potasyum ve diğer bitki besin elementlerini kapsayan maddelerin kimyasal yollarla birleştirilmesi suretiyle elde edilen gübreler (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Türkiye’de yaygın olarak kullanılan gübreler ve bitki besin maddesi içerikleri Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi gübreler ihtiyaç türlerine göre farklı oranlarda bitki besin maddesi içermektedir. Türkiye kimyasal gübre üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarına sahip olmadığından doğalgaz, fosfat kayası ve potasyum tuzları gibi ana hammaddelerin yaklaşık %95’i dışardan sağlanmaktadır. Türkiye toprakları genelde azot ve fosfor bakımından fakir, potasyum bakımından zengin olması sebebiyle kullanımı önerilen gübrelerin NPK oranları 1-1-0, 2-1-0, 1-2-0, 1-3-0, 1-1-1, 2-2-1 ve 4-1-1’dir (DPT, 2000).

Türkiye’de kullanılan kimyasal gübrelerin üretim ve tüketim miktarları Çizelge 4.8’de (TUİK, 2012) ve 2009-2013 yılları arasında kullanılan gübre miktarları Çizelge 4.9’da verilmektedir (TUİK, 2013). Çizelgelerden görüldüğü gibi gübre kullanımının önemli kısmını azotlu gübreler sonrasında fosforlu gübreler oluşturmaktadır. %33 N içeren amonyum nitrat, %26 N içeren amonyum nitrat, üre ve 20-20-0 en çok tüketilen gübrelerdir. Türkiye’de 2013 yılında 7.542.247 ton azotlu, 3.662.099 ton fosforlu ve 211.410 ton potasyumlu gübre tüketilmiştir. Buna göre gübreleme amaçlı 1.583.871 ton azot, 271.820 ton fosfor ve 87.712 ton potasyum kullanılmıştır.

Çizelge 4.7 : Yaygın olarak kullanılan gübreler ve bitki besin maddesi içerikleri (DPT, 2000).

Gübre cinsi	Kısa adı	% Bitki besin maddesi içeriği		
		% Azot (N)	% Fosfor (P ₂ O ₅)	% Potasyum (K ₂ O)
Kalsiyum amonyum nitrat	AN26	26		
Amonyum nitrat	AN33	33		
Amonyum sülfat	AS	21		
Üre		46		
Normal süperfosfat	NSP		18	
Triple süperfosfat	TSP		40-50	
Diamonyum fosfat	DAP	18	46	
Kompoze	NPK	0-25	0-30	0-20
Potasyum sülfat	PS			50
Potasyum nitrat	PN	13		46
Kalsiyum nitrat	KN	15		

Çizelge 4.8 : Türkiye’de kimyasal gübre üretim ve tüketimleri (ton) (TÜİK, 2012).

Gübre cinsi	Üretim	Tüketim	İthalat	İhracat
Amonyum sülfat	207.180	467.729	259.456	19.742
Amonyum nitrat (%26 N)	722.444	883.212	61.173	50.781
Amonyum nitrat (%33 N)	536.199	995.848	357.969	93.397
Üre	437.844	872.413	743.877	3.931
Normal super fosfat		2.988	3.571	954
Triple süper fosfat	120.240	242.22	6.408	3.504
Diamonyum fosfat	250.267	460.497	371.167	76.097
20-20-0	530.195	672.532	172.865	20.252
20-20-0+Zn	350.800	347.294		450
15-15-15	155.742	202.751	26.158	22.291
15-15-15+Zn	84.725	83.703		325
20-10-10		1		
12-30-12	101.813	134.217	30.557	150
10-25-20	35.307	24.468		8.720
13-0-46		25.865	21.500	130
16-0-0		7.727	5.597	63
16-20-0	13.900	33		13.900
10.15.25	48.396	47.596		525
25-5-10	44.987	48.834		13
20.32.0+Zn	17.061	16.195		
18.24.12+Zn	1.914	3.918		
12.20.12	2.142	2.129		
Potasyum sülfat		15.718	25.483	296
FİZİKİ TOPLAM	3.661.156	5.339.893	2.085.784	315.521
Azotlu (%21 N)	4.308.888	6.817.217	3.063.001	354.225
Fosforlu (%17 P ₂ O ₅)	2.570.287	3.129.299	1.303.844	289.791
Potashlı (%50 K ₂ O)	144.867	202.466	60.444	10.989
N	905.087	1.431.946	643.368	74.405
P	190.839	232.347	96.807	21.516
K	60.105	84.003	25.078	4.559
N-P-K TOPLAM	1.156.030	1.748.297	765.254	100.481

Çizelge 4.9 : Türkiye’de kullanılan kimyasal gübre miktarının yıllara göre dağılımı (TÜİK, 2013).

Miktar, ton	2009	2010	2011	2012	2013
Kullanılan gübre	10.278.731	9.592.752	9.074.308	10.148.982	11.415.756
Azotlu (%21 N)	6.730.852	6.397.089	5.995.500	6.817.217	7.542.247
Fosforlu (%17 P ₂ O ₅)	3.416.978	3.028.666	2.882.296	3.129.299	3.662.099
Potashlı (%50 K ₂ O)	130.901	166.997	196.512	202.466	211.410

4.5 Arpa ve Kolza

Türkiye’de 2013 yılında ekilen ve üretilen tahıl ve yağlı tohumların miktarları Çizelge 4.10’da verilmektedir (TÜİK, 2013). Türkiye’de tahıllardan en çok buğday sonrasında

arpa ve mısır üretilmektedir. Yağlı tohumlardan ayçiçeği ve pamuk tohumu en çok üretilmekte bununla birlikte kolza üretimi yıllar bazında artmaktadır.

Çizelge 4.10 : Türkiye tahıl ve yağlı tohum üretimi (TUIK, 2013).

Ürün adı	Ekilen alan (dekar)	Hasat edilen alan (dekar)	Üretim (ton)	Verim (kg/da)
Tahıllar				
Buğday	77.726.000	77.502.722	22.050.000	597
Arpa	27.205.100	27.175.596	7.900.000	603
Mısır	6.599.980	6.592.221	5.900.000	895
Çavdar	1.381.656	1.375.447	365.000	265
Çeltik	1.105.924	1.105.924	900.000	814
Yağlı tohumlar				
Ayçiçeği	6.097.839	6.096.620	1.523.000	425
Pamuk Tohumu	4.508.900	4.508.900	1.287.000	285
Soya	432.600	432.600	180.000	416
Yerfıstığı	399.428	399.426	141.263	354
Haşhaş	322.773	322.773	19.244	60
Kolza (Kanola)	311.272	311.091	102.000	328

Arpa ve kolzanın bünyesine aldığı azot, fosfor ve potasyum miktarları Çizelge 4.11’de verilmektedir (Roy ve diğ., 2006). Azot ve fosforun önemli kısmının arpanın tane kısmında potasyumun ise sap kısmında bulunduğu görülmektedir. Kolzanın bünyesinde de önemli miktarda azot ve potasyum bulunmaktadır.

Çizelge 4.11 : Arpa ve kolzanın bünyesindeki bitki besin madde miktarları (Roy ve diğ., 2006).

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
	kg/ton		
Arpa, tane	18,2	7,8	5,2
Arpa, sap	6,7	2,2	13,4
Kolza	35,0	6,9	30,1

Bitkiye uygulanacak bitki besin maddelerinin miktarları belirlenirken toprağın içeriği önemlidir. Toprağın türüne ve azot içeriğine göre arpa ve kolza için önerilen azot, fosfor ve potasyum miktarları Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13’te verilmektedir (DEFRA, 2010). Çizelgeden de görüldüğü gibi toprağın azot içeriğine göre önerilen besin maddesi miktarları değişmektedir. Arpa için genel olarak topraktaki miktarıyla uygulanacak azot gübresinin toplamda hektarda 240 kg N olması gerektiği görülmektedir. Gerekli azotun yarıdan azının toprakta olması durumunda fosfor ve potasyum uygulaması önerilmektedir. Kolza için de arpa ile benzer değerler geçerlidir.

Çizelge 4.12 : Arpa için önerilen besin maddeleri miktarları (DEFRA, 2010).

	Toprağın N içeriği, kg N/ha						
	< 60	61-80	81-100	101-120	121-160	161-240	> 240
	kg N/ha						
Arpa (kışın ekim)							
Kumlu toprak	150	120	90	60	30-60	0-30	0
Sığ toprak	210	190	150	120	60	20-60	0-20
Killi toprak	190	170	140	110	60	20-60	0-20
Derin siltli toprak	160	140	110	70	30	0-20	0
Arpa (ilkbaharda ekim)							
Kumlu toprak	110	80	50	30	0-30	0	0
Diğer topraklar	160	140	110	70	30	0-30	0
	kg P ₂ O ₅ /ha veya kg K ₂ O/ha						
Arpa (kışın ekim) (8 ton/ha)							
Fosfor	125	95	65	0	0	0	0
Potasyum	145	115	85-55	0	0	0	0
Arpa (ilkbaharda ekim) (6 ton/ha)							
Fosfor	110	80	50	0	0	0	0
Potasyum	130	100	70-40	0	0	0	0

Çizelge 4.13 : Kolza için önerilen besin maddeleri miktarları (DEFRA, 2010).

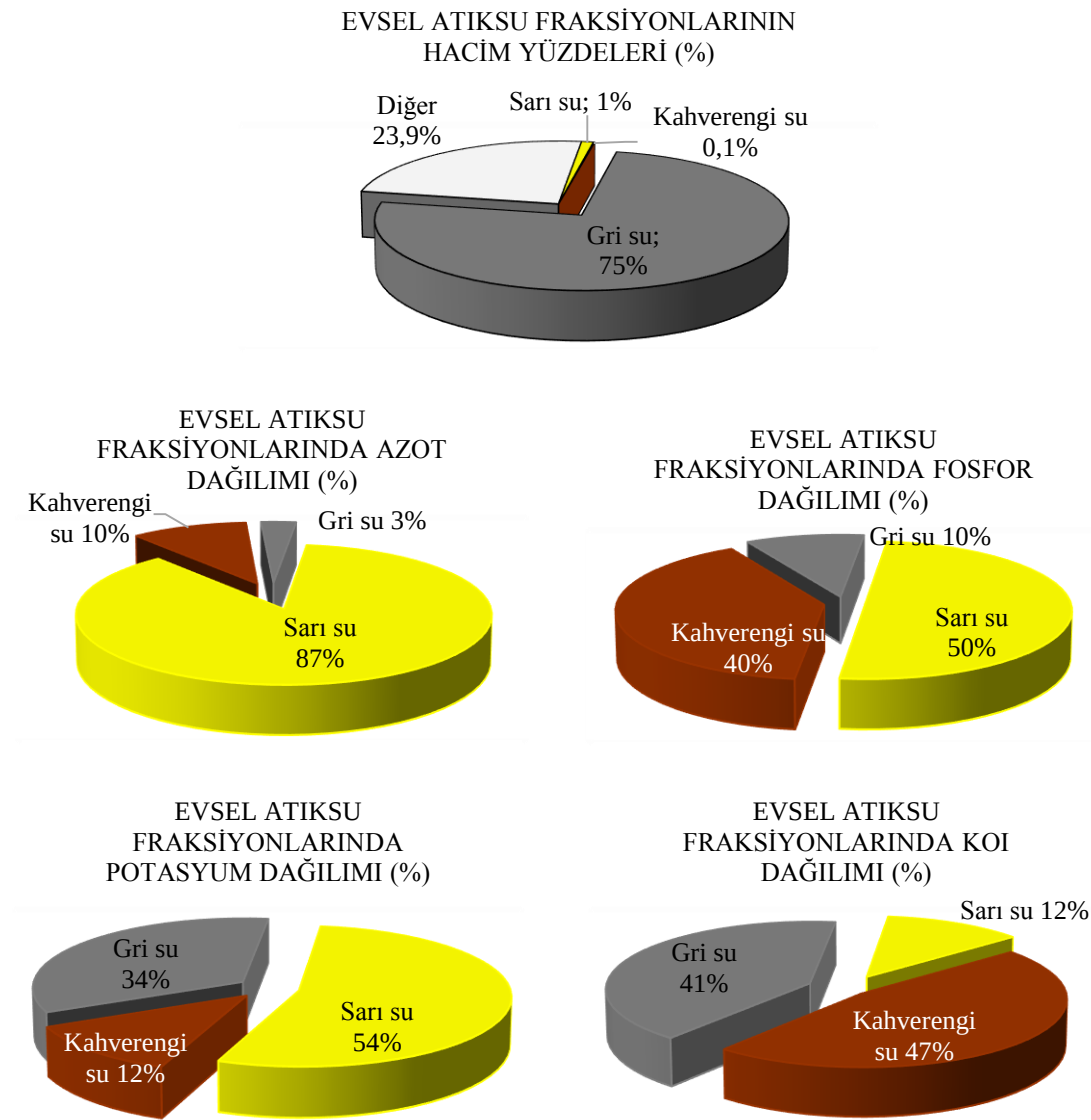
	Toprağın N içeriği, kg N/ha						
	< 60	61-80	81-100	101-120	121-160	161-240	> 240
kg N/ha							
Kolza (sonbahard a ekim)	30	30	30	0	0	0	0
Kolza (kışın ekim)	220	190	160	120	80	40-80	0-40
Kolza (ilkbaharda ekim)							
Kum toprak	120	80	50	0-40	0	0	0
Diğer topraklar	150	120	80	50	0-40	0	0
kg P ₂ O ₅ /ha veya kg K ₂ O/ha							
Kolza (kışın ekim) (3,5 ton/ha)							
Fosfor	110	80	50	0	0	0	0
Potasyum	100	70	40-20	0	0	0	0
Kolza (ilkbaharda ekim) (2 ton/ha)							
Fosfor	90	60	30	0	0	0	0
Potasyum	80	50	20-0	0	0	0	0

5. AKIM AYIRIMI, ECOSAN VE SARI SU

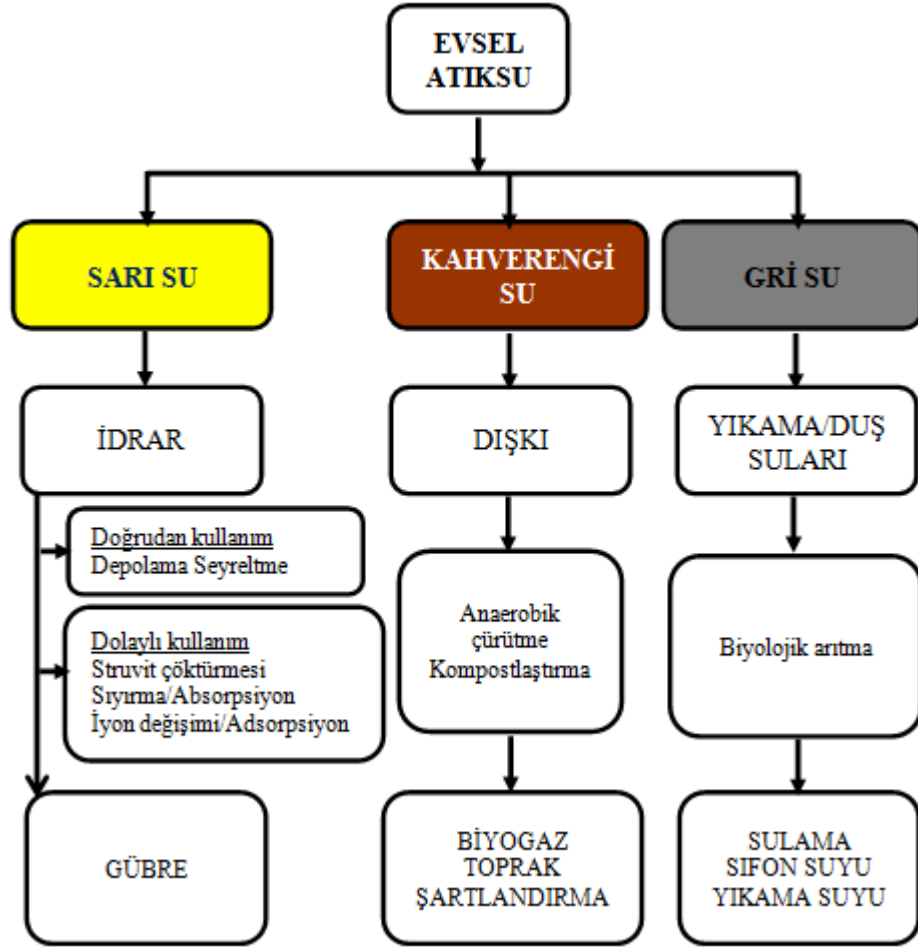
5.1 Akım Ayırımı ve ECOSAN

Günümüzün öncelikli konuları/kavramları arasında yer alan sürdürülebilirlik kavramına paralel olarak son yıllarda evsel atıksuyun kaynağında ayrılarak yeniden kullanılması ön plana çıkmaktadır. Akım ayırımı iki farklı şekilde yapılabilmektedir. İlki tuvalet atıksularını içeren siyah su ve tuvalet atıksuyu dışında evsel kaynaklı tüm yıkama sularını içeren gri su şeklinde yapılan akım ayırımıdır. İkincisinde ise sarı su, kahverengi su ve gri su şeklinde akım ayırımı yapılmakta ve ECOSAN (Ecological Sanitation) adını almaktadır. ECOSAN yaklaşımında su ve nütrient döngülerinin kapatılması önemli bir yer tutmaktadır. ECOSAN, evsel atıksuları bir atık değil, değerlendirilmesi gereken yararlı bir kaynak olarak kabul etmekte ve evsel atıksuların kaynakta akımlara ayrılarak değerlendirilmesini önermektedir. Bu çerçevede, ayrı toplanmış insan idrarından oluşan sarı su (yellow water), esasen ayrı toplanmış insan dışkılarından oluşan kahverengi su (brown water) ve mutfak, duş ve lavabolardan toplanan su ve yıkama sularından oluşan gri su (grey water) şeklinde akımlar tanımlanmaktadır (Otterpohl, ve diğ., 2004; Werner, 2006; Beler Baykal, 2006). Bu akımların hacim ve bileşenleri Şekil 5.1’de verilmektedir (Beler Baykal, 2007; Beler Baykal ve Allar, 2007). Şekil 5.2’de ise bu akımların kaynakları, uygulanabilecek işlemler ve son kullanım alanları gösterilmektedir (Beler Baykal ve Allar, 2007; Beler Baykal ve diğ., 2008). Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 birlikte incelendiğinde, evsel atıksu akımlarına ayrıldığında her bir akımın kendine özgü karakteristikleri olduğu görülmektedir. Bir kişi yılda 25-100 m³ arası gri su oluşturmaktadır. Ortalama olarak evsel atıksuyun %75’lik kısmı gri su kaynaklıdır ve evsel atıksudaki azotun %3’ünü, fosforun %10’unu, potasyumun %34’ünü, KOİ’nin ise %41’ini içermektedir. Gri suda organik madde fazla olduğundan genelde biyolojik arıtma sonrası sulama suyu, sifon suyu, araba yıkama, yangın söndürme gibi alanlarda yeniden kullanımı önerilmektedir. Kahverengi su ise evsel atıksuyun %0,1’lik kısmını oluşturmaktadır ve bir kişiden yılda ortalama 50 L dışkı atılmaktadır. Evsel atıksudaki azotun %10’u, fosforun %40’ı,

potasyumun %12'si ve KOİ'nin %47'si kahverengi sudan kaynaklanmaktadır. Bu içeriği dolayısıyla kahverengi suyun anaerobik çürütme veya kompostlaştırma sonucunda biyogaz veya toprak şartlandırıcı olarak yeniden kullanımı önerilmektedir. Ayrıca evsel atıksu fraksiyonları içinde hijyenik açıdan en kirli fraksiyonu kahverengi sudur. Bir kişiden yılda ortalama 500 L idrar atılmakta ve bu evsel atıksuyun %1'lik kısmını oluşturmaktadır. Evsel atıksudaki azotun %87'si, fosforun %50'si, potasyumun %54'ü ve KOİ'nin %12'si sarı suda bulunmaktadır. Sarı suyun yüksek nütrient içeriği sebebiyle depolama, seyreltme, struvit çöktürmesi, sıyırma/absorpsiyon ve adsorpsiyon/iyon değişimi gibi işlemler sonrası gübre olarak kullanılması nütrient döngülerinin kapanmasına önemli bir katkı sağlayacaktır. Görüldüğü gibi bu



Şekil 5.1 : Atıksu akımlarının hacim ve madde payları (Belç Baykal, 2007; Belç Baykal ve Allar, 2007).



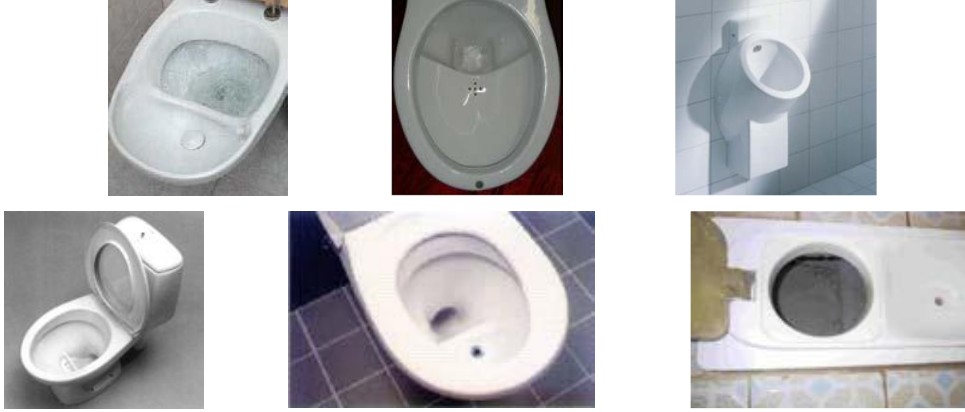
Şekil 5.2 : Evsel atıksu akımları (Beler Baykal ve Allar, 2007; Beler Baykal ve diğ., 2008).

akımların, ayrı toplanıp, ayrı saklanması sonrasında uygulanabilecek farklı işlemleri ve bunun sonucunda da farklı kullanım alanları bulunmaktadır (Beler Baykal, 2006, 2007; Beler Baykal ve Allar, 2007; Wach, 2007).

5.2 Sarı Su – İnsan İdrarı

ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, evsel atıksuyun içinde bulunan maddelerin döngülerinin, özellikle de nütrient döngülerinin, kapanmasının sağlanmasıdır (Jönsson, 2004; Otterpohl ve diğ., 2004). Bu perspektifte, ayrı toplanan idrarın en önemli yararı, gübre değeri taşıması yani gübre etkin maddeler olan azot, fosfor ve potasyumu içermesidir (Jönsson ve diğ., 1999). İdrar evsel atıksuların hacimsel olarak %1’den az bir kısmı oluşturmalarına rağmen, evsel atıksu içindeki azotun %80’inden, fosfor ve potasyumun ise %50’den fazlası idrarda bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı idrarın gübre olarak değerlendirilmesini ve yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla idrarı ayrı toplayan tuvaletler (urine-diverting

toilets) mevcut ve geliştirilmektedir. ECOSAN yaklaşımı çerçevesinde idrar ayırımında kullanılabilecek tuvaletler Şekil 5.3'te gösterilmektedir (GTZ, 2005). Bu tuvaletler kullanılarak idrar dışkı ile karışmadan ayrı olarak toplanabilmektedir.

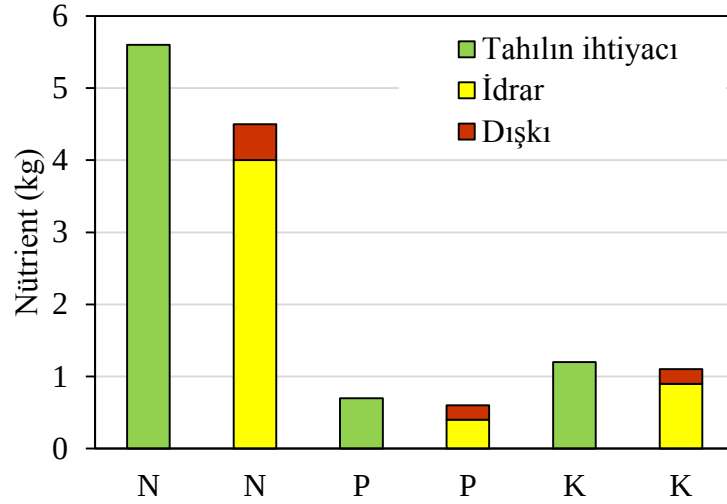


Şekil 5.3 : İdrar ayıran tuvaletler (GTZ, 2005).

Bir insan günde 0,8-1,5 L arası idrarı vücudundan atmaktadır, çocuklarda atılan idrar miktarı ise yetişkinlerin yarısıdır. Yetişkin insanın ortalama 1,5 L idrar attığı kabul edildiğinde yıllık ortalama idrar miktarı yaklaşık 550 L'ye karşılık gelmektedir (WHO, 2006). İdrardaki gübre etkin maddelerin miktarı, idrardaki ortalama değerleri esas alınarak azot konsantrasyonu 7000 mg/L, fosfor konsantrasyonu 500 mg/L ve potasyum 2000 mg/L kabul edilirse, bir kişiden yılda 3,8 kg azot, 0,3 kg fosfor ve 1,1 kg potasyum elde edilebilir. Bu kapsamda bir kişinin idrarının gübre olarak 1 m²'lik alan için yeterli olacağı belirtilmektedir. Şekil 5.4 incelendiğinde, 250 kg tahıl üretimi için gerekli olan gübrenin idrar ve dışkıdaki besin maddeleri ile karşılanabilecek miktarları görülmektedir. Tahıl üretimi için gerekli azotun %9'u, potasyumun %17'si, fosforun ise %29'u dışkıyla karşılanabilecekken idrarla azotun %71'i, potasyumun %75'i, fosforun ise %57'sinin karşılanabileceği görülmektedir (Wach, 2007). Bu idrarın gübre olarak kullanılabilecek önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir.

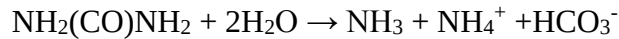
Taze ve depolanmış idrarın karakterizasyonu Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmektedir. İdrarın içeriği incelendiğinde, idrarda önemli miktarlarda gübre değeri olan amonyum, potasyum ve fosfor bulunduğu bununla birlikte tuzluluğun bir göstergesi olan elektriksel iletkenliğin de yüksek olduğu görülmektedir. Taze ve depolanmış idrar karakterizasyonu karşılaştırıldığında pH, iletkenlik ve amonyumun depolanmış idrarda yükseldiği görülmektedir. Taze idrardaki azotun %85'i üre %5 ise amonyaktır, diğer azot türleri ise kreatinin, aminoasit ve ürik asittir. Depolama sürecinde idrardaki ürenin amonyuma hidrolizi tamamlandığında azotun %90'ı

amonyağa dönüşmektedir. Taze idrardaki fosforun ise %95-100'ü çözülmüş fosfattır (Udert ve diğ., 2006). İdrarın gübre olarak kullanımında ürenin amonyuma dönüşümü ve hijyen amaçlı bekletilmesi önerilmektedir. Kocatürk (2010)'ün çalışmasında kullanılan taze idrarla depolanmış idrar karakterizasyonu karşılaştırıldığında, amonyum azotu 9 ile 15 kat arasında artmakta, fosfor ise çökeltme sebebiyle %3 ile %10 arasında düşmektedir.



Şekil 5.4 : 250 kg tahıl üretimi için gerekli gübre miktarı ile yılda bir kişiden atılan idrar ve dışkının gübre eşdeğeri (Wach, 2007).

İdrar ayıran tuvaletler ve susuz pisuarlar idrarın seyrelmeden toplanmasını sağlamaktadır. Bu ürünlerin bakımında en çok rastlanan problem borularda ve depolama tanklarında meydana gelen çökeltilerdir. İdrardaki ürenin hidrolizi ile çökeltiler oluşmaktadır. Üre



reaksiyonu ile amonyak ve bikarbonata dönüşür ve pH yükselir. Bu reaksiyondan sonra çöken bileşikler struvit, kalsit (CaCO_3) ve hidroksiapatit (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) olarak belirtilmektedir. Hidroliz ile oluşmaya başlayan çökeltilerin kompozisyonunda idrarın seyrelme oranının etkili olduğu ifade edilmektedir. Şekil 5.5'te idrarın seyrelme oranına göre oluşan çökeltide fosfat, magnezyum, kalsiyum ve amonyak yüzdeleri verilmiştir. Yapılan simulasyon çalışmasında idrar musluk suyuyla seyreltikçe oluşan çökelti miktarı musluk suyuyla gelen magnezyum ve kalsiyum iyonlarıyla artmaktadır (Udert ve diğ., 2003b).

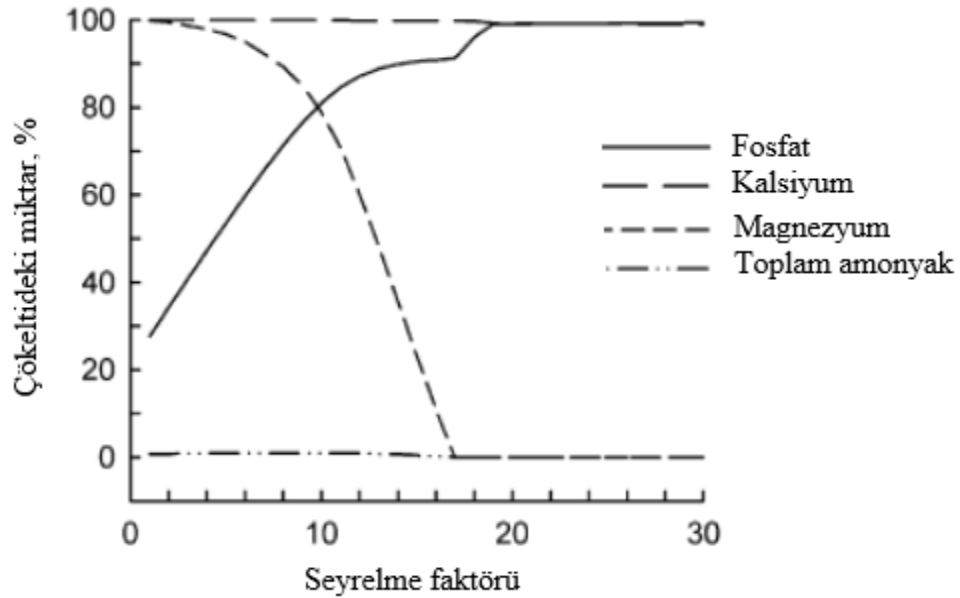
Çizelge 5.1 : Taze idrar karakterizasyonu.

Parametre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Aralık
pH	6,4-6,2	6,2	7,2	6,2	8,1	5,93-7,32	6,5		6,2	6,2	6,1	6,2	6,0-6,4	5,81-6,02	6,0-8,1
EC (mS/cm)	14,6-17,3												13,0-22,5	14,6-20,0	13,0-22,5
NH ₄ -N (mg/L)	330-340		254	476	310	510-1160	620	520	463	480	531	627	150-470	255-600	150-1160
TKN (mg/L)	6900-6600	9200			6700	6180-8500	8050				11413	7150	7280-9200	5640-6840	5640-11413
P (mg/L)	540-530	1000	367	744	500	420-640	415	370	800-2000	740	800	350		420-750	367-2000
K (mg/L)	1760-1900	2200	2170	2184	1800		1600	1830	2737	2200	2400		1530-2170	1300-1540	1300-2400
KOİ (mg/L)	7800	12000	8150			8120-8700	7890	23700		10000	8475	8187		6840-8990	7800-23700
Ca (mg/L)			129	184			160	96	233	190	240	92			96-240
Mg (mg/L)			77	94			72	29	119	100	75	25			26-119
Na (mg/L)			2670	2760				1930	3450	2600			2900-4700	2010-3700	1930-4700

¹ Fittschen ve Hahn (1998)² Larsen ve Gujer (1996)³ Udert ve diğ. (2003a)⁴ Udert ve diğ. (2003b)⁵ Simons ve Clemens (2004)⁶ Kabdaşlı ve diğ. (2006a)⁷ Tunay ve diğ. (2006); Kabdaşlı ve diğ. (2006b)⁸ Pronk ve diğ. (2006)⁹ Maurer ve diğ. (2006)¹⁰ Tettenborn ve diğ. (2007)¹¹ Başakçılardan-Kabakçı ve diğ. (2007)¹² Tunay ve diğ. (2009), Tatlı (2006)¹³ Bayram (2005)¹⁴ Kocatürk (2010)

Çizelge 5.2 : Depolanmış idrar karakterizasyonu.

Parametreler	Bayram (2005)	Tettenborn ve diğ. (2007) Maurer ve diğ. (2006)	Tatlı (2006) (ürea eklenmiş)	Kocatürk (2010)	Coşkun (2012)
pH	8,30-9,45	9,1	9,1	9,2-9,4	9,3
İletkenlik (mS/cm)	37-76			31,6-42,8	
NH ₄ -N (mg/L)	4660-7933	8100	6664	3840-5320	7238
K (mg/L)	1490-2530	2200		1010-1700	1841
P (mg/L)		540	244	410-680	368
KOI (mg/L)		10000	7898		
Ca (mg/L)		0	32		
Mg (mg/L)		0			
Na (mg/L)		2600			

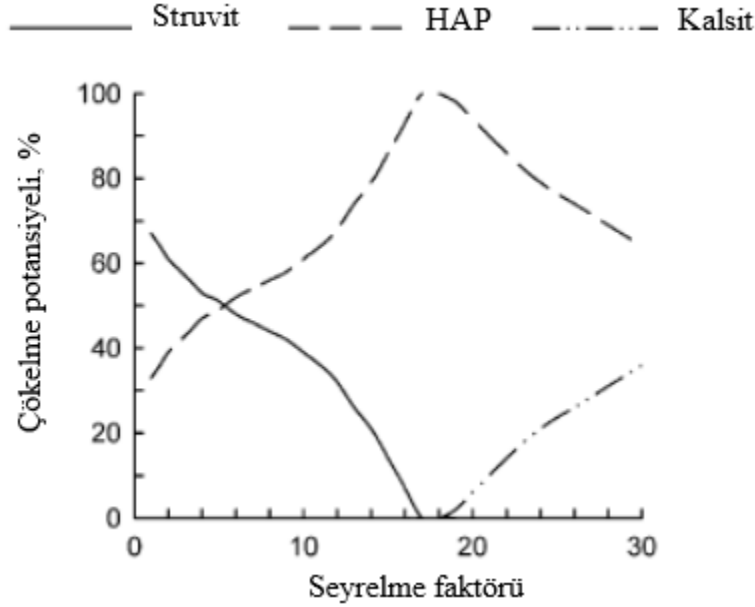


Şekil 5.5 : İdrarın seyrelme oranına göre oluşan çökeltilerdeki fosfat, magnezyum, kalsiyum ve amonyakın yüzdesi (Udert ve diğ., 2003b).

Seyrelmemiş idrardaki fosfatın %28'i çökerken, seyrelme oranı %20'nin üstüne çıktığında yaklaşık %100 oranında fosfat çökmektedir. Magnezyum ise düşük seyrelme oranlarında sınırlayıcıdır. Fosfatla karşılaştırıldığında çöken amonyum miktarı ihmal edilebilir mertebededir ve struvitle ile ayrılan amonyum miktarı maksimum %1'dir. Bununla birlikte çökelti miktarı, seyrelme ile iyonların konsantrasyonları da düştüğünden azalmaktadır bu da tıkanma problemini azaltmaktadır (Udert ve diğ., 2003b).

Çöken bileşiklerin türü seyrelme oranına göre farklılık göstermektedir. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi HAP tüm seyrelme oranlarında oluşurken, struvit seyrelme oranı

%18'in altındayken, kalsit ise yüksek seyrelme oranlarında oluşmaktadır. Düşük miktarda magnezyum ve kalsiyum içeren bir su ile (yağmur suyu gibi) idrar seyreltilirse kalsit oluşmamakta, HAP ve struvit çökmektedir. Simulasyon çalışması ile gerçek durumla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Udert ve diğ., 2003b). Buradan elde edilen bilgiler ışığında idrarın ayrı toplanması ve su ile seyrelememesi halinde struvit ve HAP çökeltilerinin oluşacağı görülmektedir.



Şekil 5.6 : İdrarın seyrelme oranına göre oluşan çökeltilerin dağılımı (Udert ve diğ., 2003b).

İdrarda gübre olarak kullanılmasını sağlayan gübre etkin maddeler dışında istenmeyen bazı parametreler de bulunmaktadır. İdrarda bulunan patojenler, hormonlar ve ilaç kalıntıları ile idrarın sahip olduğu yüksek iletkenlik/tuzluluğun, idrarın bitkiye uygulama öncesinde üzerinde düşünülmesi ve sorgulanması gereken bir konu olduğu belirtilmektedir (Jansen ve Koldby, 2003; Mes ve Zeeman, 2003; Bayram, 2005; Beler Baykal ve Bayram, 2005, 2007).

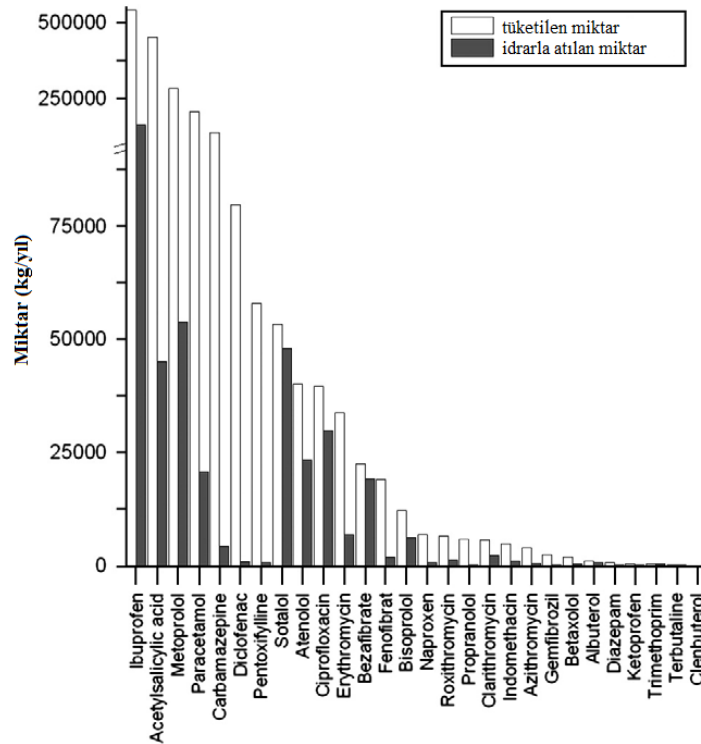
Çizelge 5.3'te görüldüğü gibi, Höglund (2001) çalışmasında, idrarın tarım/peyzaj alanlarında gübre olarak kullanımından önce hijyenik amaçlı olarak altı aya kadar bekletilmesini önermektedir. Höglund'un yaptığı bu çalışmanın sonuçları WHO'nun 2006 yılındaki "Excreta and grey water use in agriculture" direktifinde de yer almıştır. Höglund (2001) yaptığı çalışmada, 20°C'de idrar 6 ay depolandığında tüm gıda ve yemlerde kullanılabileceğini belirtmektedir. Bununla birlikte gıda çığ tüketilecekse hasat zamanı ile idrar uygulaması arasında 1 ay zaman olmasını tavsiye edilmektedir.

Çizelge 5.3 : Depolama şartları, idrardaki patojenler ve önerilen ekin arasındaki ilişki (idrarda pH'ın en az 8,8 ve azotun 1 g/L olduğu kabul edilerek) (Höglund, 2001).

Depolama sıcaklığı	Depolama süresi	İdrarda olabilecek patojenler	Tavsiyeler
4°C	≥ 1 ay	virüs, protozoa	gıda ve yem işleminden geçirilmeli
4°C	≥ 6 ay	virüs	işlenmiş gıda ve yem
20°C	≥ 1 ay	virüs	işlenmiş gıda ve yem
20°C	≥ 6 ay	-	tüm gıda ve yemler*

*Çiğ tüketilen gıdalarda idrar uygulaması ile hasat zamanı arasında 1 ay olması tavsiye edilir.

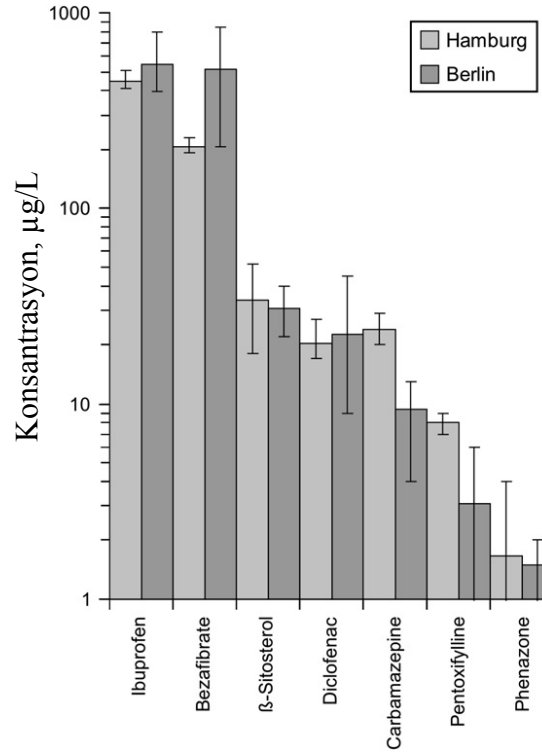
İdrarda bulunabilecek ilaç kalıntılarını belirlemek amacıyla Winker ve diğ. (2008a) tarafından Almanya'da yapılan çalışmada, idrarla atılan bazı ilaçların miktarları, bu ilaçların bir yılda kullanılan miktarları ile birlikte Şekil 5.7'de verilmektedir. Bu ilaçların içinde en çok tüketilen ilaçlar arasında ibuprofen, asetilsalisik asit, metaprolol, parasetamol ve karbamazepin içeren ilaçlar bulunmaktadır.



Şekil 5.7 : Almanya'da hesaplanan yıllık ilaç miktarları ve ilaçla atılan miktarlar (Winker ve diğ., 2008a).

Winker ve diğ. (2008b)'nin yaptığı başka bir çalışmada, iki ayrı yerden alınan idrar numunelerinde yapılan analizlerde Şekil 5.8'de görüldüğü gibi yine ibuprofen içeren ilaçlar 446 ve 545 µg/L konsantrasyonları ile en yüksek miktarda idrarda bulunan etkin

maddedir. Bunu bezafibrat 208-516 µg/L, diklofenak 20-22,5 µg/L, karbamazepin 24-9 µg/L ile izlemektedir.



Şekil 5.8 : İdrarda ölçülen ilaç konsantrasyonları (Winker ve diğ., 2008b).

Türkiye’deki durumu belirlemek amacıyla İstanbul Eczacılar Odası (İEO) (2009) ile yapılan görüşmeler ışığında, Türkiye’de en çok kullanılan ilaçlar Çizelge 5.4’te verilmektedir. Türkiye ile Almanya’da kullanılan ilaçların miktarları ve etkin madde bakımından karşılaştırılması yapılırsa, idrarda bulunan ibuprofen, Türkiye’de çok kullanılan ağrı kesicilerden artrilinin etkin maddesi; diklofenak, romatizma ilaçlarından voltarenin etkin maddesi ve asetilsalisilik asit ağrı kesicilerden aspirinin etkin maddesi olduğu görülmektedir.

Ronteltap ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada, idrardaki ilaç ve hormonların struvit çöktürmesi ile idrardan ayrılabilirliği incelenmiştir. Kesikli deneylerde propranolol (3 mg/L), estron (E1), estradiol (E2) ve etinilestradiol (EE2) (4 µg/L) ile hazırlanan karışıma magnezyum ilavesi ile struvit çöktürmesi yapılarak elde edilen çökelti süzülüp suda çözündürüldüğünde propranolol %99, E1 %97, E2 %95 ve EE2 %100 oranında geri kazanılmıştır. Ayrıca magnezyum ilave edilerek yapılan kesikli deneylerin tekrarında ve sürekli akışlı tam karışımli reaktörde benzer sonuçlar elde edilmiş, propranolol %96,4, ibuprofen %99,6, diklofenak %99,9 ve karbamazepin %96,4 oranlarında geri kazanılmıştır. Bu durumda idrarda struvit çöktürmesi yapıp

elde edilen ürünün bitki üstünde gübre olarak kullanılması durumunda ilaç ve hormonların da bitkiye de uygulanacağı ortaya çıkmaktadır. Bu durumun araştırılarak bitkiye geçişin olup olmayacağı incelenmelidir.

Çizelge 5.4 : Türkiye’de en çok kullanılan ilaçlar (İEO, 2009).

Antibiyotikler	
Augmentin, duocid, largopen	Penisilin grubu
Zinnat, aksef, rocephin	Cefalosporinler
Klacid, zinnat	Makrolid grubu antibiyotikler
Romatizma ilaçları	
Voltaren	Diklofenak sodyum
Tilcotil	Tenoksikam
Ağrı kesiciler	
Aspirin	Asetilsalisilik asit
Novalgin	Metamizol sodyum
Minoset, vermidon	Parasetamol
Doven, artriI	İbuprofen
Kortizon	

5.3 İnsan İdrarından Azot, Fosfor ve Potasyumun Geri Kazanımı

Evsel atıksudaki azot ve fosforun önemli miktarı idrardan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple idrarın ayrı toplanması durumunda kalan evsel atıksuyun arıtma ihtiyacı azalacaktır. İdrar ise bir gübre kaynağı olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. İdrardaki gübre etkin maddelerinin geri kazanımı için amaca göre çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir. Bunlardan donma-erime ve buharlaştırma metodu idrarı konsantre hale getirmek, sıyırma-absorpsiyon yöntemiyle azot geri kazanımı, struvit çöktürmesi özellikle fosfor geri kazanımı, iyon değişimi/adsorpsiyon yöntemi ise azot, fosfor ve potasyum geri kazanımı için kullanılmaktadır.

İdrardan sıyırma-absorpsiyon yöntemiyle azot geri kazanımında idrarın pH’ı yükseltilerek amonyak gaz formunda sülfürik asit çözeltisi içinde toplanarak amonyum iyonuna dönüştürülmektedir. Tettersborn ve diğ. (2007)’nin çalışmasında idrara buharla amonyak sıyırma uygulandığında idrardaki amonyanın %90-98’i ayrılmakta ve başlangıçtaki hacmin 40’da 1’inde 50 kat amonyak toplanmaktadır. Amonyak konsantrasyonu kalıntı idrarda 84-140 mg N/L’ye düşmektedir. Bununla birlikte fosfor idrarda kalmaktadır.

Antonini ve diğ. (2011)'nin çalışmasında Vietnam'da bir yurttan susuz pisuvarlarla topladıkları idrarda pilot sistemde idrardan azot geri kazanımı için denedikleri sıyırma-absorpsiyon yöntemiyle %98 azot geri kazanımı elde etmişlerdir.

İdrardan struvit çöktürmesiyle de fosfor geri kazanılabilmektedir. İdrarın içeriği göz önüne alındığında, idrarda çökebilecek önemli bileşiklerden biri struvit ($Mg(NH_4)(PO_4).6H_2O$)'tir. İdrarda amonyum ve fosfat yeterli miktarda bulunmakla birlikte struvit çöktürmesi için magnezyum kısıtlayıcı olmaktadır ve magnezyum ilavesi gerekmektedir. Mg:P oranı 1,5:1 olacak şekilde idrara magnezyum ilave edildiğinde idrardaki fosforun %98'i ayrılabilir (Tettenborn ve diğ., 2007).

Tilley ve diğ. (2008)'nin yaptığı çalışmada, idrarda bulunan fosfor ve magnezyum, kendi kendine gerçekleşen çökeltme ile %23 ve %80 oranında ayrılırken, idrara magnezyum ilavesi ile fosfor %99 oranında struvitle geri kazanılabilmektedir.

Antonini ve diğ. (2011)'nin çalışmasında idrara Mg:P oranı 1,5:1 olacak şekilde MgO ilave ettiklerinde %98 fosfat geri kazanımına ulaşmışlar, 50 L idrardan 112 g struvit üretmişlerdir.

Başakçılardan-Kabakçı ve diğ. (2007) taze idrarda yaptıkları çalışmada pH 9'dan itibaren %95 fosfor geri kazanımı yapılmış pH'ı arttırmanın giderim oranında önemli bir fark oluşturmadığı gözlenmiştir. Mg:P oranının 0,6:1'den büyük olması durumunda %90'ün üstünde verimler bu oranın 1,57:1 olması durumunda %96 verim elde edildiği belirtilmektedir.

Harada ve diğ. (2006)'nin çalışmasında idrardaki fosforun geri kazanımı için struvit çöktürmesi denenmiştir. Struvit çöktürmesi için optimum pH aralığı 9,4-9,7 olarak verilmekte ve fosforun 1,5 katı kadar magnezyum eklenmesi halinde fosforun %99 oranında struvitle çöktürülebildiği belirtilmektedir.

Tatlı (2006), üreaz enzimi eklenerek üre-amonyak dönüşümü tamamlanmış ve bekletilmiş idrarda stokiometrik olarak amonyağa eşdeğer magnezyum ilave ederek pH 7,5, 8,5 ve 9,5'da yaptığı struvit çöktürmesinde %99 fosfat ve sırası ile %14, %19 ve %23 amonyak giderimi elde etmiştir.

Kabdaşlı ve diğ. (2006a, b), idrarda struvit çöktürmesinde, Mg:N:P oranı 1:1:1 olacak şekilde magnezyum ve fosfor ilave ederek pH 8,0-9,5 aralığında deneme yapmış %95'e kadar azotun idrardan ayrılabilirliğini, pH 7,5'ta ise %90 oranında azotun başarıyla ayrıldığını saptamıştır.

Liu ve diğ. (2008), idrara magnezyum olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfor olarak $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ilave ederek struvit çöktürmesi yapmıştır. Azot 1 olacak şekilde Mg oranı 1,0-1,3 ve P oranı 1,00-1,15 arasında uygulanmıştır. Mg:N:P oranı 1,3:1,0:1,15 olan uygulama ile en iyi sonuç alınarak, idrarda başlangıç NH_4-N konsantrasyonu 7220 mg/L'den 87,5 mg/L'ye, PO_4-P konsantrasyonu 206 mg/L'den 8,34 mg/L'ye düşmüştür. pH 8,5'da 3 saatte Mg:N:P oranı 1,2:1:1 ve 1,3:1:1 olarak yapılan denemelerde NH_4-N konsantrasyonu 251 ve 318 mg/L, PO_4-P konsantrasyonu ise 25 ve 9 mg/L bulunarak, NH_4-N için %95 ve PO_4-P için %85 geri kazanım sağlandığı gözlenmiştir. Oluşan çökeltinin yapılan analizinde saf MAP kristali olduğu belirlenmiş ve yavaş salınan gübre olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Lind ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada, idrarda struvit çöktürmesi, iyon değişimi ve struvitle birlikte iyon değişimi denenmiştir. Çalışmada sentetik idrara farklı miktarlarda MgO (0,04-0,06-0,12-0,16-0,24 g/25 mL) eklendiğinde fosforun tamamı, potasyumun %20-60'ı ve kalsiyumun %3-5'i çökmüştür. Ayrıca struvitle birlikte montgomerit ($Ca_4Al_5(PO_4)_6(OH)_5 \cdot 11H_2O$, $Ca_4MgAl_5(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 12H_2O$), brusit ($Mg(OH)_2$) veya epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) gibi diğer minerallerin de kalsiyum ve metal bulunmasına bağlı olarak oluşabileceği belirtilmiştir. Düşük amonyum konsantrasyonlarında 60 dakikalık kesikli deneyler için amonyumun klinoptilolitle %70-80'i, vollastonitle %50'si ve karışık zeolitle %50-60'ı tutulabilmiştir. 0,06 g MgO ilavesi ile struvit çöktürmesi ve 0,5'er g klinoptilolit veya vollastonit kullanılarak adsorpsiyon birlikte yapıldığında (struvitten sonra adsorpsiyon veya struvitle birlikte adsorpsiyon), 5 ve 10 dakika sonunda struvit ve klinoptilolitle azotun %67-80, struvit ve vollastonitle azotun %64-75'i tutulabilmiştir.

Ban ve Dave (2004)'in çalışmasında ise, idrara MgO ve zeolit farklı miktarlarda eklenerek oluşturulan iki değişik grupta yapılan deneylerde, azot ve fosfor geri kazanım miktarlarına göre MgO ve zeolitin optimum miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Oluşturulan gruplar

Grup 1: MgO : 0-0,005-0,01-0,05-0,1-0,5 g/L

Klinoptilolit : 0-7,5-15-30-60-120 g/L

Grup 2: MgO : 0-0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0 g/L

Klinoptilolit : 0-30-60-120-240-480-960 g/L

olarak uygulanmıştır.

MgO ilavesi ile fosfor, MgO ve zeolit ilavesi ile hem fosfor hem de azot giderimi yapılmıştır. Optimum MgO ve zeolit miktarı 0,5 g MgO/L idrar ve 15 g zeolit/L idrar olarak belirlenmiş, bu dozajlarda fosfor miktarı 1300 mg/L'den 10 mg/L'ye, azot miktarı ise 8000 mg/L'den 1000 mg/L'ye düşürülerek fosfor için %99 ve azot için %88 geri kazanım sağlanmıştır.

Ganrot ve diğ. (2007a)'nın yaptığı çalışmada, musluk suyuyla %50 seyreltilmiş gün veya hafta bazında bekletilmiş idrara, donma-erime işleminden sonra farklı miktarlarda MgO (0,1, 0,5 ve 1 g/L), işleminden geçirilmemiş zeolit (7,5, 15 ve 30 g/L) ve aktif karbon (7,5, 15, 30 g/L) ayrı ayrı ve birlikte eklenerek denemeler yapılmıştır. Donma-erime işleminde, idrar 24 saat -18°C'de dondurulmuş daha sonra 30-40°C'deki su banyosunda 5-10 dakika eritilerek eriyen kısım toplanmıştır. Donma-erime metodu ile idrarda, hacmin %60 azaltılması sonucu nütrientler %40 oranında azalmıştır. pH'ın 9,2-9,5 olduğu denemelerde artan MgO ilavesi ile idrardaki fosfor miktarı azalmıştır. Fosfor giderimi başlıca MgO ilavesi ile olmaktadır. Fosfor gideriminde, zeolit uygulamasının ve donma işleminin MgO ilavesi olmadığı durumlarda bir miktar etkisinin olduğu, aktif karbon ilavesinin ise önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Struvitle %95-100 oranında fosfor geri kazanımı elde edilmiştir. Azot giderimi ise donma işleminden ve MgO ilavesinden etkilenmektedir. Azot için en yüksek giderim, donma işleminden geçen idrarda, MgO (0,5 ve 1,0 g/L) ile zeolit veya aktif karbonun her miktarında 3000 mg/L'den 300 mg/L'ye düşmesi ile gözlenmiştir. Ayrıca aktif karbonla yapılan denemelerde idrar renksiz ve kokusuz olmuştur. Bunun sebebi çalışmada araştırılmamış olsa da, aktif karbonla idrardaki amonyum yerine azotlu organik moleküllerin tutulması olabileceği belirtilmektedir.

Tetterborn ve diğ. (2007) çalışmasında idrara zeolit (3-5 mm) uygulandığında %50 amonyak ve fosfor ayrımı, zeogranül kullanıldığında (1-2 mm) %94 fosfor ve %80'nin üstünde amonyak ayrımı elde edilmiştir. Kullanılması gereken zeolit miktarı fazla olduğu düşünüldüğünden (0,5 kg zeolit/L idrar) ve zeolit ucuz olmasına karşın taşıma maliyeti yüksek olduğundan iyileştirme işlemi olarak kullanılması önerilmektedir. 1 L idrara 250 g aktif karbon uygulandığında %95 fosfor ve %15 amonyak ayrımı yapılabilen ama kullanılan aktif karbon miktarı fazla ve aktif karbonun fiyatının yüksek olması sebebiyle bu yöntem önerilmemektedir.

İdrarın gübre olarak dolaylı kullanımında amonyum geri kazanımı için sadece klinoptilolitle iyon değişiminin denendiği Bayram (2005)'in çalışmasında,

klinoptilolitle idrardaki amonyumun %97'ye varan oranlarda tutulduğu ve yüklenmiş klinoptilolitin şebeke suyuyla yıkanmasıyla tutulan amonyumun %88'inin geri kazanıldığı görülmüştür.

Belir Baykal ve diğ. (2010)'nin yaptığı başka bir çalışmada idrardaki amonyumun klinoptilolitle %97'si ayrılmış, şebeke suyu ile yapılan geri kazanım işleminde %88'i, toplamda ise idrardaki amonyumun %86'sı başarıyla geri kazanılmıştır.

Belir Baykal ve diğ. (2009) tarafından bekletilmiş idrardan gübre etkin maddelerin iyon değişimi ile ayrımı için yapılan başka bir çalışmada, idrardaki amonyum ve potasyumun iyon değişimi ile klinoptilolit kullanılarak ayrılması için farklı giriş amonyum yüklemelerinde denemeler yapılmış, amonyum %97 ve potasyum %99 oranında idrardan ayrılmıştır. Bu sonuçlar esas alınarak yapılan hesaplamalarda, Çizelge 5.5'te görüldüğü gibi 5,2 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi ile %97'lik amonyum ayrımı için kişi başına 1716 g klinoptilolit/gün, 33,6 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi ile %56 amonyum ayrımı için kişi başına 268 g klinoptilolit/gün gerektiği hesaplanmıştır. Optimum başlangıç yüklemesi olarak belirtilen 10 mg amonyum/g klinoptilolit ile %94 oranında amonyumun idrardan ayrıldığı ve kişi başına günde 900 g klinoptilolit gerektiği bulunmuştur.

Çizelge 5.5 : İdrardan amonyum gideriminde günlük klinoptilolit ihtiyacı (Belir Baykal ve diğ., 2009).

Başlangıç NH ₄ yüklemesi	Yüzey NH ₄ konsantrasyonu	İdrardan ayırma verimi	Bir günde bir kişi için gerekli klinoptilolit miktarı	Sıvı fazda kalan NH ₄ konsantrasyonu
mg NH ₄ /g klinoptilolit	mg NH ₄ /g klinoptilolit	%	g/kişi.gün	mg/L
5,2	5,1	97	1716	180
10,0	9,4	94	900	360
15,0	12,6	84	600	960
23,3	15,1	65	386	2100
33,6	18,7	56	268	2640

Kocatürk (2010) çalışmasında bekletilmiş idrarla 10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile yaptığı deneylerde idrardan %91-93 oranında amonyum, %95 potasyum ve %98 fosfor ayrımı, şebeke suyuyla yapılan desorpsiyon deneylerinde yüklenmiş klinoptilolitten %93-96 oranında amonyum ve %80-99 oranında fosfor geri kazanımı elde edilmiştir.

Çizelge 5.6'da idrardan besi maddelerinin geri kazanımı için en çok uygulanan yöntemler ve elde edilen en yüksek verimler verilmektedir. Çizelgegeden de

görüldüğü gibi, sıyırma-absorpsiyon yöntemi azotun, struvit çöktürmesi fosforun, adsorpsiyon/iyon değişimi ise azot, fosfor ve potasyumun idrardan ayrılmasında etkili yöntemlerdir. Bu sebeple idrardan elde edilecek gübrenin kullanım amacına göre idrara uygulanacak yöntem seçilmelidir. Türkiye'nin toprakları düşünüldüğünde, potasyum toprakta genelde yeterli miktarda bulunmaktadır ve gübre olarak en çok azotlu sonrasında da fosforlu gübreler kullanılmaktadır. İdrardan struvit çöktürmesi ile elde edilecek ürün, gübre olarak sadece fosfor kaynağı olacağından azot gübresi ihtiyacını karşılamayacaktır. Sıyırma-absorpsiyon yöntemi kullanılması durumunda sadece azot ihtiyacına yönelik bir ürün elde edilecektir. Adsorpsiyon/iyon değişimi yönteminde ise hem azot hem de fosfor içeren gübre özellikli bir ürün elde edilebilecektir ve struvit çöktürmesi ile kaybedilen azot ve sıyırma-absorpsiyon yönteminde kaybedilen fosfor birlikte değerlendirilerek geri kazanılabilecektir.

Çizelge 5.6 : İdrardan azot, fosfor ve potasyumun ayırımında kullanılan yöntemler ve verimleri.

Yöntem	Geri kazanım	İdrardan ayırım	Açıklama
Sıyırma	N	%98 NH ₃ ¹	
Struvit çöktürmesi	P	%99 P ²	Mg ilavesi ile
Struvit çöktürmesi	N + P	%95 N ve %85 P ³	Mg ve P ilavesi ile
Struvit + İyon değişimi	N + P	%99 P ve %88 N ⁴	Mg ilavesi ile
İyon değişimi	N + P + K	%97 NH ₄ , %98 P, %99 K ⁵	

¹ Antonini ve diğ., 2011; ² Tilley ve diğ., 2008, Harada ve diğ., 2006; ³ Liu ve diğ., 2008; ⁴ Ban ve Dave, 2004; ⁵ Beler Baykal ve diğ., 2009, Kocatürk, 2010

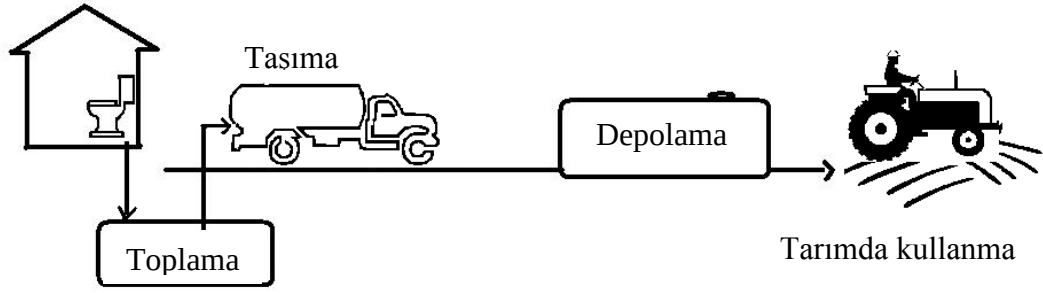
5.4 İnsan İdrarının Gübre Olarak Doğrudan ve Dolaylı Kullanımı

İnsan idrarının yüksek miktarda azot, fosfor ve potasyum içermesi nedeniyle gübre olarak kullanımı önerilmektedir. Bu amaçla idrarın doğrudan gübre olarak kullanıldığı ve farklı işlemlerden geçirildikten sonra dolaylı olarak da kullanıldığı çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

5.4.1 İnsan idrarının gübre olarak doğrudan kullanımı

Literatürde, idrarın gübre olarak doğrudan bitkiye uygulandığı çeşitli çalışmalar mevcuttur (Kirchmann, ve Pettersson, 1995; Fittschen ve Hahn, 1998; Morgan, 2003; Simons ve Clemens, 2004; Pinsem ve diğ., 2004; Rodhe ve diğ., 2004; Guzha ve diğ., 2005; Heinonen-Tanski ve diğ., 2007; Mnkeni ve diğ., 2008). Şekil 5.9'da idrarın

doğrudan kullanılması halinde gerçekleşen adımlar gösterilmektedir. İdrar başta kaynağında ayrılarak toplama tankında toplanır, daha sonra tarım yapılacak alana götürülerek gübre olarak kullanılmak üzere depolanır ve sonrasında da toprağa uygulanır. İdrarın gübre olarak uygulandığı bitkiler ve ülkeler Çizelge 5.7’de verilmektedir. Görüldüğü gibi birçok bitki türü ile birçok ülkede denemeler yapılmaktadır. İdrarın gübre olarak kullanım teknolojisi Avrupa ülkelerinde geliştirilirken uygulama projeleri genelde gelişmekte olan ve altyapı sistemi yaygın olmayan ülkelere denetlenmektedir. Denemeler, ülkeye göre değişmekle birlikte değişik tahıllar, sebzeler, meyveler ve çim üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmalarda azot içerikli ticari gübre ile benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmektedir. Çizelge 5.8’de ise genel olarak bitkiye uygulanabilecek idrar miktarları verilmektedir. Bitkinin ihtiyacına göre azot miktarı buna bağlı olarak da uygulanacak idrar miktarı değişmektedir (Karak ve Bhattacharyya, 2011).



Şekil 5.9 : İdrarın doğrudan kullanımı.

Gübre olarak idrarın doğrudan kullanıldığı çalışmalardan Fittschen ve Hahn (1998)’ın yaptığı araştırmada, insan ve sığır idrarı, arpa ve tereye uygulanarak verimleri karşılaştırılmıştır. İnsan ve sığır idrarında toplam azot miktarı 100 kg olarak alındığında, insan idrarında amonyum azotu sığır idrarının 1,5 katı, potasyum 10’da 1’i, fosfor 8, sodyum 6,5 ve klor 10 katıdır. Arpaya seyreltilmeden uygulanan idrar numunelerinden sığır idrarı ile daha iyi sonuç alınmasına karşın farklı üç seyreltmeyle (1:100, 2:100, 3:100) tereye uygulanan idrar numunelerinden insan idrarı ile çok daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Burada toplam azot bazında eşit miktarlarda insan ve sığır idrarı uygulansa bile diğer gübre etkin maddeler olan fosfor ve potasyum arasında büyük farklar bulunmakta, insan idrarında bulunan tuzluluğun etkisi görülmekte, bu da bitkinin ihtiyacı ve toprakta eksik olan besi maddelerinin, bitkinin tuzluluğa olan hassasiyetinin önemini ortaya çıkarmaktadır.

Çizelge 5.7 : İdrarın gübre olarak denendiği ülkeler ve bitkiler (Karak ve Bhattacharyya, 2011).

Ülke	Bitki
Çin	Buğday, mısır, pirinç, bambu
Finlandiya	Lahana, domates
Almanya	Çim
Hindistan	Hardal, muz
Meksika	Lahana, kereviz, kişniş, rezene, marul, maydanoz, hint inciri
Güney Afrika	Lahana, marul, mısır, pancar, havuç, domates, ıspanak
İsveç	Arpa, lahana, buğday
Tanzanya	Ispanak
Vietnam	Pirinç, patates, mısır
Zimbabve	Buğday
Japonya	Sebze ve meyveler
İsviçre	Sebzeler

Çizelge 5.8 : Bitki ihtiyacına göre idrar uygulama oranı (Karak ve Bhattacharyya, 2011).

Bitki	Düşük Fasulye, bezelye, marul	Orta Soğan, biber, patates	Yüksek Domates, salatalık, lahana
İhtiyaç, kg N/ha	45	100	160
İdrar, L/ha	6500	14000	23000

Morgan (2003)'ın çalışmasında, idrar 3:1, 5:1 ve 10:1 oranında su ile seyreltilerek

- U1: haftada 3 kez 3:1 seyreltilmiş idrar
- U2: haftada 1 kez 3:1 seyreltilmiş idrar
- U3: haftada 1 kez 5:1 seyreltilmiş idrar
- U4: haftada 1 kez 10:1 seyreltilmiş idrar
- Sadece su

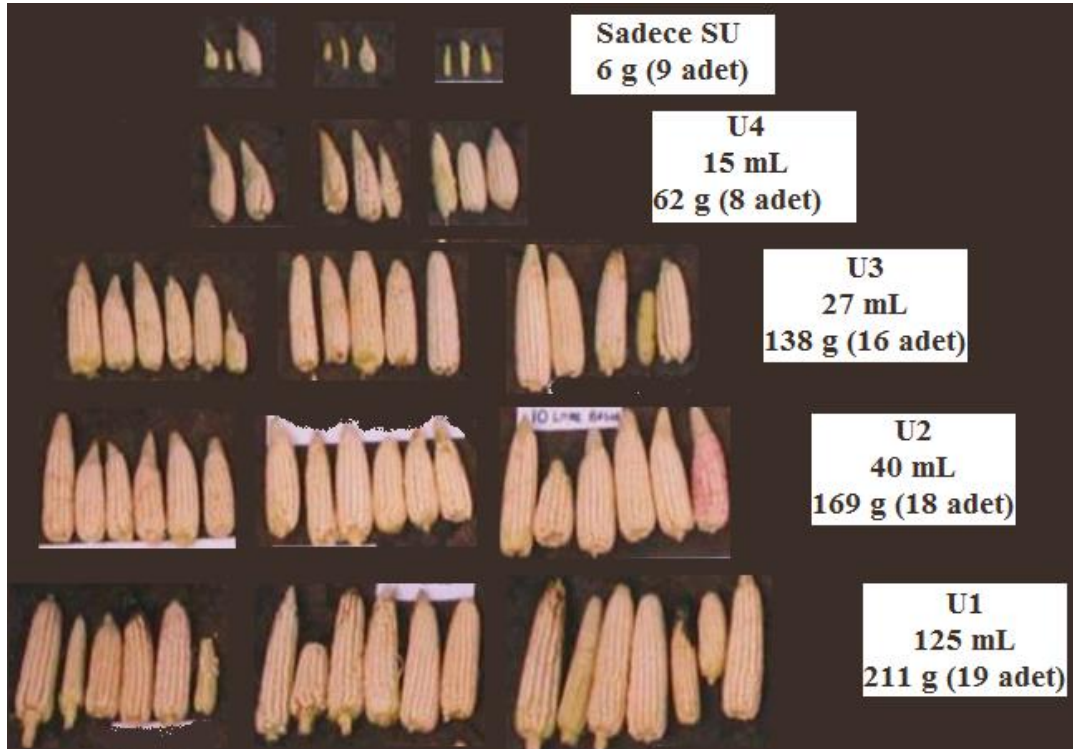
olarak uygulanmış ve Çizelge 5.9'da verilen sonuçlar elde edilmiştir. Sebzelere farklı miktarlarda ve farklı sıklıkla uygulanan idrar ile sadece su uygulanmasına göre 2 ile 35 kat fazla verim elde edilmiştir. Şekil 5.10'da mısır üzerinde yapılan denemelerde elde edilen mısırlar gösterilmekte ve diğer uygulamalara göre haftada 3 kez uygulanan 3:1 seyreltilmiş idrarla en iyi sonuç alındığı görülmektedir. Bu uygulama ile hem mısırların boyutları hem de sayıları artmaktadır.

Pinsem ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, idrarın bitkiye uygulanma miktarı ve sıklığı araştırılmıştır. Kompostsuz toprakta %30 idrar uygulanan fesleğen bitkisinde yaprak ve uzunluk açısından en iyi sonuç alınmış ve %30 idrar uygulaması optimum uygulama miktarı olarak belirtilmiştir. Kompostlu toprakta ise %20 idrar uygulaması

optimum uygulama olarak saptanmıştır. Daha sonra bu optimum değerlerin uygulama sıklığının belirlenmesi için denemeler yapılmıştır. Denemelerde haftada 1, 2, 3 ve 4 kez uygulama ile kontrol ve kimyasal gübre uygulanan bitkinin yaprakları ve boyu karşılaştırılmıştır. Bitki üzerindeki denemelerde en iyi sonuçlar kimyasal gübre ile

Çizelge 5.9 : Farklı oranlarda seyreltilmiş idrarlarla farklı uygulama sıklığına göre bitkilerin büyüme miktarları (Morgan, 2003).

Bitki	İdrar/su uygulaması	Verim	Değişim
Marul	Sadece su	230 g	
	U1	500 g	2 kat fazla
Marul	Sadece su	120 g	
	U1	345 g	2,8 kat fazla
Ispanak	Sadece su	52 g	
	U1	350 g	6 kat fazla
Domates (9 bitki)	Sadece su	1680 g	
	U1	6084 g	3,6 kat fazla
Mısır	Sadece su	21 g (3 koçan)	
	U2	135 g (3 koçan)	6,4 kat fazla
	U1	318 g (3 koçan)	15 kat fazla
Mısır	Sadece su	6 g (9 koçan)	
	U4	62 g (8 koçan)	10 kat fazla
	U3	138 g (16 koçan)	23 kat fazla
	U2	169 g (18 koçan)	28 kat fazla
	U1	211 g (19 koçan)	35 kat fazla



Şekil 5.10 : İdrarın mısıra farklı miktarlarda ve sıklıkta gübre olarak uygulanması ile elde edilen sonuçlar (Morgan, 2003).

alınmıştır. Bununla birlikte, kompostsuz toprakta kimyasal gübreden sonra en iyi sonuç haftada bir uygulama ile alınmış, kompostlu toprakta ise 3 haftada bir uygulamanın yeterli olduğu ve 50. günde kimyasal gübreye yaklaşıldığı belirtilmiştir. Kuru ağırlık miktarları karşılaştırıldığında yine kompostsuz toprağa %30 idrar uygulamasında en iyi sonuç haftada bir uygulama, kompostlu toprağa %20 idrar uygulamasında ise iki haftada bir uygulamanın en iyi sonuç verdiği ve bununla elde edilen ağırlığın kompostsuz toprağa kimyasal gübre uygulamasına yaklaştığı görülmüştür. Bu da idrarın uygulama miktarının bitkinin ekili olduğu toprağın özelliğinin de göz önüne alınarak belirlenmesi gerektiğini göstermektedir.

Rodhe ve diğ. (2004) yaptığı çalışmada, depolanmış insan idrarının gübre olarak kullanımında uygulama miktarı, tekniği ve zamanının amonyak emisyonuna etkisini incelemiştir. Denemelerde en az 6 ay bekletilmiş idrar kullanılmıştır. İdrarı, ekilmemiş toprakta ve arpa ekili alanda uyguladıklarında amonyak emisyonunun düşük miktarlarda olduğunu ve ekilmemiş toprakta 3 yıl boyunca kayıpların ortalama %5 civarında, arpa ekili toprakta ise kaybın %0,5'in altında olduğunu belirtmişlerdir.

Guzha ve diğ. (2005)'in çalışmasında ticari gübre, idrar ve dışkının mısır üzerindeki verimleri kontrol (gübre uygulanmamış) uygulaması ile birlikte incelenmiştir. Mısırın boyu, yaprak genişliği ve uzunluğu ile kuru madde verimi (toplanıp kurutulduktan sonraki miktarı) kg ürün/ha olarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, idrar uygulamasında dışkıya göre daha düşük değerler elde edilmesine rağmen, ticari gübre uygulamasından daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür. Ayrıca idrar uygulanan mısırların yaprak genişlikleri dışkı uygulanan mısırlardan daha geniş olmuştur.

Heinonen-Tanski ve diğ. (2007), birkaç ay bekletilmiş idrar ve N/P/K oranı 6/5/26 olan sıvı gübre kullanarak salatalık üzerinde yaptıkları çalışmada idrarın daha iyi sonuç verdiğini belirtmektedirler. Ayrıca 20 kişiye bu ürünleri tattırdıklarında 11'i tadın farklı olduğunu ancak tatlarının ve görüntülerinin iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Mnkeni ve diğ. (2008)'nin mısır, domates, havuç ve pancar üzerinde yaptıkları çalışmada, idrar ve ticari üre gübresinin verimini karşılaştırmak için farklı miktardaki uygulamalarda bitkilerin yaş ve kuru ağırlıklarını, gövde ve yapraktaki N, P, K miktarlarını ve sodyum birikimini, toprağın pH ve elektriksel iletkenliğini karşılaştırmıştır. Bu sebzelerde idrarın ticari gübre ile benzer verimi gösterdiği belirlenmiştir. Mısır ve domateste artan azot miktarıyla kuru ağırlıklarda da artış

gözlenmiştir. İdrar toprağın elektriksel iletkenliğini arttırırken üre gübresi azaltmaktadır. Uygulanan idrar miktarı yükseltildikçe yapraktaki sodyum miktarı da artmaktadır. Tuzluluğa dayanıklı olan pancar ve tuzluluğa karşı hassas olan havuç üzerinde yapılan denemelerde, idrar miktarı arttıkça kök ve yaprağın kuru ağırlıkları pancarda artmakta, havuçta ise en yüksek ağırlıklar en düşük idrar uygulamasında görülmektedir. Pancar ve havuç ekilen topraktaki elektriksel iletkenlik de idrar miktarıyla yükselmektedir. Sonuçta idrarın bitkiye optimum uygulama miktarının bitkinin tuzluluğa karşı hassasiyetine bağlı olduğu görülmektedir.

Nijerya’da bamya ile yapılan bir diğer çalışmada hektara 10.000, 15.000 ve 20.000 L idrar ve 400 kg 15:15:15 NPK gübre uygulaması yapılarak yapraktaki nütrient miktarları, yaprak sayısı ve uzunluğu ile kuru kök ağırlıkları karşılaştırılmıştır. 20.000 L idrar/ha uygulaması ile en iyi sonuçlar alınmış diğer uygulamalarda NPK gübresine yakın değerler ölçülmüştür (Akpan-Idiok ve diğ., 2012).

Bunlara ilaveten idrarın gübre etkisinin azot gübresi ile benzer olduğu Vinneras ve diğ. (2004) tarafından da belirtilmektedir.

Bu çalışmalar ışığında idrarın gübre olarak doğrudan kullanımında toprağın özellikleri ve buna göre bitkinin ihtiyacı olan gübre etkin maddeler ve miktarları belirlendikten sonra idrar miktarı hesaplanarak uygulama miktarına ve sıklığına karar verilmesi gerektiği söylenebilmektedir. Bunun dışında idrarın içerdiği besi maddelerinin yanında yüksek tuzluluğunun önemli olduğu görülmektedir. Bu durumda da idrar uygulanacak bitkinin tuzluluğa karşı hassasiyeti öne çıkmaktadır. Bitkiye göre belirli oranlarda seyreltme yapıldıktan sonra idrar uygulanmasının gerektiği belirtilmektedir. Ayrıca idrarın doğrudan uygulanması durumunda idrardaki bakteri, ilaç ve hormon kalıntıları da incelenmeli ve dikkate alınmalıdır.

5.4.2 İnsan idrarının gübre olarak dolaylı kullanımı

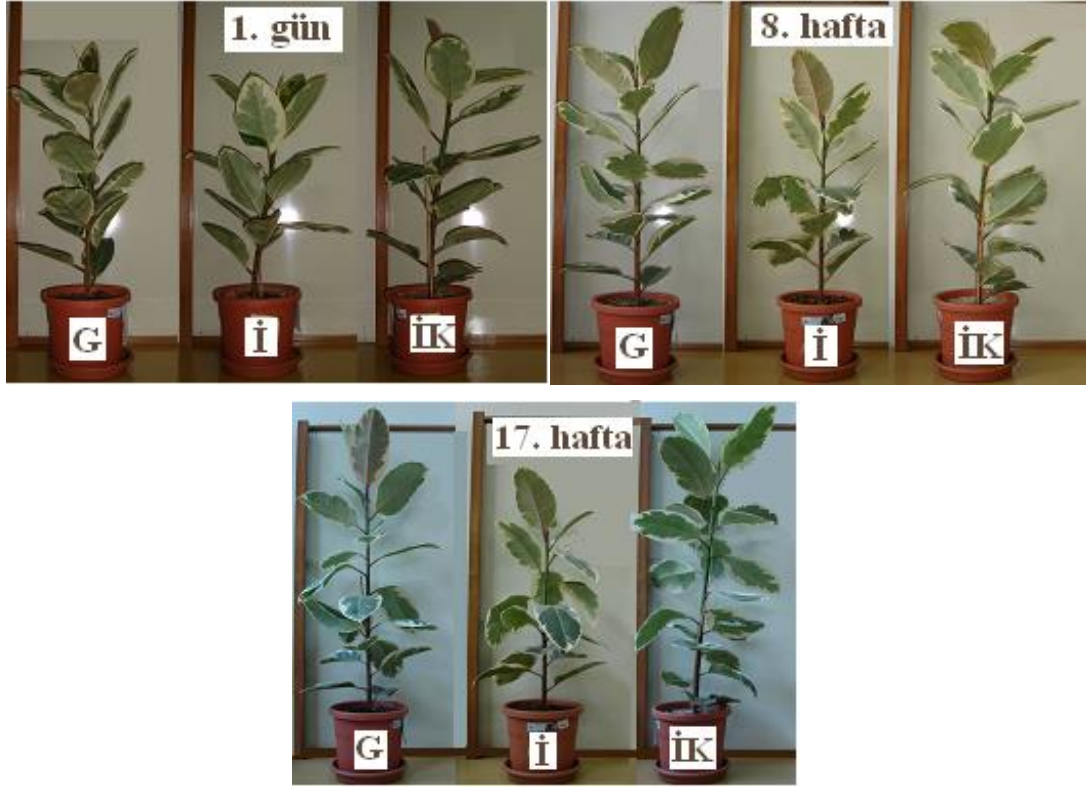
İdrarın gübre amaçlı kullanımında doğrudan kullanımının yanında dolaylı kullanım çalışmaları da denenmektedir. Bu çalışmalarda, idrarda struvit çöktürmesi, iyon değişimi ve struvitle birlikte iyon değişimi işlemleri uygulanarak gübre etkin maddelerin geri kazanım çalışmaları ve bitki denemeleri yapılmaktadır.

Ganrot ve diğ. (2007b), idrarın gübre olarak dolaylı kullanımının bitki üzerindeki etkisini belirlemek için farklı denemeler yapmıştır. İdrara donma-erime işleminden sonra, ayrı ayrı farklı miktarlarda MgO (0,1, 0,5 ve 1 g/L), işleminden geçirilmemiş

zeolit (7,5, 15 ve 30 g/L) ve aktif karbon (7,5, 15, 30 g/L) ile MgO + zeolit ve MgO + aktif karbon eklenerek elde edilen ürünler, karşılaştırma yapmak için 10, 100, 1000 mg NPK (14-4-21) gübresi de tek başına buğdaya uygulanarak bitkilerin kuru ağırlıkları ve boyları karşılaştırılmış, sulanan suyun topraktan süzülen kısmında ve toprakta azot ile fosfor miktarları değerlendirilmiştir. Bitkilerin kuru ağırlıkları incelendiğinde, genel olarak yüksek çözünürlüğe sahip NPK gübresine göre düşük ya da yavaş salınan gübre etkin maddelere sahip ürünle elde edilen ağırlıklar NPK gübresinin yarısıdır. Farklı miktar MgO ve zeolit eklemeleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Bitki boyu karşılaştırıldığında, uygulamalar kontrole göre daha uzun olmakla birlikte 10 mg NPK uygulamasını da geçmemektedir. Bununla birlikte bitki boyu, bitkiye sadece zeolit eklenmesi ile elde edilen uzunluklara göre zeolitle birlikte artan MgO ilavesi ile azalmaktadır. Ayrıca yüksek MgO (1 g/L) ilavesinin bitki büyümesini inhibe ettiği, farklı uygulamaların etkisini belirleyebilmek için uygulanan fosfor miktarının bitki için yeterli olduğu, azot miktarının ise bitki için yeterli olmadığı belirtilmektedir.

Ganrot ve diğ. (2008) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, donma-erime işlemi uygulanmış ve uygulanmamış 1 gün ile 7 hafta arasında bekletilmiş %50 seyreltilmiş idrara, yıkanmış ve yıkanıp ısıtılma tabi (240°C, 24 saat) tutulmuş iki farklı zeolit 7,5, 15 ve 30 g, MgO ise eklenmeden ve 0,04 g eklenerek uygulanmıştır. Bu uygulamalar 800 mg NPK (14-4-21) gübresi denemesi ile karşılaştırılmıştır. İki farklı işlemde geçirilen zeolitlerle bitkinin kuru ağırlığı bazında elde edilen sonuçlar arasında önemli bir fark görülmemiştir. Donma-erime işlemi uygulanmış idrardan elde edilen ürünlerin uygulandığı bitkilerin kuru ağırlıkları daha düşüktür. Donma-erime yönteminden sonra uygulanan işlemlerde daha fazla fosfor (%97) ve azot (%50-60) geri kazanılmıştır. Ancak idrar daha konsantre hale geldiği için tuzluluğun artması sebebiyle bitki kuru ağırlığında düşüş gözlenmiştir.

Belç Baykal ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada, klinoptilolit idrarla muamele edilmesiyle elde edilen ürünün gübre amaçlı kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla *ficus elastica* bitkisine, elde edilen ürün, bekletilmiş idrar ve suni gübre (amonyum nitrat) uygulanmıştır. Şekil 5.11 ve Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi, bitki boyları karşılaştırıldığında yüksek tuzluluk sebebiyle bekletilmiş idrar uygulamasında en az büyüme, idrarla muamele edilmiş klinoptilolitle en yüksek büyüme oranı elde edilmiştir.



G: suni gübre, İ: idrar, İK: idrarla muamele edilmiş klinoptilolit

Şekil 5.11 : Kullanılan üç farklı gübre ile *ficus elastica*'nın boyundaki değişimler (Beler Baykal ve diğ., 2008).

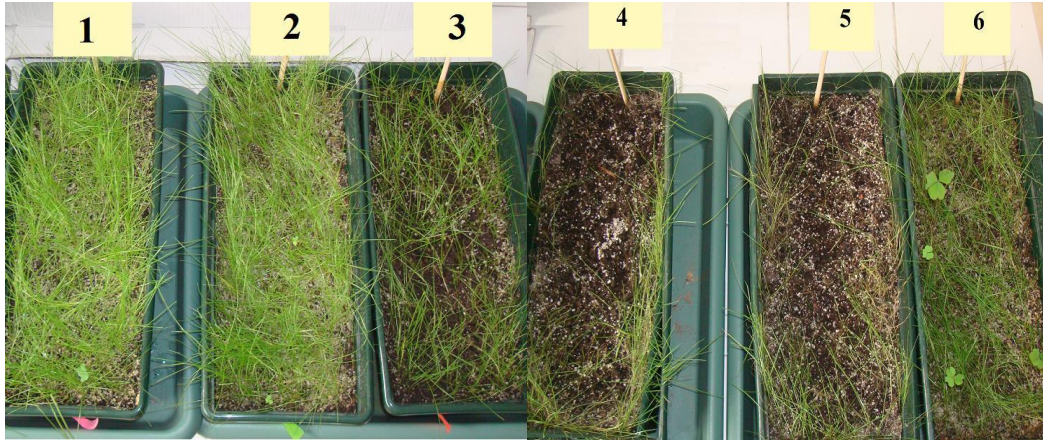
Çizelge 5.10 : Kullanılan üç farklı gübre ile *ficus elastica* 'nın boyunda görülen uzama oranları (Beler Baykal ve diğ., 2008).

Zaman	Doğrudan idrar	İdrarla muamele edilmiş klinoptilolit	Suni gübre
1. uygulama (0-8. hafta arası)	%1,6	%14,7	%7,1
2. uygulama (8.-17. hafta arası)	%6,4	%26,6	%18,6

Kocatürk (2010) tarafından yapılan çalışma ise Şekil 5.12'de gösterilmektedir. Bu çalışmada çime, yüklenmiş klinoptilolit, %3-30-100 idrar ve kimyasal gübre uygulanmıştır. Farklı seyreltmelerde idrar uygulanan saksılarda çimin kuru ağırlığı bakımından kontrole göre daha kötü sonuç alınmış, %100 idrar uygulanan saksıdaki kuru ağırlık yüksek tuzluluk sebebiyle en düşük ölçülmüştür. Yüklenmiş klinoptilolit ve kimyasal gübrenin uygulandığı saksılarda benzer ve en iyi sonuçlar alınmıştır (Kocaturk ve Beler Baykal, 2012).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, idrarın gübre olarak dolaylı kullanımında seçilecek yöntemin uygulanacak idrarın karakterizasyonuna, toprağın özelliğine ve bitkiye göre belirlenmesi gerekmektedir. Gübre etkin maddelerin elde edilen üründe istenilen

miktarlarına göre uygulanacak yöntem belirlenmelidir. Bitki ve toprağın daha çok fosfor ihtiyacı bulunuyorsa idrarda struvit çöktürmesiyle elde edilen ürün uygulanabilir ama burada eklenen magnezyum miktarına dikkat edilmelidir. Struvit çöktürmesinde başlıca fosfor geri kazanımı yapıldığından ve geri kazanılan azot miktarı çok düşük olduğundan bitkinin fosforla birlikte azota da ihtiyacı olması halinde struvite ilaveten azot gübresinin de uygulanması gerekecektir. Klinoptilolit toprağa bitkinin yetiştirme ortamının iyileştirilmesi amacıyla toprak şartlandırıcı olarak uygulandığından ve idrarda bulunan azot, potasyum ve fosfor, klinoptilolit ile adsorpsiyon/iyon değişimi ile yüksek oranlarda ayrılabilirdiğinden, adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle azot, potasyum ve fosfor yüklenmiş klinoptilolit toprağa uygulanması, toprağa zaten uygulanan bir malzemenin gübre içeren formunun kullanılması halinde gübre kullanımını azaltacak, kaynakların kontrollü kullanımına ve atıkların geri kazanımına katkı sağlayacaktır.



1: Kontrol, 2: Yüklenmiş klinoptilolit, 3: %3 idrar, 4: %30 idrar, 5: %100 idrar, 6: Kimyasal gübre

Şekil 5.12 : İdrar ve yüklenmiş klinoptilolitın çim üzerinde uygulanması (Kocatürk, 2010).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı idrardaki azot, fosfor ve potasyumun adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle klinoptilolit üzerine aktarımının ve desorpsiyonla geri kazanımının maksimize edilmesidir. Bu amaçla iyon değiştirici/adsorban olarak kullanılan klinoptilolitin idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesini belirlemek için izoterm deneyleri sonrasında kesikli ve sürekli sistemde kolonda yükleme deneyleri yapılmıştır. Klinoptilolit üzerine aktarılan gübre etkin maddelerin geri kazanım oranları sürekli sistemde sulamayı yansıtacak şekilde şebeke suyu ve yağışı benzeştirecek şekilde yağmur suyuyla yapılan desorpsiyon deneylerinde belirlenmeye çalışılmıştır. İdrarın klinoptilolitle muamele edilmesiyle elde edilen yüklenmiş klinoptilolitin gübre olarak kullanılabilirliğini belirlemek üzere de arpa ve kolza bitkileri üzerinde sera denemeleri yapılmıştır.

6.1 Malzeme ve Yöntem

Çalışmada katı faz olarak doğal bir zeolit olan ve toprak şartlandırıcı olarak da kullanılan klinoptilolit ve sıvı faz olarak bekletilmiş insan idrarı kullanılmıştır.

6.1.1 Katı faz - Kullanılan klinoptilolitin özellikleri

Çalışmada idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırmak için iyon değiştirici/adsorban olarak klinoptilolit kullanılmıştır. Kullanılan klinoptilolit Türkiye'nin Manisa-Gördes yöresinden Rota Madencilik aracılığıyla temin edilmiştir. Kimyasal formülü $(Ca,K_2,Na_2,Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96}.24H_2O$ olan klinoptilolitin firma tarafından verilen kimyasal analizi Çizelge 6.1 (Rota Madencilik, 2009)'de verilmektedir.

Klinoptilolitin teorik katyon değiştirme kapasitesi, zeolitın maksimum değiştirebileceği katyon miktarını göstermektedir. Teorik katyon değiştirme kapasitesinin hesaplanabilmesi için zeolitın kimyasal analizinin yapılması gerekmektedir. Hesaplama kimyasal analizi yapılan klinoptilolitlerin içerdiği iyonların yüzdeleri kullanılarak teorik katyon değiştirme kapasitesi, iyonların ekivalan

cinsinden klinoptilolit içindeki miktarlarının, kütle cinsinden klinoptilolit miktarına oranı (mek iyon/g klinoptilolit) olarak hesaplanmaktadır.

Çizelge 6.1 : Kullanılan klinoptilolit kimyasal analizi (Rota Madencilik, 2009).

Bileşen	% ağırlık
SiO ₂	68,30
Al ₂ O ₃	12,55
Fe ₂ O ₃	1,03
TiO ₂	0,07
CaO	2,33
MgO	1,09
Na ₂ O	0,88
K ₂ O	2,32

Teorik katyon değiştirme kapasitesi;

- Zeolitin yapısındaki Al³⁺ içeriğine,
- Zeolitin yapısındaki Al³⁺ ve Fe³⁺ içeriğine ve
- Zeolitin yapısındaki değişebilir iyonlar olan Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ içeriğine göre teorik olarak 3 yolla belirlenebilmektedir (Inglezakis, 2005).

Bu yöntemlerle teorik katyon değiştirme kapasitesini hesaplamak için kullanılan klinoptilolitteki iyonların miktarları mek/g klinoptilolit olarak Çizelge 6.2’de gösterilmektedir ve bu yöntemlerle hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesi Çizelge 6.3’te verilmektedir. Çalışmada kullanılan Gördes klinoptilolitinin firma tarafından verilen bilgiler ışığında yapısındaki değişebilir iyonlara göre hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesi 2,15 mek/g klinoptilolittir. Çizelge 6.4’te 0,1 g şartlandırılmamış ve şartlandırılmış klinoptilolit 1+1 HCl içinde çözündükten sonra yapılan K, Na, Ca ve Mg analizlerine göre ölçülen iyon miktarları ve aynı yöntemle hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesi verilmektedir. Değişebilir iyon bazında teorik katyon değiştirme kapasitesi şartlandırılmamış klinoptilolit için 2,46 mek/g klinoptilolit, şartlandırılmış klinoptilolit için 2,13 mek/g klinoptilolit olarak hesaplanmıştır.

Deneylerde kullanılan klinoptilolit, ilk önce kullanılacak boyut olan 1-2 mm dane boyutunu elde etmek için elenmiş daha sonra distile su ile yıkanıp şartlandırılmıştır. Klinoptilolit ile amonyum gideriminde klinoptilolit en uygun formunun sodyum formu (Koon ve Kaufmann, 1975; Hlavay ve diğ., 1982; Hedström, 2001) olduğu ve

bu formun elde edilmesi için sodyum klorür çözeltisi ile 2 gün süreyle temas ettirilmesinin yeterli olduğu daha önceki çalışmalarda belirlendiğinden (Yurtoğlu, 2007), şartlandırma işlemi 2 gün boyunca sodyum klorür çözeltisiyle yapılmıştır. Klinoptilolit şartlandırma işleminde 3,6 cm çaplı 1 metrelik pleksiglas kolonlara doldurulan klinoptilolit üzerinden 1 M NaCl çözeltisi peristaltik pompayla 1 yatak hacmi/saat debide 2 gün boyunca geçirilmiştir. Şartlandırma işleminden sonra klinoptilolit oda sıcaklığında kurutulmuştur. Klinoptilolit çalışmada 103-105°C’de kurutulup sabit tartıma getirildikten sonra kullanılmıştır.

Çizelge 6.2 : Kullanılan klinoptilolitteki iyonların mek iyon/g klinoptilolit olarak miktarları.

İyon	mek iyon/g klinoptilolit
Al ³⁺	2,46
Fe ³⁺	0,13
Ca ²⁺	0,83
Mg ²⁺	0,55
Na ⁺	0,28
K ⁺	0,49

Çizelge 6.3 : Tedarikçi firma verilerine göre kullanılan klinoptilolit teorik katyon değiştirme kapasitesi.

Yöntem	Teorik katyon değiştirme kapasitesi mek iyon/g klinoptilolit
Al ³⁺ içeriğine göre	2,46
Al ³⁺ + Fe ³⁺ içeriğine göre	2,59
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + Na ⁺ + K ⁺ içeriğine göre	2,15

Çizelge 6.4 : Klinoptilolit değişebilir iyonlar bazında teorik katyon değiştirme kapasitesi.

	K	Na	Ca	Mg	Kapasite
	mek/g klinoptilolit				
Şartlandırılmamış	0,366	0,086	1,687	0,321	2,460
Şartlandırılmış	0,032	1,353	0,393	0,354	2,133

6.1.2 Sıvı faz - Kaynakta ayrılmış insan idrarı

Deneylerde kullanılacak olan idrar numunelerini elde etmek için ilk aşamada İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü erkekler tuvaletine susuz pisuvar monte edilerek 100 L’lik tankta ön çalışma olarak erkek idrarı depolanmış daha sonra pisuvar 300 L’lik tanklara bağlanarak kadın idrarı da ayrı toplanıp bu tanklara eklenerek depolamaya geçilmiştir. Tuvaletlerde yapılan yenileme çalışması sonrasında idrar toplama hattı

yenilenmiş ve son üç depolama 200 L'lik tanklarda yine kadın idrarı eklenerek yapılmıştır. İdrar numunelerinin hepsi seyrelmeden toplanmıştır. Şekil 6.1'de idrar ayırmada kullanılan pisuvar ve depolama tankları gösterilmektedir. İdrar biriktirme ve depolama süresince karakterizasyonundaki değişimler pH, elektriksel iletkenlik, tuzluluk, amonyum, ortofosfat, potasyum, toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam fosfor (TP), sodyum ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) parametreleri bazında izlenmiştir.



Şekil 6.1 : İdrar ayıran susuz pisuvar ve depolama tankları.

Depolama sonunda elde edilen ve deneylerde kullanılan idrar numunelerinin genel karakterizasyonu Çizelge 6.5'te verilmektedir. İdrarda $PO_4\text{-P/TP}$ oranının en az %75 olması sebebiyle deneylerde fosfor için ortofosfat takibi yapılmıştır.

Çizelge 6.5 : Depolanmış idrar numunelerinin karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Konsantrasyon
pH		9,2-9,8
Elektriksel iletkenlik	mS/cm	36-48
Tuzluluk	‰	22-31
$NH_4\text{-N}$	mg/L	3660-7600
$PO_4\text{-P}$	mg/L	260-340
K	mg/L	1550-2175
TKN	mg/L	6000-8000
TP	mg/L	280-500
Na	mg/L	1850-5250
KOİ	mg/L	4300-7275

6.1.3 Analiz yöntemleri

Çalışma kapsamında yapılan deneylerde pH, elektriksel iletkenlik, amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

pH, Orion marka 310A iyonmetreyle; iletkenlik ve tuzluluk ise WTW Inolab marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Amonyum konsantrasyonları Orion model 720A

iyonmetre ve Orion marka amonyak elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. TKN ölçümleri makrokjeldahl yöntemiyle, fosfor kalay klorür metoduyla, potasyum, sodyum, kalsiyum ve magnezyum analizleri Analytkjena marka atomik absorpsiyon cihazıyla analiz edilmiştir (Standard Methods, 2005). KOİ ölçümleri ISO6060 (1989) yöntemiyle ölçülmüştür. Analiz yöntemlerinin özeti Çizelge 6.6’da verilmektedir. Amonyum, ortofosfat, potasyum, kalsiyum ve magnezyum analizlerinde numune ölçülmeden önce 0,45 µ’luk filtreden süzölmüştür.

Çizelge 6.6 : Deneysel çalışmada izlenen parametrelerin ölçüm yöntemleri.

Parametre	Ölçüm yöntemi	Standart
Amonyum	Amonyak elektrod metodu	Standard Methods, 2005
TKN	Makrokjeldahl metodu	
Ortofosfat	Kalay klorür metodu	
TP	Kalay klorür metodu	
Potasyum	Atomik absorpsiyon	
Sodyum	Atomik absorpsiyon	ISO 6060, 1989
Kalsiyum	Atomik absorpsiyon	
Magnezyum	Atomik absorpsiyon	
KOİ	Açık reflux metodu	

Sera çalışması kapsamında yapılan deneylerde topraktaki amonyum ve nitrat miktarı, toprak numunelerinin sodyum klorürle ekstraksiyonu yapıldıktan sonra FOSS marka cihazla FIA (Flow Injection Analysis) yöntemiyle ölçölmüştür. Bitkideki azot miktarı ise IR-MS (Isotope Ratio-Mass Spectrometry) ile belirlenmiştir.

6.2 Deneysel Planlama ve Gerçekleştirilen Deneyler

Çalışma kapsamında klinoptilolitin idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesinin, farklı koşullarda kesikli ve sürekli sistemde yükleme deneyleri ile ayırım oranlarının, desorpsiyon deneyleri ile geri kazanım oranlarının, sera denemeleri ile yüklenmiş klinoptilolitin gübre olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

6.2.1 Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyleri

Kesikli izoterm deneylerinde klinoptilolitin amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesinin belirlenmesi planlanmıştır. İzoterm deneyleriyle klinoptilolitin kapasitesinin belirlenebilmesi için öncelikle deneyde dengeye ulaşma zamanını tespit etmek amacıyla zamana karşı konsantrasyon değişimi izlenerek konsantrasyonun

sabitlendiği yani sistemin dengeye ulaştığı zamanın belirlenmesi gerekmektedir. Deneyler belirli hacimlerde alınan sentetik çözelti ve bekletilmiş insan idrarının pH'sı 7 değerine sülfürik asit veya sodyum hidroksit ile ayarlandıktan sonra şartlandırılmış klinoptilolit eklenerek 200 rpm'de çalkalayıcıda yapılmıştır. Deneylerde zamana karşı amonyum, ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları ölçülmüş, konsantrasyonların sabitlendiği sistemin dengeye ulaştığı süreler belirlenmiştir. Sentetik çözeltiler hazırlanırken amonyum için amonyum klorür, ortofosfat için fosforik asit ve potasyum için potasyum klorür ile distile su kullanılmıştır. Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyleri için deneysel şartlar Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneylerinin deneysel şartları.

	Başlangıç konsantrasyonu	pH	Klinoptilolit miktarı	Numune hacmi
Amonyum	mg NH ₄ /L		g	mL
Sentetik çözelti	7160	7,06	12	500
İnsan idrarı	7120	7,00	12	500
Ortofosfat	mg PO ₄ -P/L			
Sentetik çözelti	330-440	7,02	10	500
İnsan idrarı	260	7,00	12	500
Potasyum	mg K/L			
Sentetik çözelti	3418	7,43	10	500
İnsan idrarı	1492	7,00	12	500

6.2.2 pH'ın kapasiteye etkisini belirleme deneyleri

Taze idrar numunesinin pH'ı başlangıçta 6-7 iken depomalama süresince pH 9,5 mertebesine yükselmektedir. Bu pH'da amonyum amonyağa dönüştüğünden ve iyon değişimi prosesinde de azotun amonyum formu ayrılabilirdiğinden, amonyumla birlikte potasyum ve ortofosfatın klinoptilolit ile idrardan ayrımına pH'ın etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple pH'ın klinoptilolit in ayırma kapasitesine etkisini sentetik çözeltilerde ve depolanmış insan idrarında farklı başlangıç pH'larında belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Sentetik çözeltilerle yapılan deneylerde klinoptilolit in ayırma kapasitesine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla, amonyum için NH₄Cl, potasyum için KCl ve ortofosfat için Na₃PO₄.12H₂O ve distile su ile hazırlanan çözeltilerde deneyler yapılmıştır. Bekletilmiş idrarda da klinoptilolit in amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesine pH'ın etkisi incelenmiştir. Numunelerin pH ayarı H₂SO₄ ve NaOH ile yapılmıştır.

Deneyler erlene eşit hacimlerde çözelti ve eşit miktarda klinoptilolit koyularak 200 rpm’de çalkalayıcıda Çizelge 6.8’de verilen koşullarda yürütülmüştür. Deney sonunda sıvı faz konsantrasyonları ölçülerek karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 6.8 : pH’ın kapasiteye etkisini belirleme deneylerinin deneysel koşulları.

Çözelti	Parametre	Çalışılan pH aralığı	Başlangıç konsantrasyonu	V _{numune} mL	m _{klinoptilolit} g
			mg/L		
Sentetik	Amonyum	2,0-13,1	3400-4480	100	12
	Potasyum	2,0-12,0	1550		5
	Ortofosfat	2,2-10,6	300		10 - 12
İdrar	Amonyum	3,0-10,0	10825	150	12
	Potasyum		1910		
	Ortofosfat		260		
	Amonyum	4,0-10,1	9950	100	12
	Potasyum		1920		
	Ortofosfat		255		
	Amonyum	7,1-12,3	8550	100	12
	Potasyum		1850		
	Ortofosfat		240		
	Amonyum	2,0-6,1	8350	100	12
	Potasyum		1600		
	Ortofosfat		310		

6.2.3 İzoterm çalışmaları

Klinoptilolitin amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırım kapasitesini belirlemek için NH₄Cl ve KCl kullanılarak distile suda hazırlanan çözeltilerde amonyum ve potasyum için 24 saat ve idrarda amonyum, ortofosfat ve potasyum için 48 saat 20-25°C’de çalkalayıcıda izoterm deneyleri yapılmıştır. İzoterm deneylerinin koşulları Çizelge 6.9’da verilmektedir.

Çizelge 6.9 : İzoterm deneylerinin koşulları.

Çözelti	Parametre	Çalışılan pH aralığı	Başlangıç konsantrasyonu	V _{numune} mL	m _{klinoptilolit} g
			mg/L		
Sentetik	Amonyum	6,9-7,8	135-11600	150-250	1-12
	Potasyum	5,8-6,8	137-2240	150	0,7-12
İdrar	Amonyum	6,7-7,1	732-7150	150	150
	Potasyum		166-1500		
	Ortofosfat		30-254		

6.2.4 Yükleme deneyleri

Klinoptilolit in idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırım oranlarını belirlemek amacıyla farklı boyuttaki kolonlarda %100 geri devirli kesikli sistemde farklı başlangıç amonyum yüklemelerinde tek ve çok kademeli yükleme deneyleri ile sürekli sistemde farklı temas sürelerinde yükleme deneyleri yapılmıştır.

6.2.4.1 Tek kademeli yükleme deneyleri

Klinoptilolit in idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesini belirlemek için idrarda en yüksek miktarda bulunan amonyum esas alınarak farklı başlangıç yüklemelerinde Şekil 6.2’de görülen sistemde %100 geri devirli kolonda yükleme deneyleri yapılmıştır. Başlangıç amonyum yüklemesi olarak 5-50 mg amonyum/g klinoptilolit aralığında deneyler yapılmıştır. Planlanan başlangıç yüklemesini sağlamak için 5 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi için idrar seyreltilmiş diğer yüklemelerde seyreltme yapılmadan idrar hacmi ve klinoptilolit miktarı değiştirilerek Çizelge 6.10’daki koşullarda yükleme deneyleri yapılmıştır. Bayram (2005) tarafından yapılan çalışmada, kesikli sistemde yükleme deneylerinde başlangıç konsantrasyonuna göre gün içinde %5’ten az fark olduğu belirtildiğinden, deneyler sırasında günde bir numune alınarak amonyum, ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları, bunlara ilaveten deney başlangıcında ve sonunda pH, iletkenlik ve tuzluluk parametreleri ölçülmüştür. Deneylerde, idrar kullanılmadan önce pH’ı sülfürik asitle ayarlanmıştır.



Şekil 6.2 : Kesikli sistemde yükleme deneyleri için deney düzeneği.

Çizelge 6.10 : Tek kademeli yükleme deneylerinin deneysel şartları.

Başlangıç yüklemeleri									
Amonyum	mg NH ₄ /g klinoptilolit	5	10,6	15	20	25	30	40	50
Ortofosfat	mg PO ₄ -P/g klinoptilolit	0,12	0,26	0,47	0,51	0,64	0,77	1,35	1,10
Potasyum	mg K/g klinoptilolit	0,86	1,79	3,12	3,38	4,23	5,08	7,82	9,31
Parametreler									
pH		7,3	7,2	6,6	7,2	7,2	7,2	7,1	7,3
İletkenlik	mS/cm	22,0	53,0	57,0	53,2	53,2	53,2	52,9	
Amonyum	mg NH ₄ /L	3314	11012	8375	10588	10588	10588	8100	10800
Ortofosfat	mg PO ₄ -P/L	76	269	265	272	272	272	274	238
Potasyum	mg K/L	569	1860	1743	1792	1792	1792	1583	2014
Deney düzeneği									
r	cm	3,6	3,6	3,6	2,6	3,6	2,6	3,6	3,6
h	cm	80	100	95	76	38,5	53	29	24,6
Q	mL/dk.	10	10	10	10	10	10	10	10
m _{klinoptilolit}	g	596,6	721,9	725,8	309,8	254,1	211,8	202,5	162,3
V _{idrar}	mL	900	694	1300	585	600	600	1000	750

6.2.4.2 Çok kademeli yükleme deneyleri

Çok kademeli yükleme deneyleri, idrarda bulunan ve bitki besin maddeleri olan amonyum, fosfor ve potasyumun idrardan geri kazanımını maksimize etmek ve uygulanan işlemten sonra kalan idrarın arıtma gereksinimini ortadan kaldırmak için sabit ve değişken başlangıç amonyum yüklemelerinde çok kademeli olarak yapılmıştır. Çok kademeli yükleme deneylerinde başlangıçta 10-15-20-25-30 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri uygulanmıştır. Sabit yüklemeli deneylerde iki, üç ve dördüncü kademelerde aynı başlangıç amonyum yüklemeleri denenmiş buradan elde edilen sonuçlara göre değişken kademeli yüklemeler için iki, üç ve dördüncü kademe yüklemeleri yapılmıştır. Çok kademeli yükleme deneylerinin deneysel şartları Çizelge 6.11’de verilmektedir. Deneylerde, idrar kullanılmadan önce pH’ı sülfürik asitle 6,5-7,0 arasına ayarlanmıştır.

6.2.4.3 Sürekli sistemde yükleme deneyleri

Kesikli sistemde yapılan yükleme deneylerinden sonra farklı temas sürelerinde sürekli sistemde yükleme deneyleri klinoptilolit idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyum ayırma kapasitesini belirlemek ve kesikli sistemle karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır. Sürekli sistemde temas süresi olarak 30-65-90-120 dakika denenmiştir. Sürekli sistemde yapılan yükleme deneylerinin deneysel koşulları Çizelge 6.12’de verilmektedir.

6.2.4.4 Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri

İdrardaki bitki besi maddelerinin klinoptilolite yükleme deneylerinden sonra gerçek uygulama öncesinde boyut büyütmenin verime etkisini belirlemek ve sera denemelerinde kullanılacak yüklenmiş klinoptiloliti elde etmek için 9 cm çaplı kolonlarda kesikli ve sürekli sistemde yükleme deneyleri yapılmıştır. İki set halinde 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi denenmiş, birinci setten elde edilen yüklenmiş klinoptilolit sera denemelerinde kullanılmıştır. Ayrıca 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi için kesikli sistemde ve 100 dk. temas süresinde sürekli sistemde büyük boyutlu kolonlarda yükleme deneyleri yapılmıştır. Deney koşulları Çizelge 6.13’te ve deney düzeneği Şekil 6.3’te verilmektedir.

Çizelge 6.11 : Çok kademeli yükleme deneyleri için deneysel şartlar.

Başlangıç yüklemesi	Kademe	Yükleme	Kolon çapı, cm	Yatak yüksekliği, cm	Debi, mL/dk.	Klinoptilolit miktarı, g	İdrar hacmi, mL	
Sabit yükleme	1	15 mg/g	3,6	92,0	10	750,3	1631	
	15 mg amonyum/g klinoptilolit	2	15 mg/g	3,6	12,5	10	86,0	1200
	3	15 mg/g	2,6	7,5	10	27,2	1000	
	4	15 mg/g	1,0	5,0	10	13,5	815	
	1	20 mg/g	3,6	98,0	10	801,2	2003	
	20 mg amonyum/g klinoptilolit	2	20 mg/g	3,6	13,0	10	92,4	1390
	3	20 mg/g	2,6	9,4	10	32,6	1200	
	4	20 mg/g	2,6	6,5	10	17,5	1050	
	1	30 mg/g	3,6	89,0	10	750,2	3170	
	30 mg amonyum/g klinoptilolit	2	30 mg/g	3,6	36,5	10	264,9	2700
	3	30 mg/g	3,6	17,0	10	114,5	2290	
	4	30 mg/g	2,6	15,5	10	56,9	2000	
Değişken yükleme	1	10 mg/g	3,6	91,5	10	750,3	1046	
	10 mg amonyum/g klinoptilolit	2	8 mg/g	2,6	11,7	10	41,6	634
	3	4 mg/g	1,0	7,0	3	16,7	466	
	4	4 mg/g	1,0	2,5	3	4,8	300	
	1	15 mg/g	3,6	92,2	10	750,2	1631	
	15 mg amonyum/g klinoptilolit	2	10 mg/g	3,6	17,5	10	121,2	1200
	3	5 mg/g	2,6	15,5	10	63,8	1000	
	4	5 mg/g	1,0	3,8	10	10,7	620	
	1	20 mg/g	3,6	91,8	10	772,1	2130	
	20 mg amonyum/g klinoptilolit	2	10 mg/g	3,6	40,0	10	294,1	1700
	3	5 mg/g	3,6	14,2	10	91,5	1430	
	4	5 mg/g	2,6	7,0	10	22,1	1150	
	1	25 mg/g	3,6	89,8	10	750,7	2615	
	25 mg amonyum/g klinoptilolit	2	15 mg/g	3,6	43,8	10	316,2	2160
	3	7,5 mg/g	3,6	23,8	10	163,5	1825	
	4	5 mg/g	2,6	14,8	10	54,0	1500	
	1	30 mg/g	3,6	89,0	10	750,4	3170	
	30 mg amonyum/g klinoptilolit	2	15 mg/g	3,6	62,0	10	509,8	2700
	3	15 mg/g	3,6	14,0	10	105,0	2290	

Çizelge 6.12 : Sürekli sistemde yükleme deneylerinin deneysel koşulları.

Temas süresi	Başlangıç konsantrasyonları			Kolon çapı	Yatak yüksekliği	Debi	Klinoptilolit miktarı
dk.	mg NH ₄ /L	mg PO ₄ -P/L	mg K/L	cm	cm	mL/dk.	g
30	7800	234	1688	3,6	15,3	5,2	100,1
65	7750	246	1643		15,2	2,4	
90	8125	227	1585		15,9	1,8	
120	7800	234	1688		15,8	1,3	

Çizelge 6.13 : Büyük boyutlu kolonlarda yükleme deneylerinin deneysel koşulları.

Sistem	Deney seti	Parametre	Başlangıç yüklemesi	Başlangıç konsantrasyonları	Kolon çapı	Yatak yüksekliği	Debi	Klinoptilolit miktarı	İdrar hacmi
			mg/g klinoptilolit	mg/L	cm	cm	mL/dk.	g	L
Kesikli	1	NH ₄	50,0	7980	9,0	86	70	4399	27,56
		PO ₄ -P	1,72	274					
		K	11,7	1868					
	2	NH ₄	50,0	8125	9,0	58	70	3036	18,68
		PO ₄ -P	1,30	211					
		K	9,0	1463					
	3	NH ₄	20,0	7050	9,0	38	55	2005	5,69
		PO ₄ -P	0,71	252					
		K	4,33	1525					
Sürekli		NH ₄	Temas süresi: 100 dk.	7050	9,0	38	24	2005	10,08
		PO ₄ -P		252					
		K		1525					



Şekil 6.3 : Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri için deney düzeneği.

6.2.5 Sürekli sistemde geri kazanım deneyleri

Adsorpsiyon/iyon değişimi prosesiyle idrardan klinoptilolite yüklenen amonyum, ortofosfat ve potasyumun geri kazanım verimini belirlemek için, sulamayı yansıtacak şekilde şebeke suyu ve yağışı benzeştirecek şekilde yağmur suyu kullanılarak desorpsiyon yöntemiyle sürekli kolon sisteminde farklı başlangıç amonyum yüklemeleri kullanılarak elde edilen yüklenmiş klinoptilolitlerden geri kazanım deneyleri yapılmıştır.

Geri kazanım deneylerinde kullanılacak olan temas süreleri piyasada kullanılan damla sulama sistemlerinin ve suyun topraktan infiltrasyon hızları esas alınarak belirlenmiştir. Damla sulama debileri 20-145 mL/dk. arasında değişmektedir. Topraktan suyun infiltrasyon hızı toprak türüne göre farklılık göstermektedir (Çizelge 4.1). İnfiltrasyon hızı killi toprakta 1-5 mm/saat arası değişirken kumlu toprakta 30 mm/saat'in üstüne çıkmaktadır. Geri kazanım deneyleri 3,6 cm çaplı kolonlara yatak yüksekliği yaklaşık 15 cm olacak şekilde yüklenmiş klinoptilolit doldurularak yapılmıştır. Bu boyutlar esas alınarak suyun infiltrasyon hızına göre hesap yapıldığında, debi killi toprakta en düşük 0,02 mL/dk., kumlu toprakta ise en düşük 0,55 mL/dk.'ya karşılık gelmektedir. Bu da temas süresi olarak kumlu toprakta 29-290 dk. ve kumlu-tınlı toprakta 290-435 dk.'ya karşılık gelmekte, killi toprakta ise temas süresi 8700 dk.'ya kadar yükselmektedir. Bu değerler damla sulama yöntemi debileri esas alındığında, 1,1 ile 7,5 dk. temas sürelerine karşılık gelmektedir. Bu sebeple hem topraktan suyun infiltrasyon hızını hem de sulama suyu hızını temsil edecek şekilde desorpsiyon deneylerinde 5, 10, 15, 21, 150 ve 300 dk. temas sürelerinde deneyler yapılmıştır.

Bu deneylerde kullanılan yüklenmiş klinoptilolitlerin özellikleri Çizelge 6.14'te ve deneysel koşullar Çizelge 6.15'te verilmiştir. Geri kazanım deneylerinde 10,6 mg amonyum/g klinoptilolit ve iki farklı 15 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi uygulanarak elde edilen yüklenmiş klinoptilolitler kullanılmıştır. Birinci set deneyde şebeke suyu ile farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneylerinden sonra 21 dk. temas süresinde şebeke suyu geçirilmiş yüklenmiş klinoptilolitten aynı temas süresinde yağmur suyu geçirilmiş ayrıca yine aynı temas süresinde sadece yağmur suyu geçirilerek geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan şebeke suyu ve yağmur suyunun özellikleri Çizelge 6.16 'da verilmektedir. Yağmur suyunun şebeke suyuna göre pH'ı biraz daha düşük, elektriksel iletkenliği (EC) ve potasyum konsantrasyonu ise çok düşüktür. İkisi de ortofosfat içermemekte ve benzer konsantrasyonlarda amonyum içermektedir.

Çizelge 6.14 : Geri kazanım deneylerinde kullanılan yüklenmiş klinoptilolitlerin özellikleri.

Deney seti	Parametre	Başlangıç yüklemesi	Gerçekleşen yükleme
		mg/g klinoptilolit	
1	Amonyum	10,6	10,25
	Ortofosfat	0,26	0,25
	Potasyum	1,79	1,74
2	Amonyum	15,0	13,49
	Ortofosfat	0,47	0,47
	Potasyum	3,12	2,89
3	Amonyum	15,0	12,80
	Ortofosfat	0,48	0,39
	Potasyum	3,30	2,94

Çizelge 6.15 : Yüklenmiş klinoptilolitten geri kazanım deneylerinin deneysel koşulları.

Deney seti	Çözelti	Temas süresi, t _c	Kolon çapı	Debi	Klinoptilolit miktarı	Yatak yüksekliği
		dk.	cm	mL/dk.	g	cm
1	Şebeke suyu	5	3,6	31,0	95,5	15,2
		10		15,5	100,3	15,0
		15		9,8	94,5	14,5
		21		7,0	94,9	14,7
	Yağmur suyu	21	2,6	3,7	61,7	15,0
		21		6,9	96,3	14,5
2	Şebeke suyu	5	3,6	29,5	100,0	14,5
		10		14,5	100,4	
3	Şebeke suyu	5	3,6	31,0	100,5	15,3
		10		15,0	100,2	15,0
		150		1,0	100,7	14,6
		300		0,5	100,0	15,0

Çizelge 6.16 : Geri kazanım deneylerinde kullanılan şebeke suyunun özellikleri.

Deney seti	Çözelti	Temas süresi	pH	EC	NH ₄	PO ₄ -P	K	Na	Ca	Mg
		dk.		µS, cm						
1	Şebeke suyu	5	6,7 - 7,6	427 - 580	0 - 0,4	0	2,4 - 4,1			
		10	6,9 - 8,0	428 - 494	0,1 - 0,5	0	2,3 - 2,6			
		15	6,8 - 7,5	433 - 503	0,3 - 0,7	0	2,3 - 2,5			
		21	6,0 - 7,5	318 - 448	0 - 0,9	0	2,8 - 3,4			
	Yağmur suyu	21	6,2 - 6,6	18 - 50	0 - 1,0	0	0,2 - 0,3			
		21	6,2 - 6,9	52 - 67	0,3 - 1,4	0	0,2 - 0,3			
2	Şebeke suyu	5	7,0 - 7,5	347 - 377	0,5 - 2,7	0	2,3 - 3,5			
		10	7,2 - 7,5	339 - 367	0,4 - 1,2	0	2,3 - 3,5			
3	Şebeke suyu	5	7,1 - 7,6	455 - 483	0,2 - 0,4	0	2,7 - 3,7	17,6 - 24,4	51,3 - 57,3	6,7 - 8,8
		10	6,9 - 7,5	465 - 500	0,1 - 0,5	0	2,9 - 3,2			
		150	7,1 - 7,5	396 - 498	0,3 - 0,5	0	3,2 - 3,9	13,6 - 36,7	23,1 - 36,0	7,7 - 12,5
		300	7,2 - 7,8	466 - 633	0,1 - 0,7	0	3,1 - 4,2	27,9 - 63,9	33,6 - 53,3	8,2 - 13,7

6.2.6 İdrardan klinoptilolitle amonyum, potasyum ve ortofosfat ayırım mekanizmalarını belirleme deneyleri

İdrardaki amonyum, potasyum ve ortofosfatın klinoptilolitle geri kazanımı kapsamında bu gübre etkin maddelerin klinoptilolitle ayırım mekanizmaları da belirlenmeye çalışılmıştır. Amonyum ve potasyum ayırımında gerçekleşen mekanizmayı belirlemek için 9,0 cm çaplı kolonda yapılan 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli deneyde, amonyum ve potasyum iyonlarıyla birlikte sodyum, kalsiyum ve magnezyum iyonları da ölçülmüştür.

Yüklenmiş klinoptilolitten gübre etkin maddelerin geri kazanımı sırasında gerçekleşen mekanizmayı belirlemek için, geri kazanım deneylerinden 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde şebeke suyu geçirilerek yapılan geri kazanım deneyinde ölçülen amonyum, potasyum, sodyum, kalsiyum ve magnezyum miktarlarına göre hesaplanan değerler kullanılmıştır.

İdrardaki ortofosfatın klinoptilolitle ayırım mekanizmasını belirlemek için idrardaki konsantrasyonlara benzer amonyum, potasyum ve ortofosfat içerecek şekilde NH_4Cl , KCl , H_3PO_4 ve distile su ile hazırlanan sadece amonyum, potasyum ve ortofosfat veya bunların farklı kombinasyonlarını içeren 100 mL'lik çözeltiler çalkalayıcıda 48 saat boyunca şartlandırılmamış (orijinal form) ve şartlandırılmış (Na-form) klinoptilolitle temas ettirilmiştir. Deney başlangıcında çözeltilerin pH'sı NaOH ile 7 civarına ayarlanmıştır. Bu sebeple Çizelge 6.17'de görüldüğü gibi hazırlanan çözeltilerin içinde başlangıçta farklı miktarlarda sodyum bulunmaktadır. Fosfat çözeltileri fosforik asit ile hazırlandığından, bu çözeltilerin pH ayarında daha fazla NaOH kullanılmış ve çözelti başlangıç sodyum konsantrasyonu daha yüksek olmuştur.

Çizelge 6.17 : Fosfor ayırma mekanizmasını belirlemek için yapılan denemelerde kullanılan çözeltilerin içerikleri.

	mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$	mg $\text{NH}_4\text{/L}$	mg K/L	mg Na/L	mg Ca/L	mg Mg/L
NH_4		6350	0,3	49	0,2	0,2
K			1578	44	0,5	0,1
PO_4	233		0,7	790	0,1	0,1
$\text{NH}_4\text{+K}$		6320	1656	48	0,4	0,1
$\text{NH}_4\text{+PO}_4$	242	6500	0,4	325	0,0	0,0
K+PO_4	227		1608	295	0,0	0,1
$\text{NH}_4\text{+PO}_4\text{+K}$	228	6320	1630	332	0,0	0,1

6.2.7 Bitkiye uygulama/Sera denemeleri

İdrarda gübre özelliği olan amonyum, ortofosfat ve potasyumun toprak şartlandırıcı olarak da kullanılan klinoptilolit üzerine aktarımı, gübre özellikli bir malzeme elde etmek amacıyla yapılmaktadır. Bu sebeple Kopenhag Üniversitesi Bitki ve Çevre Bilimleri Bölümü'nde 8 ay süresince gerçekleştirilen çalışmalarda, yüklenmiş klinoptilolit arpa ve kolza bitkilerine gübre olarak uygulanarak sera denemeleri yapılmıştır. Her saksıya 6 adet arpa veya 2 adet kolza ekilmiştir. Bu deneylerde bitkilere 6 farklı uygulama 4 tekrarlı olarak yapılmıştır. Uygulanacak gübre miktarları, bölümdeki uzmanların görüşleri doğrultusunda belirlenmiştir. Yapılan sera çalışmasında iki farklı dozda azot denenmiştir.

Sera denemelerindeki uygulamalar:

- Kontrol
- Düşük dozda yüklenmiş klinoptilolit uygulaması (YK↓)
- Yüksek dozda yüklenmiş klinoptilolit uygulaması (YK↑)
- Düşük dozda sentetik azot gübresi uygulaması (N↓)
- Yüksek dozda sentetik azot gübresi uygulaması (N↑)
- Sentetik azot ve potasyum gübresi uygulaması (N↑ + K)'dır.

Deneylerde 3 L'lik saksılar kullanılmıştır. Bu saksılara 2 kg nütrient açısından zayıf toprak ile toprağın fiziksel yapısını iyileştirmek ve saksıda su dağılımını sağlamak için 2 kg kum konulmuştur.

Kontrol saksısına bitkilerin gelişebilmesi için düşük miktarda azot, fosfor ve kükürt verilmiştir. Kontrol saksısına eklenen gübre diğer saksılara da aynı miktarda eklenmiş daha sonra diğer gübre uygulamaları yapılmıştır. Denemelerde büyük boyutlu kolonlarda kesikli sistemde birinci deney setinde elde edilen yüklenmiş klinoptilolit kullanılmıştır ve yüklenmiş klinoptilolit, 15,7 mg N/g klinoptilolit, 7,1 mg K/g klinoptilolit ve 1,6 mg P/g klinoptilolit içermektedir. Sentetik azot, fosfor, potasyum ve kükürt gübreleri amonyum nitrat, fosforik asit, potasyum sülfat ve kalsiyum sülfattan distile suya Çizelge 6.18'de verilen miktarlarda eklenerek çözelti formunda hazırlanmıştır. Hazırlanan gübreler Çizelge 6.19'da verilen miktarlarda saksılara uygulanmıştır.

Çizelge 6.18 : Bitki deneyleri için hazırlanan gübre çözeltileri.

	NH ₄ NO ₃	CaSO ₄ .2H ₂ O	H ₃ PO ₄	K ₂ SO ₄	Çözelti hacmi
	g	g	mL	g	L
Gübre 1	11,133	46,594	19,114	-	5
Gübre 2	16,699	-	-	-	1
Gübre 3	33,399	-	-	-	1
Gübre 4	33,395	-	-	11,718	1

Çizelge 6.19 : Bitki deneylerinde bitkilere uygulanan gübre miktarları.

		Kontrol	YK ↓	YK ↑	N↓	N↑	N↑ + K
Gübre 1	mL	50	50	50	50	50	50
Gübre 2	mL	-	-	-	50	-	-
Gübre 3	mL	-	-	-	-	50	-
Gübre 4	mL	-	-	-	-	-	50
YK	g	-	18,5	36,9	-	-	-
Azot	mg/saksı	39	289	579	289	579	289
Potasyum	mg/saksı	-	132	263	-	-	263
Fosfor	mg/saksı	87	116	145	87	87	87
Kükürt	mg/saksı	87	87	87	87	87	195

Deneyler sırasında bitkilere haftada bir kere Çizelge 6.20’de verilen mikronütrient çözeltisi 1/1000 seyreltilerek 10 mL verilmiştir.

Çizelge 6.20 : Bitki deneylerinde uygulanan mikronütrient çözeltisinin içeriği.

	Konsantrasyon		
	mol/L	g/mol	g/L
Fe(III)-EDTA-Na	0,05 M	367,05	18,35
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,003 M	197,91	0,59
ZnCl ₂	0,00007 M	136,28	0,10
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,0008 M	249,68	0,20
H ₃ BO ₃	0,002 M	61,83	0,12
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,0010 M	262,86	0,26
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,0008 M	241,95	0,19

Saksılara 28. güne kadar haftada 2 kere 100 mL, 42. güne kadar yine haftada 2 kere 200 mL, 61. güne kadar gün aşırı 250 mL ve sonrasında günde 200 mL distile su verilmiştir.

Şekil 6.4’te deneylerin yapıldığı sera gösterilmekte burada gündüz/gece süresi 18/6 saat ve sıcaklık 18/15°C’dir. Saksılar rastgele yerleştirilmiş ve tüm saksıların eşit ısı ve ışık alması için haftaiçi hergün yerleri değiştirilmiştir.



Şekil 6.4 : Bitki deneylerinin yapıldığı seranın görünümü.

Sera çalışmasında ilk hasat 49. gün, 2. hasat ise 15 gün sonra 64. gün yapılmıştır. İlk hasat bitkilerde farklılıkların oluşmaya başladığı zaman, ikinci hasat ise bitkide çiçeklenme başlamadan önce yapılmıştır. Bitkilerin hasat zamanı uygulanan işlemler Şekil 6.5'te verilmektedir. Bitkiler hasat edilirken öncelikle toprak üstündeki yeşil kısım kesilmiş 60°C'de 3 gün süreyle kurutulup ağırlıkları ölçülmüş sonrasında analiz için öğütülmüştür. Yeşil kısım ayrıldıktan sonra saksıdaki topraktan numune alınıp 2 mm'lik elekten elenip ölçülecek parametreye göre ekstraksiyon yapılmıştır. Saksıdan toprak numunesi alındıktan sonra saksı distile su ile yıkanarak bitki kökleri topraktan ayrılmış yine bunlar da 60°C'de 3 gün süreyle kurutulup ağırlıkları ölçüldükten sonra analiz için öğütülmüştür.



Şekil 6.5 : Bitki hasatlarında uygulanan işlemler.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İnsan idrarından gübre etkin maddeler olan amonyum, ortofosfat ve potasyumun klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle ayrılıp gübre olarak kullanımı kapsamında, ilk aşamada halen çalışmakta olan gerçek bir sistemde toplama/depolama sırasında idrar karakterinin değişimi izlenmiştir. Takiben klinoptilolit amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesini belirleme amaçlı olarak izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ardından farklı koşul ve sistemlerde idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu klinoptilolit üzerine yükleme ve yüklenmiş klinoptilolit üzerinden geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Sonraki aşamada idrardaki nütrientlerle yüklenmiş klinoptilolit gübre olarak kullanılabilirliğini belirlemek için sera denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, elde edilen yüklenmiş klinoptilolit bir yazlık site için uygulanabilirliği sınanmış ve halkın/potansiyel kullanıcıların bu uygulamaya bakış açısını belirlemek için bir ön çalışma olarak da anket çalışması yapılmıştır.

7.1 İdrar Karakterizasyonu ve Toplama/Depolama Sürecinde İdrar Karakterinin Değişimi

6. Bölüm’de anlatıldığı şekilde sifon suyu ile seyrelmeden toplanmış olan idrar numuneleri elde edilirken kullanılan depoların dolma süreleri, içerdiği kadın-erkek idrarlarının oranı Çizelge 7.1’de verilmektedir. Depolamalar sırasında erkek idrarı tuvaletteki susuz pisuvarlardan toplanırken kadın idrarı gönüllülerden toplandığı için depo başına ortalama %10 kadar kadın idrarı eklenebilmiştir. İdrar 2 (Depo 2), İdrar 4 (Depo 4) ve İdrar 6 (Depo 6) numuneleri depolama sonrası 2,5 ay bekletildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.

Şekil 7.1’de depolama süresince pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluktaki (c) değişim verilmektedir. Sadece erkek idrarının toplandığı ilk depolamada başta pH 6,5 civarında iken zamanla pH 9,5 mertebelerine ulaşmaktadır. Diğer idrar depolamalarında ise pH başlangıçtan itibaren 9,0-9,5 mertebesinde seyretmektedir. İdrar 1 numunesi toplanırken sistem yeni kurulduğundan boru hattından ilk defa idrar

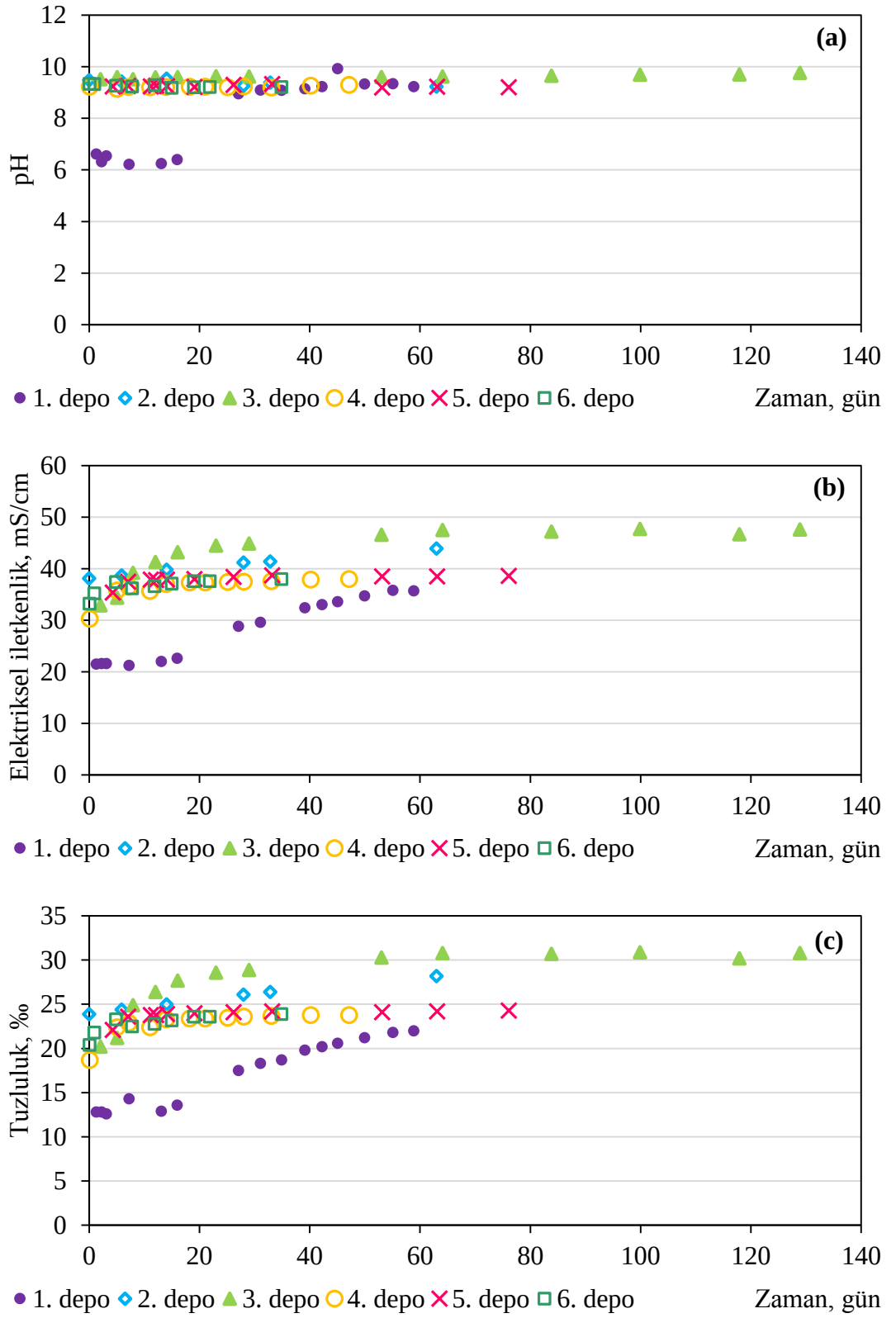
Çizelge 7.1 : İdrar depolarının dolma süreleri ile içerdiği kadın-erkek idrarlarının oranı.

Depo/ İdrar	Depo hacmi	Depolama başlangıcı	Dolma süresi	Kadın idrарının oranı	Erkek idrарının oranı	Ortam sıcaklığı
	L		gün	%	%	°C
1	100	Aralık'10	16	-	100	-
2	300	Nisan'11	74	11	89	15-25
3	300	Haziran'12	94	7	93	22-29
4	200	Ekim'13	14	11	89	18-23
5	200	Kasım'13	12	11	89	16-18
6	200	Aralık'13	12	12	88	11-15

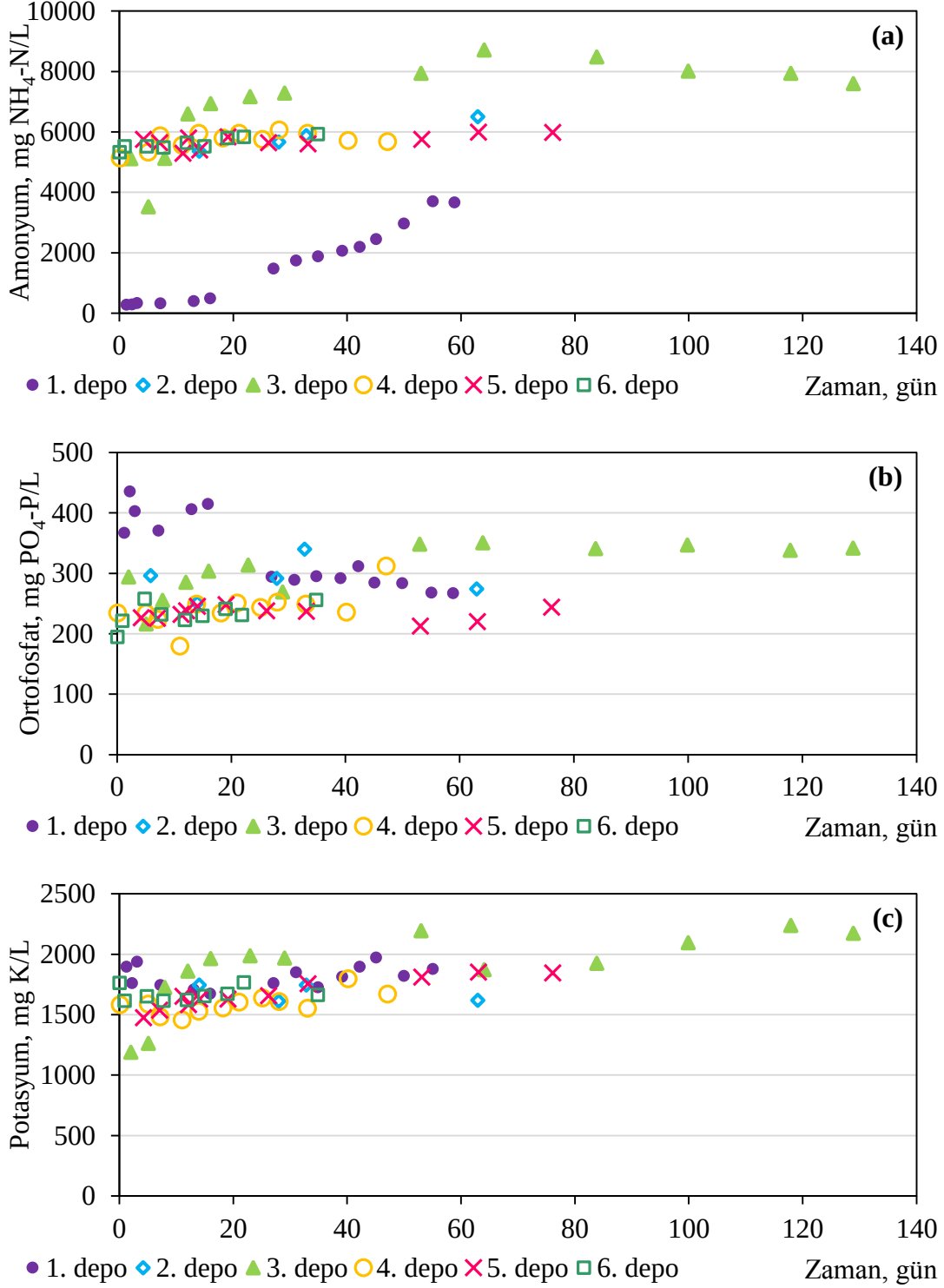
geçmiştir. İlk depolamadan sonra boru hattından idrar geçmeye devam etmekle birlikte tanka giriş durdurulmuştur. Sonrasında önceki boru hattı yeni tanklara bağlanarak depolamaya devam edilmiştir. Boru hattından daha önce idrar geçmiş ve depolamalar arasında sadece tank girişi kapatılıp boru hattından idrar geçmeye devam ettiğinden, ilk depolamada başlangıç pH'ı 6,5 civarında iken diğer depolamalarda 9,8 mertebelerine kadar yükselmektedir. Elektriksel iletkenlik ve tuzluluk ilk depolamada başlangıçta 20 mS/cm ve %12 civarında iken, diğer depolamalarda 30 mS/cm ve %20'nin üstünde başlamaktadır. 5. Bölüm'de verildiği üzere hidroliz reaksiyonu ile zamanla idrarın pH ve iletkenliğinin yükselmesi beklenmektedir. İdrar ayıran tuvaletlerin kullanılması durumunda borularda ve depolama tanklarında oluşan tıkanma ve çökelti problemi nedeniyle Udert ve diğ. (2003a)'nin yaptıkları çalışmada da, hidroliz reaksiyonunun boru hattında gerçekleştiği belirtilmektedir. Elektriksel iletkenlik ve tuzlulukta ürenin amonyuma dönüşümüne paralel olarak zamanla bir artış olduğu ve sonrasında sabitlendiği görülmektedir. Elektriksel iletkenlik 36-48 mS/cm arasında, tuzluluk ise %22-31 arasında sabitlenmektedir.

İdrar depolama süresince amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi Şekil 7.2'de gösterilmektedir. İlk depolamada ürenin amonyuma dönüşümü depo içinde zamanla gerçekleşmektedir. Bayram (2005) ve Kocatürk (2010)'un çalışmalarında tekil olarak idrar numuneleri toplanarak bir bidon birleştirilip bekletilmiştir. Bu idrar numunelerinin başlangıç değerleri ile bu çalışmada ilk depolama başında ölçülen değerler uyusmaktadır. Diğer depolamalarda ise dönüşümün büyük kısmı, Udert ve diğ. (2003a)'nin çalışmasında belirttiği gibi, esasen boru hattında gerçekleştiği görülmektedir. Bu sebeple bu depolamalarda başlangıçtan itibaren daha yüksek amonyum konsantrasyonları ölçülmektedir. Amonyum konsantrasyonu depolama

sonunda idrar numunesine göre farklılık göstermekle birlikte 7600 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ 'ye kadar ulaşmaktadır.



Şekil 7.1 : İdrar depolama süresince pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluğun (c) değişimi.



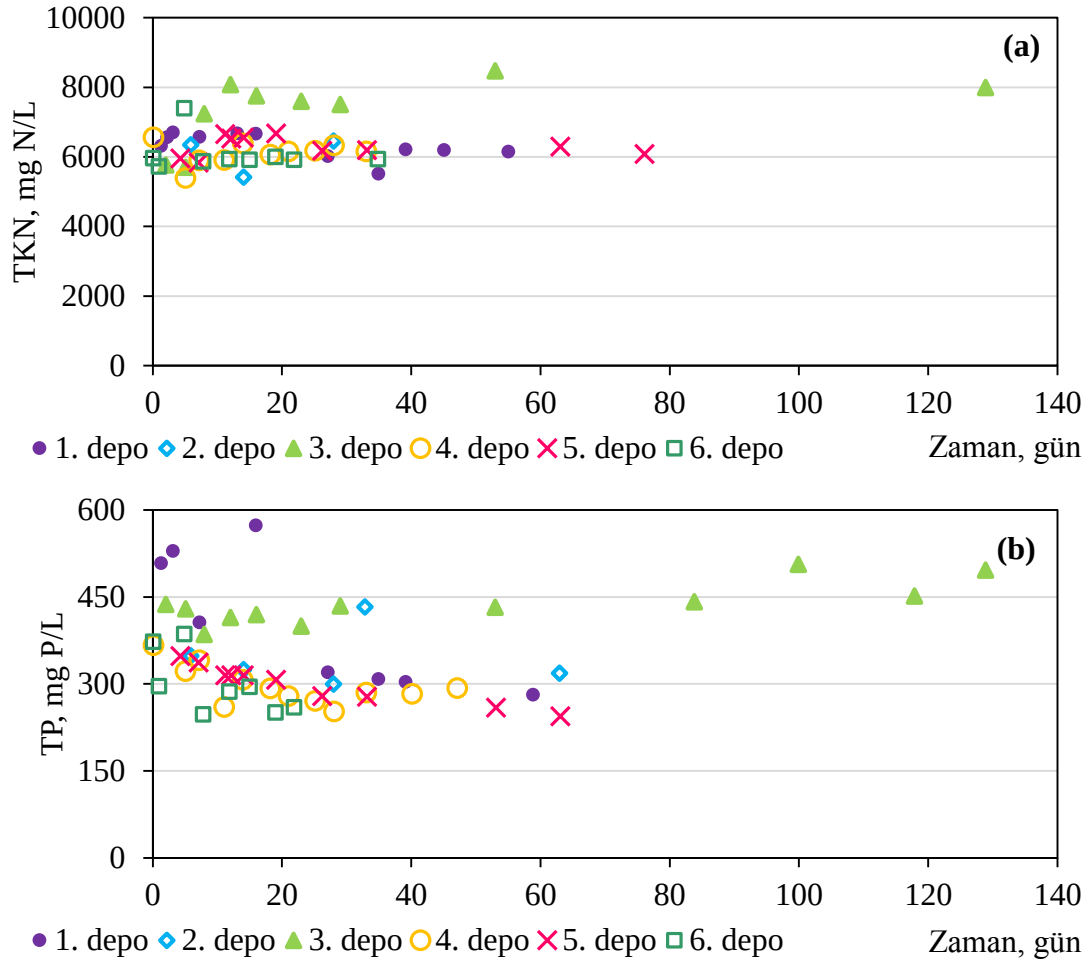
Şekil 7.2 : İdrar depolama süresince amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) değişimi.

İlk depolamada başlangıçta yüksek olan ortofosfat konsantrasyonu tankta pH artışına paralel olarak gerçekleşen çökeltme nedeniyle zamanla azalmaktadır. Takip eden depolamalarda ise bu çökeltmenin tanka ulaşmadan boru hattında gerçekleştiği anlaşılmakta bununla pH'ın tank girişinden önce 9'un üstündeki seviyelere

çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Udert ve diğ. (2003a)'nin çalışmasında boru hattında fosfatın %28'inin çöktüğü ve çökeltinin struvit ve hidroksiapatit olduğu belirtilmektedir. Boru hattındaki çökeltmenin bir göstergesi de, deneysel çalışmalar sırasında boru hattında zaman zaman tıkanma problemiyle karşılaşılmasıdır. Tıkanmanın giderilmesi için boru hattıyla tank arasındaki bağlantı kapatılarak boru hattı şebeke suyuyla yıkanmıştır ve sonrasında depoda idrar toplanmaya devam edilmiştir. Depolama sonunda ortofosfat konsantrasyonu ise 260-340 mg PO₄-P/L arasında değişmektedir.

Potasyum konsantrasyonu ise çok fazla değişmemekte, gelen idrardaki konsantrasyonlara bağlı olarak salınımlar göstermektedir. Bu depolamalarda idrardaki potasyum 1500-2200 mg/L arasında değişmekte ve bu konsantrasyonların literatürdeki çalışmalarla (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2) uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 7.3'te depolama süresince TKN (a) ve TP (b) değişimi, Şekil 7.4'te ise NH₄-N/TKN (a) ve PO₄-P/TP (b) oranı verilmektedir. Depodaki TKN ve TP konsantrasyonları depoya gelen idrara göre farklılık göstermektedir. TKN konsantrasyonu depolama süresinde ortalama olarak 6000-8000 mg N/L aralığında değişmektedir. İlk depolamada üre amonyum dönüşümü esas olarak tank dolduktan sonra gerçekleşmekte ve 2. ayın sonunda %80'e ulaşmaktadır. Diğer depolamalarda başlangıçtaki NH₄/TKN oranı genelde %80 gibi bir orandan başlayarak en geç 1 ay içinde %90'ın üstüne çıkmaktadır. İlk depolamada fosfatın tankta zamanla çökmesine bağlı olarak TP değeri de azalmaktadır. Diğer depolamalar için çökelmeye bağlı değişim, ilk depolamaya göre daha az belirgindir. Depolama sonunda TP konsantrasyonu 280-500 mg P/L arasındadır. PO₄-P/TP oranı ise %75-%95 aralığında değişmektedir. Bu sonuçla, bu çalışmada fosforun göstergesi olarak ortofosfat fosforunun kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Udert ve diğ. (2006) çalışmalarında depolama süresince idrardaki ürenin amonyuma dönüşümü tamamlandığında azotun %90'ının amonyağa dönüştüğü, taze idrardaki toplam fosforun ise %95-100 oranında ortofosfat olduğunu belirtmektedir. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. İdrardaki ürenin amonyağa dönüşümü boru hattında başladığından depolama sırasında dönüşüm daha kısa sürede tamamlanmakta bu da kullanılan adsorpsiyon/iyon değişimi prosesinde ayrılabilen azot formunun amonyum olması sebebiyle avantajlı bir durum olduğu görülmektedir.

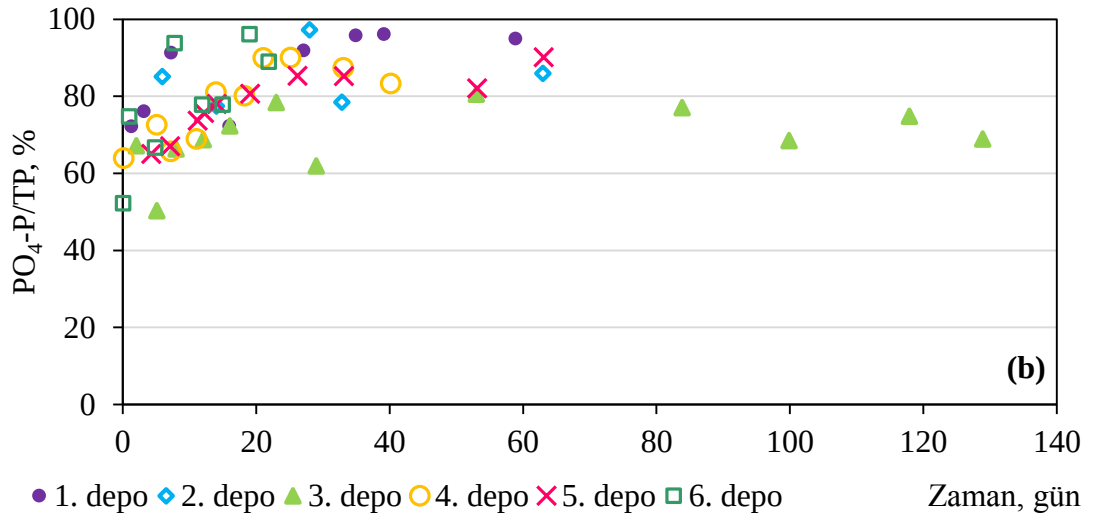
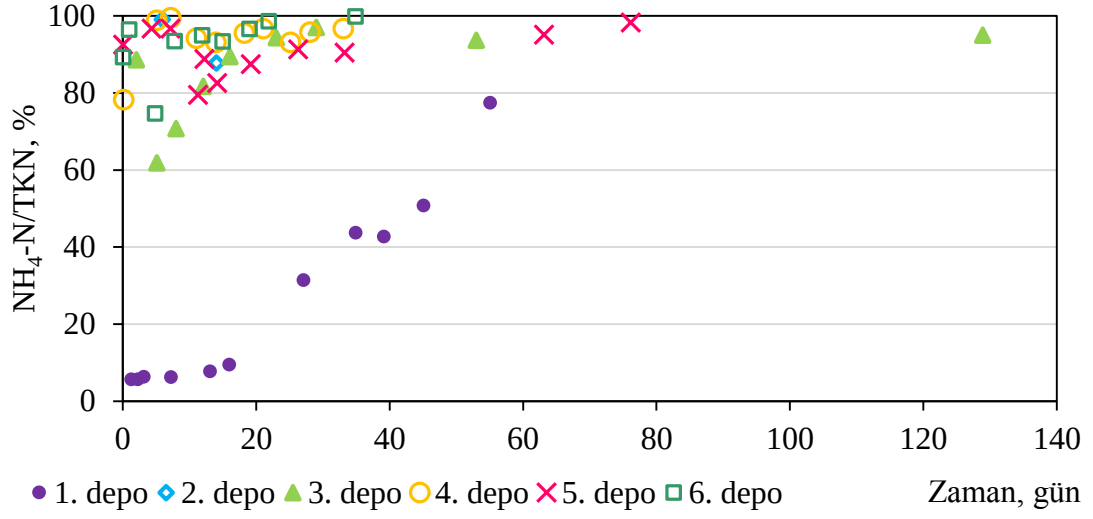


Şekil 7.3 : İdrar depolama süresince TKN (a) ve TP (b) değişimi.

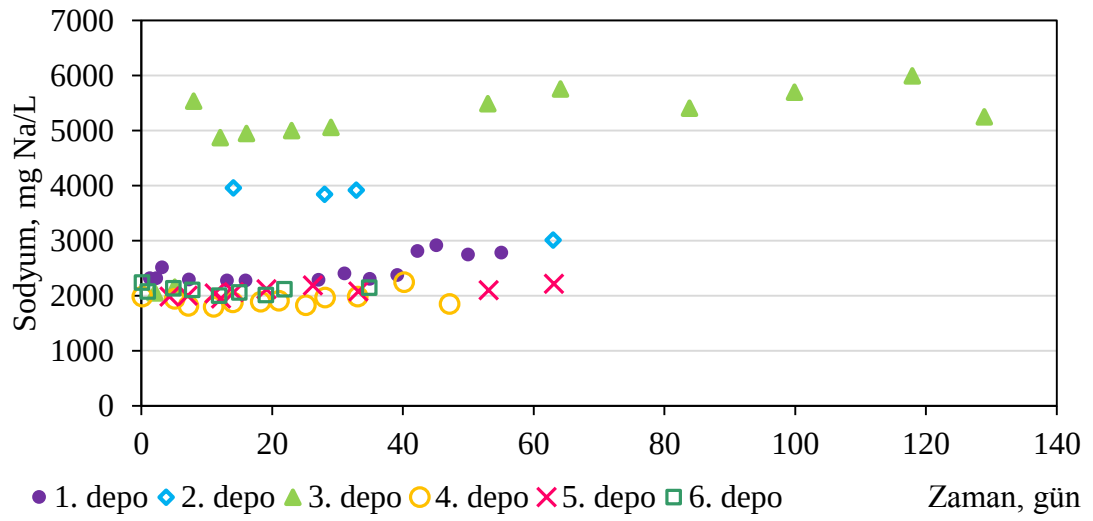
Şekil 7.5’de depolama boyunca sodyumun ve Şekil 7.6’da KOİ’nin değişimi görülmektedir. Sodyum ve KOİ değerleri depolama süresince önemli bir değişim göstermemekte gelen idrarın içeriğine göre salınımlar göstermektedir. İdrardaki sodyum konsantrasyonu insanların beslenmelerine bağlı olarak 1850-5250 mg/L gibi geniş bir aralıkta, KOİ de benzer şekilde 4300-7275 mg/L arasında değişmektedir.

Depolama sonunda elde edilen idrar numunelerinin genel karakterizasyonu Çizelge 7.2’de verilmektedir. Bölüm 5’te verilmiş olan literatürdeki depolanmış idrar karakterizasyonları ile bu çalışmada elde edilen idrar karakterizasyonu karşılaştırıldığında, bu çalışmadaki sonuçların literatür ile genelde uyumlu olduğu görülmektedir.

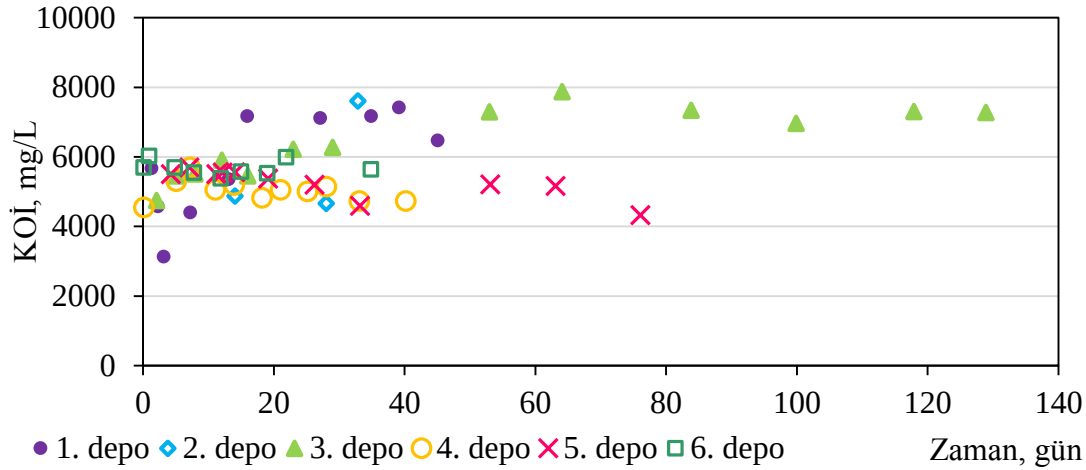
Giresunlu ve Beler Baykal (2014), bu çalışmadaki 5. Depo 5 ay ve 6. Depo 3 ay bekledikten sonra aldıkları idrar örneklerinde Toplam Koliform, Fekal Koliform, E.Coli ve Enterekok bakmışlar ve bekletilmiş idrarda bu patojenlere rastlamamışlardır.



Şekil 7.4 : İdrar depolama süresince $\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ (a) ve $\text{PO}_4\text{-P/TP}$ (b) oranı.



Şekil 7.5 : İdrar depolama süresince sodyumun değişimi.



Şekil 7.6 : İdrar depolama süresince KOİ'nin değişimi.

Çizelge 7.2 : Depolama sonunda idrar numunelerinin karakterizasyonu.

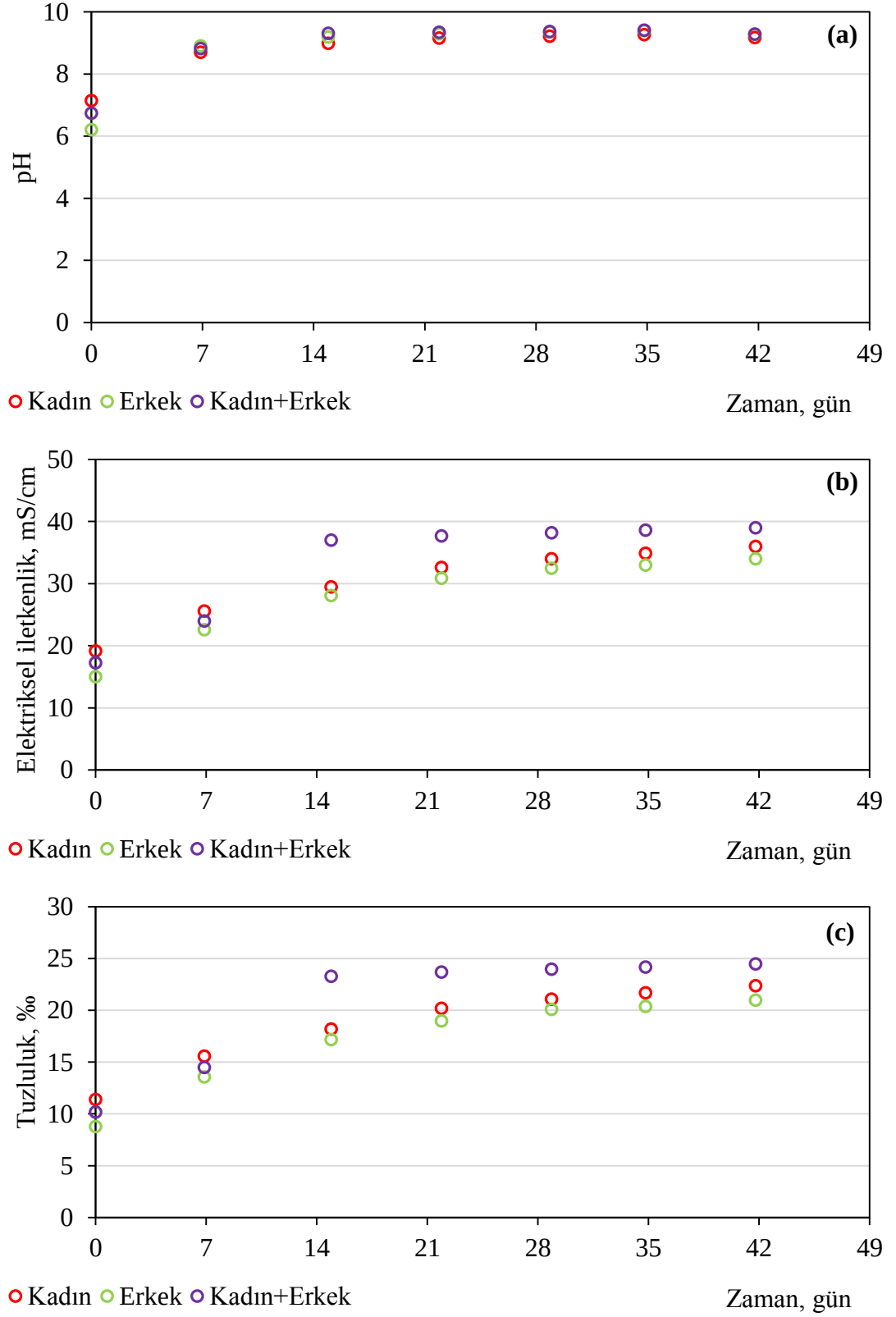
Parametre	Birim	Konsantrasyon	Literatür*
pH		9,2-9,8	8,3-9,5
Elektriksel iletkenlik	mS/cm	36-48	31,6-76,0
Tuzluluk	‰	22-31	
NH ₄ -N	mg/L	3660-7600	3840-8100
PO ₄ -P	mg/L	260-340	
K	mg/L	1550-2175	1010-2530
TKN	mg/L	6000-8000	
TP	mg/L	280-500	244-540
Na	mg/L	1850-5250	2600
KOİ	mg/L	4300-7275	7898-10000

* Fittschen ve Hahn, 1998; Larsen ve Gujer, 1996; Udert ve diğ., 2003a; 2003b; Simons ve Clemens, 2004; Kabdaşlı ve diğ., 2006a; 2006b; Tunay ve diğ., 2006; 2009; Pronk ve diğ., 2006; Maurer ve diğ., 2006; Tettenborn ve diğ., 2007; Başakçılardan-Kabakçı ve diğ., 2007; Tatlı, 2006; Bayram, 2005; Kocatürk, 2010.

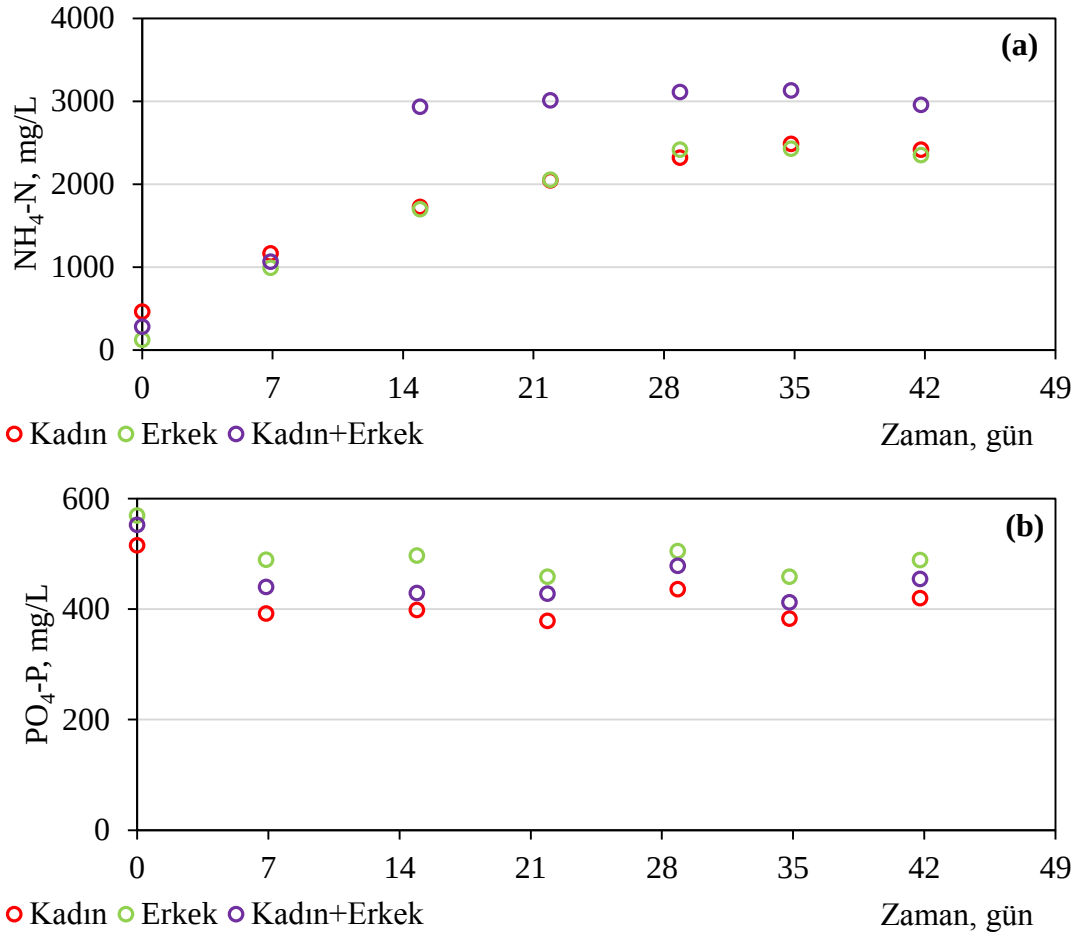
Karakterizasyon çalışmaları kapsamında, gönüllü vericilerden kadın ve erkek idrarları ayrı ayrı toplanmış ve hacimsel olarak eşit miktarda karıştırılarak 6 haftalık depolama süresince pH, elektriksel iletkenlik, tuzluluk, amonyum ve ortofosfat parametreleri izlenmiştir. Şekil 7.7’de zamana bağlı pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluk (c) miktarlarının değişimi, Şekil 7.8’de ise amonyum azotu (a) ve ortofosfatın (b) değişimi verilmektedir.

Taze idrarın pH’ı 6-7 arasında iken zamanla 9,3 mertebesine ulaşmaktadır. pH değişimi üç numune için de birbirine paralel devam etmektedir. Elektriksel iletkenlik ve tuzlulukta başlangıçta 15-19 mS/cm ve ‰9-11,5 iken 34-36 mS/cm ve ‰21-24,5 mertebelerine ulaşmaktadır. Elektriksel iletkenlik ve tuzluluk değişimi de birbirine paralel olmakla birlikte karışık idrarda değişim daha hızlı gerçekleşmektedir. Amonyum değişimi incelendiğinde zamanla amonyum konsantrasyonu üre-amonyak

dönüşümü sebebiyle artmakla birlikte bu dönüşümün karışık idrarda daha hızlı olduğu görülmektedir.



Şekil 7.7 : Kadın, erkek ve karışık idrarda pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve tuzluluğun (c) değişimi.



Şekil 7.8 : Kadın, erkek ve karışık idrarda amonyum (a) ve ortofosfatın (b) değişimi.

Kadın idrarında TKN 5740 mg/L, erkek idrarında 6650 mg/L ve karışık idrarda 6800 mg/L'dir. Başlangıçta kadın, erkek ve karışık idrar için %10-2-5,5 olan $\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ oranı 6. hafta sonunda %95-73-94 oranına yükselmiştir. Ortofosfat konsantrasyonu başlangıçta 515-570-550 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ ve toplam fosfor ise aynı sırayla 570-645-580 mg P/L 'dir. $\text{PO}_4\text{-P/TP}$ oranı ise %90-88-95'dir. Zamanla ortofosfat konsantrasyonunda çökeltme sebebiyle %22-27 oranında düşüş görülmüştür. Üç idrar numunesinde de potasyum konsantrasyonu 1200-1300 mg/L arasındadır. Bu grup çalışmanın sonucunda kadın, erkek ve karışık idrarların birbirine paralel eğimler gösterdiği karışık idrarda zaman içinde konsantrasyon sabitlenmesinin daha çabuk gerçekleştiği görülmektedir.

7.2 Kapasite Deneyleri

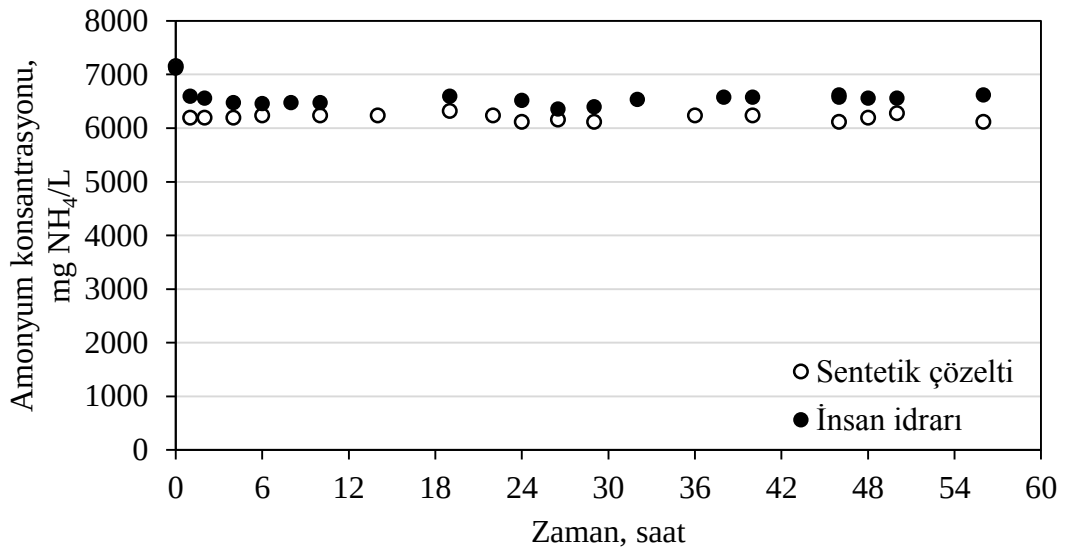
Klinoptilolitinin amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesi için sentetik çözelti ve bekletilmiş insan idrarında ilk önce sistemin dengeye ulaşma zamanı ve

uygulanan yöntem için uygun pH değeri belirlenmiş ve sonrasında izoterm deneyleri yapılmıştır.

7.2.1 Dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyleri

İnsan idrarının gübre olarak dolaylı kullanımı kapsamında öncelikle kullanılacak olan klinoptilolit in amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesinin belirlenmesi planlanmıştır. Bu amaçla öncelikle izoterm deneylerinde dengeye ulaşma zamanını belirleme çalışmaları yapılmıştır.

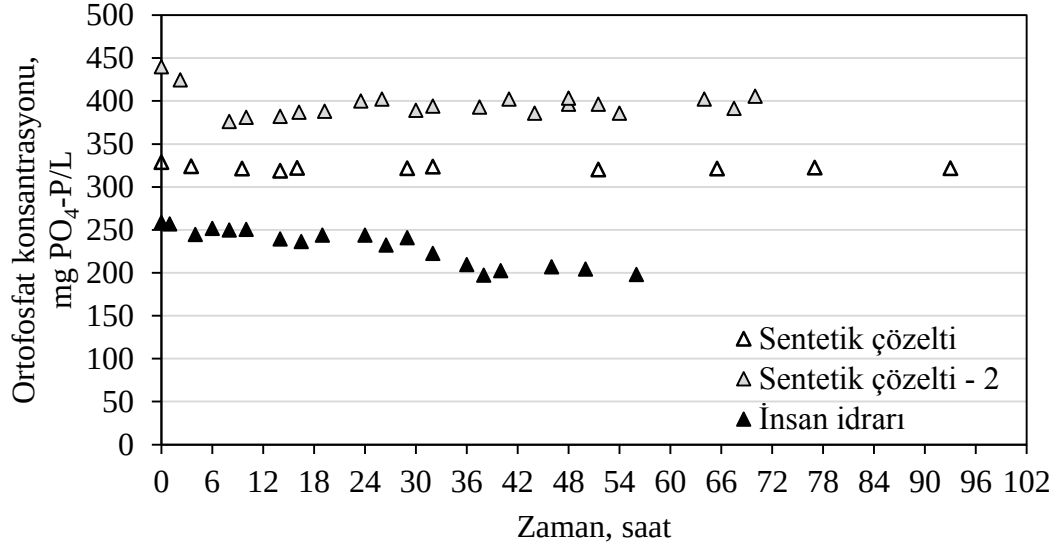
Amonyum için sentetik çözelti ve insan idrarı ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 7.9’da gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, ilk bir saat içinde hem sentetik çözeltide hem de insan idrarında klinoptilolit in amonyumu tuttuğu bu saatten sonraki numunelerde konsantrasyonun önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.



Şekil 7.9 : Amonyum için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları.

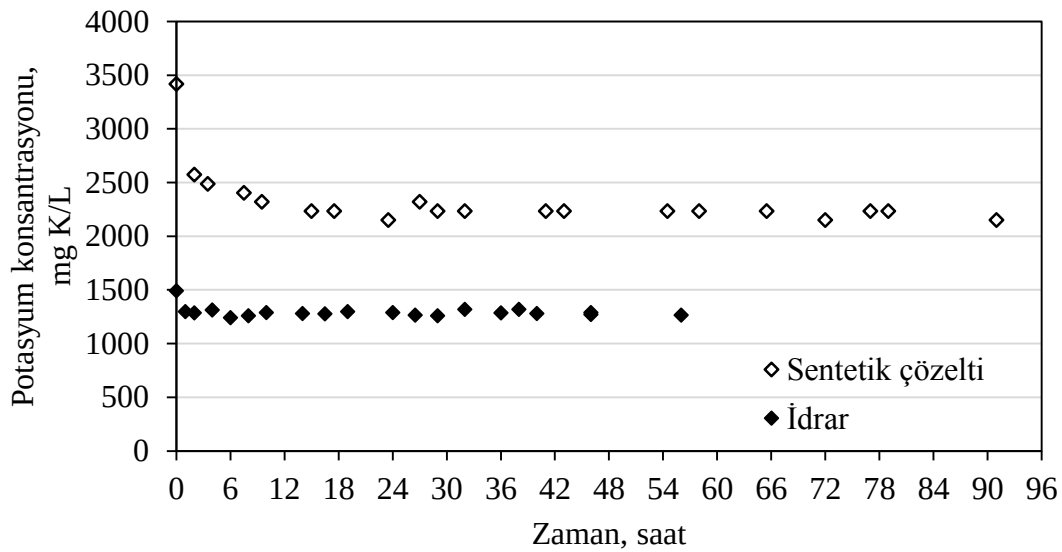
Ortofosfat için sentetik çözelti ve insan idrarı ile zamana karşı yapılan deney sonuçları Şekil 7.10’da gösterilmektedir. Ortofosfat konsantrasyonunda deney sırasında zamanla az da olsa düşüş gözlenmiş hem sentetik çözeltide hem de insan idrarında 48 saatten sonra önemli bir değişim görülmemiştir. Klinoptilolit bir katyon değiştirici olduğundan bir anyon olan ortofosfatı iyon değişimi ile ayırması beklenmemektedir. Mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte literatürde fosfat giderim mekanizmasının yüzey çökmesi (surface precipitation) olabileceği (Hedström ve Amofah, 2008; Chmielewska ve diğ., 2013) ayrıca literatürde fosfat ayırımında doğadaki en önemli mekanizmanın adsorpsiyon (Yurdakul, 2009) olduğu

belirlenmektedir. Klinoptilolit de iyi bir doğal adsorplayıcı olduğu bilindiğinden ayırma mekanizması için öncelikli olayların adsorpsiyon ve/veya yüzey çökmesi olması en yüksek olasılık olarak düşünülmektedir.



Şekil 7.10 : Ortofosfat için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları.

Şekil 7.11’de potasyum için sentetik çözelti ve insan idrarı ile dengeye ulaşma zamanını belirleme deneylerinin sonuçları görülmektedir. Potasyum konsantrasyonu sentetik çözeltide 12 saatten sonra idrarda bir saatten sonra önemli bir değişim göstermemektedir. İdrarla yapılan deneyde ortamda amonyum iyonu da bulunduğu için yarışan iyon etkisi nedeniyle daha kısa zamanda dengeye ulaşılmaktadır.



Şekil 7.11 : Potasyum için dengeye ulaşma zamanını belirleme deneyi sonuçları.

Çizelge 7.3'te literatürde farklı bölge klinoptilolitlerinin sentetik çözelti ve atıksuda amonyum, fosfor ve potasyum giderimi için dengeye ulaşma zamanını belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları verilmektedir. Çizelgede verilen ilk değerler konsantrasyonun hızla düştüğü süreyi, ikinci değerler konsantrasyon değişiminin tamamlandığı süreleri göstermektedir. Bu çalışmalarda klinoptilolit in amonyumu ilk yarım saat hızla tuttuğu en fazla 10 saatten sonra da amonyum konsantrasyonunda önemli bir değişim olmadığı belirtilmektedir. Potasyumun da yine hızlı bir şekilde tutulduğu 8 saatten sonra değişim olmadığı ifade edilmektedir. Fosfor için ise bu konuda yapılan tek çalışmada dengeye ulaşma zamanı bir saat olarak verilmektedir. Bu çalışmada ise idrardan amonyumun ayırımının önemli bir kısmı ilk bir saatte, ortofosfat ayırımı 48 saatte, potasyum ayırımı ise bir saatte gerçekleşmiştir. Amonyum ve potasyum için elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışma ile üç parametrenin birlikte ayırımı istendiğinden izoterm deneylerinde 48 saatin uygun olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 7.3 : Klinoptilolit le amonyum, fosfor ve potasyum gideriminde dengeye ulaşma zamanını belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları.

Klinoptilolit	Çözelti	Amonyum	Potasyum	Fosfor	Kaynak
Avustralya	Eysel atıksu	10 dk./3 s			Booker ve diğ., 1996
Çin	Sentetik	15 dk./4 s			Du ve diğ., 2005
Amerika	Sentetik	30 dk./2 s	30 dk./2 s		Guo ve diğ., 2008
Kore	Atıksu	10 dk./1 s		10 dk./1 s	Kim ve diğ., 2009
Çankırı-Çorum	Sentetik	5 dk./10 dk.			Kuleyin&Ergun, 2004
Dogantepe	Sentetik	20 dk.			Sarioglu, 2005
Gördes	Sentetik	5 dk./30 dk.			Karadag ve diğ., 2007
Gördes	Sızıntı suyu	30 dk./3 s			Karadag ve diğ., 2008
Gördes	Eysel atıksu	10 saat	8 saat		Sarı, 2010

Denge deneylerinde elde edilen sonuçların Pseudo 1. ve 2. dereceden kinetik modellerine uygunluğu da sınanmıştır. Pseudo 1. dereceden kinetik modeli

$$q = q_e (1 - e^{-kt}) \quad (7.1)$$

lineerleştirilmiş hali ise

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - \frac{kt}{2.303} \quad (7.2)$$

Pseudo 2. dereceden kinetik modeli

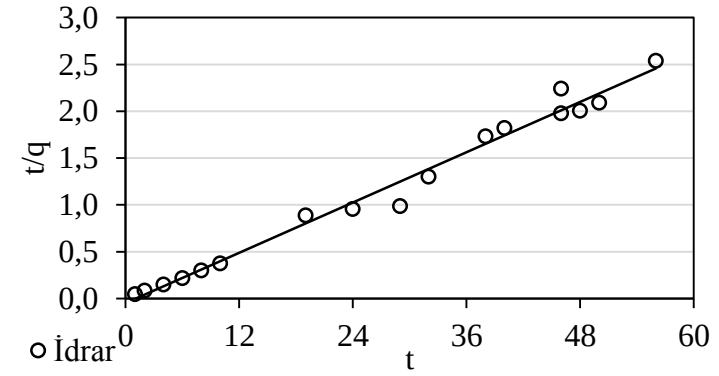
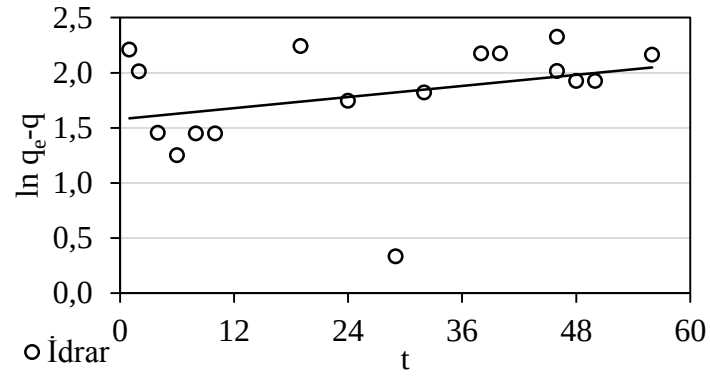
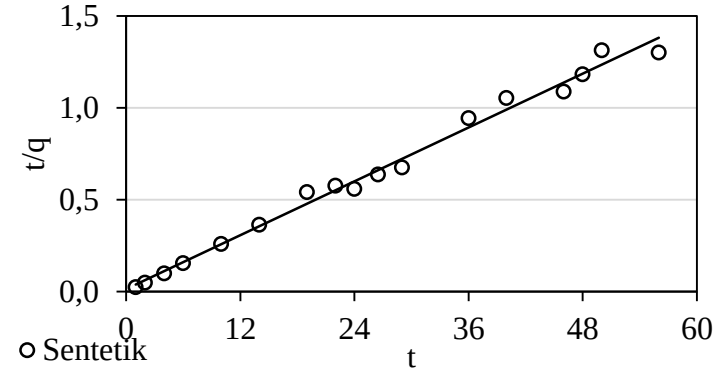
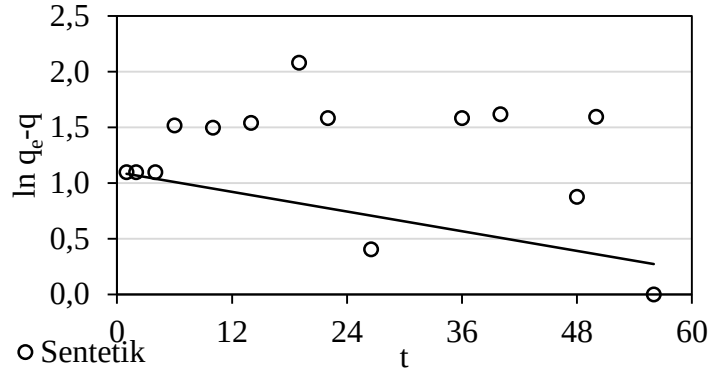
$$q = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (7.4)$$

lineerleştirilmiş hali ise

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7.5)$$

şeklindedir (Vasanth Kumar, 2006). Sınama sonucunda elde edilen eğriler Şekil 7.12-Şekil 7.14’de, katsayılar ise Çizelge 7.4’te verilmektedir. Sentetik çözelti ve idrarda amonyum ve potasyum için Pseudo 2. dereceden kinetik modelinin, ortofosfat için sentetik çözeltide Pseudo 2. dereceden kinetik modelinin ve idrarda Pseudo 1. dereceden kinetik modelinin uygun olduğu bulunmuştur.

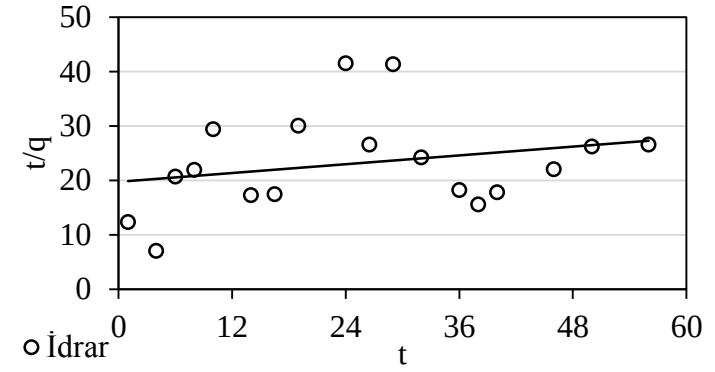
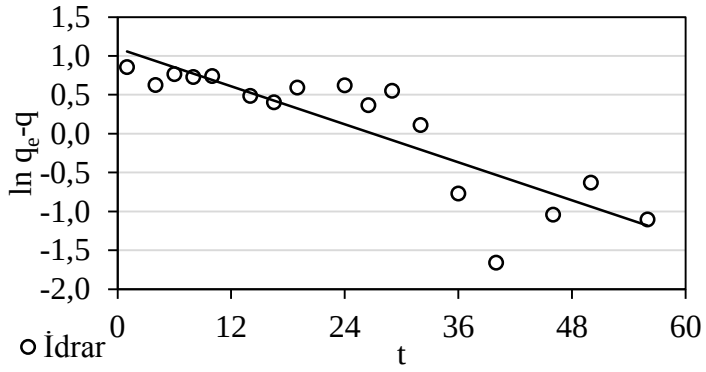
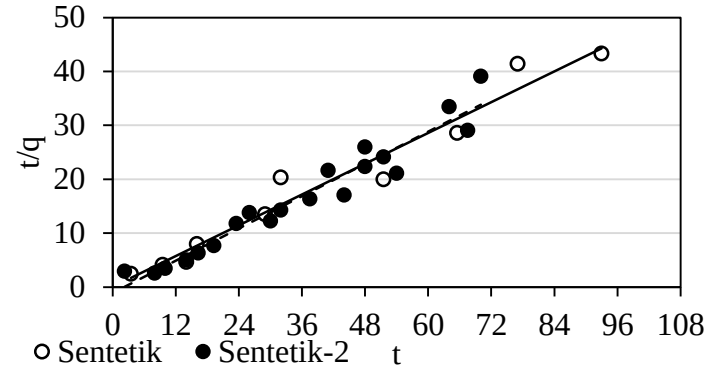
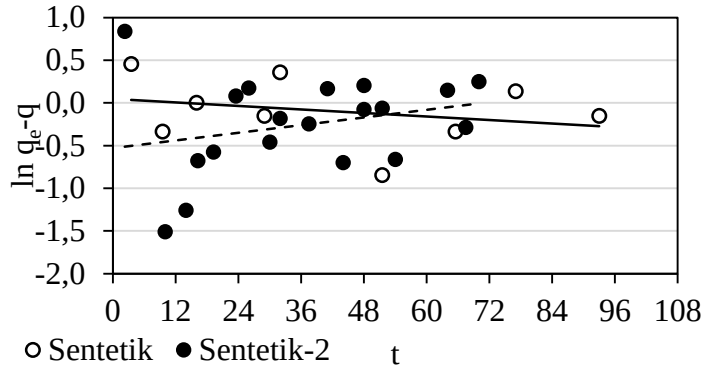
Klinoptilolit katyon değiştirici olduğundan amonyum ve potasyuma karşı seçiciliği yüksektir ve model sınamasında yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir. Ortofosfatın klinoptilolit tarafından tutulma mekanizması ise tam olarak bilinmemektedir. Bu modeller adsorpsiyon sistemleri için önerilmiş olduğundan ve idrarda fosfat için yapılan sınamadaki düşük regresyon katsayılarının, net olarak bilinmeyen fosfat ayırım mekanizmasının belirlenebilmesi için adsorpsiyon harici mekanizmalar içinde sınamaların yapılması gerektiğinin bir göstergesi olabileceği düşünülebilir.



Pseudo 1. dereceden kinetik modeli

Pseudo 2. dereceden kinetik modeli

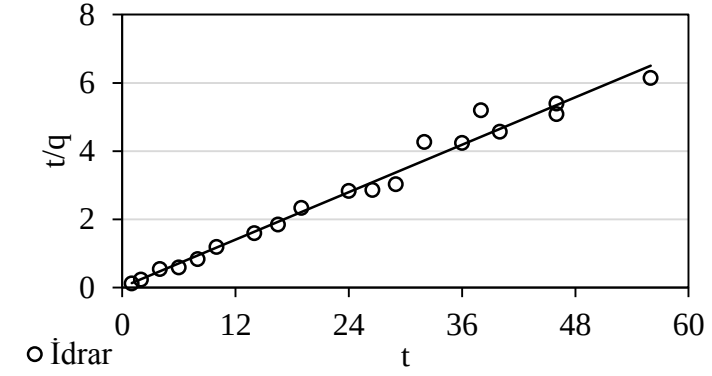
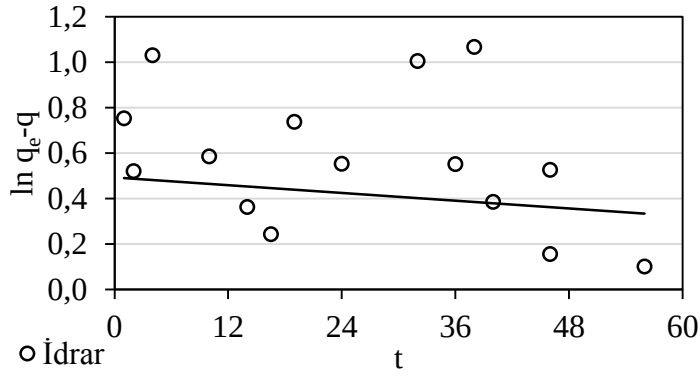
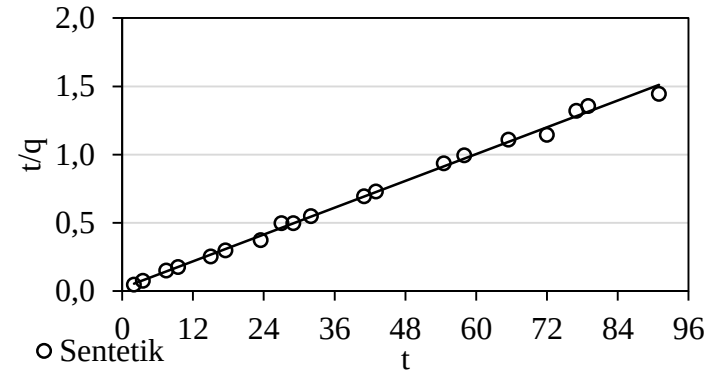
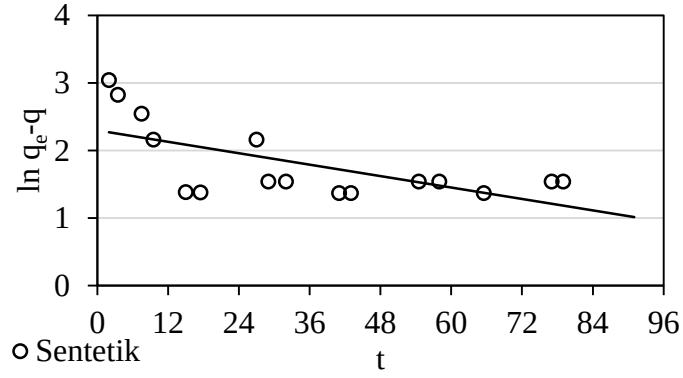
Şekil 7.12 : Amonyum için kinetik model sınamaları.



Pseudo 1. dereceden kinetik modeli

Pseudo 2. dereceden kinetik modeli

Şekil 7.13 : Ortofosfat için kinetik model sınamaları.



Pseudo 1. dereceden kinetik modeli

Pseudo 2. dereceden kinetik modeli

Şekil 7.14 : Potasyum için kinetik model sınamaları.

Çizelge 7.4 : Sentetik çözelti ve idrarda yapılan dengeye ulaşma zamanını belirleme deneylerinin kinetik model sınımaları ve model katsayıları.

		Pseudo 1. dereceden kinetik modeli			Pseudo 2. dereceden kinetik modeli		
		q	k	R ²	q	k	R ²
NH ₄	Sentetik	2,9976	0,0339	0,0379	40,9836	0,0419	0,9901
	İdrar	4,8453	-0,0193	0,1038	22,3214	-0,0417	0,9844
PO ₄ -P	Sentetik	1,0477	0,0078	0,0746	2,1017	5,2894	0,9601
		0,5890	-0,0173	0,0704	2,0032	-0,2229	0,9429
	İdrar	2,9982	0,0937	0,7370	7,4129	0,0009	0,0637
K	Sentetik	9,9602	0,0325	0,4194	60,9756	0,0124	0,9962
	İdrar	1,6374	0,0064	0,0111	8,6356	0,7888	0,9806

7.2.2 pH'ın kapasiteye etkisini belirleme deneyleri

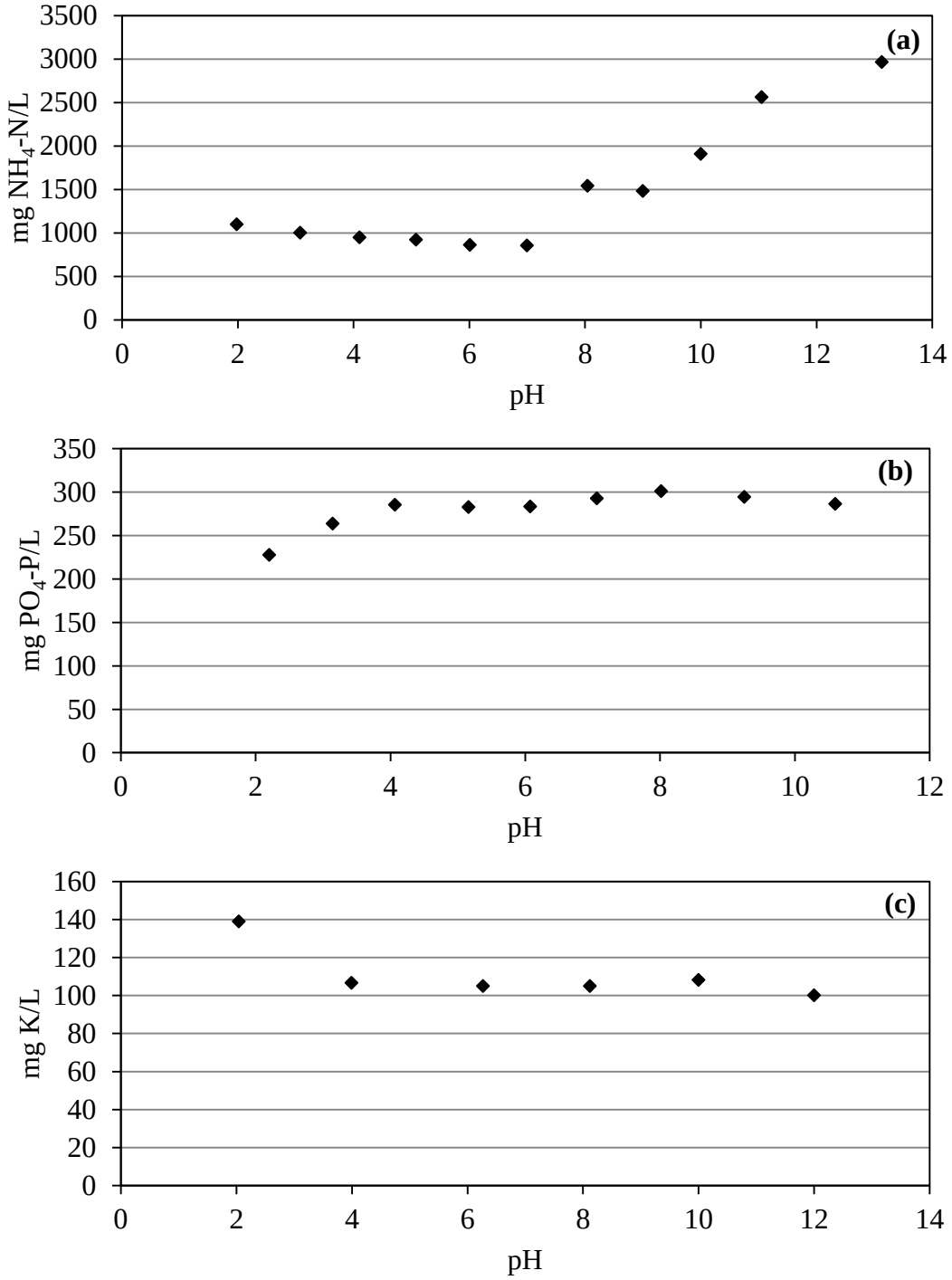
Klinoptilolit in amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırma kapasitesine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla sentetik çözelti ve idrar numuneleriyle farklı başlangıç pH'larında kapasite deneyleri yapılmıştır.

Şekil 7.15'te klinoptilolit in farklı başlangıç pH'larındaki sentetik çözeltilerle temas ettirildikten sonra sıvı fazda kalan amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonları verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, pH 8'e kadar 3400 mg/L olan başlangıç amonyum konsantrasyonu, çıkışta sıvı fazda 850 ile 1100 mg/L aralığında değişim göstermiştir. pH 8-13 arasında başlangıçta 4480 mg/L olan sıvı faz konsantrasyonu 1500-3000 mg/L arasına düşmektedir. pH 8'den sonra yükselen pH değerleri ile amonyum-amonyak dönüşümü başlamakta, ortamdaki amonyum iyonunun miktarı azaldığından iyon değişimiyle tutulabilecek amonyum miktarı da azalmaktadır. Çalışmada en düşük sıvı faz konsantrasyonları da pH 6 ile 8 arasında elde edildiğinden amonyum giderimi için pH 6-8 arasında çalışılması uygun olacaktır.

Farklı pH'larda yapılan deneylerde sentetik çözeltiyle elde edilen ortofosfat konsantrasyonları incelendiğinde, pH'a bağlı olarak sıvı fazda kalan ortofosfat konsantrasyonları farklılık göstermektedir. pH 2'de en düşük konsantrasyon ölçülürken pH 4 ile 6 arasında önemli bir farklılık olmamakta, pH 7'den sonra ise sıvı fazdan ayrılan miktar çok azalmaktadır.

Potasyum konsantrasyonları incelendiğinde ise farklı başlangıç pH'larından sıvı fazda kalan potasyum miktarı pH'a göre önemli bir farklılık göstermemekte ama pH 2'deki sıvı fazda kalan potasyum konsantrasyonunun diğer başlangıç pH'larına göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte başlangıç konsantrasyonunun 1550 mg/L olduğu göz önüne alındığında bu farklılığın önemli olmadığı düşünülmektedir. Bu sonuçlarla pH'ın klinoptilolit le potasyum gideriminde önemli bir etkisi görülmemektedir.

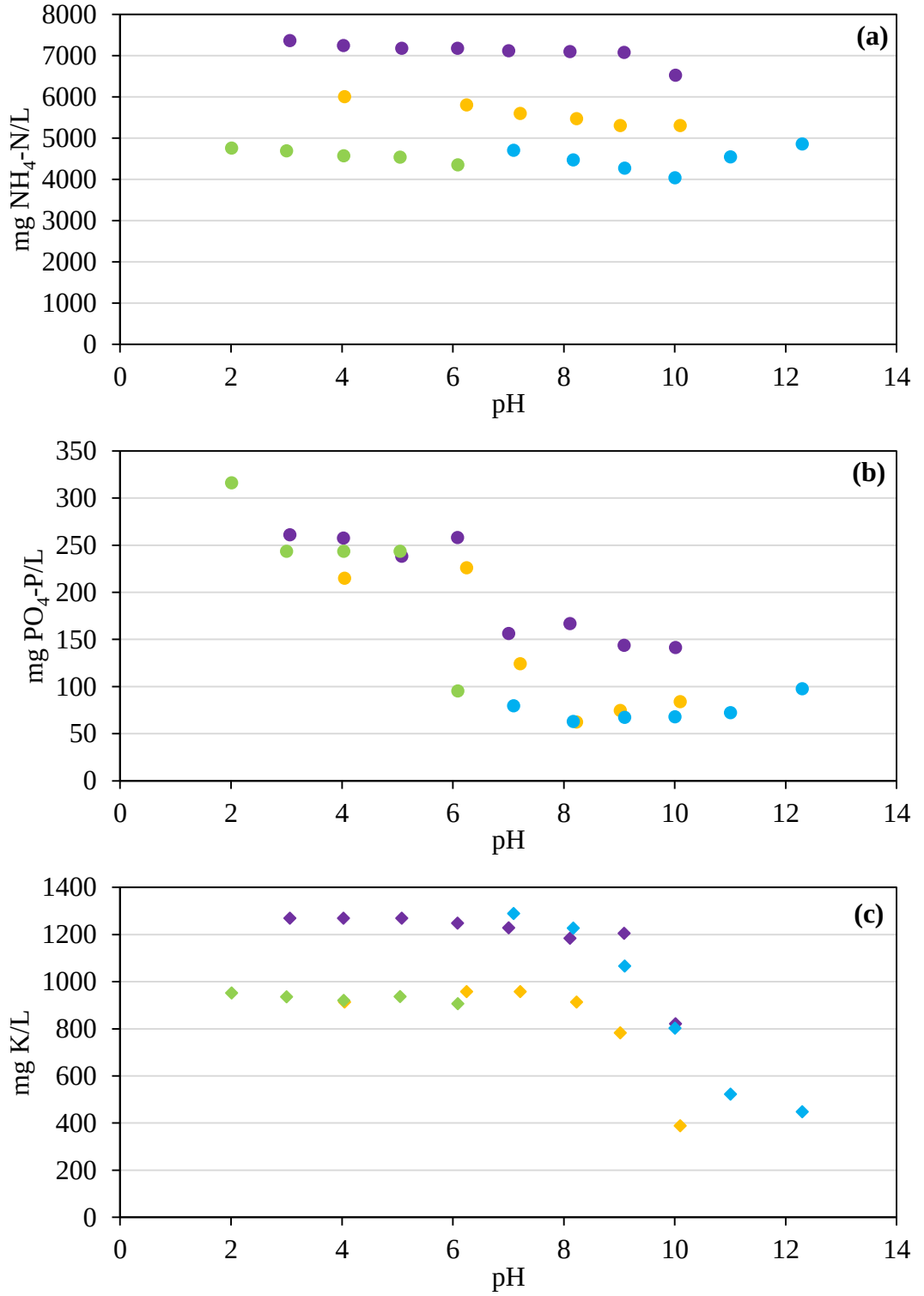
Sentetik çözeltilerle yapılan deneylerden sonra idrardaki durumu belirlemek amacıyla farklı başlangıç pH'larında bekletilmiş idrarla deneyler yapılmıştır. Şekil 7.16'da farklı başlangıç pH'larında idrarla yapılan deneylerde amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için elde edilen sonuçlar verilmektedir. Amonyum açısından bakıldığında, pH arttıkça sıvı fazdaki amonyum miktarı azda olsa düşmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta pH 8'den sonra amonyumun amonyağa dönüşmeye



Şekil 7.15 : Klinoptilolitle sentetik çözeltilerden amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) ayırımına pH'nin etkisi.

başlaması pH 9,5'dan sonra ortamda amonyağın baskın tür olmasıdır. Bu sebeple pH 8'den sonra elde edilen değerler klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesini hesaplamada dikkate alınmamalıdır. pH 8'den düşük pH'larda sıvı faz konsantrasyonlarında çok büyük farklar bulunmamaktadır. Buradan hareketle amonyum açısından pH 8'in üstünde çalışılmaması gerekmektedir. 3. Bölüm'de

verilen literatür çalışmalarında klinoptilolitle amonyum gideriminde pH 3-8 arasında çalışılabileceği, pH 6-8 arasının ise en uygun olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir.



Şekil 7.16 : Klinoptilolitle idrardan amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) ayırımına pH'ın etkisi.

Ortofosfat deneylerinde sıvı fazdan ayrılan ortofosfat miktarı pH 6'ya kadar düşük olmakla birlikte pH 7 ve üstünde sıvı fazda kalan konsantrasyon önemli miktarda düşmektedir. İdrardan ortofosfat ayırımı esas alınırse pH 6'nın üstünde çalışılması gerektiği görülmektedir.

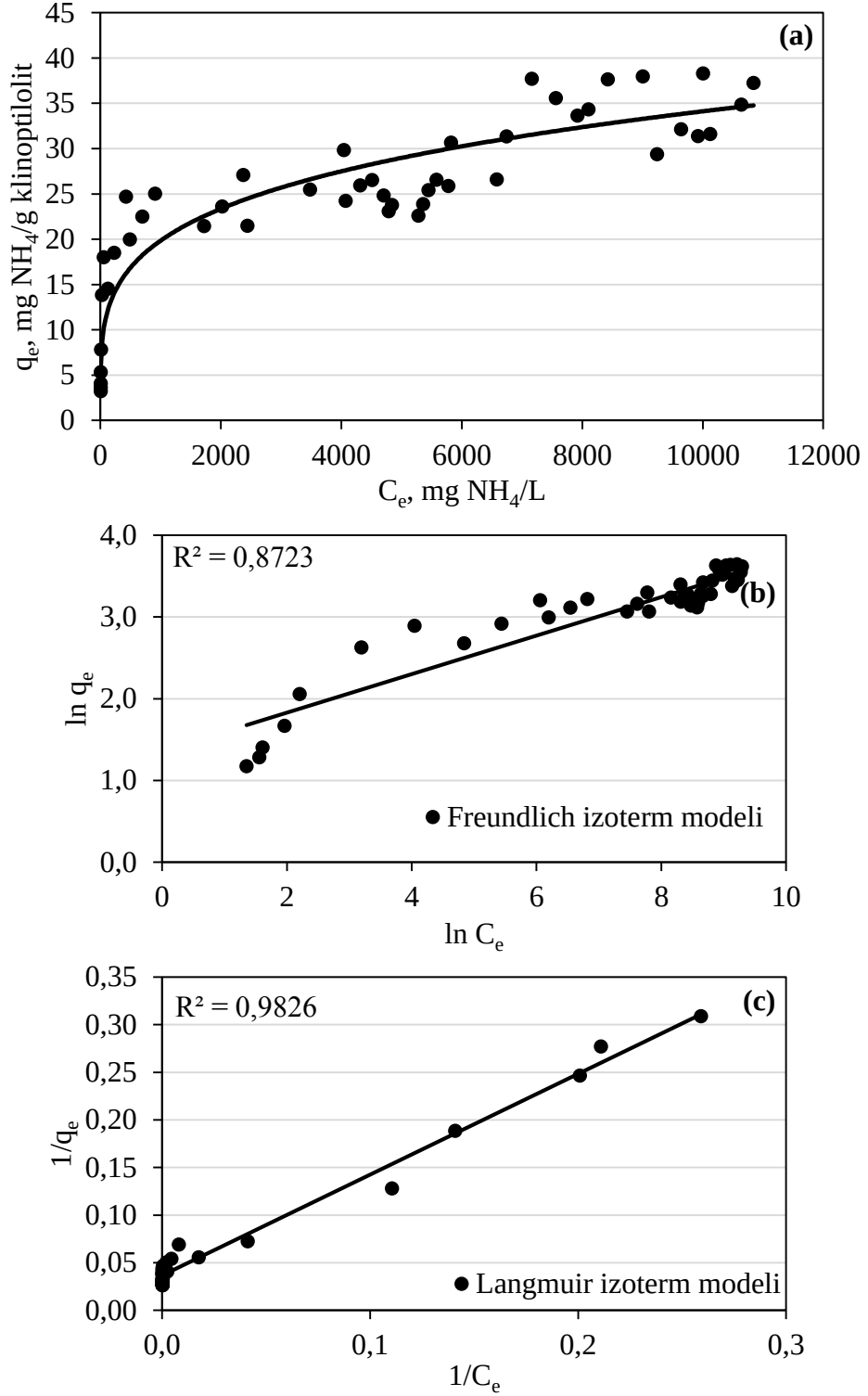
Potasyum açısından bakıldığında ise genel olarak pH arttıkça sıvı fazda kalan potasyum miktarı azalmaktadır. pH 8'e kadar farklı başlangıç pH'larında sıvı fazdaki konsantrasyon farkı %7'de kalırken pH 8'den sonra konsantrasyonda önemli bir düşüş gözlenmektedir. Bunun sebebi amonyum konsantrasyonunun pH yükseldikçe sıvı fazdaki amonyumun amonyağa dönüşmeye başlaması, klinoptilolit potasyuma karşı daha seçici olması ve amonyum/potasyum oranının azalmasıdır. Sentetik çözeltide klinoptilolit potasyum tutma kapasitesine pH'ın etkisi olmadığı görüldüğünden idrarla yapılan çalışmada pH 8'den sonra sıvı fazda kalan potasyum miktarının azalması da bu bulguyu desteklemektedir. Bu sebeple amonyum ve potasyum ayırımı birlikte düşünüldüğünde, pH'ın 8'in altında çalışılması anlamlı görülmektedir. Guo ve diğ. (2008)'nin çalışmasında sentetik çözeltide klinoptilolitle yapılan deneylerde amonyum ve potasyum içeren sentetik çözeltide pH 4-9 arasında pH'ın etkisi incelenmiştir. pH 4 ve 7'de bu çalışmada olduğu gibi benzer kapasite değerleri elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında amaç, idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumun klinoptilolit yüzeyine aktarılabilir olarak gübre olarak kullanılabilecek bir ürün elde etmektir. Bu sebeple amonyum, ortofosfat ve potasyum ayırımı için uygun pH belirlenirken üç parametrenin sıvı fazdan ayrılan miktarları birlikte düşünülmelidir. Amonyum-amonyak dengesine de dikkat edilerek amonyağın sıyrılmaması için deneylerde dönüşümün başladığı pH 8'in üstüne çıkılmamalıdır. Bu nokta da dikkate alınarak klinoptilolit kapasite belirleme deneyleri ve klinoptilolite yükleme deneyleri yapılırken pH'ın 7-8 arasında çalışılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

7.2.3 İzoterm deneyleri

Klinoptilolit amonyum, ortofosfat ve potasyum ayırma kapasitesini belirlemek için sentetik çözeltide amonyum ve potasyum; idrarda amonyum, ortofosfat ve potasyum için izoterm deneyleri yapılmıştır.

Şekil 7.17'de sentetik çözeltide amonyum için izoterm eğrisi (a) ve izoterm model sınamaları (b ve c) verilmektedir. İzoterm eğrisinden görüldüğü gibi klinoptilolit



Şekil 7.17 : Sentetik çözeltide amonyum için klinoptilolit ile elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).

amonyum tutma kapasitesi 500 mg/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmakta sonrasında artış hızı azalmaktadır ve 40 mg amonyum/g klinoptilolit'e kadar ulaşmaktadır. Klinoptilolitin maksimum amonyum tutma kapasitesi 2,127 mek/g klinoptilolit'e karşılık gelmekte bu da 6. Bölüm'de verilen şartlandırılmış

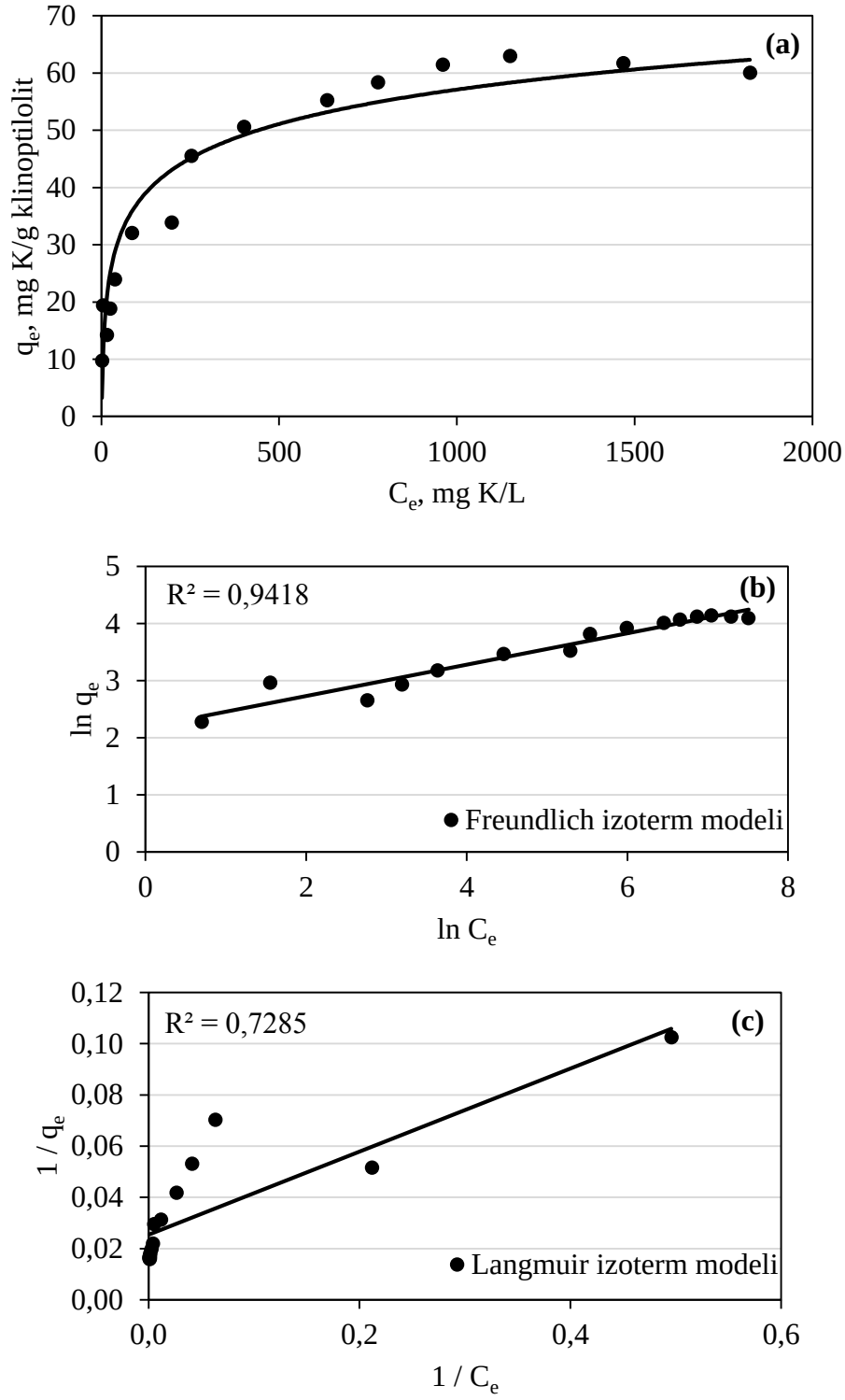
klinoptilolit in değişebilir iyonlara göre hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesinin hemen hemen tamamına yakının kullanılabildiğini göstermektedir. Literatürde farklı ülke klinoptilolitleri ve farklı sıvı faz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesi 50 mg/L'ye kadar 0,5 mek/g klinoptilolit iken sıvı faz konsantrasyonu yükseldiğinde 1,6 mek/g klinoptilolit değerine kadar çıkmaktadır (izelge 3.12). Bu çalışmada da benzer sıvı faz konsantrasyonları için elde edilen kapasiteler bu aralık içinde kalmaktadır. Çizelge 7.5'te klinoptilolit le amonyum ayırımı için izoterm modellerinin denklem ve katsayıları verilmektedir. İzoterm model sınamalarına bakıldığında 0,9826 regresyon katsayısı ile Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir.

Sentetik zeltide potasyum için klinoptilolit le elde edilen izoterm eğrisi (a) ve modelleri (b ve c) şekil 7.18'de, model denklem ve katsayıları izelge 7.5'te verilmektedir. Klinoptilolit in potasyum tutma kapasitesi 100 mg/L'ye kadar hızla artmakta sonrasında daha az bir artış hızıyla yükselmeye devam etmektedir ve 63 mg potasyum/g klinoptilolit değerine yani 1,62 mek/g klinoptilolit değerine ulaşmaktadır. Klinoptilolit in teorik katyon değiştirme kapasitesinin çözeltideki potasyum tarafından %76'sı kullanılabilmektedir. Klinoptilolit potasyuma karşı daha seçici olmasına rağmen amonyumla karşılaştırıldığında, potasyum için klinoptilolit in kapasitesinin daha az kısmı kullanılabilmiştir. Bunun sebebi çalışılan amonyum ve potasyum konsantrasyonları arasındaki farktır. İzoterm deneylerinde seçilen en yüksek sıvı faz konsantrasyonu idrarda bulunan miktarlarına göre seçilerek amonyum için 10000 mg NH₄/L (555 mek/L) ve potasyum için 1825 mg K/L (47 mek/L) olarak alınmıştır. Burada mek olarak amonyum konsantrasyonu potasyum konsantrasyonunun 12 katı olduğundan klinoptilolit le amonyum tutulma oranı potasyuma göre daha fazla gerçekleşmiştir. Sentetik zeltide potasyum için model sınamaları yapıldığında 0,9418 regresyon katsayısı ile izotermin Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir.

İdrarda klinoptilolit le amonyum için elde edilen izoterm eğrisi (a) ve modelleri (b ve c) şekil 7.19, model denklem ve katsayıları izelge 7.5'te verilmektedir. İdrarda amonyum için en yüksek kapasite 28 mg amonyum/g klinoptilolit olarak llmüştür. İdrarda klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesi, idrarda bulunan potasyum tarafından da kullanıldığından sentetik çözeltiye göre daha düşüktür. İdrarda da

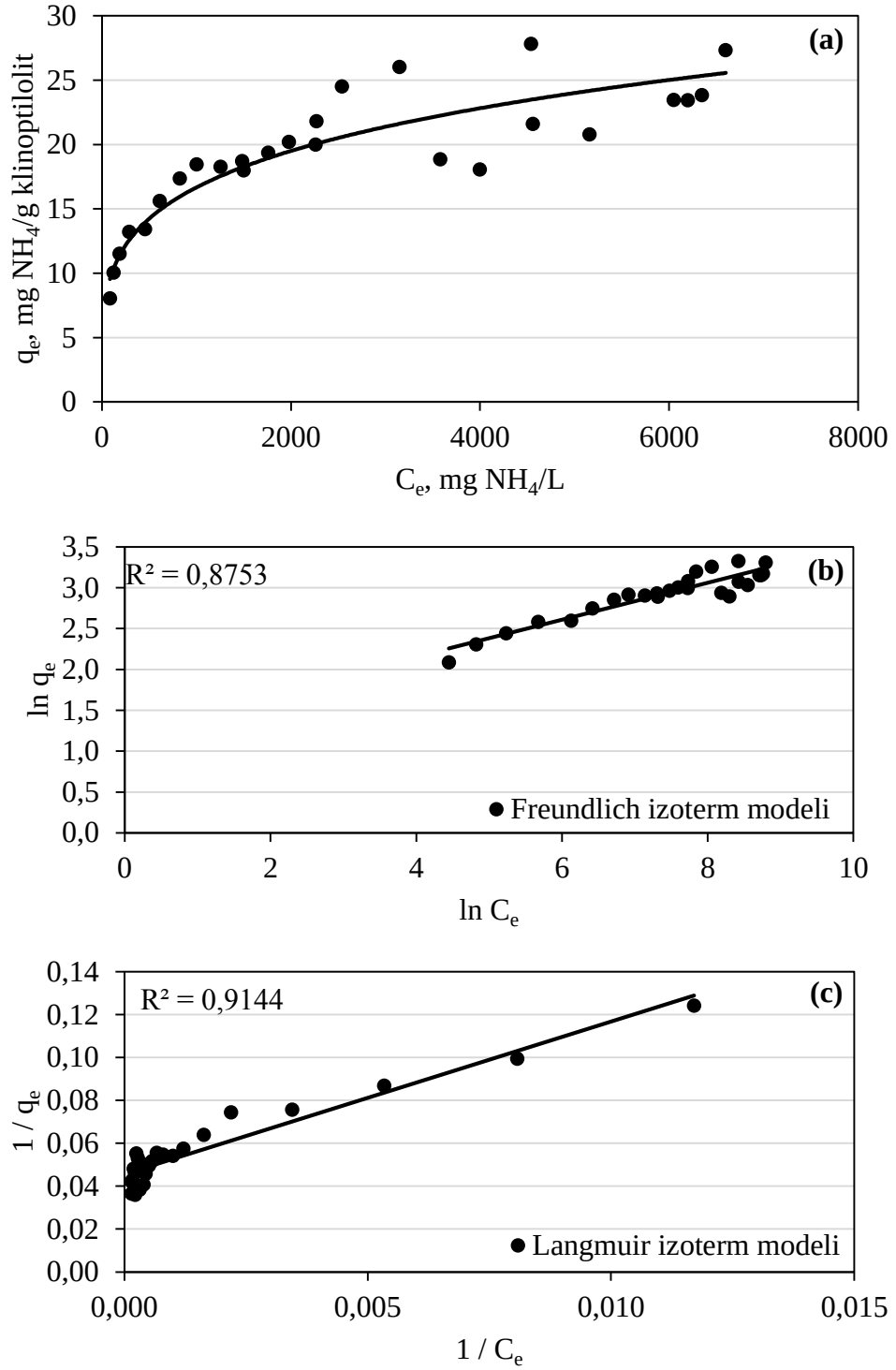
Çizelge 7.5 : Sentetik çözelti ve idrarda klinoptilolitle amonyum, ortofosfat ve potasyum için izoterm model sınamaları.

Çözelti	Parametre	Freundlich izoterm modeli				Langmuir izoterm modeli			
		Denklem	K _f	1/n	R ²	Denklem	Q ⁰	b	R ²
Sentetik	Amonyum	$q_e = 3,8966C_e^{0,2356}$	3,8966	0,2356	0,8723	$q_e = \frac{0,9438C_e}{1+0,0345C_e}$	27,40	0,0345	0,9826
	Potasyum	$q_e = 8,8835C_e^{0,2739}$	8,8835	0,2739	0,9418	$q_e = \frac{6,1690C_e}{1+0,1567C_e}$	39,37	0,1567	0,7285
İdrar	Amonyum	$q_e = 3,4834C_e^{0,2266}$	3,4834	0,2266	0,8753	$q_e = \frac{0,1407C_e}{1+0,0064C_e}$	21,93	0,0064	0,9144
	Potasyum	$q_e = 1,3079C_e^{0,2947}$	1,3079	0,2947	0,9431	$q_e = \frac{0,2873C_e}{1+0,0349C_e}$	8,23	0,0349	0,9426
	Ortofosfat	$q_e = 0,0016C_e^{1,3397}$	0,0016	1,3397	0,7405	$q_e = \frac{0,0021C_e}{1-0,0069C_e}$	-0,31	-0,0069	0,6843



Şekil 7.18 : Sentetik çözeltide potasyum için klinoptilolit ile elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).

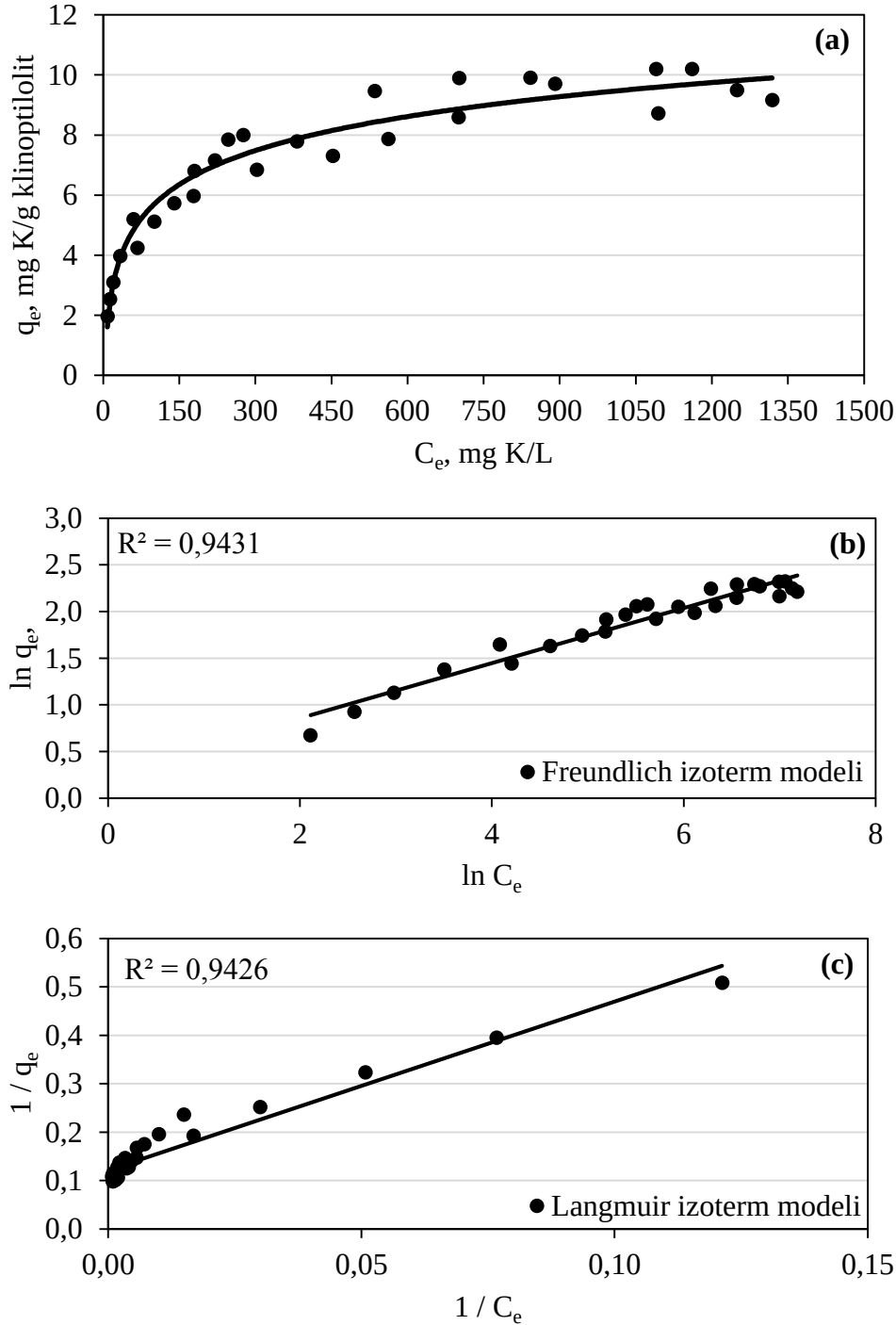
sentetik amonyum çözeltisinde olduğu gibi klinoptilolitin amonyum izoterm eğrisi daha düşük regresyon katsayısı ile Langmuir izoterm modeline daha uygundur.



Şekil 7.19 : İdrarda amonyum için klinoptilolit ile elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).

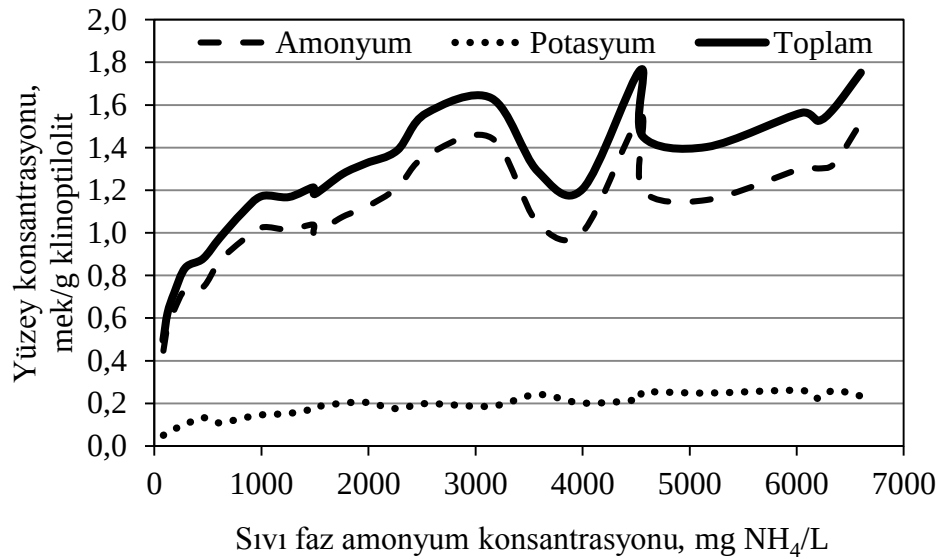
İdrarda klinoptilolit ile potasyum için elde edilen izoterm eğrisi (a) ve modelleri (b ve c) ile model denklem ve katsayıları Şekil 7.20 ve Çizelge 7.5'te gösterilmektedir. İdrardan klinoptilolit potasyum ayırma kapasitesi, en yüksek 10 mg potasyum/g klinoptilolit olarak ölçülmüştür. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi idrarda amonyum potasyuma göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğundan sentetik

çözeltiye göre daha düşük oranlarda potasyum klinoptilolit tarafından tutulabilmektedir. Model sınamaları yapıldığında regresyon katsayıları birbirine çok yakın olmakla birlikte sentetik potasyum çözeltisinde olduğu gibi elde edilen izoterm eğrisi Freundlich izoterm modeline daha uygun çıkmıştır.



Şekil 7.20 : İdrarda potasyum için klinoptilolit ile elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).

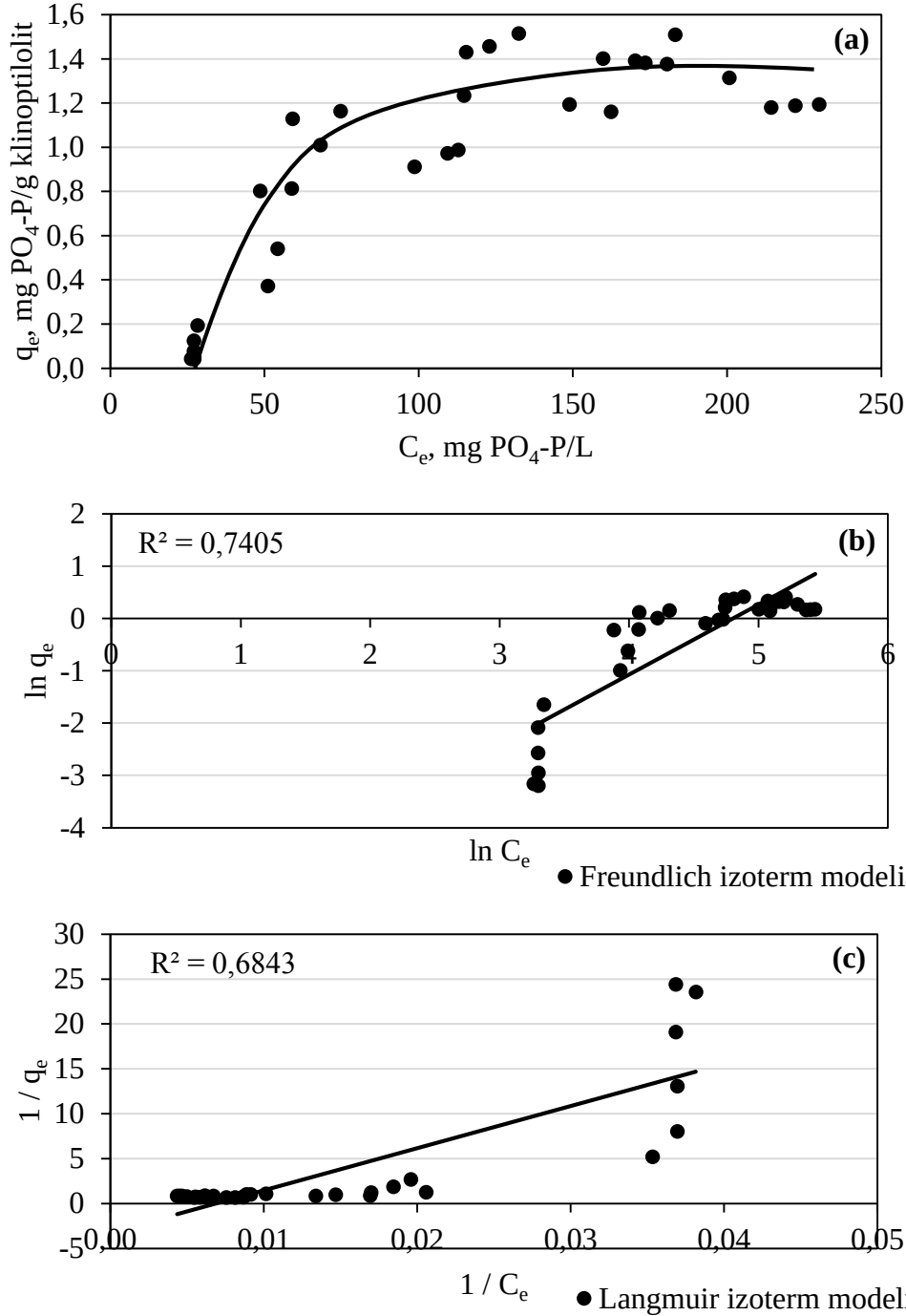
Amonyum ayırımında sentetik çözelti ile idrarda elde edilen kapasite değerleri karşılaştırıldığında, 6600 mg NH_4/L sıvı faz konsantrasyonu için sentetik çözeltide 31,3 mg NH_4/g klinoptilolite olan kapasite, idrarda %13 azalarak 27,3 mg NH_4/g klinoptilolit'e düşmektedir. Potasyum için ise 1150 mg K/L sıvı faz konsantrasyonu için sentetik çözeltide 63 mg K/g klinoptilolit olan kapasite idrarda %84 azalarak 10.2 mg K/g klinoptilolit'e düşmektedir. İdrardaki kapasite düşüşleri ortamda amonyum ve potasyum iyonunun birlikte bulunmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 7.21'de idrardan klinoptilolitle ayrılan amonyum ve potasyum miktarları birlikte gösterilmektedir. İdrardaki amonyum ve potasyumun birlikte ayırımında klinoptilolitin kullanılan kapasitesinin ortalama %86'sı amonyum %14'ü potasyum tarafından kullanılmaktadır. Burada klinoptilolit potasyuma karşı daha seçici olmasına rağmen idrardaki amonyum miktarının potasyuma göre çok yüksek olması sebebiyle klinoptilolitle ayrılan amonyum miktarı daha fazladır.



Şekil 7.21 : Klinoptilolitin idrardan amonyum ve potasyumu ayırma miktarı.

Klinoptilolit bir katyon değiştirici olmasına rağmen mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte idrardan ortofosfat ayırımı da yapmaktadır. Şekil 7.22 ve Çizelge 7.5'te idrarda ortofosfat için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi ve modelleri verilmektedir. Klinoptilolitle idrardan en yüksek 1,5 mg ortofosfat/g klinoptilolit ayırımı gerçekleşmiştir. Klinoptilolitin katyon değiştirici olması sebebiyle bir anyon olan ortofosfatı ayırımının iyon değişimi ile gerçekleşmesi beklenmemelidir. Literatürde ortofosfatın klinoptilolitle sıvı faz konsantrasyonuna bağlı olarak 0,15-2,4 mg/g klinoptilolit arasında ayrılabilirdiği belirtilmektedir (Sakadevan ve Bavor, 1998;

Hedström, 2006; Hedström ve Amofah, 2008; Sarı, 2010). Bununla birlikte 1400 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlar için kapasite 12 mg/g klinoptilolit'e kadar çıkabilmektedir (Chmielewska ve diğ., 2013). Bu çalışmadaki konsantrasyonlar aralığında elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle örtüşmektedir. Ortofosfat için model sınamalarına bakıldığında ise düşük regresyon sayılarına rağmen Freundlich izoterm modeli ile daha yüksek regresyon katsayısı elde edilmiştir.



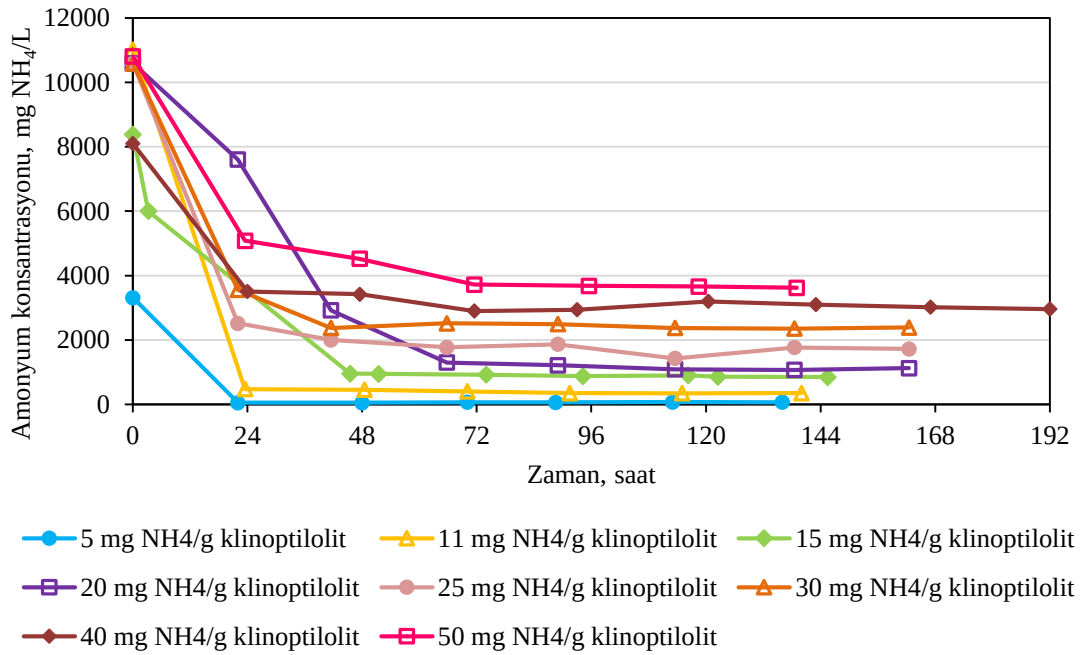
Şekil 7.22 : İdrarda ortofosfat için klinoptilolitle elde edilen izoterm eğrisi (a) ve model sınamaları (b ve c).

7.3 Yükleme Deneyleri

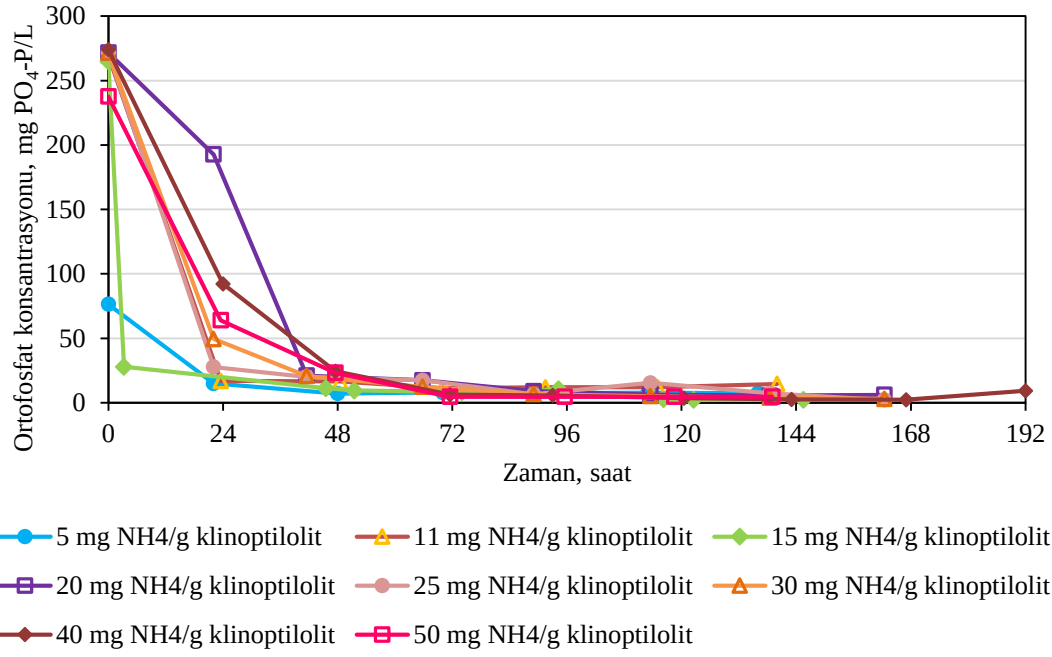
Klinoptilolit in idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumu ayırım oranlarını belirlemek amacıyla kolonlarda kesikli ve sürekli sistemde yükleme deneyleri yapılmıştır.

7.3.1 Kesikli sistemde tek kademeli yükleme deneyleri

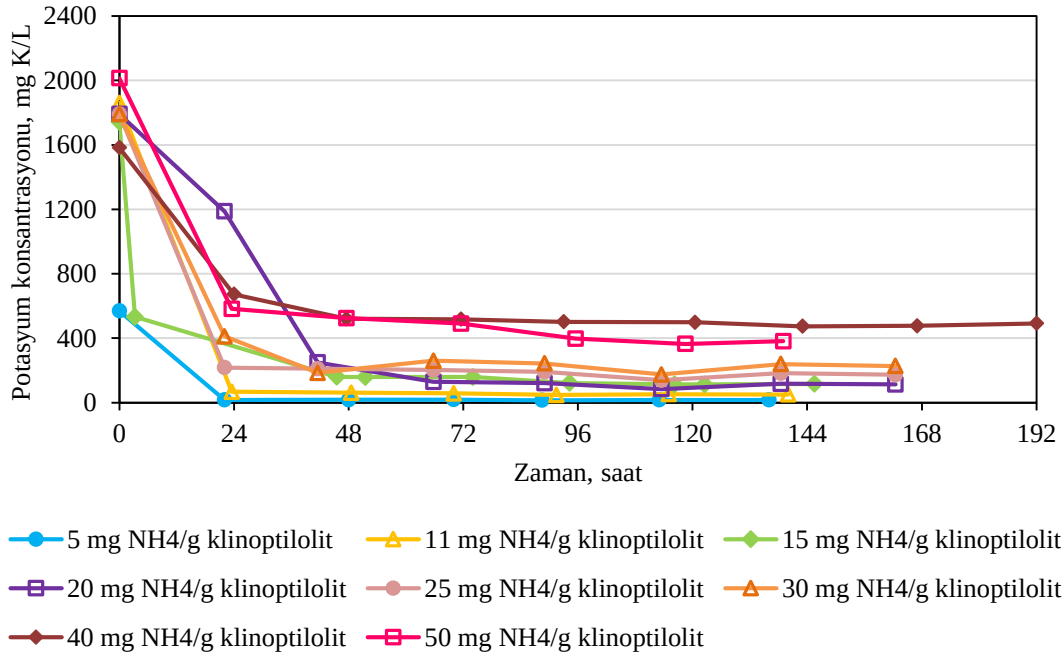
Depolanmış idrarda amonyum, ortofosfat ve potasyumdan konsantrasyonu en yüksek olan amonyum olduğundan yükleme deneylerinde, başlangıç amonyum yüklemesi esas alınarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon/iyon değişimde başlangıç yüklemesinin önemi Beler Baykal ve diğ. (2009) tarafından ayrıntılı olarak verilmektedir. Başlangıç amonyum yüklemesi olarak 5 ile 50 mg amonyum/g klinoptilolit aralığında deneyler yapılmıştır. Bu yükleme deneylerinde sıvı faz konsantrasyonlarının zamanla değişimi amonyum için Şekil 7.23'te, ortofosfat için Şekil 7.24'te ve potasyum için Şekil 7.25'te verilmektedir. Bu bileşenler birlikte ele alındığında, %100 geri devirli kesikli sistemde yürütülen yükleme deneylerinde amonyum, ortofosfat ve potasyumun önemli kısmının ilk gün tutulduğu 3. günden sonra da konsantrasyonlarda değişimler olmadığı belirlenmiştir. 1. günle 3. gün arasındaki farkın genellikle %10'un altında kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 7.23 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla amonyum konsantrasyonunun değişimi.



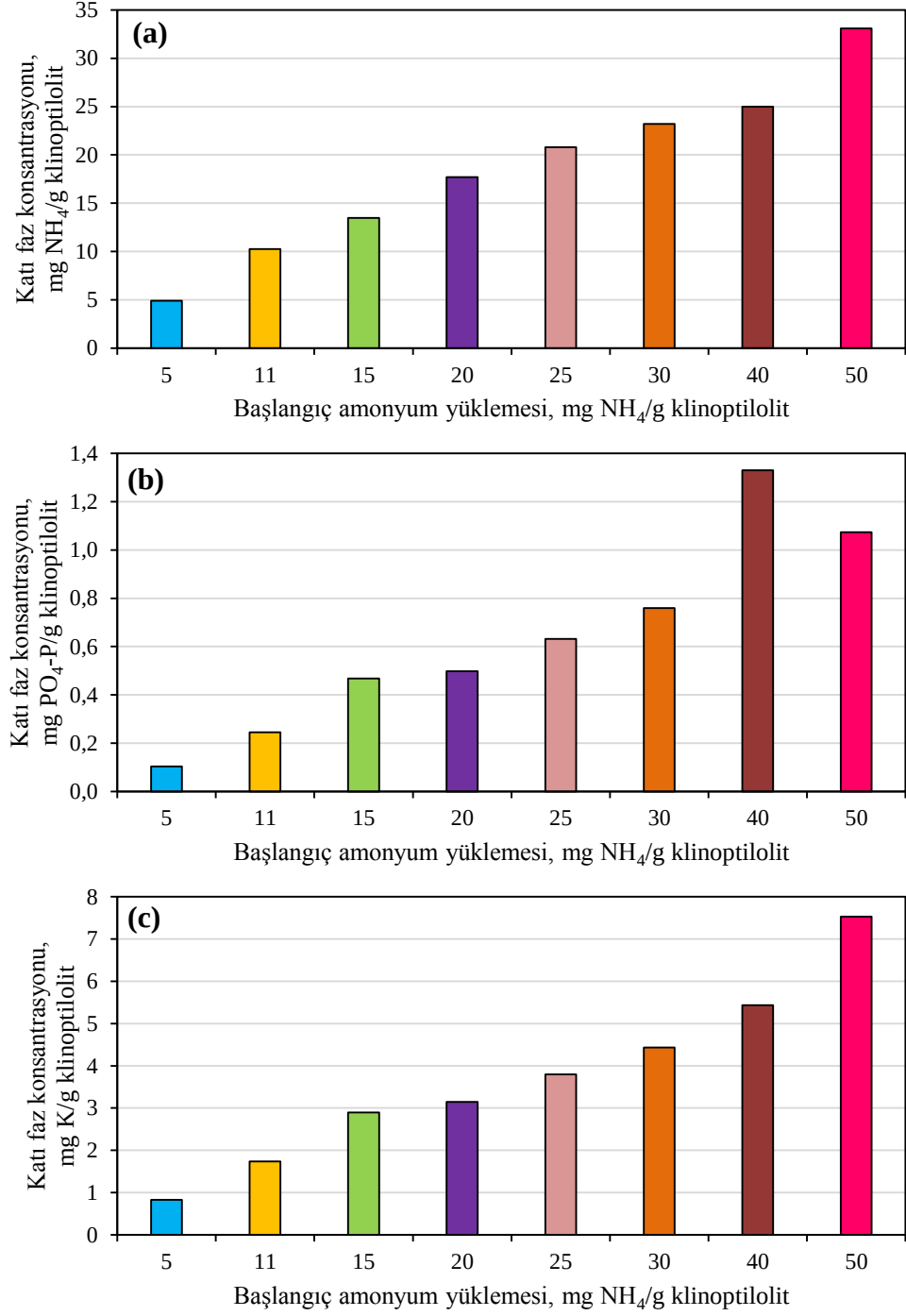
Şekil 7.24 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla ortofosfat konsantrasyonunun değişimi.



Şekil 7.25 : Tek kademeli yükleme deneylerinde zamanla potasyum konsantrasyonunun değişimi.

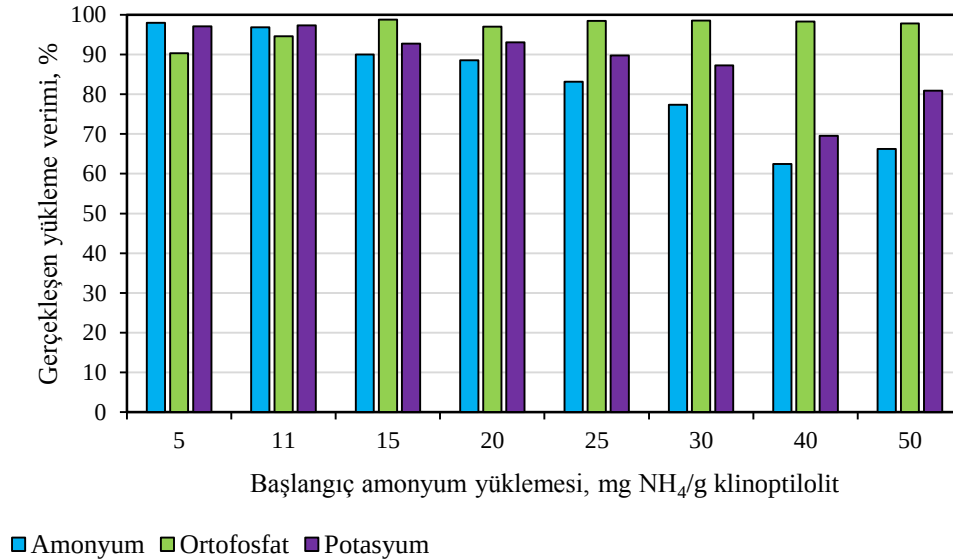
Şekil 7.26’da yükleme deneyleri sonunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için farklı başlangıç amonyum yüklemelerinde gerçekleşen katı faz konsantrasyonları verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, başlangıç yüklemeleri arttırıldıkça klinoptilolit yüzeyindeki miktarlar yani yüzey konsantrasyonları da artmaktadır. Bunun yanında, ileride açıklanacağı üzere, başlangıç amonyum yüklemesi arttıkça

yani klinoptilolite g başına verilen miktarlar yükseltildikçe, katı faza geçen miktar artmasına rağmen sıvı fazda kalan amonyum ve potasyum miktarları da arttığından idrardan klinoptilolit yüzeyine aktarma oranı azalmakta diğer bir ifadeyle yükleme verimi azalmakta ve artan başlangıç yüklemesi ile kalıntı idrardaki konsantrasyonlarda artmaktadır.



Şekil 7.26 : Tek kademeli yükleme deneylerinde gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

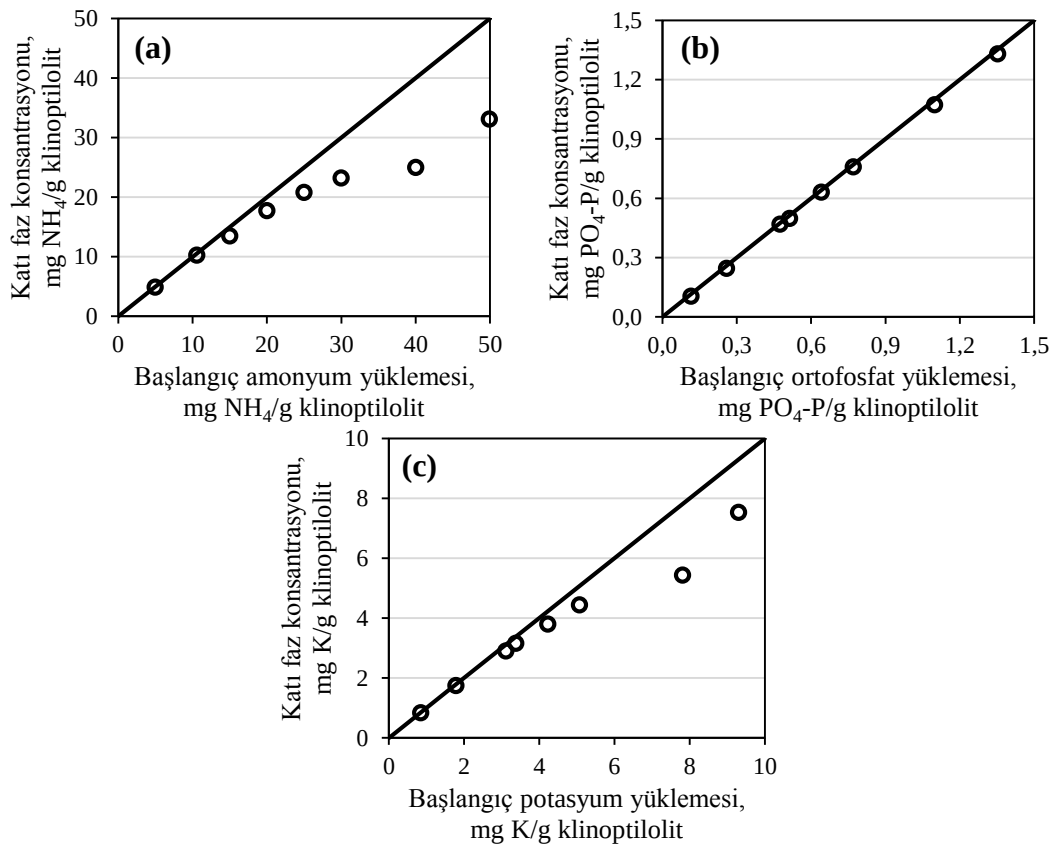
Şekil 7.27’de farklı başlangıç yüklemelerine göre gerçekleşen yükleme verimleri verilmektedir. İdrardaki amonyumun klinoptilolit ile ayrılması %98’e kadar çıkmakta ama bu verim başlangıç yüklemesi arttıkça düşmektedir. Şekil 7.27’de bu genel durumdan farklılık gösteren tek yükleme olarak gözüken 40 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde amonyum için daha düşük verim elde edilmesi, bu yüklemede 8100 mg NH₄/L olan başlangıç konsantrasyonunun diğer yüklemelerde 10000 mg NH₄/L’nin üstünde olmasıdır. Benzer şekilde idrardan potasyumun klinoptilolit üzerine yüklenmesi de %97 oranına kadar başarılı olmuştur ve yükleme arttırıldıkça amonyuma benzer şekilde idrardan potasyum ayırma oranı da azalmaktadır. Ortofosfat açısından bakıldığında da 5 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde %90 olan verim diğer yüklemelerin hepsinde %95’in üstünde gerçekleşmiştir. 5 ve 10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeleri için üç bileşen de %90’nın üstünde tutulmaktadır. Amonyum ve potasyum için 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinden sonra ayırım verimi %90’nın altına düşmektedir.



Şekil 7.27 : Tek kademeli yükleme deneylerinde başlangıç yüklemesinin gerçekleşme oranı.

Kocatürk (2010) tarafından 7 ile 25 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde amonyum için %84-95, potasyum için %89-95 ve ortofosfat için %88-99 arasında idrardan ayırma verimleri elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında da 10-25 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeleri ile elde edilen verimler bu sonuçlarla uyumludur.

Şekil 7.28’de başlangıç yüklemelerine karşı gerçekleşen katı faz konsantrasyonları amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için verilmektedir. Amonyum için elde edilen katı faz konsantrasyonları başlangıç yüklemeleri ile karşılaştırıldığında, 25 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesinde sapma başlamakta, 40 ve 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesinde ise bu sapma belirgin bir biçimde görülmektedir. Potasyum da 40 ve 50 mg amonyum/g başlangıç yüklemesine karşılık gelen 7,8 ve 9,3 mg potasyum/g klinoptilolit için yine belirgin bir sapma gözlenmiştir. Ortofosfat için ise tüm yüklemelerde ortofosfatın başlangıç yüklemesine çok yakın değerlere ulaşılmıştır.



Şekil 7.28 : Başlangıç yüklemelerine karşı gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

Uygulamada idrardan %80’lik bir ayırma verimi tüm bileşenler için yeterli kabul edilirse 25 mg amonyum/g klinoptilolit, %90’lık ayırma verimi hedeflenir ise 20 mg amonyum/g klinoptilolit ve altındaki başlangıç yüklemelerinde çalışabileceği görülmektedir.

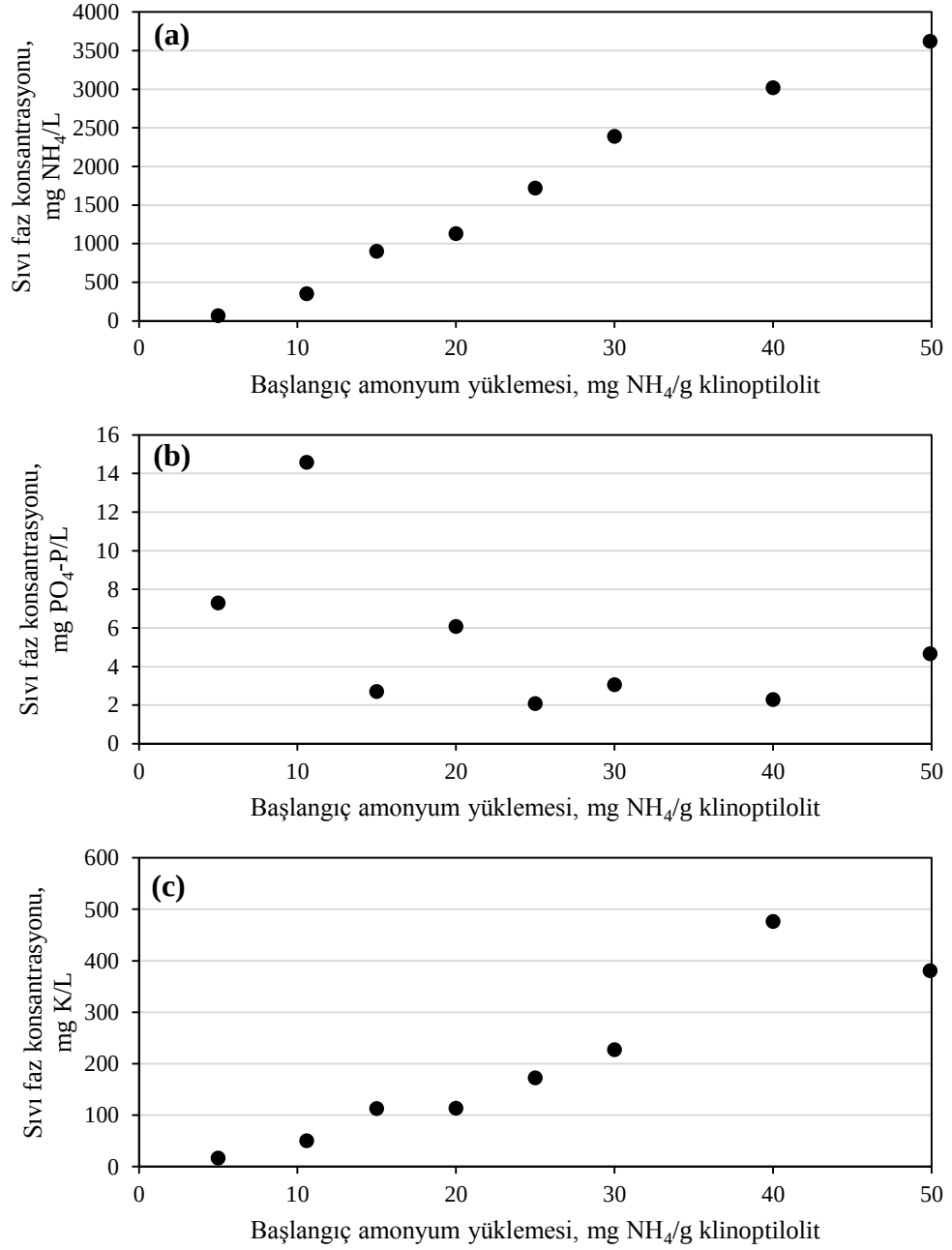
Farklı başlangıç amonyum yüklemeleri sonunda kalıntı idrardaki amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için sıvı faz konsantrasyonları Şekil 7.29’da

verilmektedir. Amonyum için başlangıç amonyum yüklemesi arttıkça klinoptilolit yüzey konsantrasyonu artmasına rağmen sıvı fazda kalan amonyum miktarı da artmaktadır. 10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi için kalıntı idrardaki amonyum konsantrasyonu 349 mg NH_4/L iken 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi için 928 mg NH_4/L , 50 mg amonyum/g klinoptilolit için ise 3620 mg NH_4/L 'dir. Kalıntı idrardaki ortofosfat miktarı tüm yüklemelerde 15 mg/L'nin altında kalmaktadır. Potasyumda da amonyuma benzer şekilde, başlangıç amonyum yüklemesi arttıkça başlangıç potasyum yüklemesi de arttığından, sıvı fazda kalan potasyum miktarı artmaktadır.

Kalıntı idrardaki amonyum ve potasyum konsantrasyonları, sıvı faz başlangıç konsantrasyonları ve kullanılan klinoptilolit miktarına bağlı olarak değişmektedir. Başlangıç amonyum yüklemesi arttırıldıkça gram klinoptilolit başına verilen amonyum ve potasyum miktarları arttırılmaktadır. Bu sebeple klinoptilolit tarafından sıvı fazdan ayrılan amonyum ve potasyum miktarları azalmakta, kalıntı idrardaki amonyum ve potasyum konsantrasyonları da yükselmektedir.

Belir Baykal ve diğ. (2009)'nin çalışmasında 5,2-33,6 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri için kalıntı idrardaki sıvı faz amonyum konsantrasyonları 180-2640 mg NH_4/L arasında değişmektedir. Bu çalışmada benzer şekilde 5-30 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeleri için 68-2388 mg NH_4/L sıvı faz amonyum konsantrasyonları elde edilmiştir. Sonuç olarak Belir Baykal ve diğ. (2009)'nin de belirttiği gibi, kalıntı idrardaki konsantrasyonlar başlangıç amonyum yüklemesine bağlı olarak değişmekte bu sebeple de başlangıç amonyum yüklemesinin sıvı fazda kalan miktarlara önemli etkisi bulunmaktadır.

Bu çalışmada idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumun klinoptilolit yüzeyine aktarılarak yüklenmiş klinoptilolitin gübre olarak kullanılması önerilmektedir. Bununla birlikte yükleme deneyleri sonunda idrarda kalan ortofosfat konsantrasyonları evsel atıksu mertebesinde olmasına karşın idrarın deşarj edilemeden önce amonyum açısından arıtılması gerekmektedir. Potasyum bir kirletici olmamakla birlikte başlangıç amonyum yüklemesine göre idrarda önemli miktarlarda kalabilmektedir. Kalıntı idrarın arıtılması yerine yine aynı yöntemle kalıntı idrardan klinoptilolite yükleme yapılarak gübre besin maddeleri olan amonyum, ortofosfat ve potasyumun ayırımının yapılması böylece bu besin maddelerinin geri kazanımının arttırılabileceğini sınamak amacıyla Bölüm 7.3.2'deki deneyler yapılmıştır.



Şekil 7.29 : Tek kademeli yükleme deneyleri sonunda elde edilen kalıntı idrardaki sıvı faz konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

7.3.2 Kesikli sistemde çok kademeli yükleme deneyleri

Klinoptilolitle idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyum ayırımı için yapılan yükleme deneyleri sonunda başlangıç amonyum yüklemesine göre kalıntı idrarda önemli miktarda amonyum kalmaktadır. Kalıntı idrarın arıtma gereksinimini ve gübre etkin maddelerin geri kazanımını arttırmak amacıyla çok kademeli yükleme deneyleri yapılmıştır. Bu grup çalışmaya öncelikle sabit başlangıç amonyum yüklemeleri ile

başlanmış buradan alınan sonuçlara dayanarak da değişken başlangıç yüklemeleri ile kademeli yükleme deneyleri yapılmıştır.

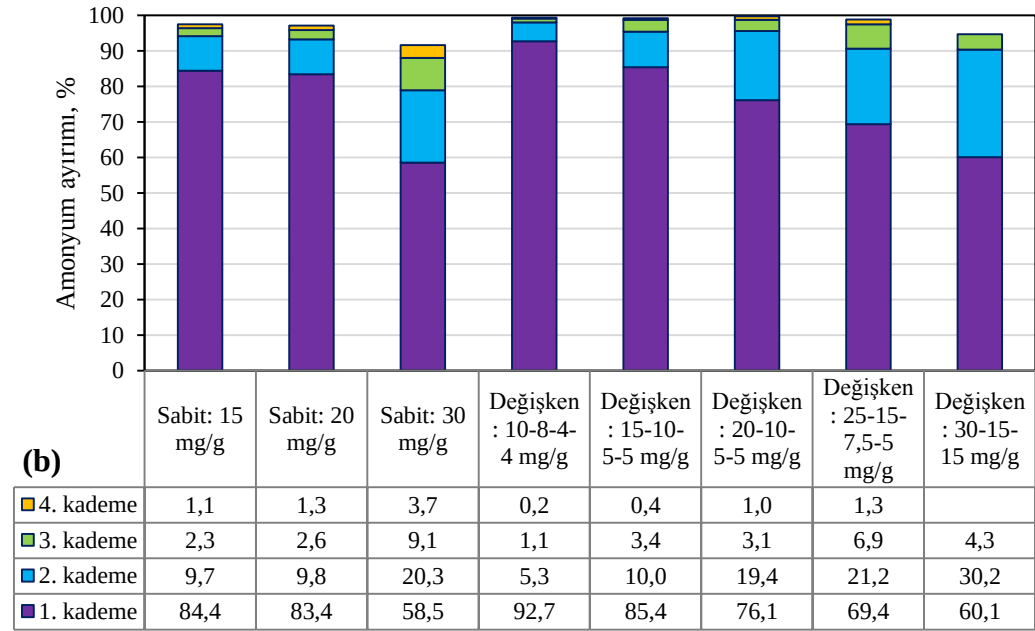
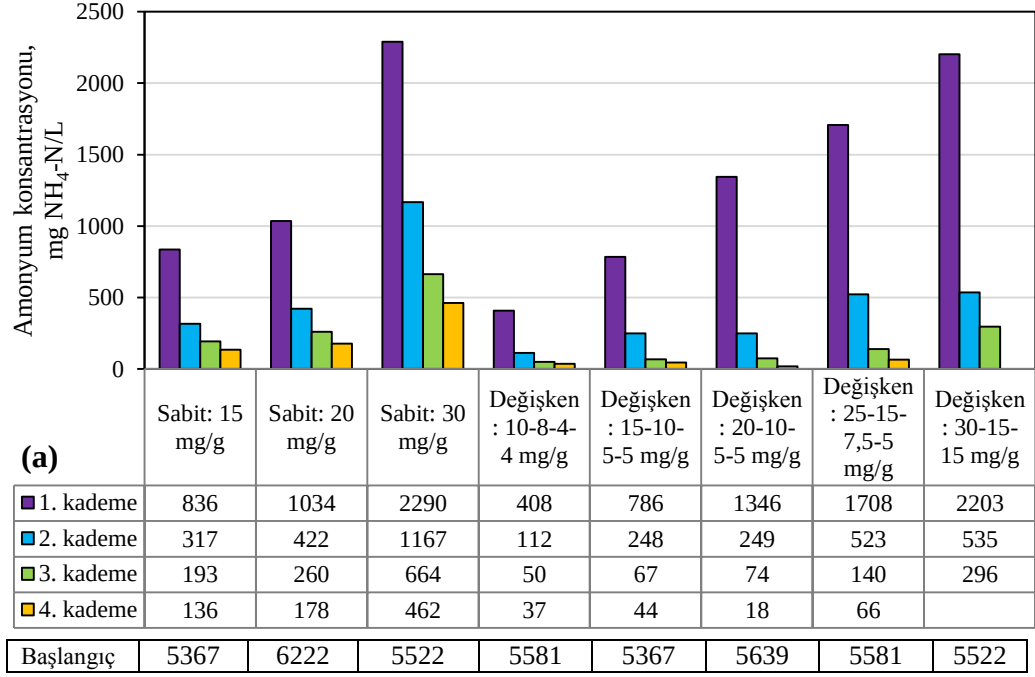
Sabit kademeli yükleme deneyleri sonunda kalıntı idrardaki amonyum konsantrasyonları (a) ve amonyum ayırım verimleri (b) Şekil 7.30'da verilmektedir. Sabit yüklemeli deneylerde başlangıç amonyum yüklemesi arttıkça tek kademeli yükleme deneylerinde olduğu gibi kalıntı idrardaki amonyum miktarları da artmakta ve idrardan amonyum ayırım verimi azalmaktadır. Tek kademeli yüklemelerde 25 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinden sonra başlangıç yüklemesinde görülen sapma sabit kademeli yüklemelerde de görülmektedir. Başlangıç yüklemesi 15 mg amonyum/g klinoptilolit ve 20 mg amonyum/g klinoptilolit olan sabit kademeli yüklemede 4. kademe sonunda %97,5 ve %97,1 olan amonyum ayırım verimleri birbirine yakındır. 30 mg amonyum/g klinoptilolit sabit kademeli yüklemede ise amonyum ayırım verimi %91,6'ya düşmektedir.

Şekil 7.31'de sabit kademeli yükleme deneyleri sonunda kalıntı idrardaki potasyum konsantrasyonları (a) ve potasyum ayırım verimleri (b) verilmektedir. Kalıntı idrardaki potasyum konsantrasyonları açısından amonyumda olduğu gibi 15 ve 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli sabit kademeli yüklemelerde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiş, başlangıç yüklemesi 30 mg amonyum/g klinoptilolit olan sabit kademeli yüklemede kalıntı idrardaki potasyum konsantrasyonu yükselmiştir. İlk iki sabit kademeli yüklemede yaklaşık %98 olan ayırım verimi, 30 mg/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli sabit kademeli yüklemede %95'e düşmüştür.

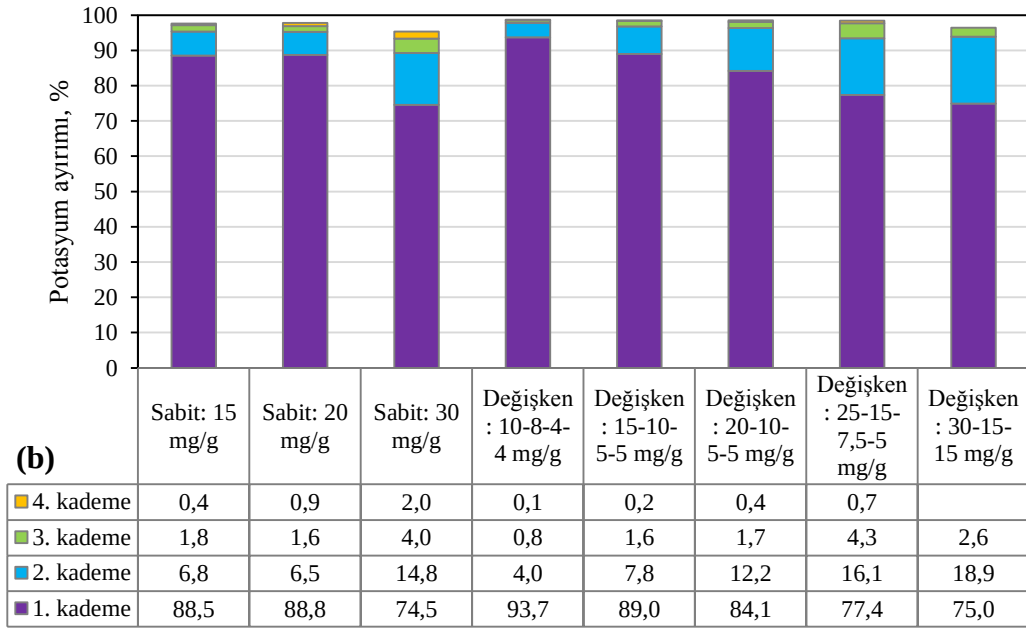
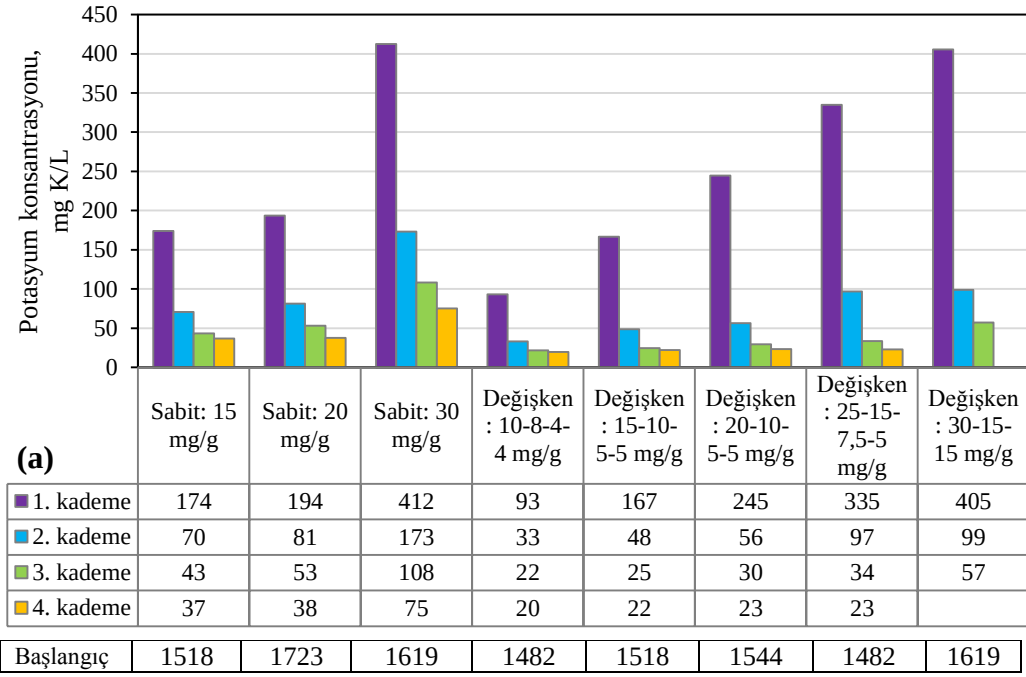
Sabit kademeli yüklemelerde kalıntı idrardaki ortofosfat konsantrasyonları (a) ve ayırım oranları (b) Şekil 7.32'de verilmektedir. İdrardan ortofosfat ayırımı ilk kademede gerçekleşmekte sonraki kademelerde giderim olmadığı veya çok düşük giderimlerin elde edildiği görülmüştür. Ortofosfat ayırımı %87 ile %97 arasındaki oranlarda gerçekleşmiştir.

Şekil 7.33'te 20 mg amonyum/g klinoptilolit sabit kademeli yükleme için hedeflenen ve gerçekleşen yüzey konsantrasyonları (a) ile gerçekleşen yükleme verimleri (b) verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile yapılan yüklemelerde gerçekleşen katı faz konsantrasyonu 1. kademede 16,6 mg amonyum/g klinoptilolit iken her kademede azalarak 4. kademede 6,3 mg amonyum/g klinoptilolit değerine düşmektedir. 1. kademede başlangıç yüklemesinin

%83'ü gerçekleştirirken, 2. kademede %59'u, 3. kademede %38'i ve 4. kademede %31'i gerçekleştirilmektedir. Her kademeden sonra kalıntı idrardaki amonyum miktarı azaldığından gerçekleşen katı faz konsantrasyonları bir önceki kademeden daha düşük olmaktadır. Sabit kademeli yükleme deneylerinde başlangıç yüklemesinin her kademede daha düşük gerçekleşmesi sebebiyle bu deneylerde gerçekleşen katı faz konsantrasyonlarına göre değişken kademeli yükleme deneyleri yapılmıştır.



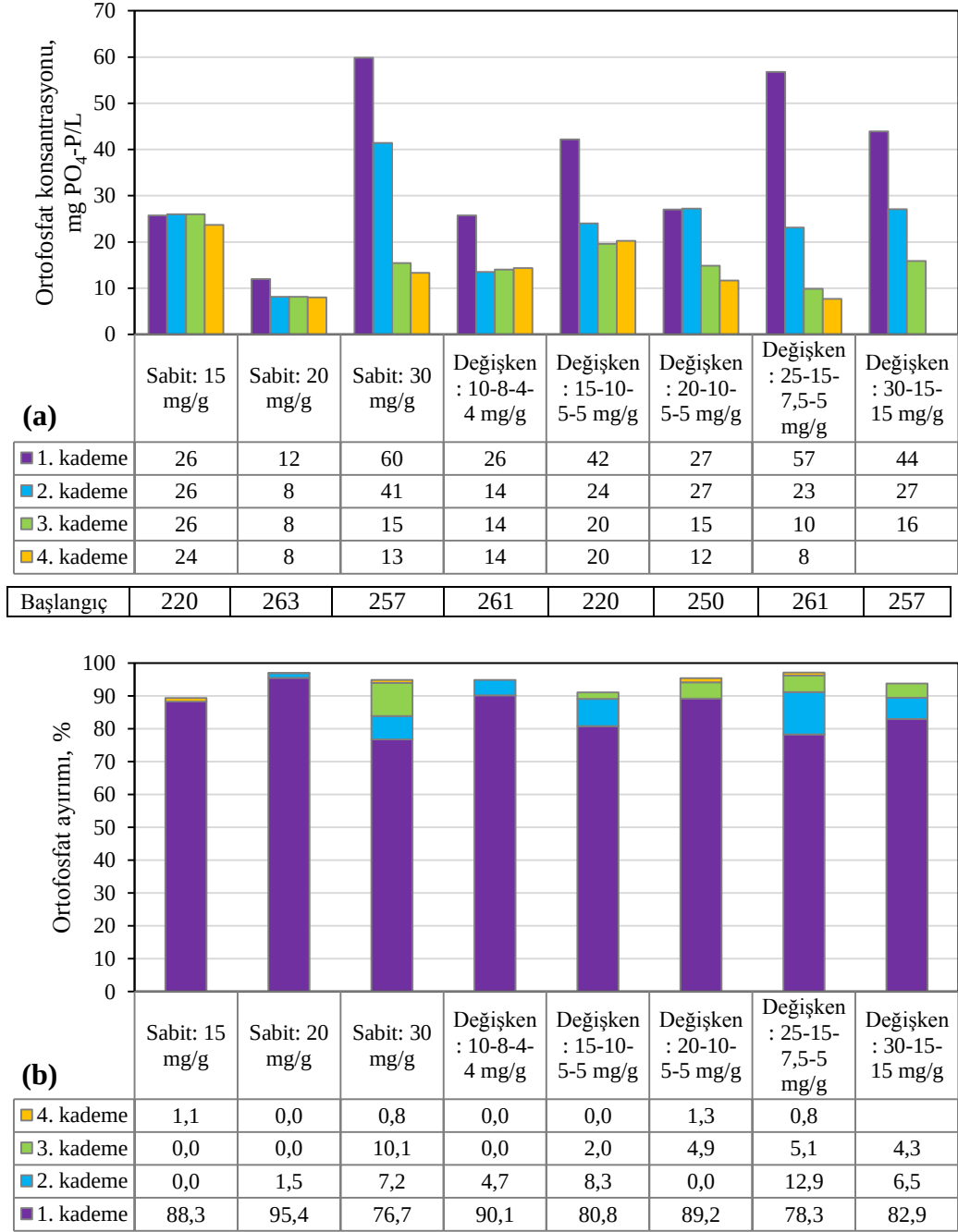
Şekil 7.30 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları (a) ve amonyum ayırım verimleri (b).



Şekil 7.31 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen potasyum konsantrasyonları (a) ve potasyum ayırımı verimleri (b).

Değişken kademeli yükleme deneylerinde amonyum, ortofosfat ve potasyum için elde edilen kalıntı idrardaki konsantrasyonlar (a) ve ayırımı verimleri (b) Şekil 7.30-Şekil 7.32’de verilmektedir. Değişken kademeli yüklemelerde kalıntı idrardaki amonyum konsantrasyonu 66 mg NH₄-N/L’nin altında kalmakta ve %99’un üstünde ayırımı verimleri elde edilmiştir. Kalıntı idrardaki potasyum konsantrasyonları tüm kademeli yüklemelerde yaklaşık 20 mg K/L’dir ve ayırımı verimleri yaklaşık %99’dur. İdrardaki ortofosfatın büyük kısmı ilk kademede ayrılmakta 4. kademe sonunda 20 mg PO₄-

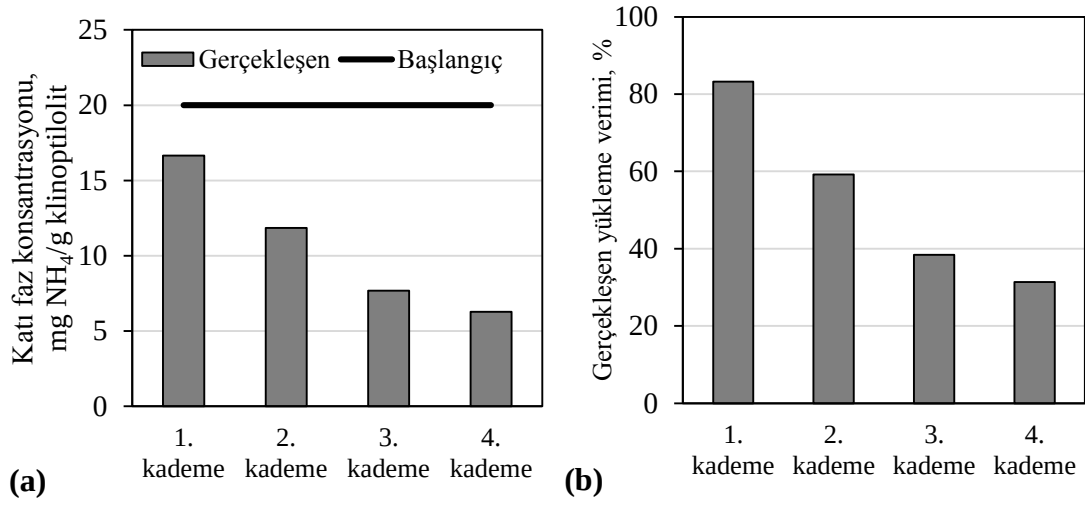
P/L'nin altında düşmektedir. Ortofosfat ayırım verimleri %91-97 arasında gerçekleşmektedir.



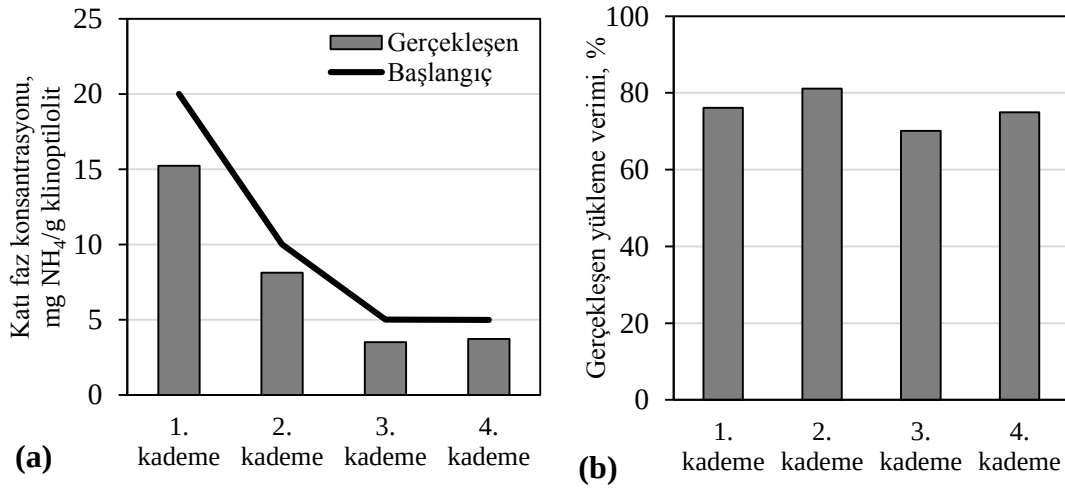
Şekil 7.32 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen ortofosfat konsantrasyonları (a) ve ortofosfat ayırım verimleri (b).

Şekil 7.34'te 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli değişken kademeli yükleme deneylerinde gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a) ve gerçekleşen yükleme verimleri (b) verilmektedir. Şekil 7.33'te verilen sabit kademeli yükleme ile karşılaştırıldığında, her kademede azalarak %31'e kadar düşen yükleme verimi, değişken kademeli yükleme deneyinde tüm kademelerde %70-81 arasında

kalmaktadır. Buna paralel olarak da kalıntı idrardaki konsantrasyonlarda evsel atıksu mertebesine inmektedir.



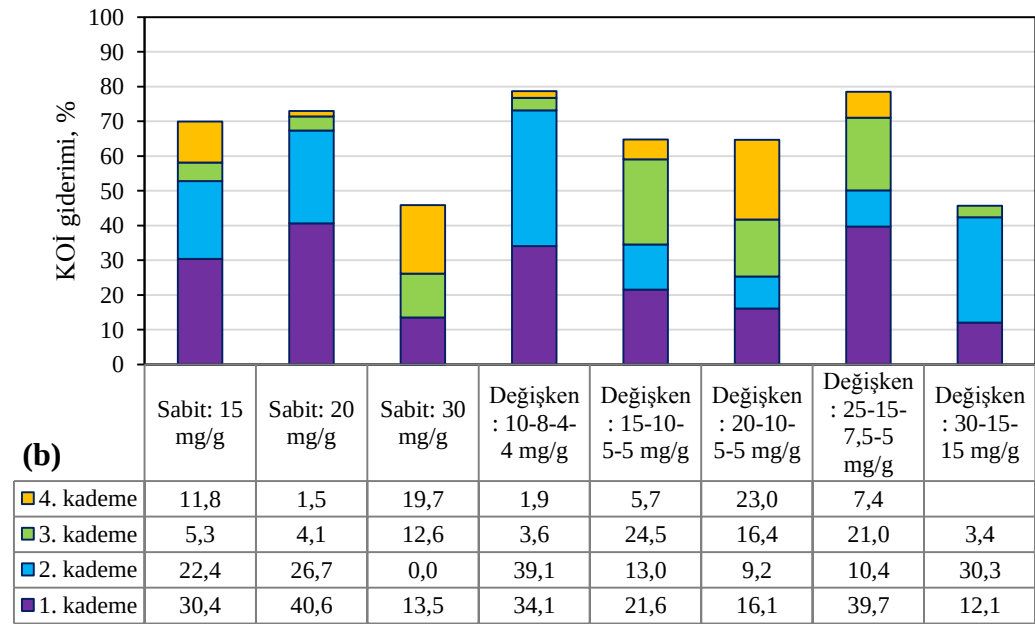
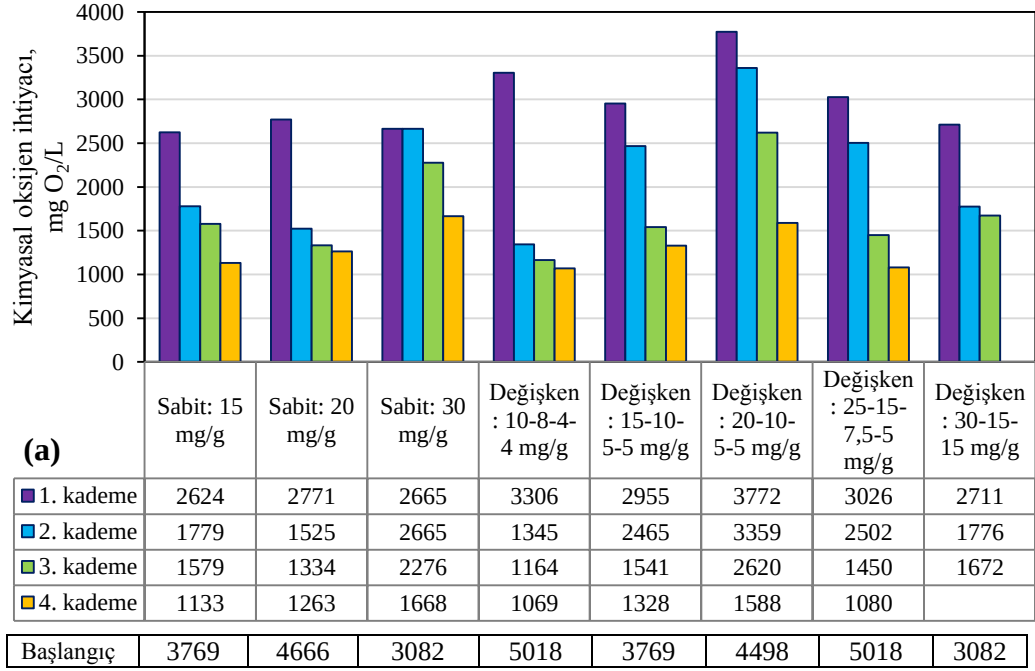
Şekil 7.33 : 20 mg amonyum/g klinoptilolit sabit kademeli yüklemede gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a) ve gerçekleşen yükleme verimleri (b).



Şekil 7.34 : 20 mg amonyum/g klinoptilolit değişken kademeli yüklemede gerçekleşen katı faz konsantrasyonları (a) ve gerçekleşen yükleme verimleri (b).

Klinoptilolit KOİ giderimi üzerindeki etkileri kademeli yükleme deneylerinde irdelenmiştir ve Şekil 7.35'te sabit ve değişken kademeli yükleme deneylerinde elde edilen kalıntı idrardaki KOİ konsantrasyonları (a) ve KOİ giderim verimleri (b) verilmektedir. Başlangıçta 3082-5018 mg O₂/L arasında olan KOİ değerleri dört kademe sonunda %80'lere varan giderim oranları gözlenmiştir. Deneylerde en düşük KOİ giderimi, 30 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli sabit kademeli yüklemede %46'dır. Genel olarak en yüksek KOİ giderimleri 1. kademede

gerçekleşmektedir. 1. kademede %12-41 arasında giderim verimleri elde edilmiştir. Bu drumunda tek kademeli yükleme yapıldığında %40'a kadar giderim elde edilirken çok kademeli yapıldığında giderim verimi %80'lere ulaşmaktadır.



Şekil 7.35 : Kademeli yükleme deneylerinde kademeler sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonları (a) ve KOİ giderim verimleri (b).

Aynı başlangıç amonyum yükleme sabit ve değişken kademeli yükleme deneylerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında Çizelge 7.6'da verilen kalıntı idrardaki amonyum konsantrasyonlarının değişken kademeli yükleme deneylerinde çok daha düşük

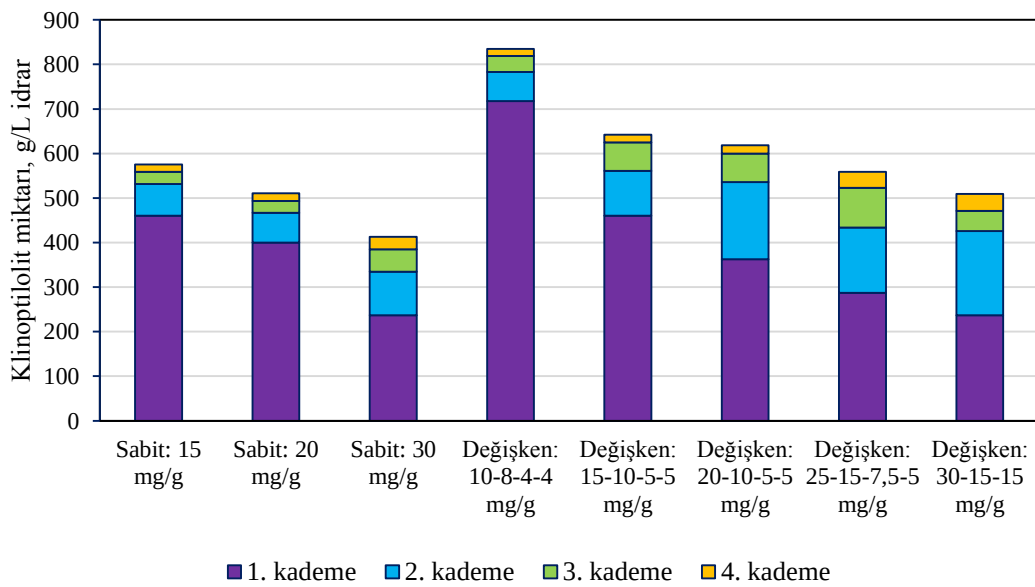
Çizelge 7.6 : Kademeli yükleme sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları, kademe içi ayırım verimleri ve kullanılan klinoptilolit miktarları.

Yükleme	İdrardaki konsantrasyon				Kademe içi ayırım verimi				Kullanılan klinoptilolit miktarı				
mg NH ₄ /g klinoptilolit		mg NH ₄ -N/L				%				g			
	Başlangıç	1. kademe	2. kademe	3. kademe	4. kademe	1. kademe	2. kademe	3. kademe	4. kademe	1. kademe	2. kademe	3. kademe	4. kademe
Sabit: 15	5367	836	317	193	136	84,4	62,0	39,2	29,5	460	72	27	17
Sabit: 20	6222	1034	422	260	178	83,4	59,2	38,4	31,4	400	67	27	17
Sabit: 30	5522	2290	1167	664	462	58,5	49,0	43,1	30,4	237	98	50	28
Değişken: 10-8-4-4	5581	408	112	50	37	92,7	72,6	55,4	24,9	717	66	36	16
Değişken: 15-10-5-5	5367	786	248	67	44	85,4	68,4	73,0	33,7	460	101	64	17
Değişken: 20-10-5-5	5639	1346	249	74	18	76,1	81,5	70,1	75,3	362	173	64	19
Değişken: 25-15-7,5-5	5581	1708	523	140	66	69,4	69,4	73,2	52,8	287	146	90	36
Değişken: 30-15-15	5522	2203	535	296		60,1	75,7	44,6		237	189	46	38*

*Hesaplanan değer

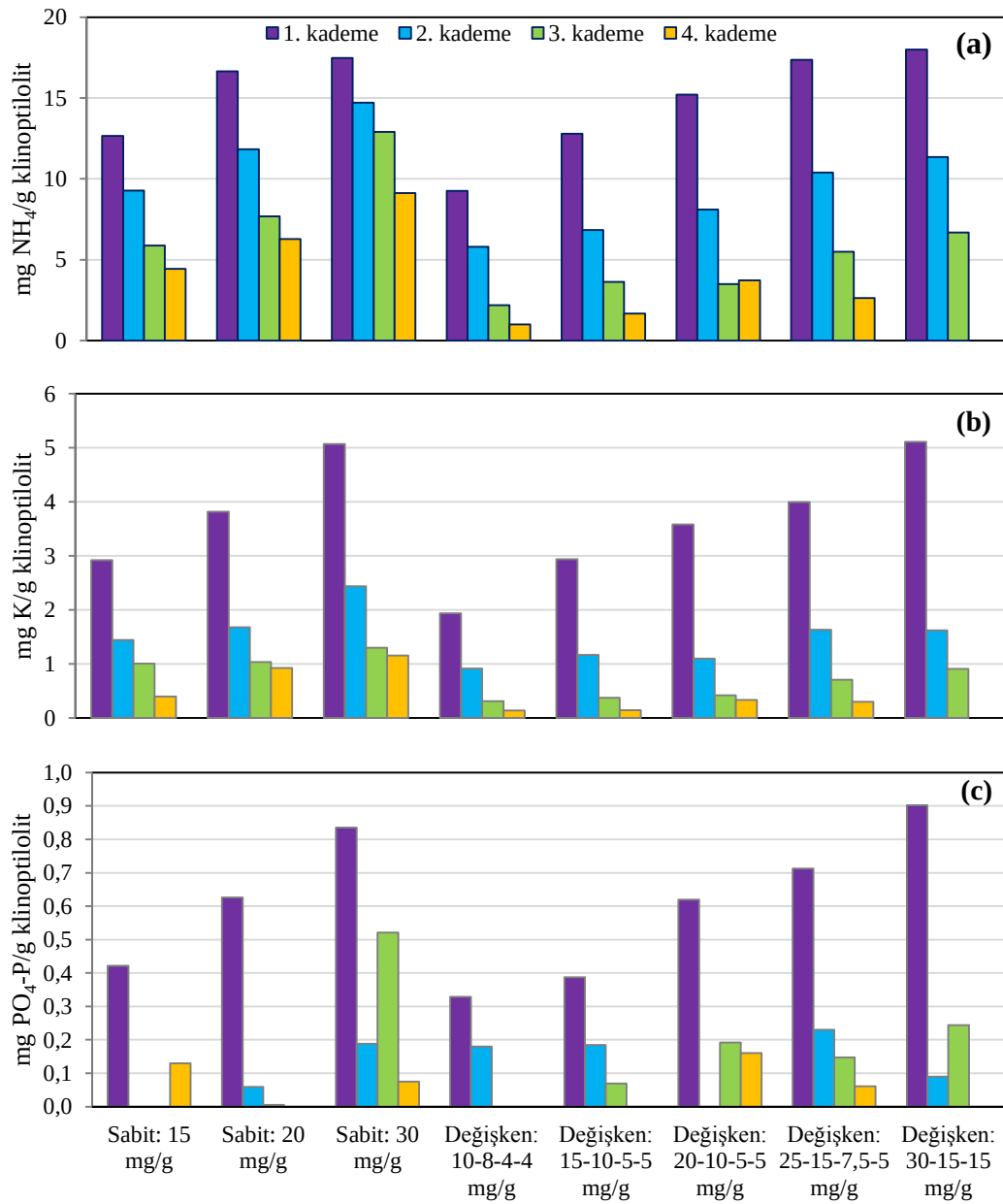
olduğu görülmektedir. Değişken kademeli yükleme ile sabit kademeli yüklemeğe göre, başlangıç amonyum miktarı dört kademe sonunda %1,7 ile %6,7 arasında daha fazla idrardan ayrılmaktadır. Kalıntı idrarda sabit kademeli yüklemede en düşük 136 mg NH₄-N/L olan amonyum konsantrasyonu değişken kademeli yükleme ile 18 mg NH₄-N/L'ye kadar düşmüştür. Potasyum ayırımında da amonyum gibi değişken kademeli yükleme ile başlangıçtaki potasyum idrardan %0,7 ile %3,1 arasında daha iyi ayrılmaktadır. Sabit kademeli yüklemede kalıntı idrarda 37 mg K/L'ye kadar inen potasyum, değişken kademeli yüklemelerin hepsinde yaklaşık 20 mg K/L'dir. Ortofosfat genelde 1. kademe giderildiğinden sabit ve değişken kademeli yükleme arasında büyük bir fark bulunmamaktadır.

Şekil 7.36'da çok kademeli yükleme deneylerinde kullanılan klinoptilolit miktarları her bir kademe için gösterilmektedir. 15 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıçlı sabit ve değişken kademeli yüklemeler karşılaştırıldığında, klinoptilolit miktarı %12 artmakta ve kalıntı idrarda amonyum konsantrasyonu %67,5 düşmekte; 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıçlı sabit ve değişken kademeli yüklemeler için klinoptilolit miktarı %21 artmakta ve amonyum konsantrasyonu %90 azalmakta; 30 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıçlı sabit ve değişken kademeli yüklemeler için 3. kademe sonunda klinoptilolit miktarı %27,5 artmakta ve amonyum konsantrasyonu %55,5 düşmektedir. Buradan klinoptilolit miktarını %12-27,5 arasında arttırmanın amonyum konsantrasyonunu %55 ile %90 arasında iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 7.36 : Kademeli yüklemelerde kullanılan klinoptilolit miktarı.

Sabit ve değişken kademeli yükleme deneylerinde amonyum (a), potasyum (b) ve ortofosfat (c) için klinoptilolit yüzeyinde gerçekleşen katı faz konsantrasyonları Şekil 7.37’de verilmektedir. Başlangıç amonyum yklemeşi arttırıldığında gram klinoptilolit başına daha yüksek miktarda amonyum, ortofosfat ve potasyum verildiğinden, yüksek başlangıç amonyum yklemeşlerinde daha yüksek yüzey konsantrasyonları elde edilmektedir. Ama kalıntı idrarda kalan besi maddeleri de buna paralel olarak artmaktadır. Sabit kademeli yklemeşer değişken kademeli yklemeşlerle karşılaştırıldığında, sabit kademeli yklemeşlerde, ilk kademedan sonraki yüzey konsantrasyonları başlangıç yklemeşine göre daha düşük verimde gerçekleşmektedir.



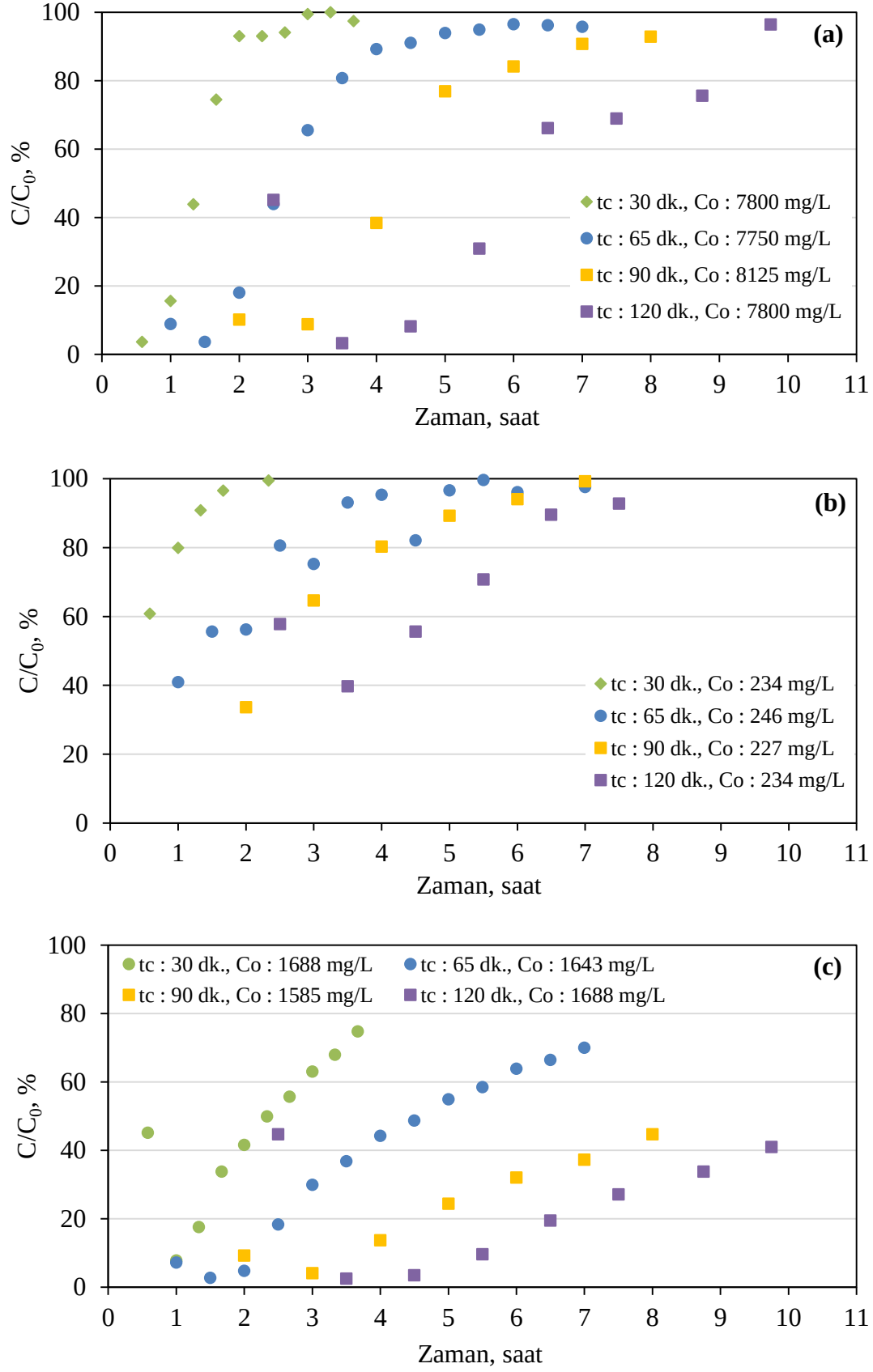
Şekil 7.37 : Kademeli yükleme deneylerinde amonyum (a), potasyum (b) ve ortofosfat (c) için gerçekleşen yüzey konsantrasyonları.

Sonuç olarak kademeli yükleme yapılarak idrardaki ya da evsel atıksuyun hacim olarak %1'ini oluşturan ve evsel atıksudaki azotun %80'ini, fosforun %50'sini ve KOİ'nin %12'sini içeren sarı sudaki amonyum, ortofosfat ve KOİ konsantrasyonlarının kuvvetli bir evsel atıksu karakterine indirilebildiği görülmüştür. İdrarın ayrı toplanması halinde evsel atıksuya benzer konsantrasyonda 1/100'lik bir hacmin arıtılması yeterli olacaktır. Tek kademeli yükleme sonunda oluşan kalıntı idrarın arıtma gereksinimini gidermek amacıyla yapılan çok kademeli yükleme deneylerinde, adsorpsiyon/iyon değişimi yönteminin kullanılması durumunda kalıntı idrardaki konsantrasyonlar evsel atıksu mertebesine indirilerek kalıntı idrarın arıtımı için aynı yöntemin kullanılabileceği görülmüştür. Ek olarak, çok kademeli yükleme idrardan geri kazanım verimlerini de bir miktar arttırmaktadır.

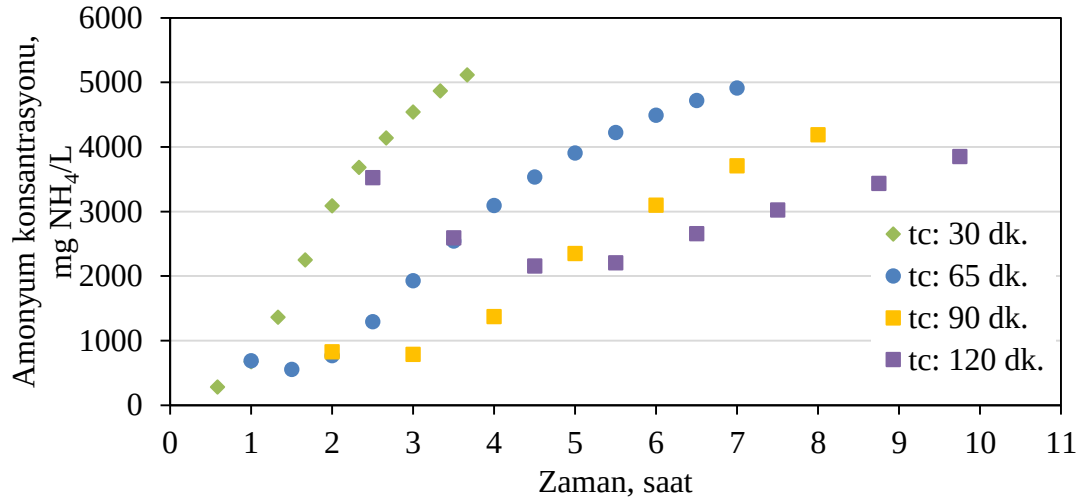
7.3.3 Sürekli sistemde yükleme deneyleri

Klinoptilolitle idrardaki gübre etkin maddelerin ayırımı için kesikli sistemde yapılan yükleme deneylerinden sonra yüklemenin sürekli sistemde yapılması halinde kapasite ve kalıntı idrardaki konsantrasyonları karşılaştırmak amacıyla farklı temas sürelerinde sürekli sistemde yükleme deneyleri yapılmıştır. Sürekli sistem yükleme deneylerinde temas süresi 30, 65, 90 ve 120 dakika olarak seçilmiştir. Çalışmada amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 7.38'de verilmektedir. Beklenildiği gibi temas süresini arttırdıkça kolon çıkışında daha uzun süre daha iyi kalitede atıksu elde edilmektedir. 9 cm'lik kolonlarda kolon çıkışıyla birlikte toplama kabında da ölçüm yapılmış toplama kabında ölçülen değerle hesaplanan değer uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sebeple farklı temas sürelerinde yapılan sürekli sistem yükleme deneylerinde elde edilen verilerle kolon çıkışının toplandığı kaptaki amonyum konsantrasyonunun değişimi hesaplanarak Şekil 7.39'da verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi temas süresi yükseldikçe çıkış suyunda hesaplanan amonyum konsantrasyonu daha yavaş artmaktadır.

Sürekli sistemde yapılan yükleme deneyleri sonunda elde edilen yüzey konsantrasyonları ise Çizelge 7.7'de verilmektedir. Bu yüzey konsantrasyonları, deneylerin bitirildiği noktaya kadar kolon çıkışında ölçülen konsantrasyonların altında kalan alan kullanılarak hesaplanmıştır. Sürekli sistemde kolondan geçirilen idrar miktarı ve giriş konsantrasyonu kullanılarak hesaplanan toplam yüklemeler 69-81 mg amonyum/g klinoptilolit arasındadır. Gerçekleşen yüzey konsantrasyonları ise



Şekil 7.38 : Farklı temas sürelerinde klinoptilolitle idrardaki amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) için kırılma noktası eğrileri.



Şekil 7.39 : Sürekli sistem kolon çıkışında idrarın toplandığı kaptaki amonyum değişimi.

Çizelge 7.7 : Sürekli sistemde farklı temas sürelerinde elde edilen yüzey konsantrasyonları.

Temas süresi	Geçirilen idrar hacmi		Toplam yapılan yükleme	Gerçekleşen yüzey konsantrasyonu	Başlangıç konsantrasyonu	Kalıntı idrarda hesaplanan konsantrasyon
dk.	mL		mg/g klinoptilolit	mg/g klinoptilolit	mg/L	mg/L
30	1144	NH ₄	89,1	30,7	7800	5116
		PO ₄ -P	2,68	0,23	234	214
		K	19,3	10,6	1688	757
65	994	NH ₄	77,0	28,2	7750	4913
		PO ₄ -P	2,44	0,51	246	177
		K	16,3	10,3	1643	603
90	864	NH ₄	70,1	34,0	8125	4188
		PO ₄ -P	1,96	0,49	227	140
		K	13,7	10,7	1585	346
120	786	NH ₄	61,2	31,0	7800	3852
		PO ₄ -P	1,84	0,47	234	174
		K	13,2	9,8	1688	445

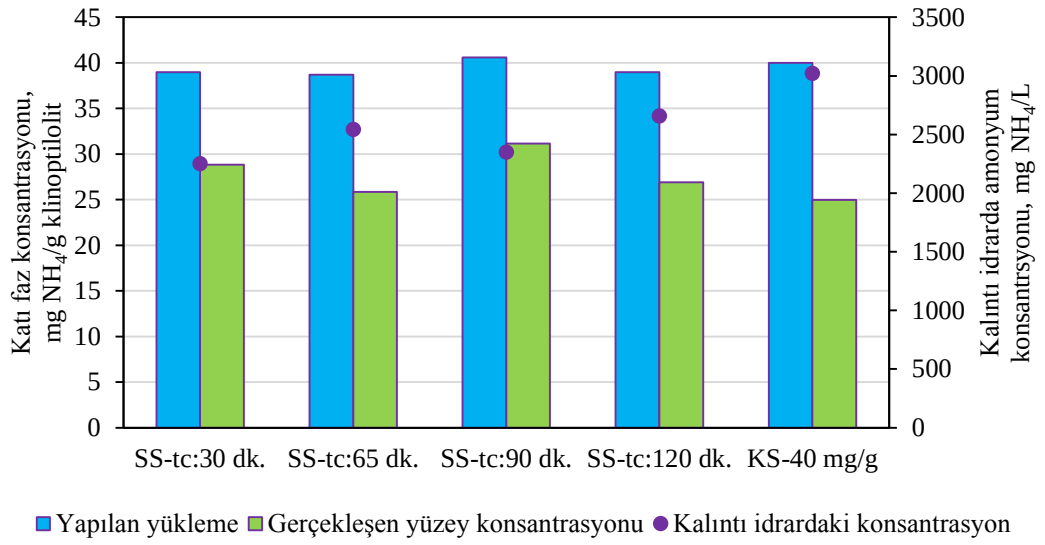
amonyum için 28-34 mg amonyum/g klinoptilolit, potasyum için 10 mg potasyum/g klinoptilolit civarında ve ortofosfat için 30 dk. temas süresinde 0,2 mg ortofosfat/g klinoptilolit, diğerlerinde 0,5 mg ortofosfat/g klinoptilolit civarındadır. Sistem, kolon çıkışındaki amonyum konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna ulaştığı noktada kapatılmıştır. Kolon zamanla doygunluğa ulaştığı için deney sonlarına doğru tutulan amonyum miktarı azalmakta ve deney sonunda gerçekleşen yükleme, yapılan yüklemenin %34-51'ine karşılık gelmektedir. Kalıntı idrardaki konsantrasyonlar

3852-5116 mg NH₄/L, 346-757 mg K/L, 140-214 mg PO₄-P/L arasında değişmektedir. Kolon çıkışında pH 7,6 ile 8,0 arasında, elektriksel iletkenlik ise 40-50 mS/cm arasında değişmektedir.

Gerçekleşen yüzey konsantrasyonlarını karşılaştırmak için kesikli sistemde amonyum için benzer yükleme elde edilen 50 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi kullanılmıştır. Kesikli sistemde 50 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde gerçekleşen yüzey konsantrasyonları 33,1 mg amonyum/g klinoptilolit, 7,5 mg potasyum/g klinoptilolit, 1,1 mg ortofosfat/g klinoptilolit ve kalıntı idrardaki konsantrasyonlar 3620 mg NH₄/L, 381 mg K/L ve 5 mg PO₄-P/L'dir. Sürekli sistemde gerçekleşen amonyum yüklemesi bu kesikli sisteme en yakın olan 90 dk. temas süresinde yapılan sürekli sistem deneyi kullanırsa, benzer yüzey konsantrasyonunun sürekli sistemde daha yüksek başlangıç yüklemesi ile elde edildiği görülmektedir. Katı faz potasyum konsantrasyonu 90 dk. temas süresinde daha yüksek ve katı faz konsantrasyonu kesikli sistemde sürekli sisteme göre 2 kat daha fazla gerçekleşmiştir. Kalıntı idrardaki konsantrasyonlar karşılaştırıldığında, sürekli sistemde amonyum konsantrasyonu daha yüksek, potasyum konsantrasyonları ise birbirine yakındır. Sürekli sistem çıkışında ortofosfat konsantrasyonu ise kesikli sistemin çok üstündedir. Buradan görülmektedir ki sürekli sistemde çalışılması durumunda ortofosfat geri kazanımı düşük verimde gerçekleşmekte kalıntı idrarda yüksek konsantrasyonlarda kalmaktadır.

Sürekli sistem deneylerinde aynı miktarda klinoptilolit kullanılmıştır. Sürekli sistemdeki sonuçların farklı bir değerlendirmesi kolonlardan 0,5 L idrarın geçtiği noktaya kadar ölçülen sonuçlar kullanılarak yapılmıştır ve hesaplanan yüzey konsantrasyonları ile kalıntı idrardaki konsantrasyonlar Şekil 7.40'da verilmektedir. Sürekli sistemde yapılan yüklemeler 39 mg amonyum/g klinoptilolit, 90 dk. temas süresinde giriş konsantrasyonunun (8125 mg NH₄/L) diğerlerinden (7800 mg NH₄/L) biraz yüksek olması sebebiyle 41 mg amonyum/g klinoptilolittir. Gerçekleşen yüzey konsantrasyonları ise 26-31 mg amonyum/g klinoptilolit arasında değişmektedir. Kalıntı idrardaki amonyum 2250-2658 mg NH₄/L arasındadır. Bu hesaplama göre 7800 mg NH₄/L amonyum içeren bir idrarın 0,5 L'si sürekli sistemde kolondan geçirildiğinde, ortalama katı faz konsantrasyonu 28 mg amonyum/g klinoptilolit ve kalıntı idrardaki ortalama konsantrasyon 2450 mg NH₄/L olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada kolonun doyduğu noktaya gelmeden aynı başlangıç yüklemeleri için

hesaplamalar yapıldığından hesaplanan konsantrasyonlar birbirine yakındır. 40 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli kesikli sistemde yapılan deneyde gerçekleşen yüzey konsantrasyonu 25 mg amonyum/g klinoptilolit ve kalıntı idrarda 3020 mg NH₄/L amonyum bulunmaktadır. Kesikli sistemde yapılan bu yükleme ile sürekli sistemdeki sonuçlar karşılaştırıldığında, gerçekleşen yüzey konsantrasyonu kesikli sistemde daha düşük ve kalıntı idrardaki amonyum konsantrasyonu daha yüksektir. Bu durumda sürekli sistemin amonyum geri kazanımı açısından daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



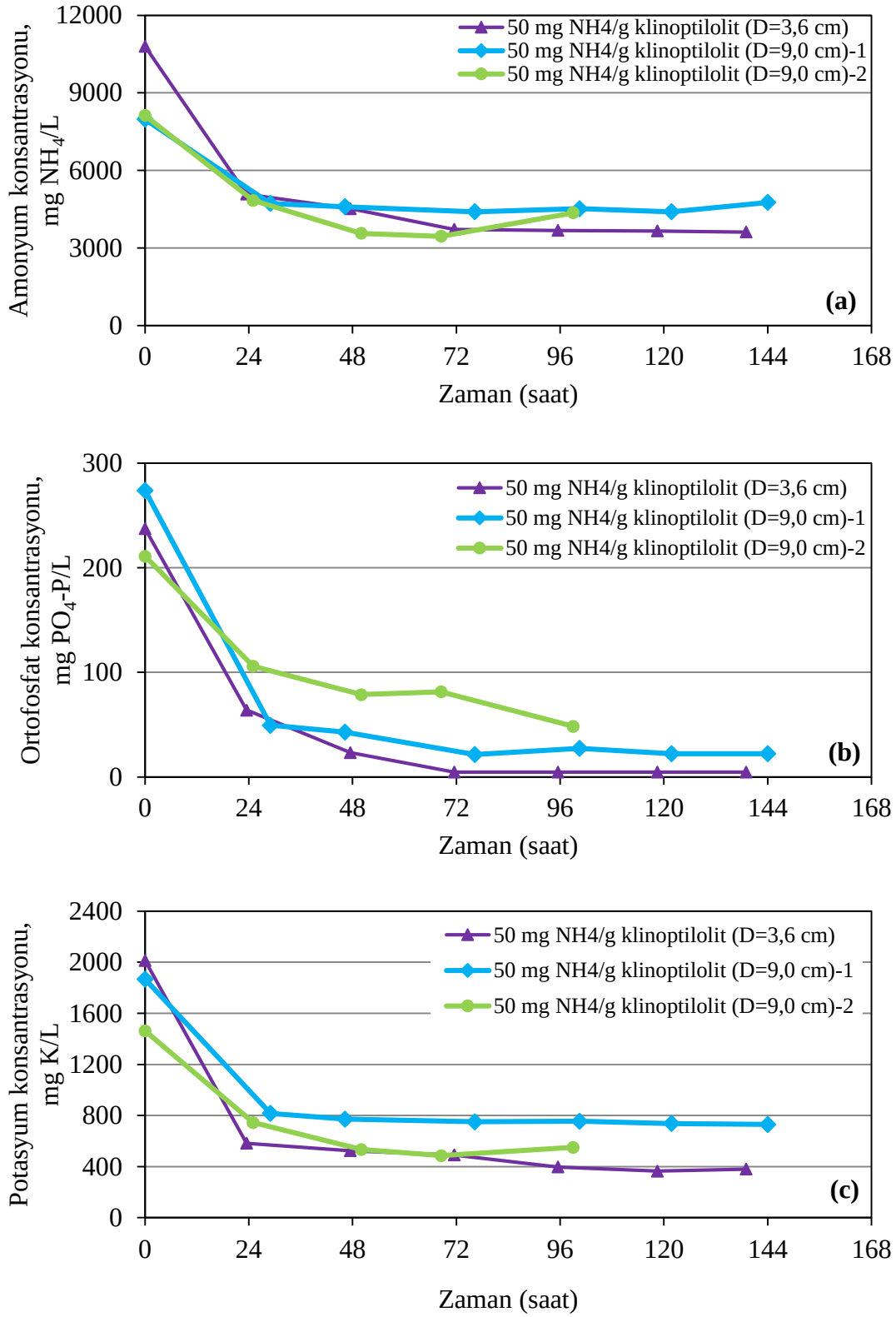
Şekil 7.40 : Aynı miktar klinoptilolit ve idrar kullanılması durumunda sürekli sistem (SS) ve kesikli sistemde (KS) elde edilen sonuçlar.

7.3.4 Büyük boyutlu kolonda yükleme deneyleri

Kesikli ve sürekli sistemde yapılan yükleme deneylerinden sonra boyut büyütmenin sistem verimine etkisini belirlemek amacıyla 3,6 cm çaplı kolonlardan sonra 9,0 cm çaplı kolonlarda yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sera denemelerinde kullanılmak üzere 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli iki set kesikli sistemde yükleme deneyi, daha sonrasında kesikli sistemde seçilen 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ve sürekli sistemde 100 dk. temas süresinde yükleme deneyleri yapılmıştır.

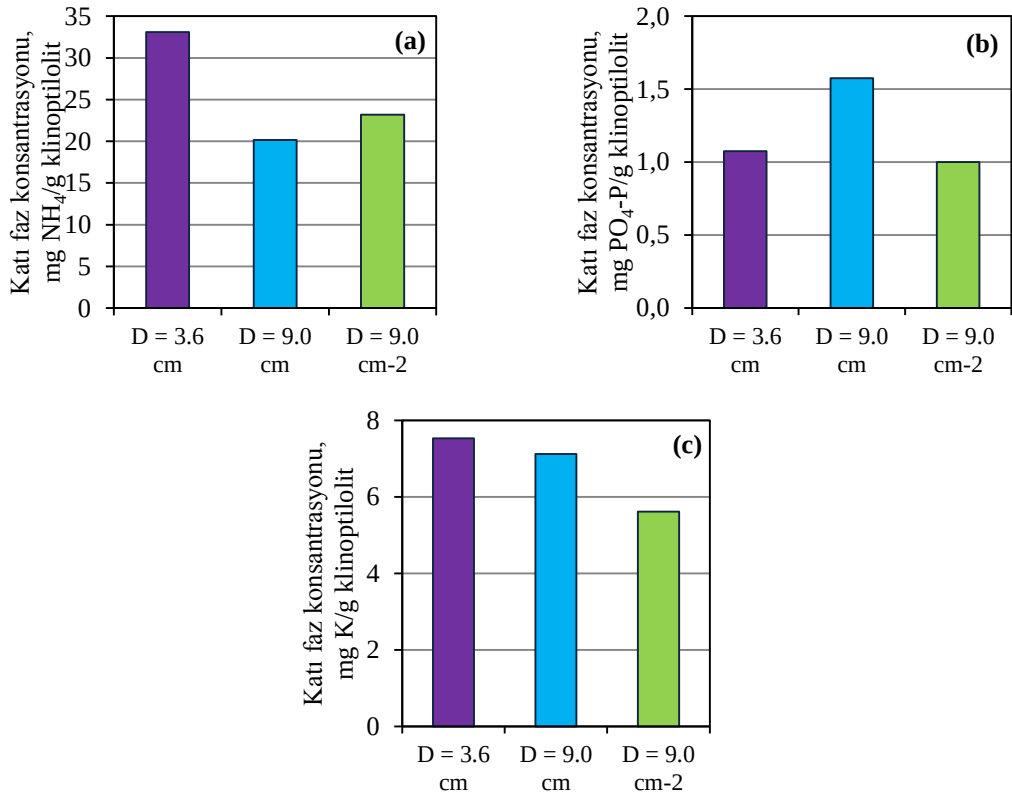
Şekil 7.41’de 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemeli büyük kolonda kesikli sistemde yapılan yükleme deneyleri ve küçük kolonda yapılan yükleme deneyi için zamana karşı amonyum, ortofosfat ve potasyum konsantrasyonunun değişimi verilmektedir. Büyük kolonlarda yapılan deneylerde küçük kolonda yapılan yükleme

deneylerindeki gibi üç günden sonra konsantrasyonlarda önemli bir değişim görülmemektedir.



Şekil 7.41 : Büyük boyutlu kolonlarda kesikli sistemde 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli yükleme deneyleri (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

Şekil 7.42’de verilen katı faz konsantrasyonlarına bakıldığında, küçük kolonda amonyum için daha yüksek yüzey konsantrasyonu elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebi küçük kolonda yapılan deneyde başlangıç amonyum konsantrasyonunun daha yüksek olmasıdır. Küçük kolonun giriş amonyum konsantrasyonu büyük kolonun girişinden %35 fazladır. Benzer şekilde ortofosfat, büyük kolonda 1. set deneyde başlangıç konsantrasyonu daha yüksek (%30 fazla) olduğu için daha yüksek yüzey konsantrasyonu elde edilmiştir. Potasyum için de başlangıç konsantrasyonu küçük kolonda yapılan deneyde en yüksek olduğu için (diğer yüklemelerden %8 ve %38 fazla) en yüksek yüzey konsantrasyonu, büyük kolonda 2. sette yapılan deneyde en düşük olduğu için en düşük yüzey konsantrasyonu elde edilmiştir. Adsorpsiyon/iyon değişimi prosesinde konsantrasyon arttıkça ayırma oranı arttığından düşük konsantrasyonda daha düşük ayırım gerçekleşmektedir. Farklı boyutta kolonlarda yapılan kesikli sistemde yükleme deneylerinde, başlangıç konsantrasyonlarındaki farklılıklar sebebiyle, birebir karşılaştırma yapılamasa da deneylerde elde edilen sonuçların tutarlı olduğu görülmektedir.



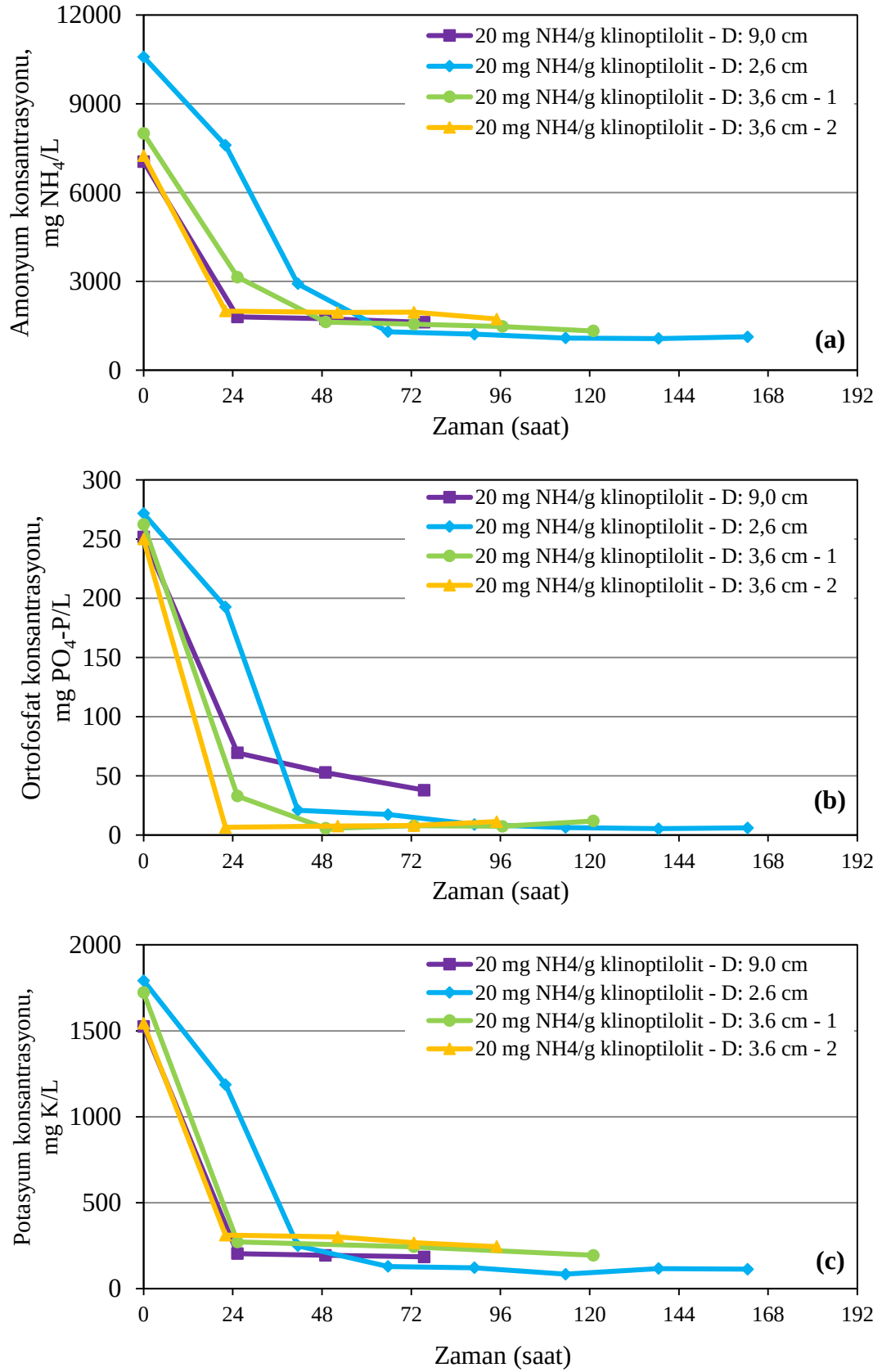
Şekil 7.42 : Büyük boyutlu kolonda 50 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli deneylerde elde edilen yüzey konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

Kesikli ve sürekli sistem verimlerini karşılaştırmak için kesikli sistemde 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi ile temas süresi 100 dk.'da sürekli sistemde yükleme deneyleri de 9,0 cm çaplı kolonlarda yapılmıştır.

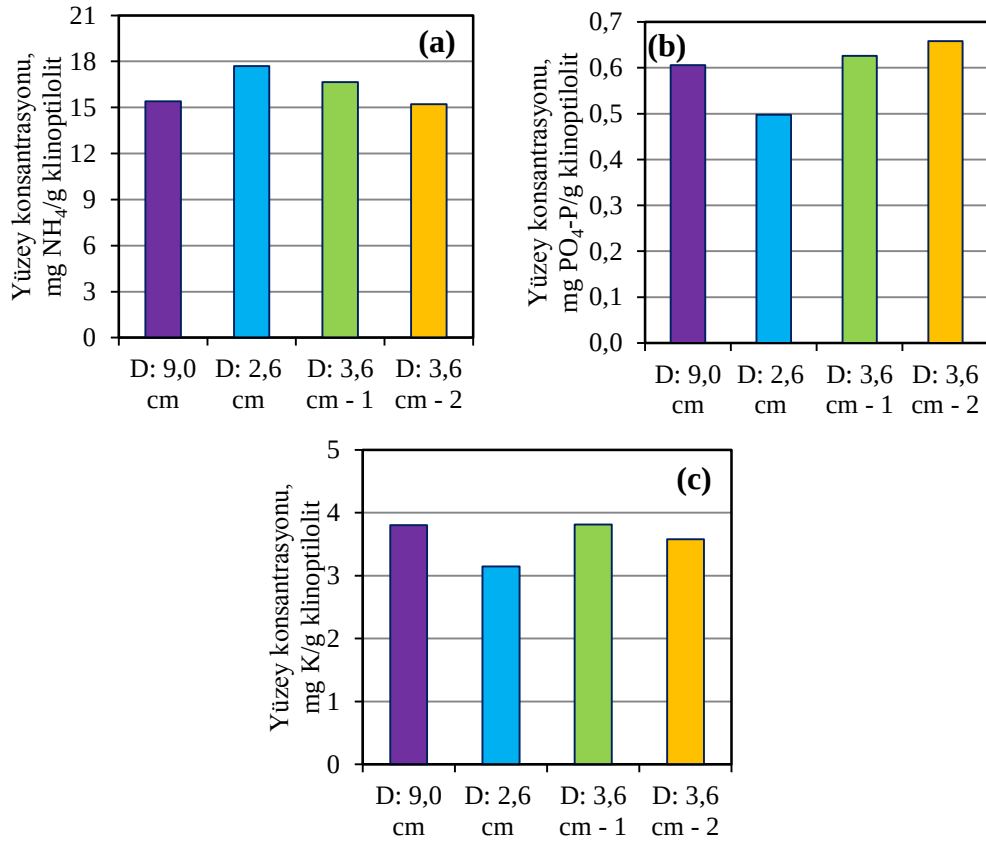
Kesikli sistemde 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile 2,6 cm, 3,6 cm ve 9,0 cm çaplı kolonlarda deneyler yapılmış büyük boyutlu kolonda yapılan deneyde küçük boyutlu kolonlardaki ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kesikli sistemde yapılan yükleme deneylerinde elde edilen sıvı faz konsantrasyonları Şekil 7.43'te verilmektedir. Yüklemeler sonunda sıvı fazda kalan miktarlar, başlangıç konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir. Giriş amonyum konsantrasyonu 9,0 cm'lik kolonda yapılan yüklemeyle benzer girişi (%3 fark) olan 3,6 cm'lik kolonda yapılan 2. set deneyle karşılaştırılınca, amonyum ayırım verimi ikisinde de %77, potasyum ayırım verimi %88 ve %84, ortofosfat ayırım verimi ise %85 ve %95'tir. Farklı boyutta kolonlarda benzer başlangıç konsantrasyonunda idrarla yapılan yüklemelede amonyum ayırım verimlerinin aynı kaldığı görülmektedir.

Şekil 7.44'te 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli deneylerde elde edilen yüzey konsantrasyonları verilmektedir. 3,6 cm'lik kolonlarda 15,2 ile 16,6 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey konsantrasyonu gerçekleşirken 2,6 cm'lik kolonda 17,7 mg amonyum/g klinoptilolit, 9,0 cm'lik kolonda 15,4 mg NH_4/g klinoptilolit yüzey konsantrasyonu elde edilmiştir. 2,6 cm'lik kolonda yapılan yüklemede (10588 mg NH_4/L) diğer yüklemelere (7050-8000 mg NH_4/L) göre başlangıç amonyum konsantrasyonu yüksek olduğundan elde edilen yüzey konsantrasyonu da diğerlerine göre yüksektir. Bu kolonda yapılan yüklemede orotofosfat yüklemesi başlangıçta daha düşük olduğundan 0,5 mg $\text{PO}_4\text{-P}/\text{g}$ klinoptilolit olarak gerçekleşen yüzey konsantrasyonu diğer yüklemelere göre düşüktür ve diğerleri 0,61-0,66 mg $\text{PO}_4\text{-P}/\text{g}$ klinoptilolit olup kendi içlerinde birbirine yakındır. 2,6 cm'lik kolonda yapılan deneyde başlangıç potasyum yüklemesi de düşük olduğundan bu yüklemede gerçekleşen yüzey konsantrasyonu 3,15 mg K/g klinoptilolitken diğerlerinde 3,6-3,8 mg K/g klinoptilolit arasındadır. Bu deneylerle giriş konsantrasyonunun kalıntı idrardaki konsantrasyonları etkilediği görülmektedir.

Sürekli sistemde 100 dk. temas süresinde yapılan deney, küçük kolonda 90 dk. temas süresinde yapılan yükleme deneyi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7.45'te verilmiştir. Deney sonucunda yine birbirine paralel sonuçlar elde edilmiştir. 7 saat sonunda büyük boyutlu kolonda çıkış amonyum konsantrasyonu girişin %95'ine ulaşmaktadır.



Şekil 7.43 : Kesikli sistemde 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi için farklı boyuttaki kolonlarda yapılan yükleme deneyleri (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

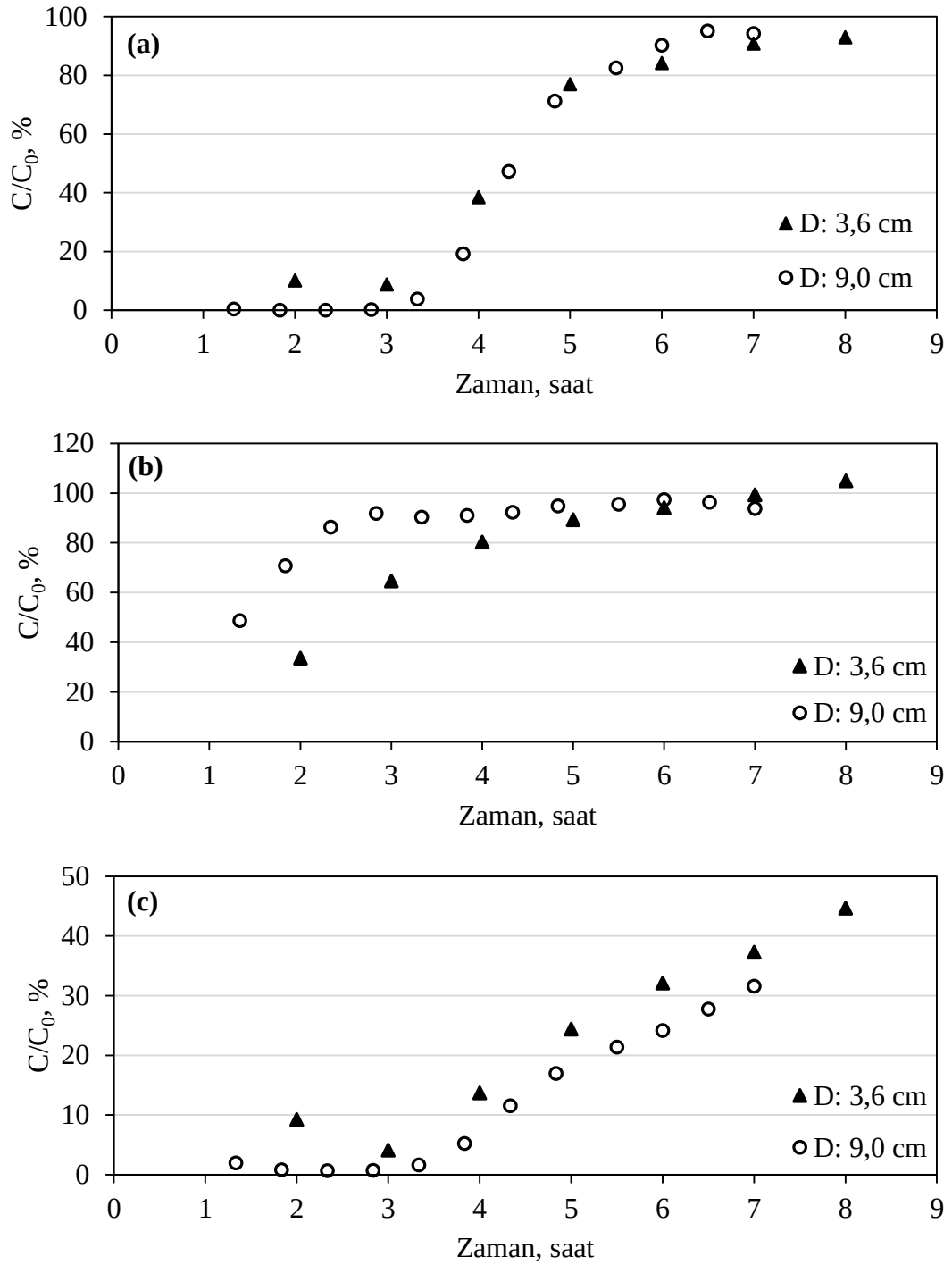


Şekil 7.44 : Büyük boyutlu kolonda 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeli deneylerde elde edilen yüzey konsantrasyonları (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

Sürekli sistemde yükleme deneyleri, amonyum ayırımının gerçekleşmediği noktada sona erdirilmiştir. Bu noktalarda amonyum ayırımı tamamlanmasına rağmen klinoptilolit tarafından potasyum tutulmaya devam ettiği görülmektedir.

Sürekli sistemde deney sonunda elde edilen yüzey konsantrasyonları 22 mg NH₄/g klinoptilolit, 0,21 mg PO₄-P/g klinoptilolit ve 6,8 mg K/g klinoptilolit iken toplanan kalıntı idrardaki sıvı faz konsantrasyonları 2860 mg NH₄/L, 211 mg PO₄-P/L ve 173 mg K/L'dir. Küçük kolonda yapılan deneyde başlangıç amonyum konsantrasyonu 8125 mg/L büyük boyutlu kolonda 7050 mg/L olduğundan büyük kolonda elde edilen yüzey konsantrasyonları daha düşük olmuştur.

Kesikli sistemde işlenen idrar hacminin sürekli sistemde geçtiği süre esas alınarak, sürekli sistemde elde edilen sonuçlar kesikli sistemle Çizelge 7.8'de karşılaştırılmaktadır. Sürekli sistemde klinoptilolit 7 saat boyunca kullanılabilecekken karşılaştırma amacıyla kesikli sistemde kullanılan idrar hacmi esas alınarak 4 saat sonunda elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.



Şekil 7.45 : Sürekli sistemde farklı boyuttaki kolonlarda yapılan yükleme deneylerinin karşılaştırılması (a: amonyum, b: ortofosfat, c: potasyum).

Sürekli sistemde amonyum ve potasyum için daha yüksek yüzey konsantrasyonu ve daha düşük sıvı faz konsantrasyonları elde edilirken ortofosfat için yüzey konsantrasyonu daha düşük ve sıvı faz konsantrasyonu daha yüksek olmuştur. Sürekli sistemde idrardan amonyum ve potasyum %97 ve %98 oranında ayrılırken ortofosfat ayrımı %27'de kalmaktadır. Kesikli sistemde ise %77 amonyum, %88 potasyum ve

%85 ortofosfat ayırımı elde edilmiştir. Kalıntı idrardaki amonyum ve potasyum miktarı, kesikli sistemde yaklaşık olarak sürekli sistemdeki konsantrasyonların 7 katıdır; bunun yanında sürekli sistem çıkışındaki kalıntı idrarda ortofosfat konsantrasyonu kesikli sistemdekinin yaklaşık 5 katıdır. Buradan sürekli sistemde yüzey konsantrasyonu ve kalıntı idrardaki konsantrasyonlar açısından amonyum ve potasyum için daha iyi sonuçlar alınmasına rağmen ortofosfat için daha kötü sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 7.8 : Büyük boyutlu kolonlarda kesikli ve sürekli sistemde yapılan yüklemelerin aynı miktar idrar için karşılaştırılması.

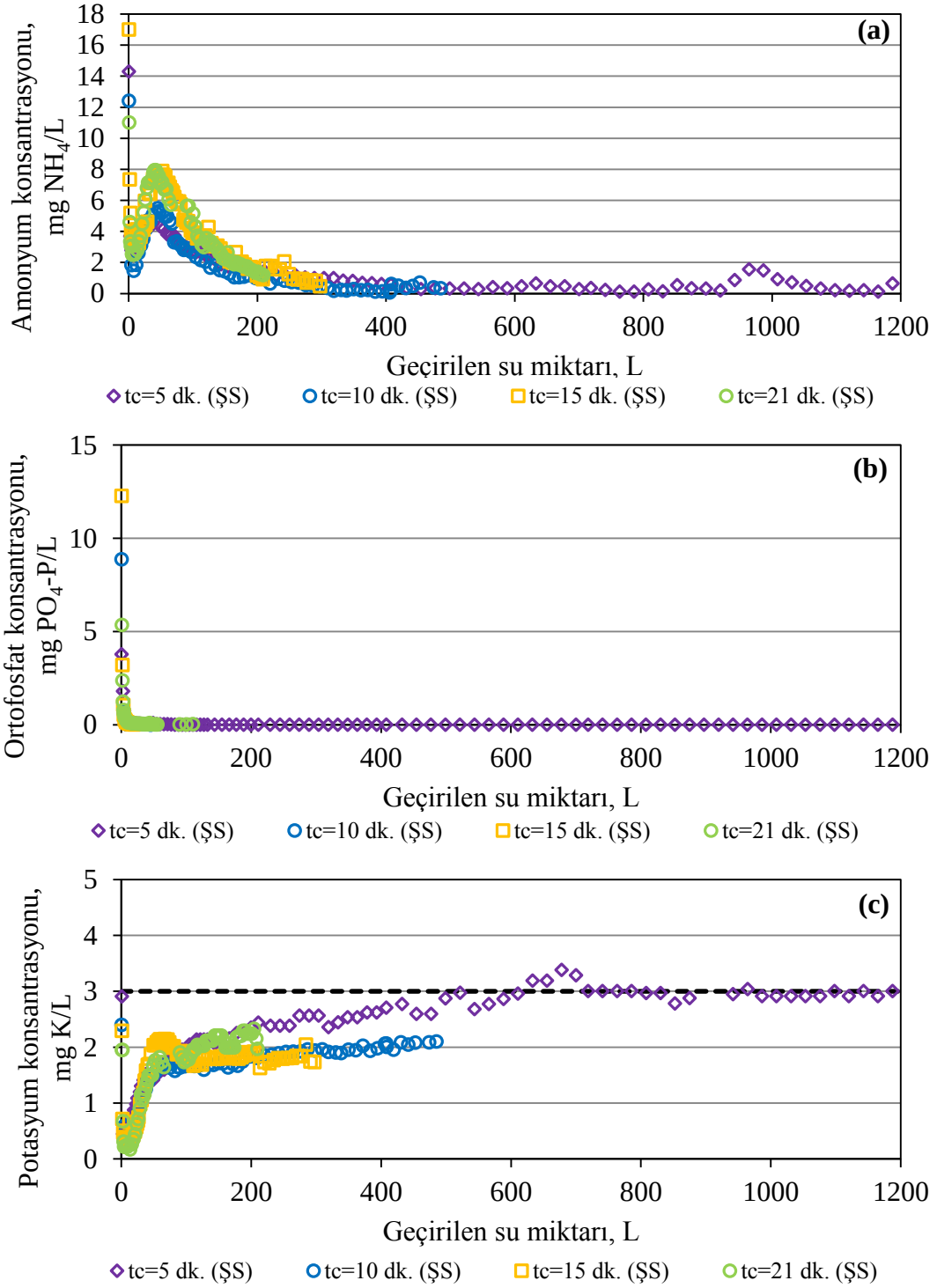
Sistem	Parametre	Uygulanan yükleme	Gerçekleşen yüzey konsantrasyonu	Toplama kabındaki konsantrasyon
		mg/g klinoptilolit		mg/L
Sürekli	t _c : 100 dk.	NH ₄	19,4	221
		PO ₄ -P	0,70	184
		K	4,20	28
Kesikli	20 mg NH ₄ /g klinoptilolit	NH ₄	20,0	1620
		PO ₄ -P	0,71	38
		K	4,33	184

7.4 Sürekli Sistemde Geri Kazanım Deneyleri - Amonyum, Fosfor ve Potasyumun Geri Kazanımı

Sürekli sistemde geri kazanım deneyleri sulama suyu ve suyun topraktan infiltrasyon hızını temsil edecek şekilde seçilen debilere göre farklı temas sürelerinde yapılmıştır. Yüklenmiş klinoptilolit üzerinden, sulamayı yansıtmak için şebeke suyu ve yağışı benzeştirmek için yağmur suyu geçirilmiştir. 1. set desorpsiyon deneyinde, yüzey konsantrasyonu 10,25 mg NH₄/g klinoptilolit, 0,25 mg PO₄-P/g klinoptilolit ve 1,74 mg K/g klinoptilolit olan yüklenmiş klinoptilolit kullanılmıştır. Şebeke suyuyla temas süresi 5, 10, 15 ve 21 dakikada, 21 dk. temas süresinde 21 gün boyunca (210 L) şebeke suyu geçirildikten sonra aynı temas süresinde yağmur suyu geçirilmeye devam edilerek ve de 21 dk. temas süresinde sadece yağmur suyuyla geri kazanım deneyleri yapılmıştır.

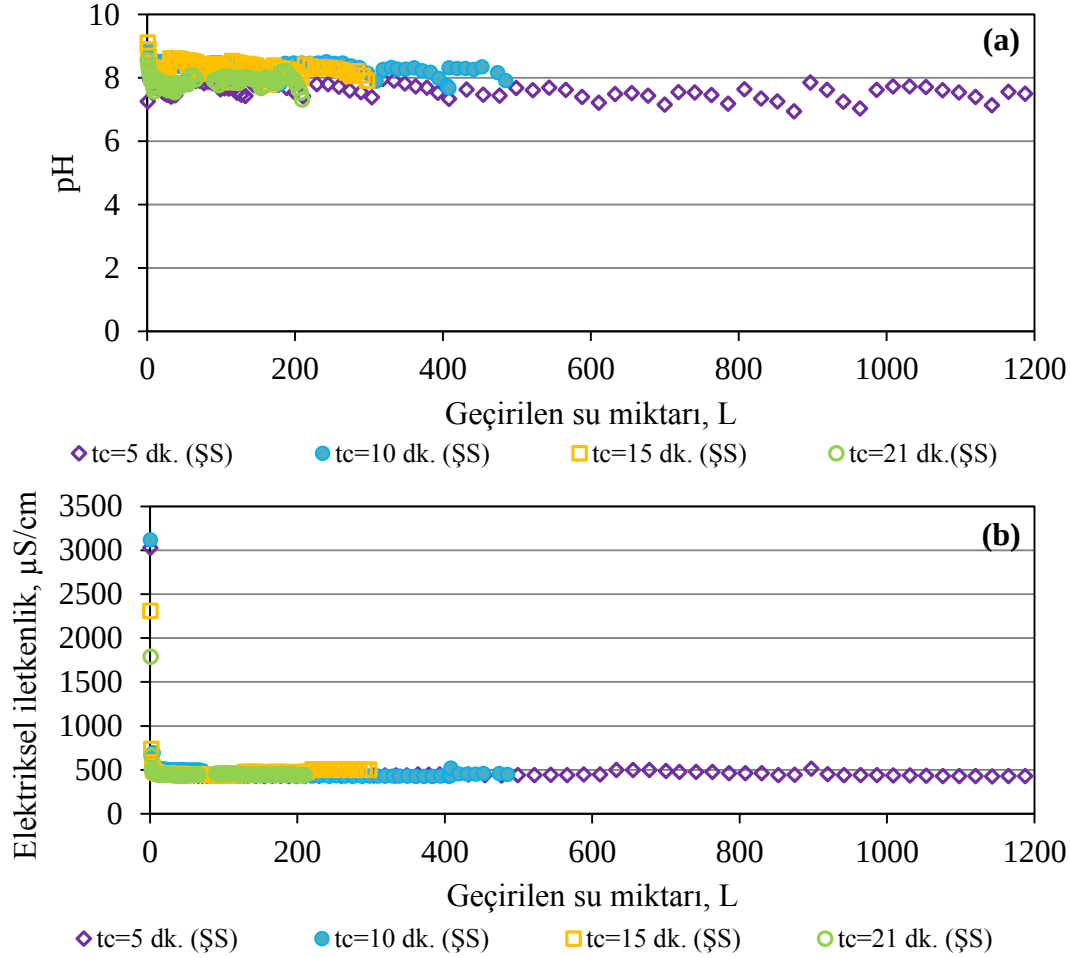
Şekil 7.46'da şebeke suyuyla yapılan geri kazanım deneylerinde çıkış suyunda görülen amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonları gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi amonyum salınımı haftalar mertebesinde devam etmekte 200 L'ye kadar önemli miktarda salınım gerçekleşmekte sonrasında yavaşta olsa salınım

sürmektedir. Ortofosfat salınımı çok hızlı gerçekleşmekte 20 L su geçirildikten sonra salınım sonlanmaktadır. Kolon çıkışında görülen potasyum miktarı şebeke suyunda ortalama 3 mg/L olan giriş konsantrasyonundan daha düşüktür bu sebeple potasyum salınımı yerine şebeke suyundan potasyum ayırımı gerçekleşmektedir.



Şekil 7.46 : Şebeke suyuyla (ŞS) farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneylerinde salınan amonyum (a), ortofastat (b) ve potasyumun (c) geçirilen suyla değişimi.

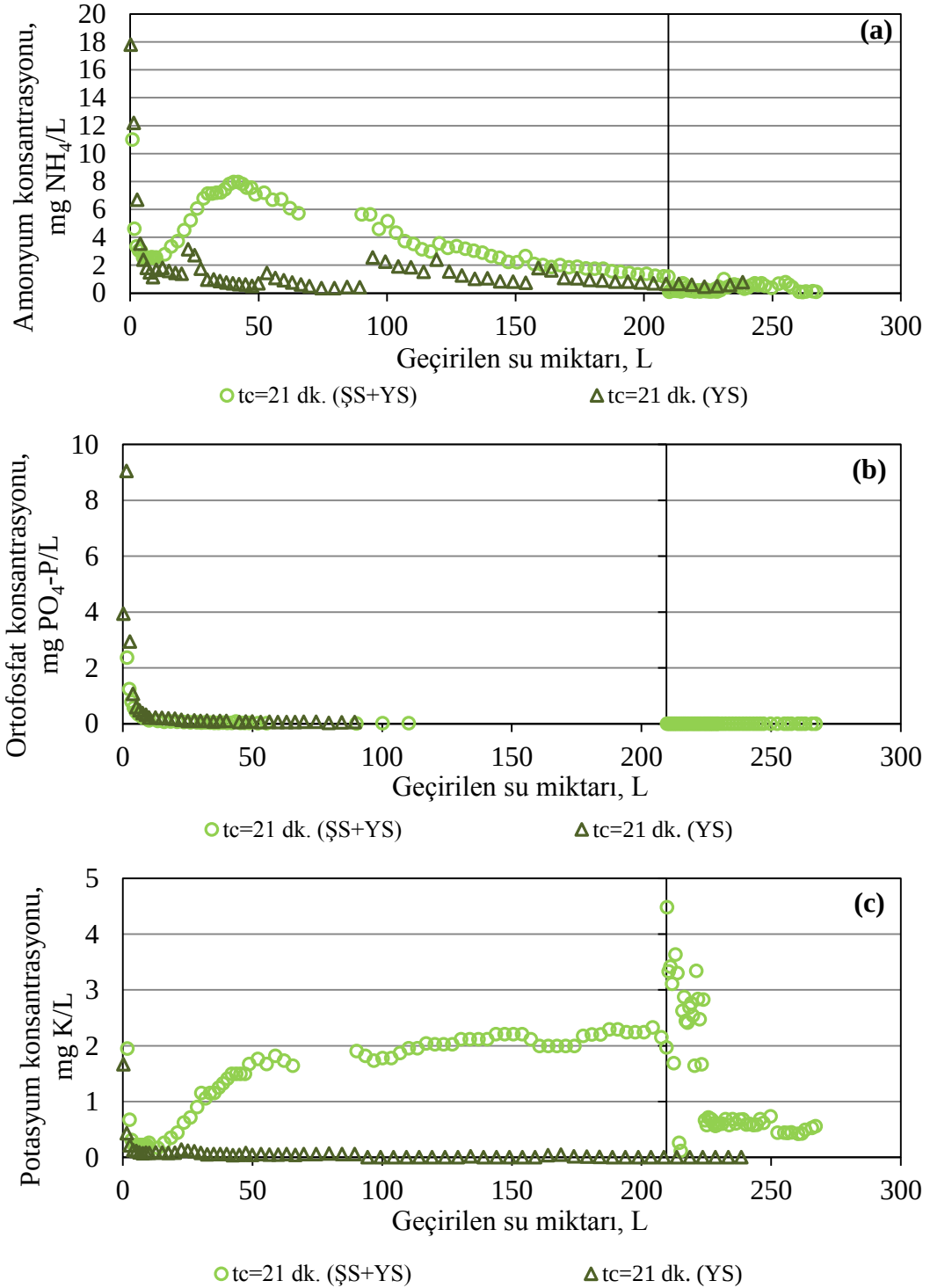
Geri kazanım deneylerinde çıkış suundaki pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi ise Şekil 7.47’de verilmektedir. Giriş suunda pH 6-8 arasında iken çıkış suunda 7,3-9,1 arasında değişmektedir. Elektriksel iletkenlik ise temas süresine göre farklılık göstermekle birlikte 1,5 ile 4 L arasında şebeke suyu geçirildikten sonra 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerinin altına düşmektedir. Ortalama olarak 430-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir.



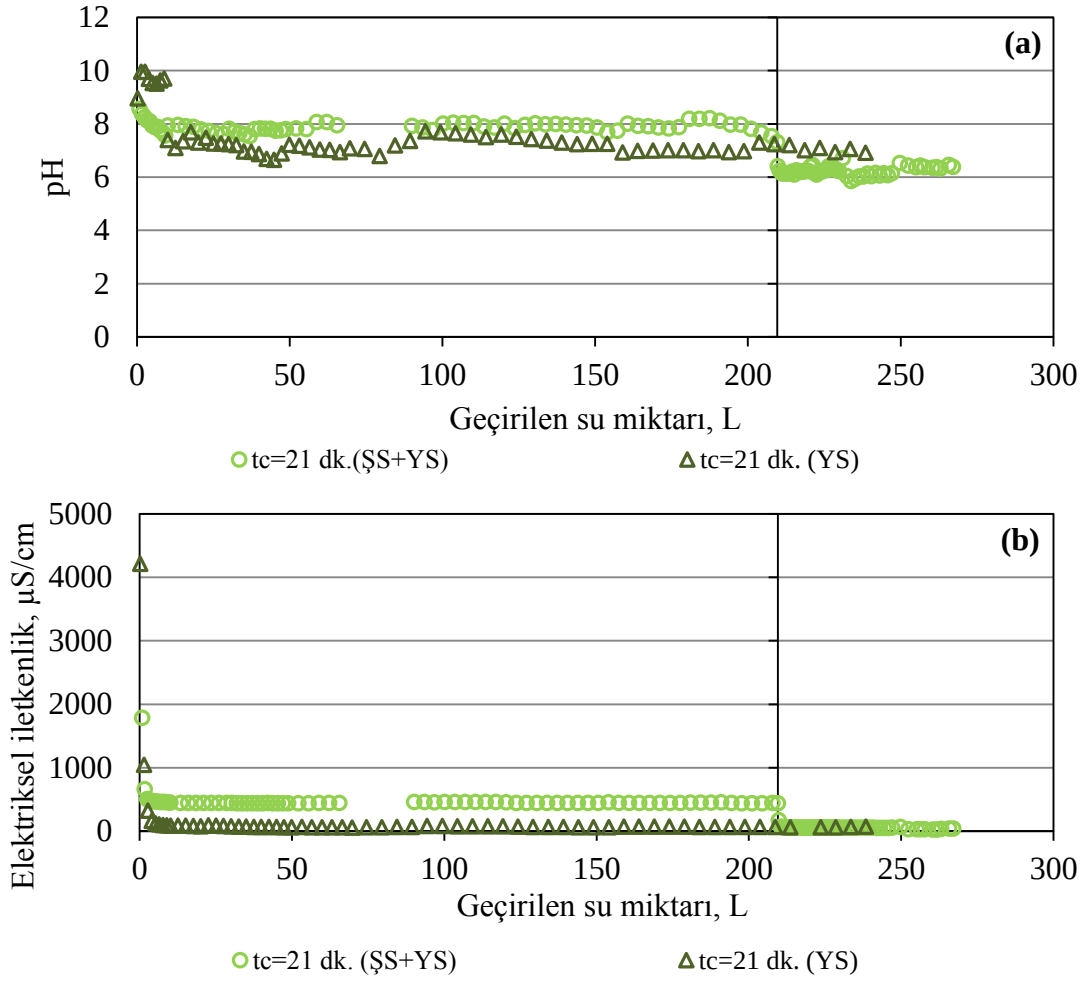
Şekil 7.47 : Şebeke suyuyla (ŞS) farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneylerinde pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) geçirilen suyla değişimi.

Temas süresi 21 dk. ile yapılan geri kazanım deneyinde 210 L şebeke suyu geçirildikten sonra yüklenmiş klinoptilolitten aynı temas süresinde yağmur suyu geçirilmeye devam edilmiştir. Yine aynı temas süresinde sadece yağmur suyu geçirilerek de yağmur suyuyla geri kazanım miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 7.48’de amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonlarının, Şekil 7.49’da pH (a) ve elektriksel iletkenlik (b) değişimi gösterilmektedir. Şekillerdeki dikey çizgi şebeke suyundan yağmur suyuna geçilen zamanı göstermektedir.

Amonyum salınımına bakıldığında şebeke suyuyla uzun bir süre salınım gözlenirken yağmur suyuyla başta salınım olmakta 5 L yağmur suyu geçirildikten sonra çıkış konsantrasyonu genelde 2 mg/L'nin altında kalmaktadır. Ortofosfat yine hızla 5 L yağmur suyuyla klinoptilolit yüzeyinden sıyırılmaktadır.



Şekil 7.48 : Şebeke (ŞS) ve yağmur suyuyla (YS) yapılan geri kazanım deneylerinde amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) geçirilen suyla değişimi.



Şekil 7.49 : Şebeke (ŞS) ve yağmur suyuyla (YS) yapılan geri kazanım deneylerinde pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) geçirilen suyla değişimi.

Potasyum ise şebeke suyu geçirildikten sonra yağmur suyuyla desorpsiyona geçildiğinde yağmur suyundaki potasyumun ortalama 0,3 mg/L olması nedeniyle ilk 15 L’de yüklenmiş klinoptilolitten salınsa da sonrasında salınım durmakta ve zaman zaman potasyum klinoptilolit tarafından tutulmaya devam etmektedir.

pH şebeke suyu geçirilirken 7,3-8,6 arasında iken yağmur suyu geçirildiğinde 5,9-7,5 arasında değişmekte sadece yağmur suyu geçirilen desorpsiyon deneyinde pH ilk 9 L boyunca 9,5 mertebelerinde görülmekte sonrasında pH 8’in altına düşmektedir. Elektriksel iletkenlik ise 1,5 L su geçirildikten sonra 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerinin altına inmektedir.

Çizelge 7.9’da idrardaki amonyum, ortofosfat ve potasyumun klinoptilolit yüzeyine aktarıldıktan sonra farklı temas sürelerinde şebeke suyu ve yağmur suyuyla klinoptilolit yüzeyinden geri kazanılan miktarları ve geri kazanım yüzdeleri

Çizelge 7.9 : Geri kazanım deneylerinde yüklenmiş klinoptilolitten amonyum, ortofosfat ve potasyumun geri kazanımı.

			Başlangıç yüklemesi	Katı faz konsantrasyonu	Geri kazanılan miktar	Yüklemeden sonra geri kazanım	Başlangıca göre geri kazanım
			mg/g klinoptilolit	mg/g klinoptilolit	mg/g klinoptilolit	%	%
t _c = 5 dakika	Şebeke suyu	NH ₄	10,59	10,25	10,17	99,25	96,07
		PO ₄ -P	0,26	0,25	0,14	58,82	55,65
		K	1,79	1,74	-17,91	-1029,30	-1001,36
t _c = 10 dakika	Şebeke suyu	NH ₄	10,59	10,25	5,13	50,10	48,50
		PO ₄ -P	0,26	0,25	0,21	87,46	82,75
		K	1,79	1,74	-3,06	-176,16	-171,38
t _c = 15 dakika	Şebeke suyu	NH ₄	10,59	10,25	8,40	81,99	79,36
		PO ₄ -P	0,26	0,25	0,19	77,40	73,24
		K	1,79	1,74	-2,22	-127,78	-124,32
t _c = 21 dakika	Şebeke suyu	NH ₄	10,59	10,25	8,07	78,72	76,20
		PO ₄ -P	0,26	0,25	0,16	65,25	61,74
		K	1,79	1,74	-3,11	-178,65	-173,80
	Yağmur suyu	NH ₄		2,18	-0,79	70,97	68,70
		PO ₄ -P		0,09	0,00	65,25	61,74
		K		4,85	0,78	-133,99	-130,35
tc= 21 dakika	Yağmur suyu	NH ₄	10,59	10,25	1,90	18,55	17,95
		PO ₄ -P	0,26	0,25	0,24	99,43	94,07
		K	1,79	1,74	-0,56	-32,26	-31,38

verilmektedir. Şebeke suyuyla temas süresi 5 dakika için katı fazdaki amonyumun %99'u, ortofosfatın %59'u geri kazanılmıştır. Potasyumun katı fazdaki miktarı şebeke suyunda bulunan potasyumun salınan amonyum yerine tutulması sebebiyle artmakta geri kazanım sağlanamamaktadır. Temas süresi 10 dakika için klinoptilolit yüzeyinden amonyum ve ortofosfat geri kazanımı %50 ve %88, temas süresi 15 dakika için sırasıyla %82 ve %77'dir. Temas süresi 21 dakika için şebeke suyuyla yapılan desorpsiyon deneyinde amonyum %79, ortofosfat %65 oranında geri kazanılmıştır. Bu temas süresinde yağmur suyu geçirilmeye devam ettiğinde az miktarda amonyum klinoptilolit yüzeyinde tutulmuş ortofosfat salınımı olmamış, potasyum ise az miktarda salınarak başlangıca göre değerlendirilirse %30, şebeke suyu geçirildikten sonrası esas alınırsa %16 geri kazanım sağlanmıştır. Sadece yağmur suyu geçirilmesi durumunda ise %19 amonyum ile %99 ortofosfat geri kazanımı elde edilmiş ama yine potasyum şebeke suyunda olduğu gibi tutulmaya devam etmiştir.

Farklı temas sürelerinde yapılan desorpsiyon deneyleri karşılaştırıldığında, en çok amonyum geri kazanımı temas süresi 5 dakika için şebeke suyuyla yapılan deneyde, ortofosfat geri kazanımı şebeke suyuyla %88 oranında temas süresi 10 dakikada elde edilmiş olmasına rağmen sadece yağmur suyu geçirilen temas süresi 21 dakika için yapılan deneyde %99 ortofosfat geri kazanımı sağlanmıştır. Şebeke suyuyla potasyum geri kazanımı sağlanamazken yağmur suyuyla da çok az miktarda salınımlar zaman zaman görülmüştür.

Desorpsiyon kolonu çıkış suyunda ölçülen parametreler Çizelge 7.10'da verilen Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği (2010) Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri ile karşılaştırıldığında, şebeke suyuyla yapılan geri kazanım deneylerinde çıkış suyunun pH'sı 6-9 değerleri arasında kaldığından Sınıf A'ya girmektedir. Sadece yağmur suyuyla yapılan geri kazanım deneyinde 9 L yağmur suyu geçtikten sonra çıkış suyunun pH değeri 6,6 ile 7,7 arasında değişmektedir. Şebeke suyu geçirildikten sonra yağmur suyu geçirildiğinde kolon çıkışında pH 5,9 ile 6,7 arasında kalmaktadır. Yine yağmur suyu geçirilirken de kolon çıkış suyunun pH'sı Sınıf A'ya girmektedir. Elektriksel iletkenlik ise 4 L şebeke ve yağmur suyu geçirildikten sonra I. Sınıf kategorisinde yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar pH ve elektriksel iletkenlik bakımından desorpsiyon çıkış suyunun genel olarak tarım alanlarına uygulama da problem yaratmayacağını göstermektedir.

Çizelge 7.10 : Arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak geri kullanım kriterleri (Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği, 2010).

	Sulama sınıfı		Sınıf A – B: ticari olarak işlenmeyen - işlenen gıdalar
	Sınıf A	Sınıf B	
pH	6-9	6-9	
Kullanımda zarar derecesi			
Parametreler	Yok (I. Sınıf su)	Az – Orta (II. Sınıf su)	Tehlikeli (III. Sınıf su)
İletkenlik, $\mu\text{S/cm}$	< 700	700 - 3000	> 3000

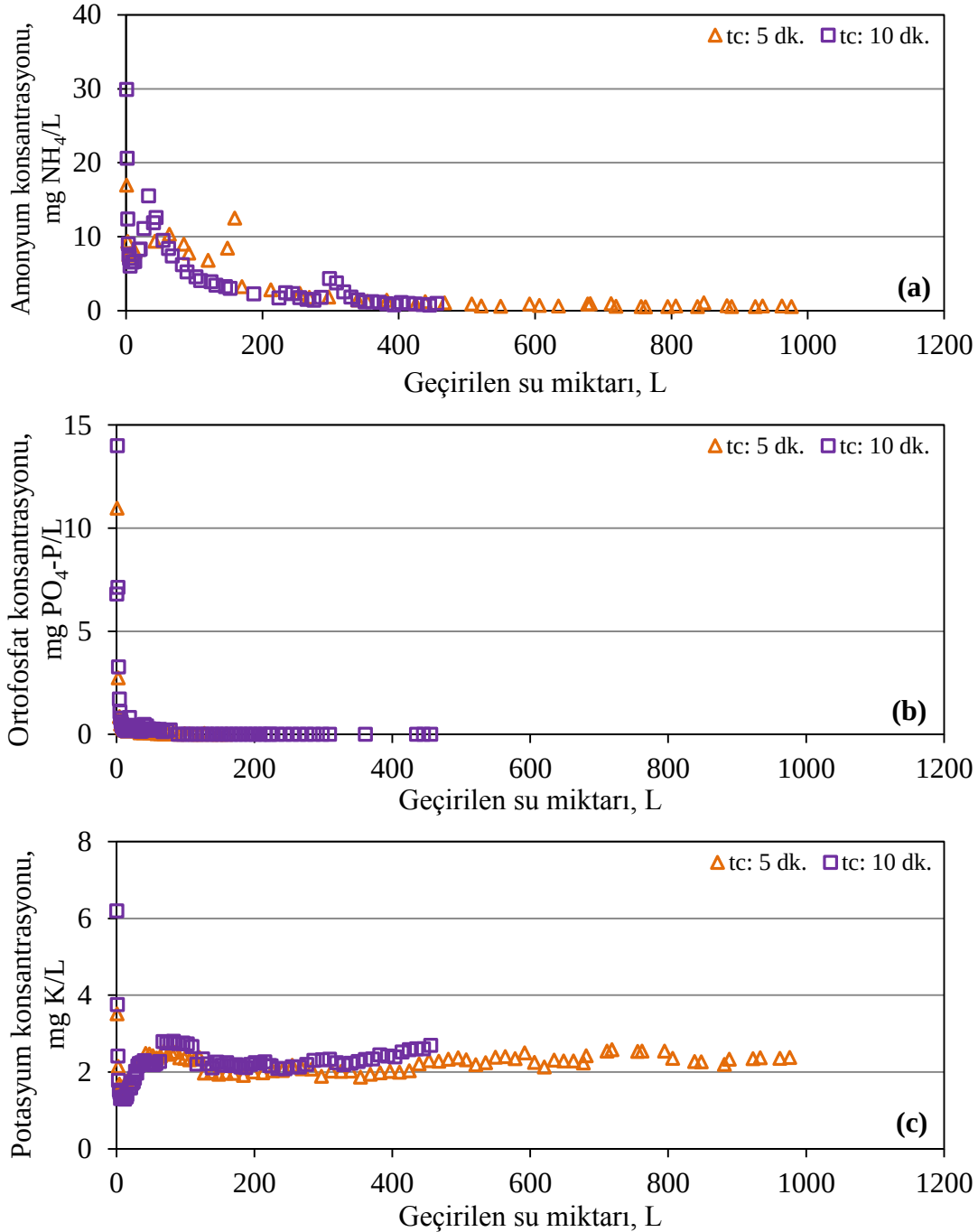
Yüzey konsantrasyonu gram klinoptilolit başına 13,49 mg NH_4 , 2,89 mg K ve 0,47 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ olan yüklenmiş klinoptilolitten şebeke suyuyla temas süresi 5 ve 10 dakika için geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde çıkış suyundaki amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonlarının değişimi Şekil 7.50’de, pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi Şekil 7.51’de verilmektedir. Kolon çıkışlarındaki amonyum konsantrasyonları incelendiğinde, amonyum salınımı yine çok uzun süreler devam etmekte, 150 L su geçirdikten sonra 5 mg/L’nin altına düşmektedir. Klinoptilolit yüzeyindeki ortofosfatın 5 L su geçirildikten sonra salınımı sona ermektedir. Çıkış suyunda potasyum konsantrasyonuna bakıldığında ise ortalama 2,6 mg K/L içeren şebeke suyunda klinoptilolit yüzeyinden sıyrılan amonyumun yerine potasyum tutulmaya devam etmekte, potasyum için şebeke suyuyla geri kazanım sağlanamamaktadır. Temas süresi 5 dakika için amonyum geri kazanımı %82, 10 dakika için %99,7 iken ortofosfat için geri kazanım oranları aynı sırayla %61 ve %95’tir.

Şebeke suyuyla yapılan geri kazanım deneylerinin giriş suyunda pH 7-7,5 arasında iken çıkış suyunda pH 7,4-8,9 arasında değişmektedir. Elektriksel iletkenlik ise 2,5 L su geçirildikten sonra 700 $\mu\text{S/cm}$ değerinin altına düşmektedir. Ortalama olarak 350-450 $\mu\text{S/cm}$ arasında değişmektedir.

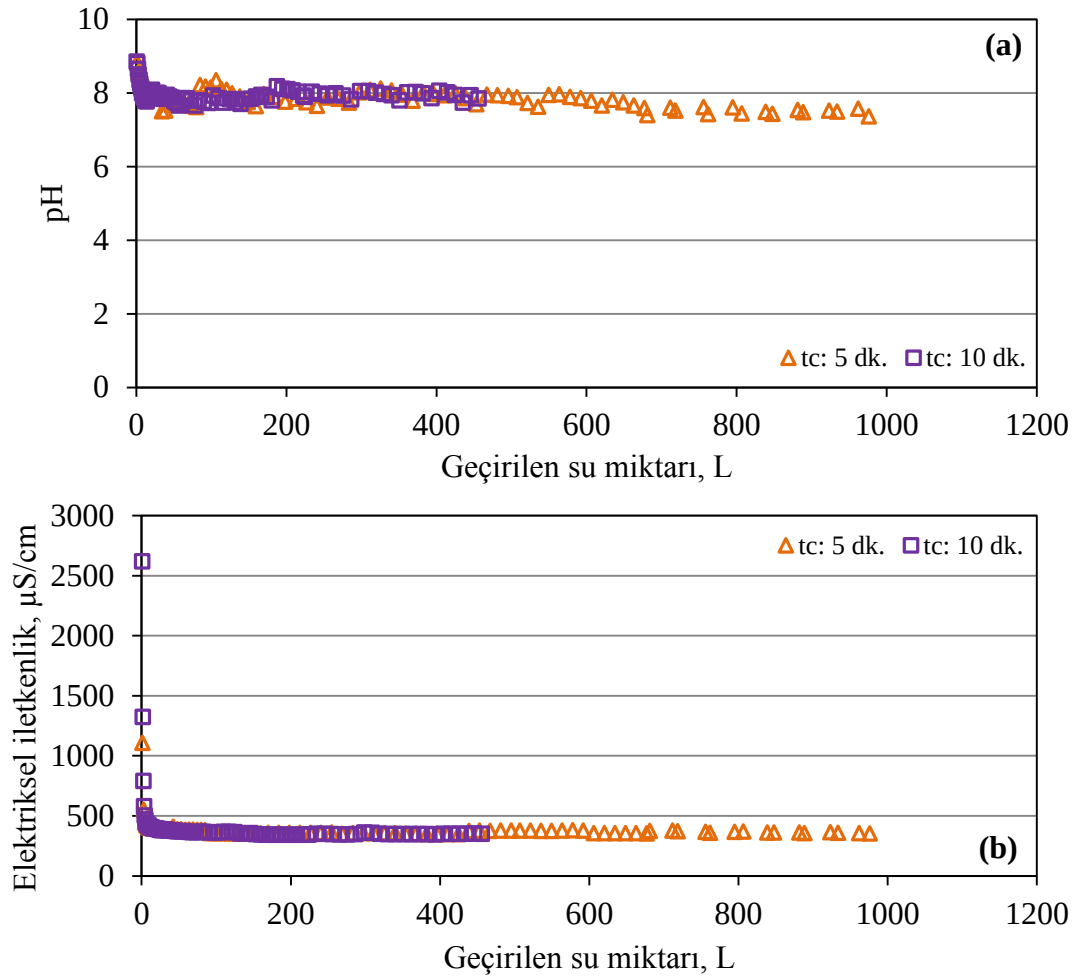
Desorpsiyon kolonu çıkış suyunda ölçülen parametreler Çizelge 7.10’da verilen Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği (2010) ile karşılaştırıldığında, çıkış suyunun pH’sı şebeke suyuyla geri kazanımda 6-9 değerleri arasında kalmaktadır. Elektriksel iletkenlik ise başlangıçta II. Sınıf su kategorisinde iken 2,5 L su geçirildikten sonra I. Sınıf su sınıfına girmektedir.

3. set desorpsiyon deneylerinde yüzey konsantrasyonu 12,8 mg NH_4/g klinoptilolit, 0,39 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ klinoptilolit ve 2,94 mg K/g klinoptilolit olan yüklenmiş

klinoptilolitle sulama suyu hızını temsilen 5 ve 10 dakika temas süresinde, suyun topraktan infiltrasyon hızını temsilen 150 ve 300 dakika temas sürelerinde şebeke suyuyla geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Bu sette 5, 150 ve 300 dakika temas sürelerinde amonyum, ortofosfat, potasyum, pH ve elektriksel iletkenlik dışında sodyum, kalsiyum ve magnezyum parametreleri de izlenerek iyon değişimi prosesinde salınan ve tutulan iyonlar belirlenmiştir.



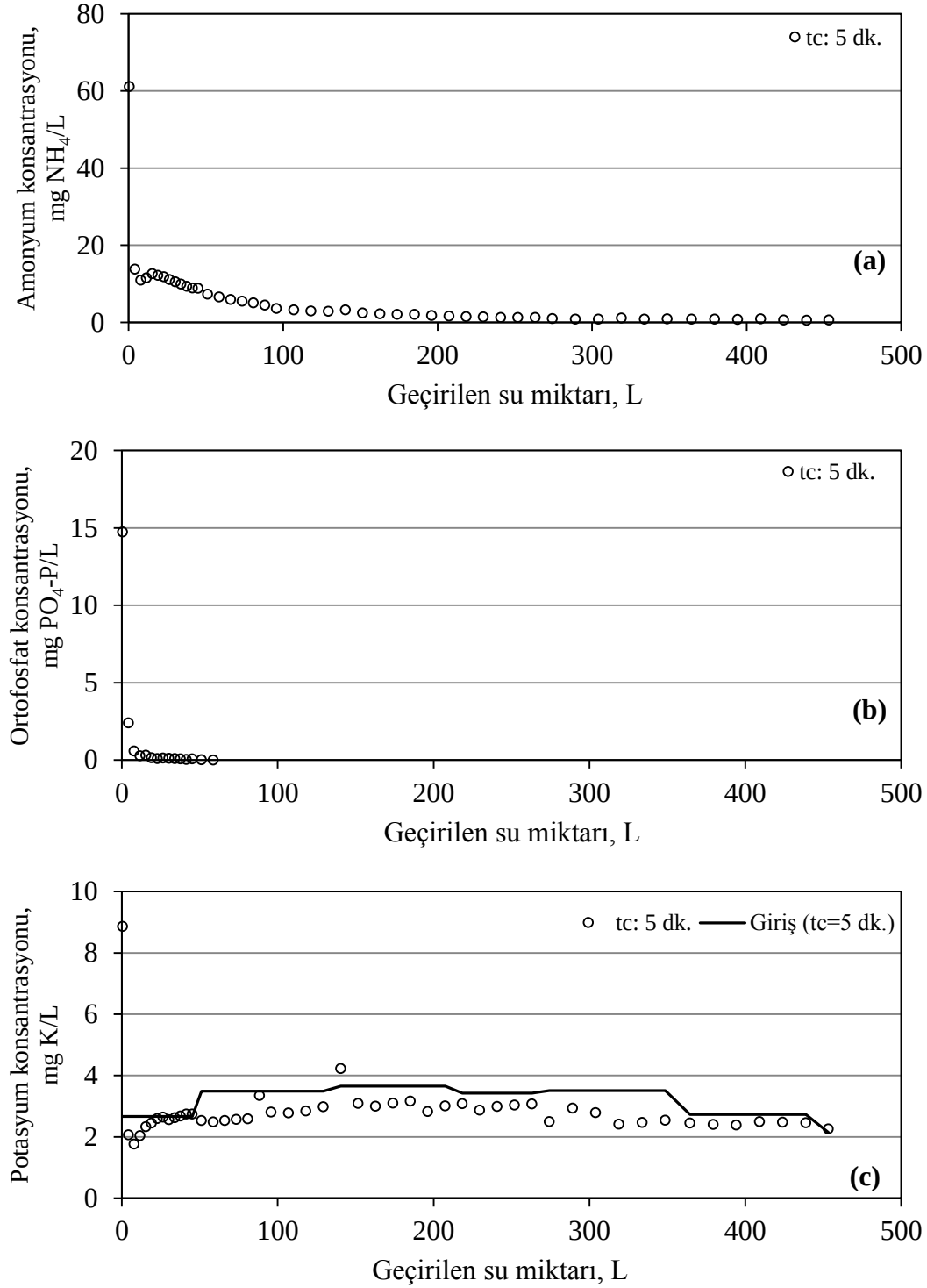
Şekil 7.50 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofostat (b) ve potasyumun (c) değişimi.



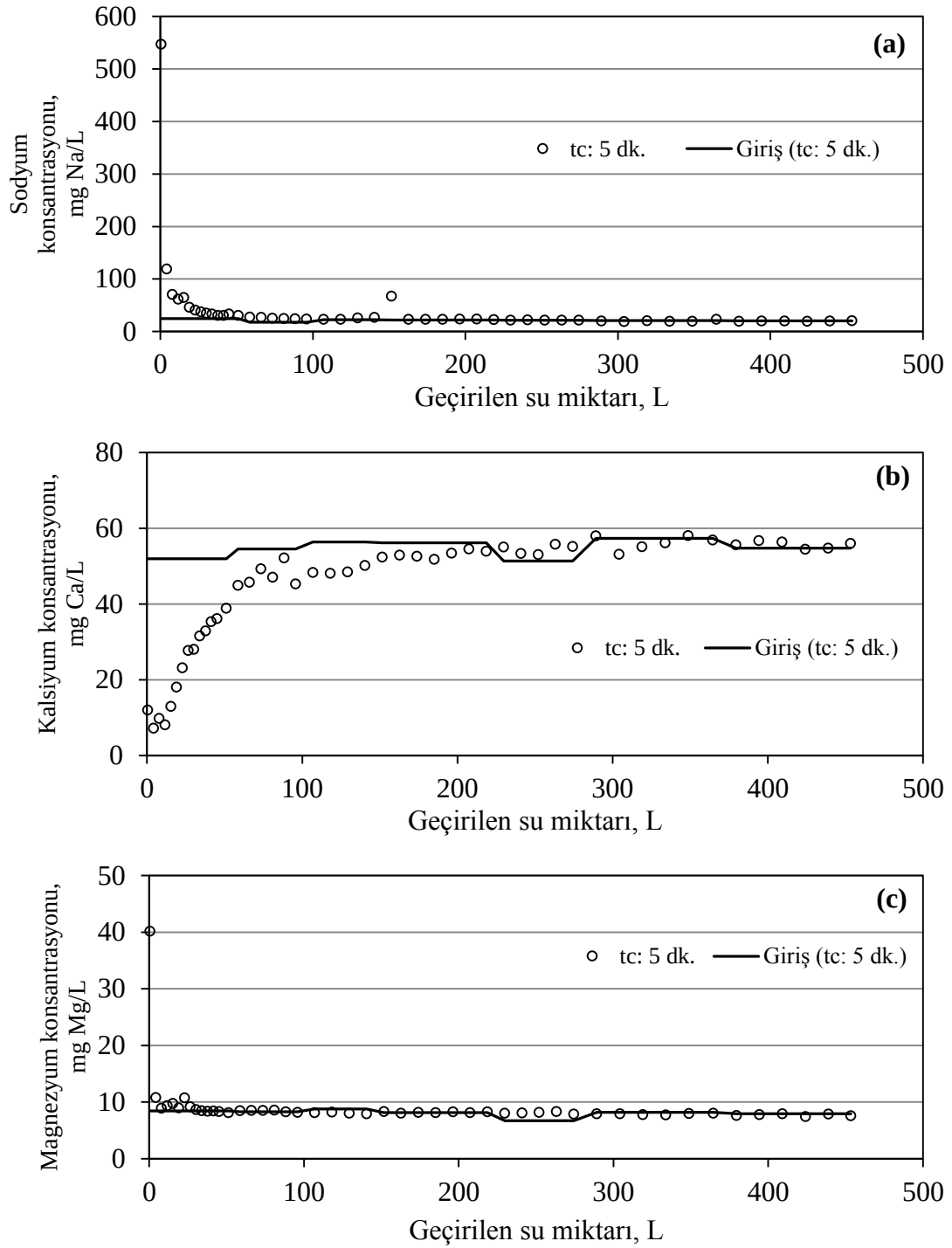
Şekil 7.51 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi.

Şebeke suyuyla farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneyleri sırasında temas süresi 5 dakika için amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi Şekil 7.52’de; sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimleri ise Şekil 7.53’te verilmektedir. Kolon çıkışındaki amonyum konsantrasyonları incelendiğinde, amonyum salınımı haftalar mertebesinde devam etmektedir. Klinoptilolit yüzeyindeki ortofosfat ise bir gün gibi kısa bir zamanda suya geçmekte, 20 L şebeke suyu geçirildikten sonra salınım sona ermektedir. Potasyuma bakıldığında potasyum genelde ortalama 3 mg/L olan giriş konsantrasyonunun altında kalmakta ve salınım gerçekleşmemektedir. Temas süresi 5 dakika için çıkış suyunda sodyum konsantrasyonuna bakıldığında, sodyum başta salınmakta sonrasında 17,5-24,5 mg/L arasında olan giriş konsantrasyonu mertebesinde seyretmektedir. Kalsiyum ise girişte 51-57 mg/L arasında değişmekte çıkışta ise klinoptilolit tarafından tutulmaktadır. Magnezyum başta bir miktar klinoptilolit yüzeyinden salınmakta sonrasında giriş

konsantrasyonunda devam etmektedir. Amonyum salınımı, klinoptilolit yüzeyinden sodyum salınımı ve magnezyum tutulması sona erdikten sonra yükselmekte ve pik yapmaktadır. Yapılan deneyde klinoptilolit yüzeyinden salınan amonyum ve sodyum yerine şebeke suyundaki potasyum ve kalsiyum iyonlarının tutulduğu görülmektedir.



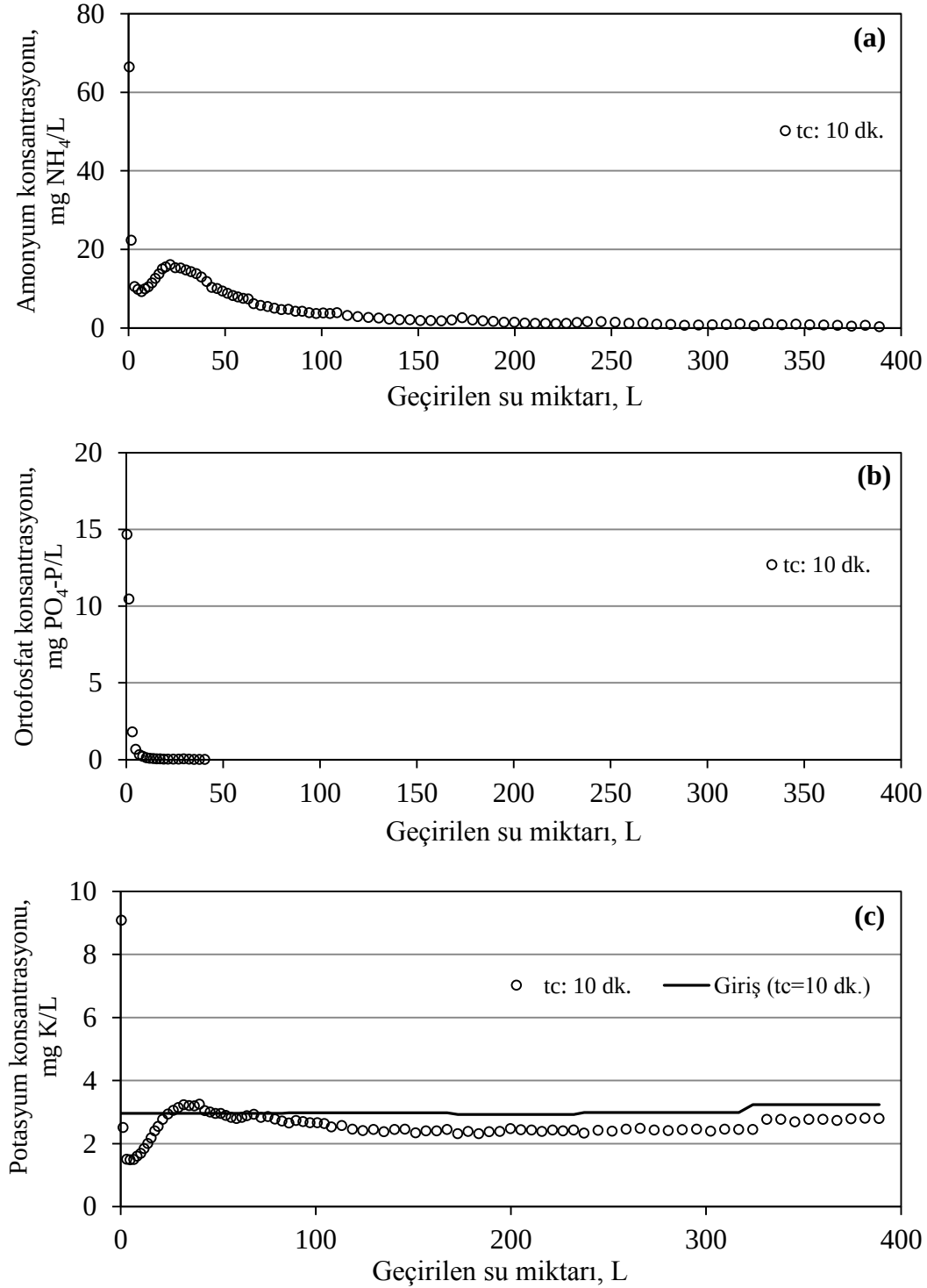
Şekil 7.52 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.



Şekil 7.53 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.

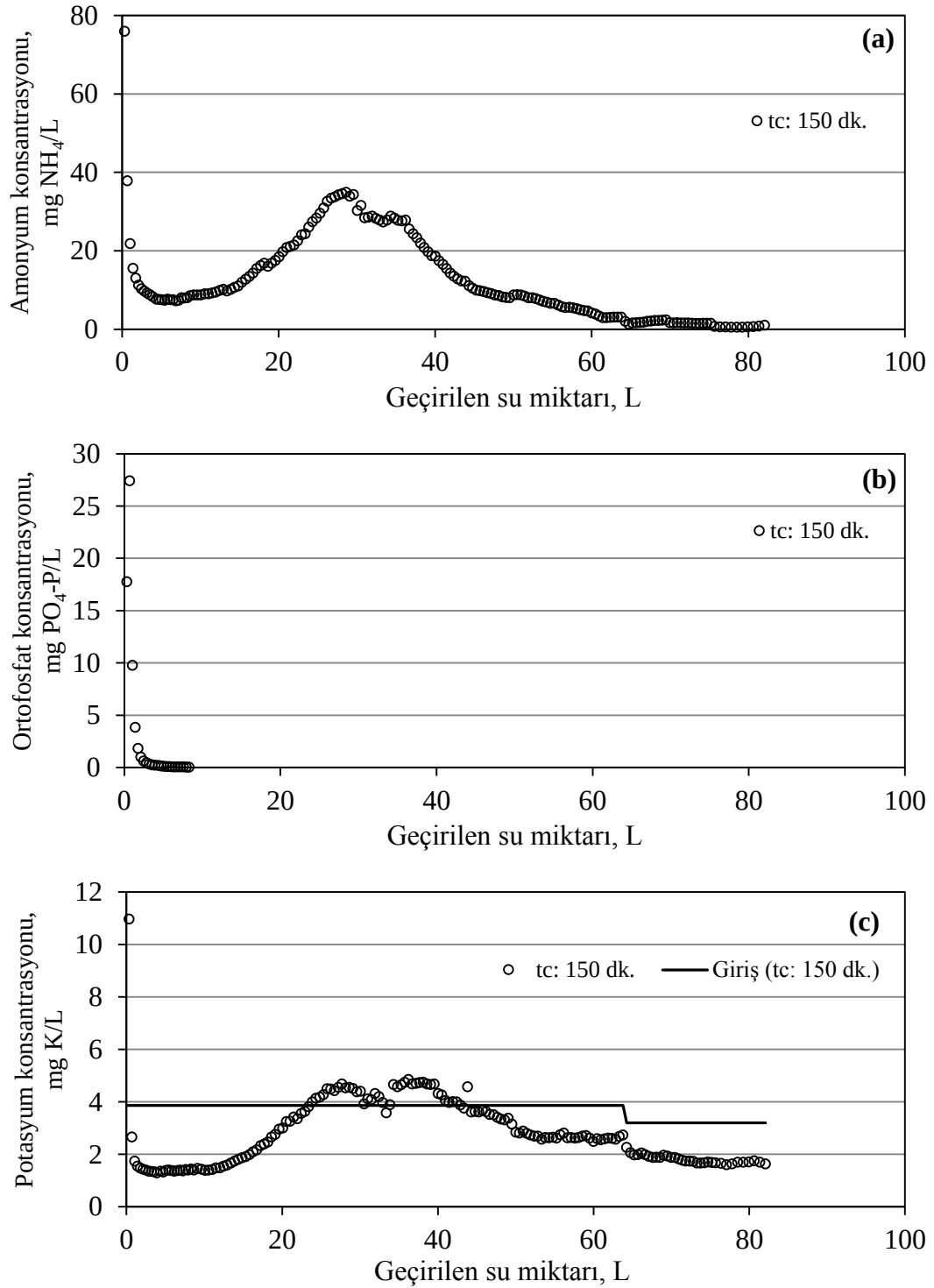
Şekil 7.54'te 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonları gösterilmektedir. Yine amonyum çok uzun süreler salınmaya devam etmekte 100 L şebeke suyu geçirildikten sonra salınan amonyum konsantrasyonu 3 mg/L'nin altına düşmekle birlikte salınım devam etmektedir. Ortofosfat hızla salınmakta yaklaşık 10

L'den sonra salınım durmaktadır. Şebeke suyundaki ortalama 3 mg/L olan potasyum konsantrasyonu sebebiyle yüklenmiş klinoptilolitten yüzeyinden salınım gerçekleşmemekte amonyum yerine başta potasyum tutulmakta sonrasında kolona çıkış potasyum konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna benzer kalmaktadır.

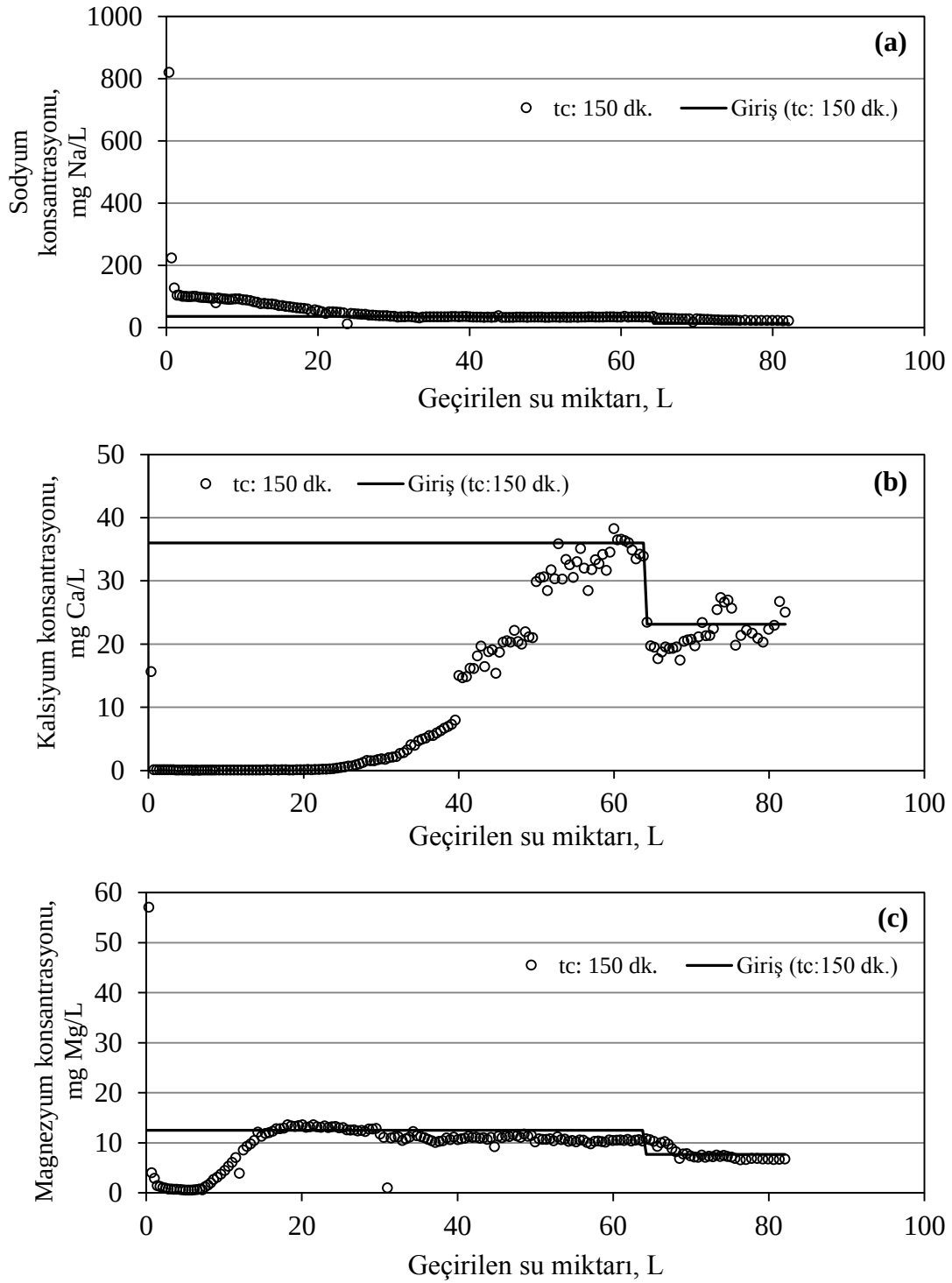


Şekil 7.54 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.

3. sette yüklenmiş klinoptilolit üzerinden 150 dakika temas süresinde şebeke suyu geçirilmesiyle kolon çıkışında görülen amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonları Şekil 7.55'te, sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) konsantrasyonları Şekil 7.56'da gösterilmektedir.



Şekil 7.55 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.



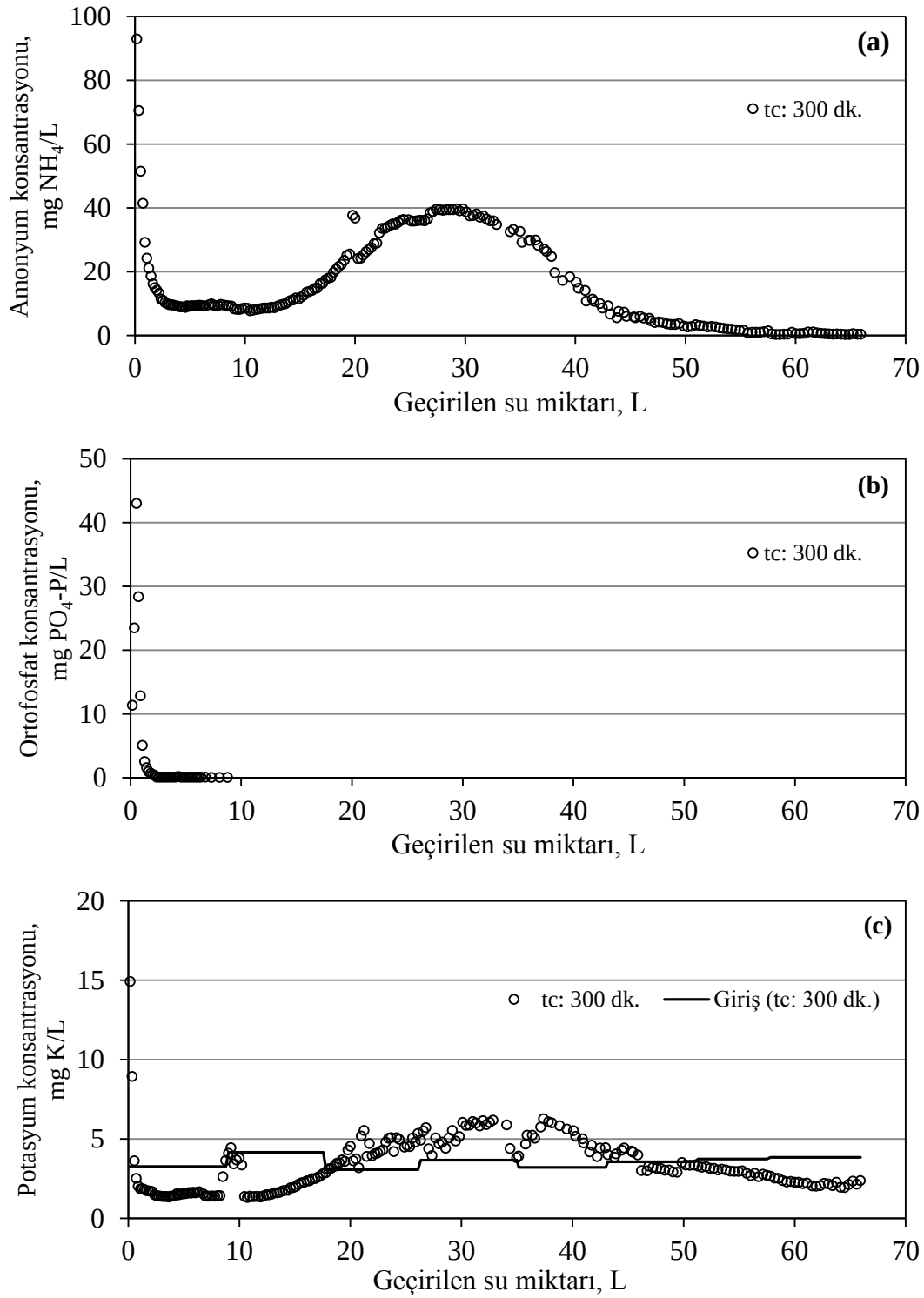
Şekil 7.56 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyu sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.

Bu sette yine amonyum salınımı yavaş gerçekleşmekte 400 L şebeke suyu geçirilene kadar devam etmektedir. Ortofosfat hızlıca salınmakta 5 L şebeke suyu geçirildikten sonra salınım durmaktadır. Giriş suyu ortalama 3 mg/L olan potasyum başta salınan amonyum yerine tutulmakta 16,5 L su geçirildikten sonra salınmaya

başlamakta bu 31 L su geçirilene kadar devam etmektedir. Çıkış suyunda amonyum ve potasyum konsantrasyonunun yükselmeye başladığı noktada, klinoptilolit yüzeyinden sodyum salınımı ve magnezyum tutulması durmakta, bu süreçte kalsiyum tutulmaya devam edilmektedir.

3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde şebeke suyu geçirilmesiyle çıkış suyunda görülen amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) konsantrasyonları Şekil 7.57’de, sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) konsantrasyonları Şekil 7.58’de gösterilmektedir. 300 dakika temas süresinde şebeke suyu geçirilmesi durumunda da yine amonyum salınımı uzun süreler devam etmekte, 15-40 L suyun geçirildildiği aralıkta artmakta 30 L su geçirildikten sonra çıkış suyunda düşmeye başlayan amonyum konsantrasyonu 50 L’den sonra 3 mg/L’nin altına inmektedir. Ortofosfat yine hızla salınmakta 1,5 L su geçirildikten sonra salınım durmaktadır. Potasyum başta tutulmakta 18 L su geçirildikten sonra salınmaya başlamakta ve salınım 47 L su geçirilene kadar devam etmektedir. 20 L su geçirildikten sonra sodyum salınımı durmakta 18 L’ye kadar magnezyum ve 51 L’ye kadar kalsiyum tutulması devam etmekte sonrasında giriş ve çıkış konsantrasyonları eşitlenmektedir.

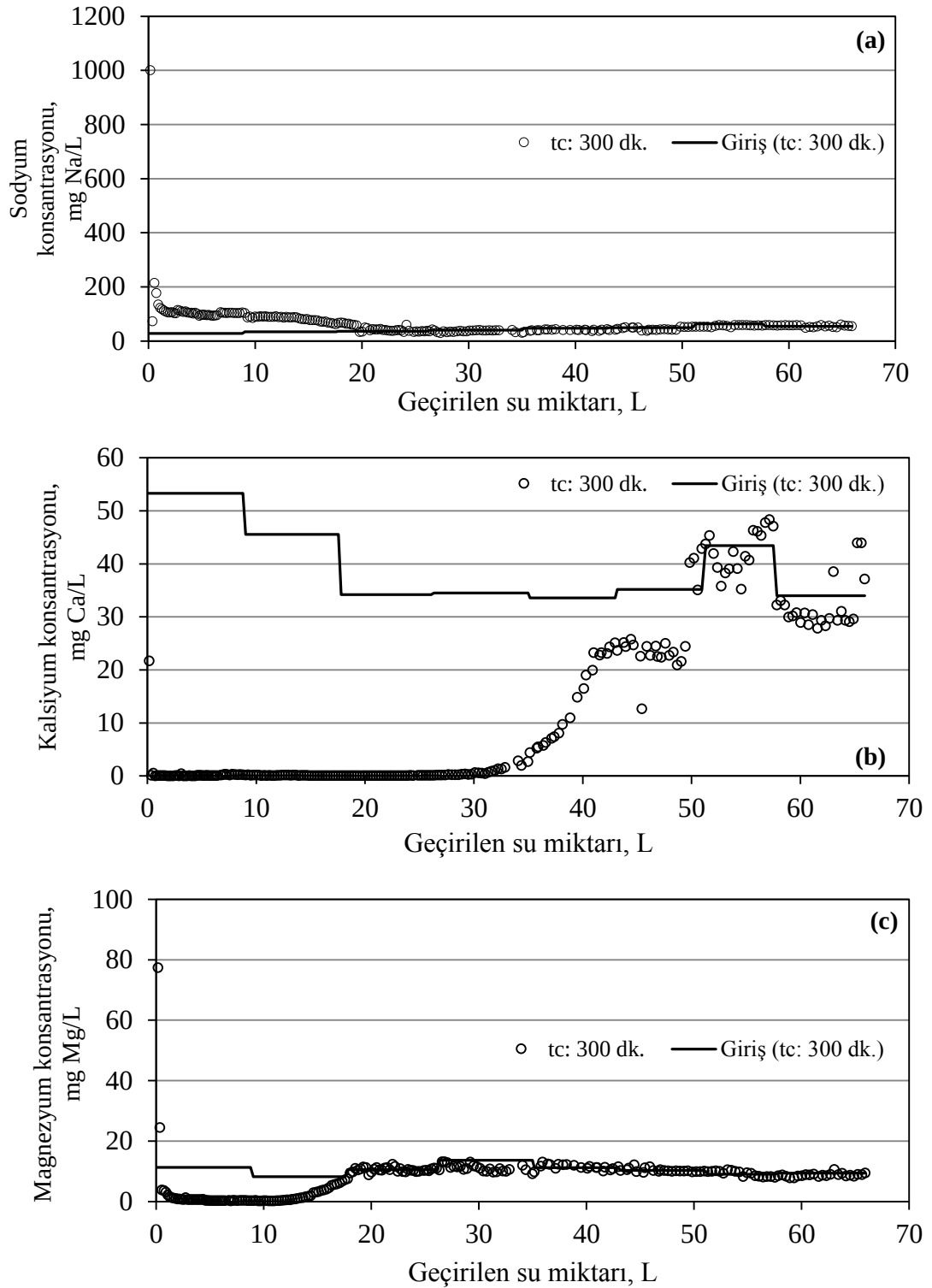
3. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde şebeke suyu geçirildiğinde elde edilen geri kazanım oranları Şekil 7.59’da gösterilmektedir. Temas süresi 5, 10, 150 ve 300 dakika için sırasıyla amonyum geri kazanımı oranları %99,8, %96,1, %75,0 ve %78,1; ortofosfat için %98,6, %62,8, %59,1 ve %62,9’dur. İdrarda başlangıçta bulunan değerlere göre amonyum için geri kazanım %85,2, %82,0, %64,0 ve %66,6 iken ortofosfat için %80, %51, %48 ve %51’dir. Potasyum ise geri kazanılmamakta desorpsiyon deneyleri süresi sonunda geçirilen şebeke suyundaki potasyum miktarı sebebiyle salınan amonyum yerine tutulmakta, temas süresi arttıkça tutulan miktar azalmaktadır. Amonyum ve ortofosfat için en yüksek geri kazanım ve en yüksek potasyum tutulması 5 dakika temas süresi ile elde edilmiştir. Temas süresi arttıkça bu oranlar azalmaktadır. Geri kazanım deneylerinde salınan amonyum yerine esas olarak şebeke suyundaki kalsiyum tutulmaktadır. 5 dakika temas süresi için yapılan geri kazanım deneyinde şebeke suyundaki kalsiyum konsantrasyonu 51-57 mg/L arasında değişirken diğer temas sürelerinde genelde 40 mg/L ve altında olduğundan bu temas sürelerinde 5 dakika temas süresine göre daha az amonyum salınımının gerçekleştiği düşünülmektedir.



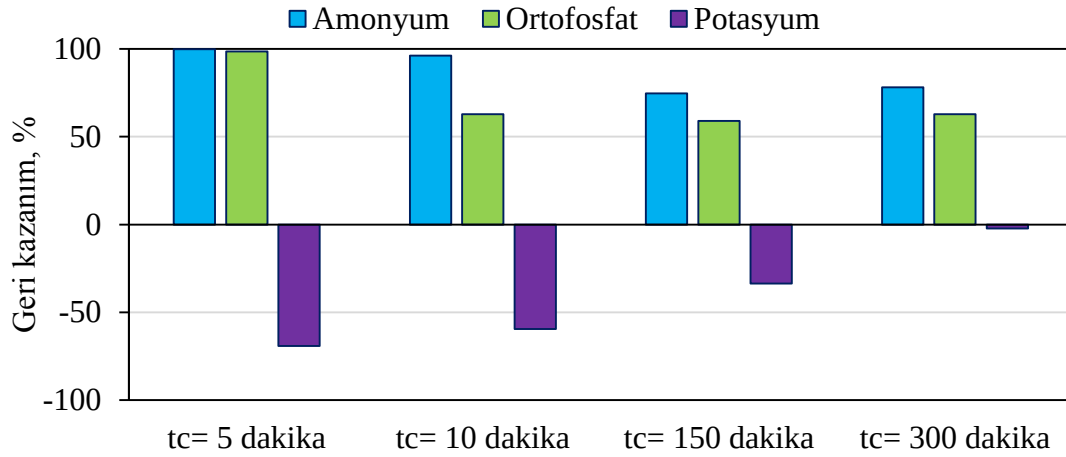
Şekil 7.57 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyu da amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyum (c) değişimi.

Şekil 7.60’da farklı temas sürelerinde şebeke suyu geçirilen 3. sette yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinde tutulan ve yüzeyinden salınan katyonlar gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi klinoptilolit yüzeyinden genel olarak amonyum ve sodyum

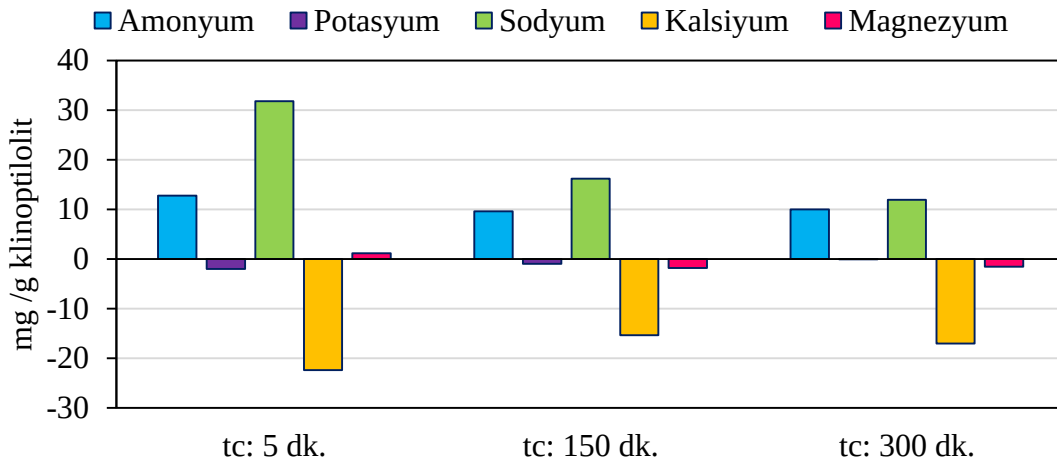
salınmakta şebeke suyundan potasyum, magnezyum ve esas olarak da kalsiyum tutulmaktadır.



Şekil 7.58 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeke suyunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyum (c) değişimi.



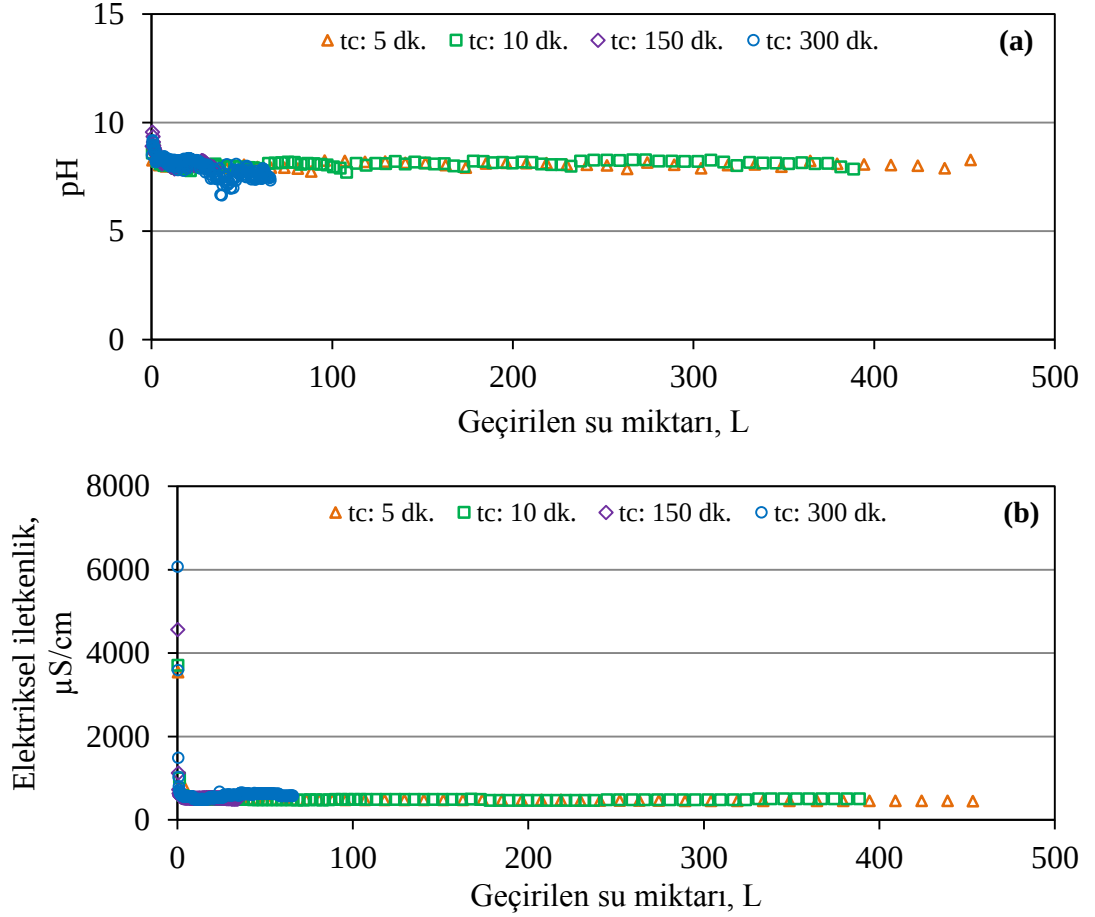
Şekil 7.59 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten amonyum, ortofosfat ve potasyum için farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyuyla elde edilen geri kazanım oranları.



Şekil 7.60 : Farklı temas sürelerinde şebeke suyu geçirilen 3. sette yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinden salınan ve yüzeyde tutulan iyonların miktarları.

Şebeke suyuyla farklı temas sürelerinde yapılan geri kazanım deneyleri sırasında pH (a) ve elektriksel iletkenlikteki (b) değişim Şekil 7.61’de verilmektedir. Şebeke suyuyla yapılan geri kazanım deneylerinin giriş suyuunda pH 6,9-7,6 arasında iken çıkış suyuunda pH 6,6-9,6 arasında değişmektedir. Temas süresi 5 ve 10 dakika için baştan itibaren, temas süresi 150 dakika için 1,5 L, temas süresi 300 dakika için 0,8 L şebeke suyu geçirildikten sonra pH 9’un altına düşmektedir. Elektriksel iletkenlik giriş suyuunda 396-635 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişirken çıkış suyuunda iletkenlik ilk yarım saat 3540-6070 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iken, 5, 10, 150 ve 300 dakika temas süreleri için sırasıyla 4,5, 1,5, 1,2 ve 1,2 L şebeke suyu geçirildikten sonra 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ altına düşerek 530-620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir. Çizelge 7.10’da verilen Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri (Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği, 2010)

ile karşılaştırıldığında çıkış suyunun pH'ının genelde 6-9 arasında kaldığı görülmektedir. Elektriksel iletkenlik ise 1,2 ile 4,5 L arasında şebeke suyu geçirildikten sonra 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerinin altına düşerek I. Sınıf su kriterini sağlamaktadır.



Şekil 7.61 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten farklı temas sürelerinde geçirilen şebeke suyunda pH (a) ve elektriksel iletkenliğin (b) değişimi.

Bayram (2005) çalışmasında, 3-10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile yüklenen klinoptilolitlerden şebeke suyu geçirilmesi durumunda %74-88 oranında amonyum geri kazanımı elde etmiştir. Kocatürk (2010) tarafından yapılan çalışmada, 10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde şebeke suyu geçirilmiş yaklaşık 140-245 L şebeke suyu geçirildikten sonra amonyum salınımı tamamlanmış ve %93-96 oranında amonyum, %80-99 oranında ortofosfat geri kazanılmıştır. Şebeke suyundaki potasyum sebebiyle potasyum geri kazanımı sağlanamamıştır. Bu çalışmadaki geri kazanım deneylerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Deneyler sırasında desorpsiyon deneylerinde yüklenmiş klinoptilolitten şebeke suyu sürekli olarak geçirilmekte, uygulamada ise günde 1-2 saatlik sulama yapılmaktadır. Sulama suyu esas alınarak yapılan geri kazanım deneylerinden 5 dakika temas süresinde 31 mL/dk. debiyle yaklaşık 450 L şebeke suyu, yüklenmiş klinoptilolit üstünden geçirilmiştir. Günde bu debiyle 2 saatlik sulama yapıldığı varsayılırsa 4 ay boyunca; 10 dakika temas süresi ile yapılan geri kazanım deneyinde kullanılan debi (15 mL/dk.) ile geçirilen 390 L için hesap yapıldığında ise amonyum 7 ay boyunca salınmaya devam edecektir. Daha yüksek temas sürelerinde ise bu salınım daha uzun süreler boyunca gerçekleşecektir. Bu sebeple deney sırasında yavaş salındığı görülen amonyumun gerçek uygulamada salınım süresinin çok daha uzun aylar mertebesinde olacağı uygulamada gözönüne alınmalıdır.

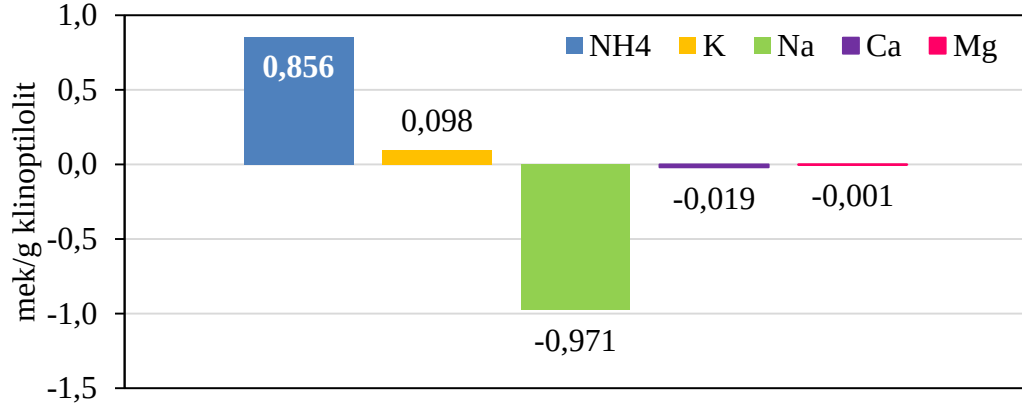
Geri kazanım deneylerinde elde edilen konsantrasyon değişimlerinin zamana göre grafikleri Ek A'da verilmektedir.

7.5 İdrardan Klinoptilolitle Amonyum, Potasyum ve Ortofosfat Ayırım Mekanizmaları

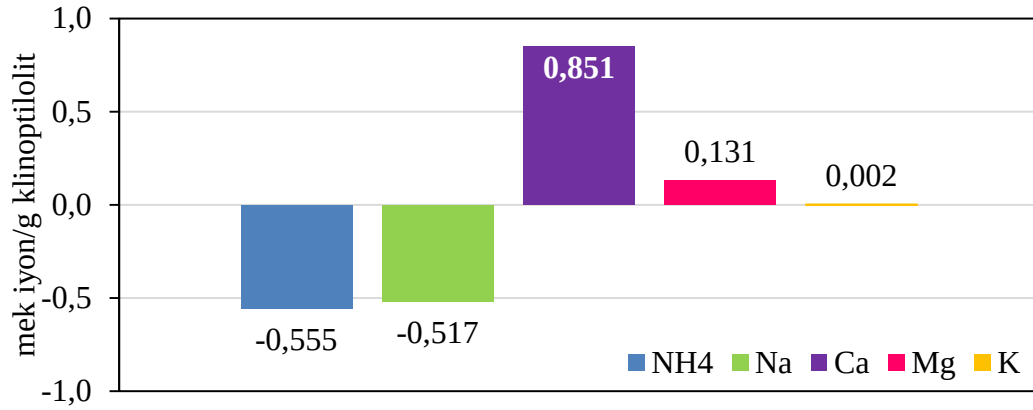
Bu çalışmada, idrardan klinoptilolitle amonyum, ortofosfat ve potasyumun geri kazanılarak elde edilen ürünün gübre olarak kullanımı önerilmektedir. Bunun için kullanılan klinoptilolit bir katyon değiştirici ve adsorbandır. Klinoptilolitle idrardan amonyum ve potasyumun ayırım mekanizmasını belirlemek için 20 mg NH_4/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile yapılan yükleme deneyi sonunda amonyum, potasyum, sodyum, kalsiyum ve magnezyum iyonları ölçülerek hesaplanan salınan ve tutulan iyonların miktarları Şekil 7.62'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi idrardaki amonyum ve potasyum, klinoptilolit yüzeyinden salınan sodyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının %96'sı ile yer değiştirerek sıvı fazdan ayrılmaktadır. Bu da amonyum ve potasyum ayırımının iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Yüklenmiş klinoptilolitten besi maddelerinin geri kazanımı sırasında klinoptilolit yüzeyinden salınan ve bu iyonlar yerine tutulan iyon miktarları Şekil 7.63'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinden amonyum ve sodyum salınırken, bu iyonların yerine klinoptilolit yüzeyinde esasen şebeke suyunda en yüksek miktarda bulunan kalsiyum iyonu, bunun yanında magnezyum ve az miktarda da potasyum iyonu tutulmaktadır. Bu da klinoptilolit yüzeyinden amonyum salınımının yine iyon değişimi ile gerçekleştiğini

göstermektedir. Yüklenmiş klinoptilolit yüzeyindeki potasyum ise şebeke suyunda bulunan potasyum miktarı sebebiyle yüzeyden salınamamaktadır.



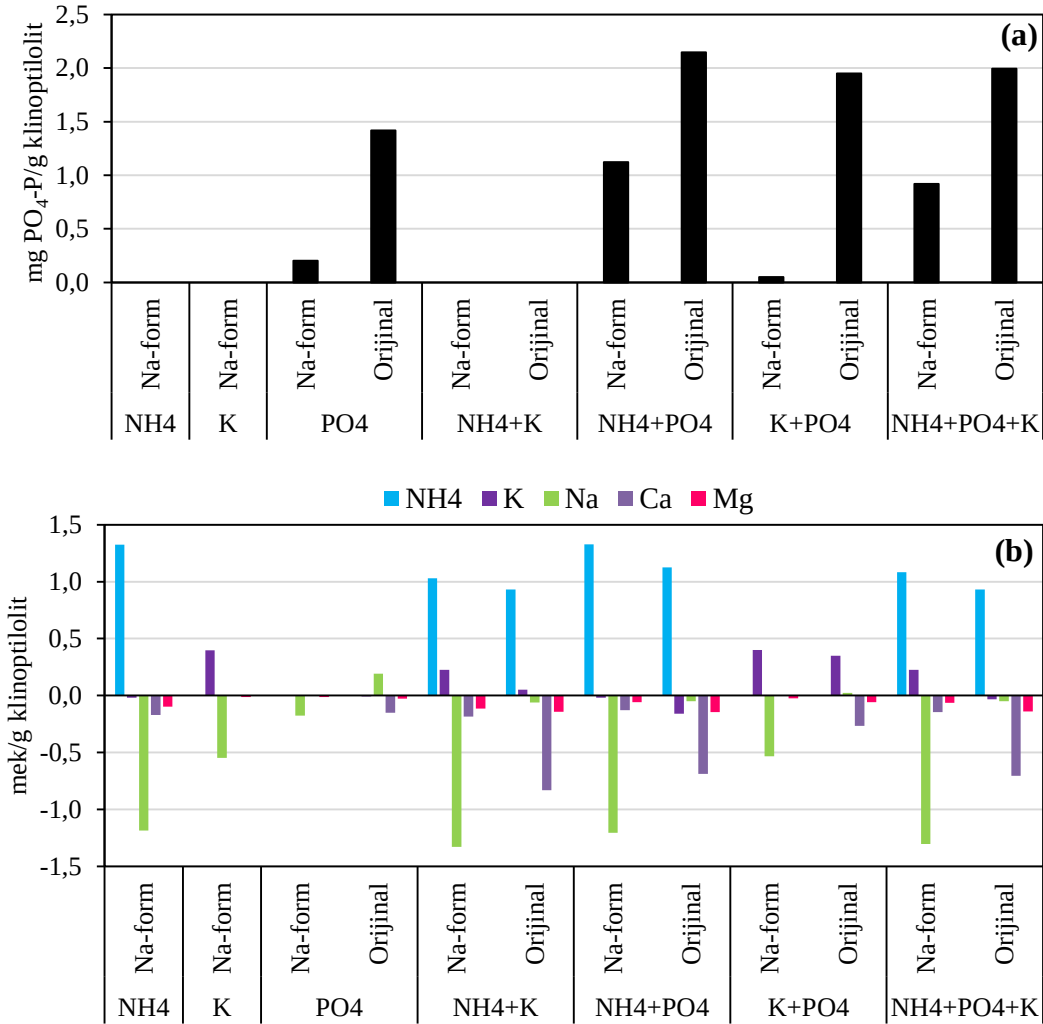
Şekil 7.62 : Yükleme deneyi sırasında tutulan ve salınan iyon miktarları.



Şekil 7.63 : Geri kazanım deneyinde salınan ve tutulan iyon miktarları.

Ortofosfatın klinoptilolit ile ayırım mekanizmasını belirlemek için sentetik çözeltilerde yapılan deneyler sonunda, klinoptilolit yüzeyindeki ortofosfat miktarı (a) ile klinoptilolit yüzeyinde tutulan ve yüzeyden salınan iyon miktarları (b) Şekil 7.64'te verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ortofosfat ayırımı klinoptilolitin orijinal formu kullanıldığında daha yüksektir. Literatürdeki çalışmalarda klinoptilolit ile fosfor ayırımının, klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonları ile fosforun bileşik oluşturarak yüzey çökmesi/adsorpsiyon prosesi ile gerçekleşebileceği belirtilmektedir (Hedström ve Amofah, 2008; Chmielewska ve diğ., 2013). Çizelge 6.4'te şartlandırılmamış ve şartlandırılmış klinoptilolitteki değişebilir iyonların (K, Na, Ca, Mg) miktarları görülmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi NaCl ile yapılan şartlandırma işleminde esasen klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonları ile sodyum iyonları yer değiştirmektedir ve şartlandırma işlemi ile klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonlarının miktarı önemli ölçüde azalmaktadır. Çözeltilerdeki amonyum ve potasyum iyonları şartlandırılmamış klinoptilolit ile yapılan deneylerde esasen

kalsiyum iyonları ile yer değiştirerek, şartlandırılmış klinoptilolit ile yapılan deneylerde ise esasen klinoptilolit yüzeyindeki sodyum ve az miktarda kalsiyum iyonları ile yer değiştirerek iyon değişimi ile ayrılmaktadır. Buradan şartlandırılmamış klinoptilolit ile yapılan deneylerde, amonyum ve potasyum klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonları ile yer değiştirdiğinde salınan kalsiyum iyonlarının ortofosfatla bileşik oluşturarak ortofosfatın çözeltiden ayrıldığı düşünülmektedir. Şartlandırılmamış klinoptilolit ile yapılan deneylerde klinoptilolit yüzeyinden salınan kalsiyum miktarı daha fazla olduğundan, bu deneylerde çözeltiden ortofosfat ayırım miktarı da daha yüksektir. Buradan klinoptilolit ile fosfor ayırımında kalsiyum iyonlarının fosfor ayırımında başlıca etken olduğu görülmektedir ve ortofosfatın kalsiyum ile yüzey çökmesi sonucu adsorpsiyonla ayrıldığı sonuca varılabilir ve literatürdeki çalışmalar da bu sonuçları desteklemektedir.



Şekil 7.64 : Fosfor ayırım mekanizmasını belirlemek amacıyla yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar (a: ortofosfat miktarı ve b: katyonların miktarı).

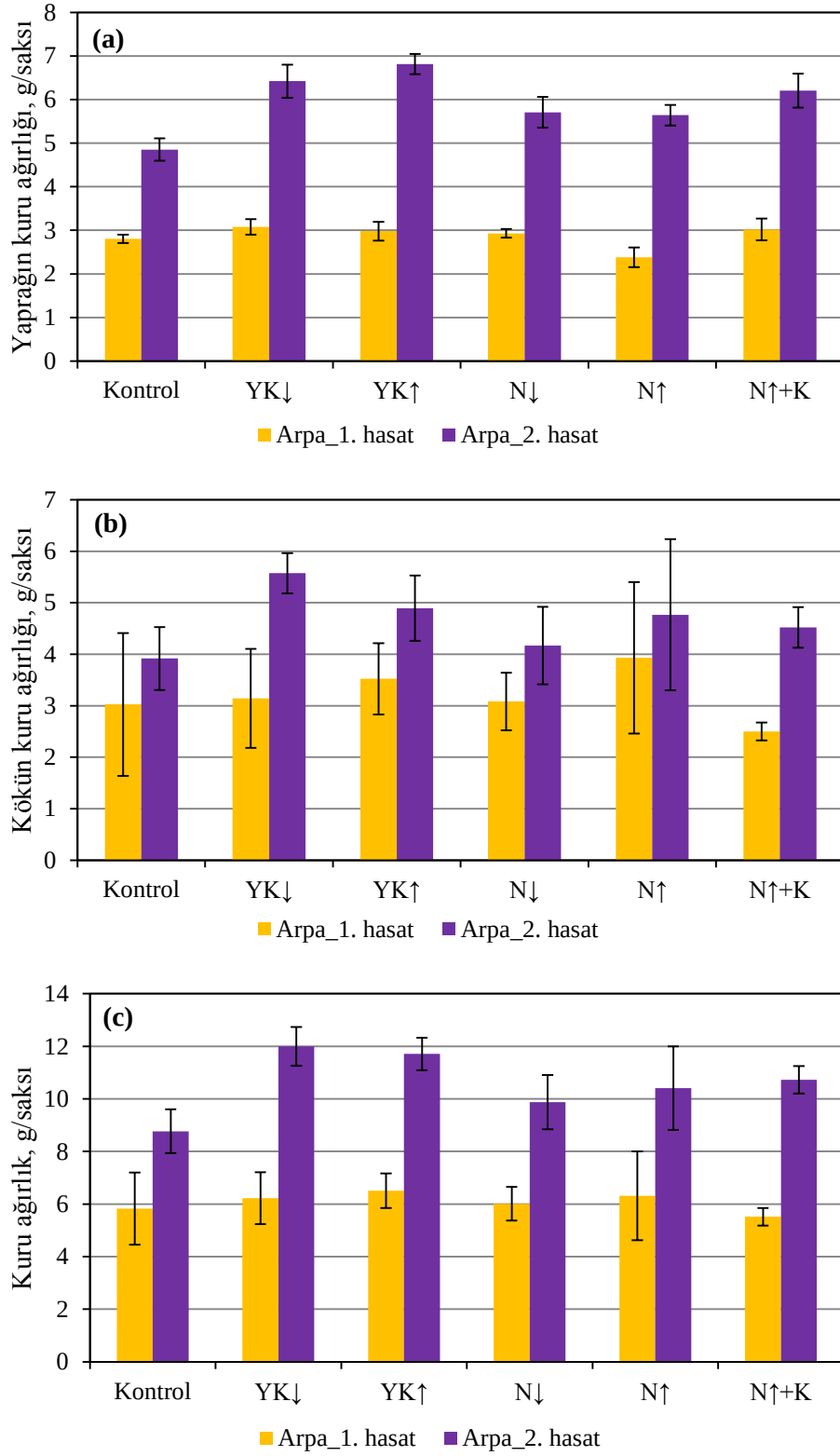
7.6 Bitkiye Uygulama/Sera Denemeleri

Bitki uygulama kapsamında yüklenmiş klinoptilolit gübre olarak kullanılabilirliğini sinamak amacıyla, arpa ve kolza bitkileri üstünde sera denemeleri yapılmıştır. Bu deneylerde 6 farklı gübre 4 tekrarlı olarak uygulanmıştır. Birinci uygulama kontrol (sınırlı gübre uygulaması), ikinci ve     nc  uygulama düşük ve yüksek miktarda yüklenmiş klinoptilolit (YK  ve YK ), dördüncü ve beşinci uygulama düşük ve yüksek miktarda azot (N  ve N ), altıncı uygulama ise yüksek miktarda azot ve potasyum (N  + K) uygulamasıdır. Deneylerde ilk hasat 7. hafta, ikinci hasat ise 9. haftada yapılmıştır. Bitkilerin hasat zamanlarındaki yaprak ve köklerinin görüntüleri Ek B’de verilmektedir. Deneyler sonunda bitkilerin yaprak ve köklerin kuru ağırlıkları  l  lm şt r. Elde edilen yaprak (a), kök (b) ve toplam (c) kuru ağırlıklar arpa için şekil 7.65’te ve kolza için şekil 7.66’da verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 1. hasatta kuru ağırlıklar arasında önemli bir farklılık görülmemektedir. 2. hasatta yeşil aksamda ağırlık yaklaşık 2 katına çıkmaktadır. Genel olarak ise uygulamalar arasında büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

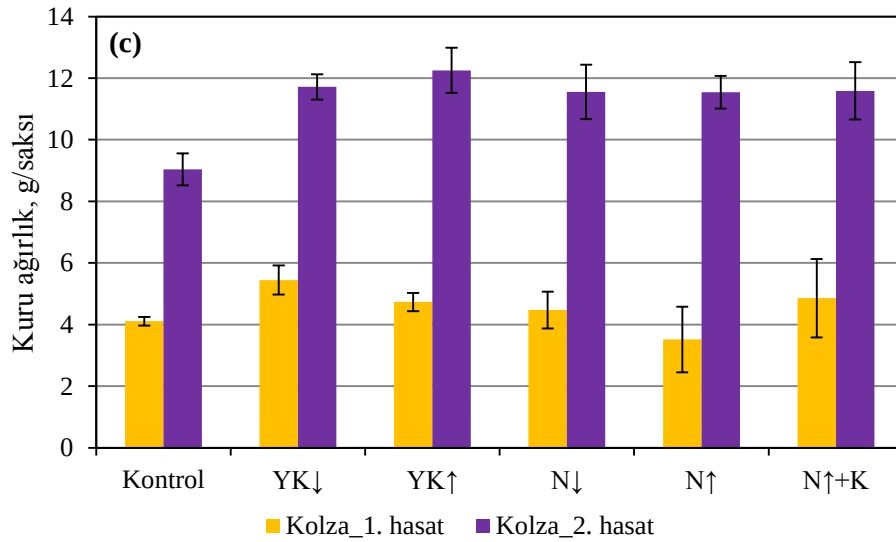
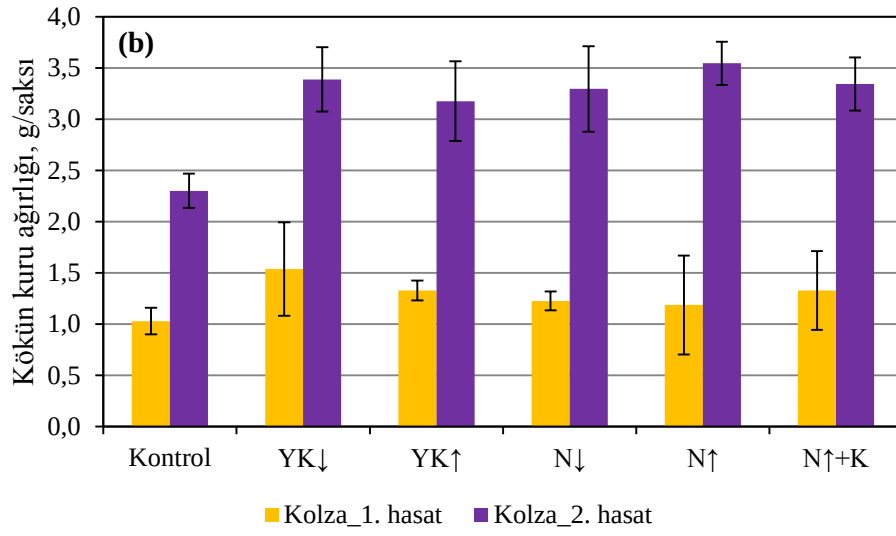
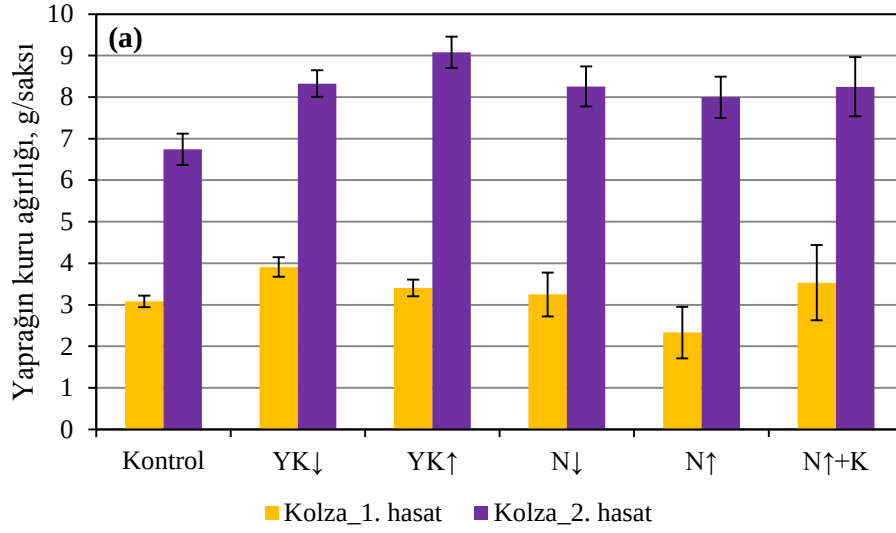
şekil 7.67 ve şekil 7.68’de arpa ve kolza saksılarındaki toprakta 1. ve 2. hasat sonunda azot miktarları amonyum (a), nitrat (b) ve toplamı (c) olarak gösterilmektedir. İki bitkide de kontrol saksılarında hasatlar sonunda toprakta amonyumun çok düşük olduğu yine düşük miktarda nitrat bulunduğu görülmektedir. Yüklenmiş klinoptilolit uygulanan saksılarda diğer uygulamalara göre azotun amonyum formunda daha fazla bulunduğu görülmektedir. Bu durum bitki açısından faydalıdır. Çünkü azotun nitrat formunda olması halinde sulama ile yıkanma olasılığı artmaktadır. Klinoptilolit üstünde azot amonyum formunda olduğundan toprağa uygulandığında bir kısmının nitrata dönüştüğü de görülmektedir. Toprakta kalan azot miktarları karşılaştırıldığında, YK  ve N  uygulamalarında yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür. YK  ile N  ve N +K karşılaştırıldığında, YK  uygulamasında daha düşük azot miktarları  l  lm şt r. Bu da bitki tarafından azot alımının bu uygulamada aynı miktarda azot içerecek şekilde uygulanan suni gübreye göre biraz daha yüksek olduğunu göstermektedir.

şekil 7.69 ve şekil 7.70’de arpa ve kolzanın yaprak (a), kök (b) ve toplamda (c) bünyesinde bulunan azot miktarları gösterilmektedir. Uygulamalar arasında yaprak ve

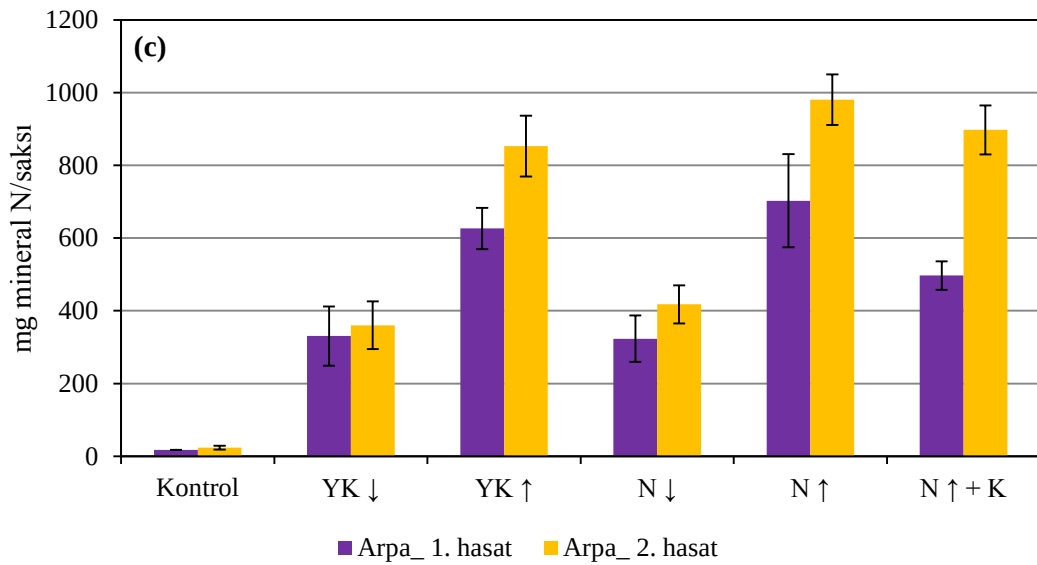
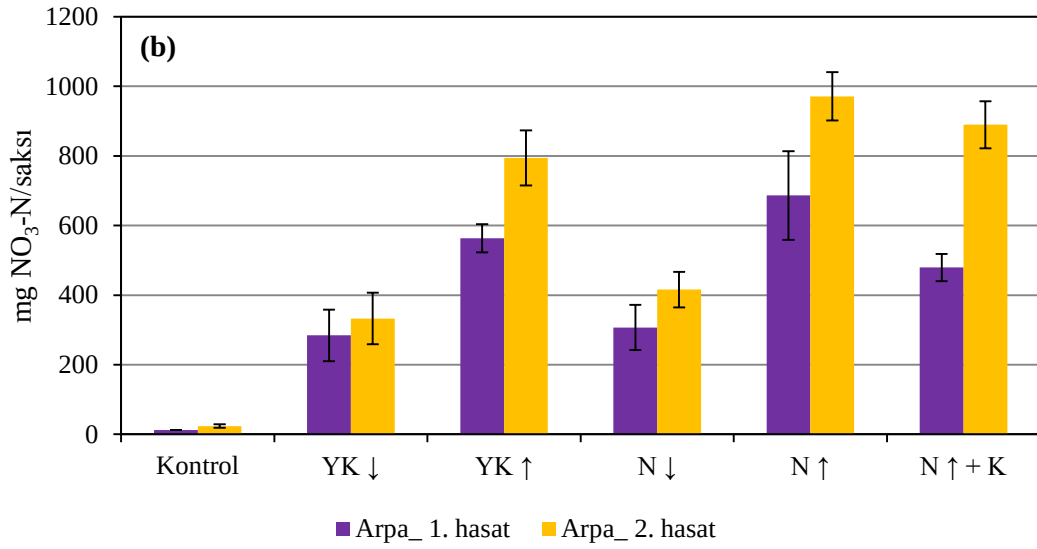
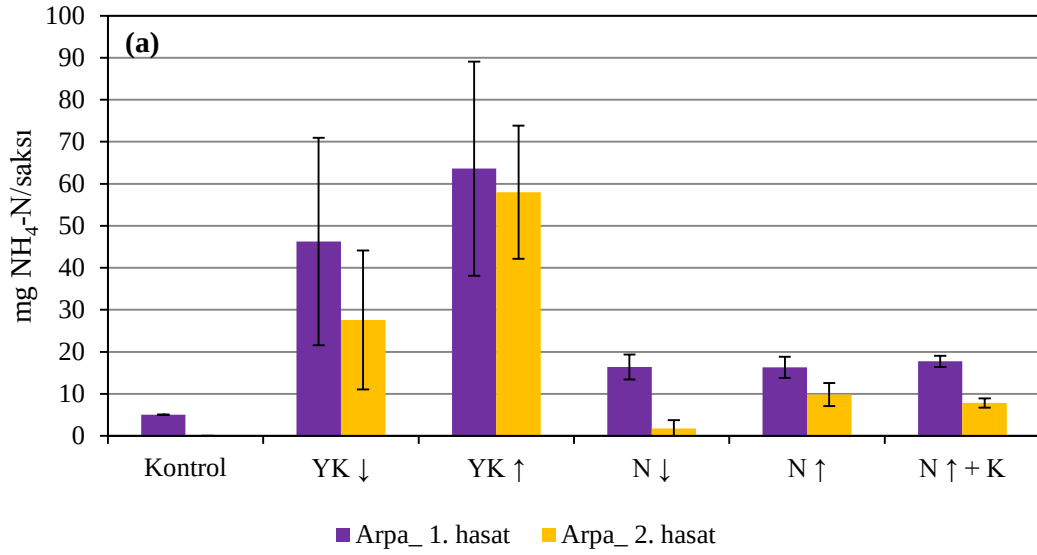
kökün azot içeriği bakımından büyük farklar bulunmamaktadır. Azot uygulaması arttığında bitkinin bünyesine aldığı azotta az da olsa artmaktadır.



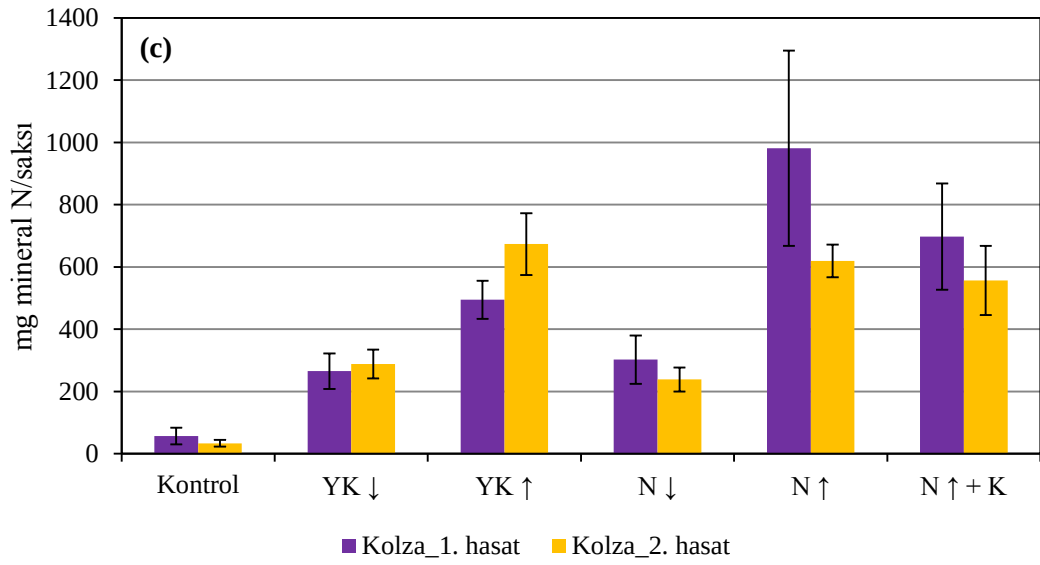
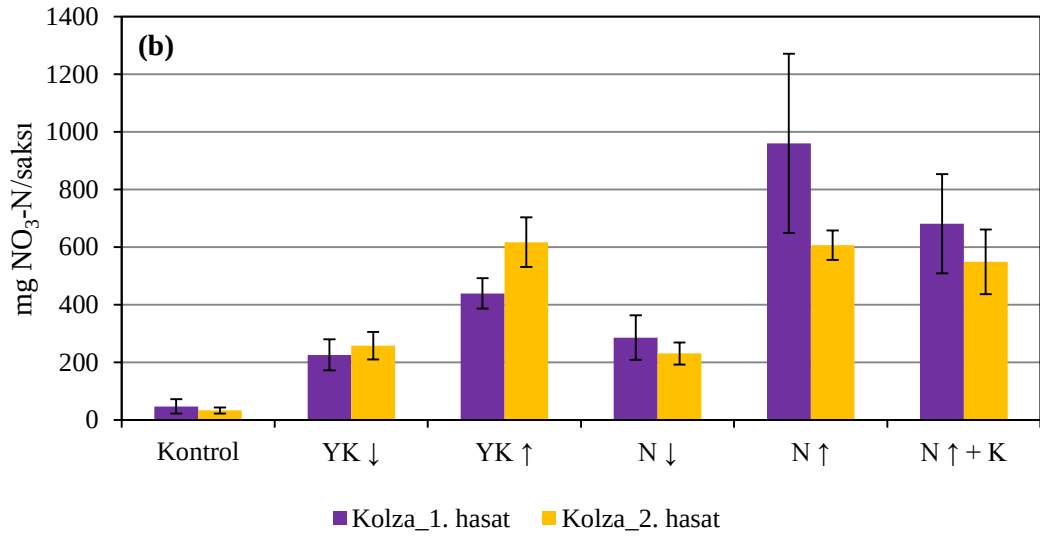
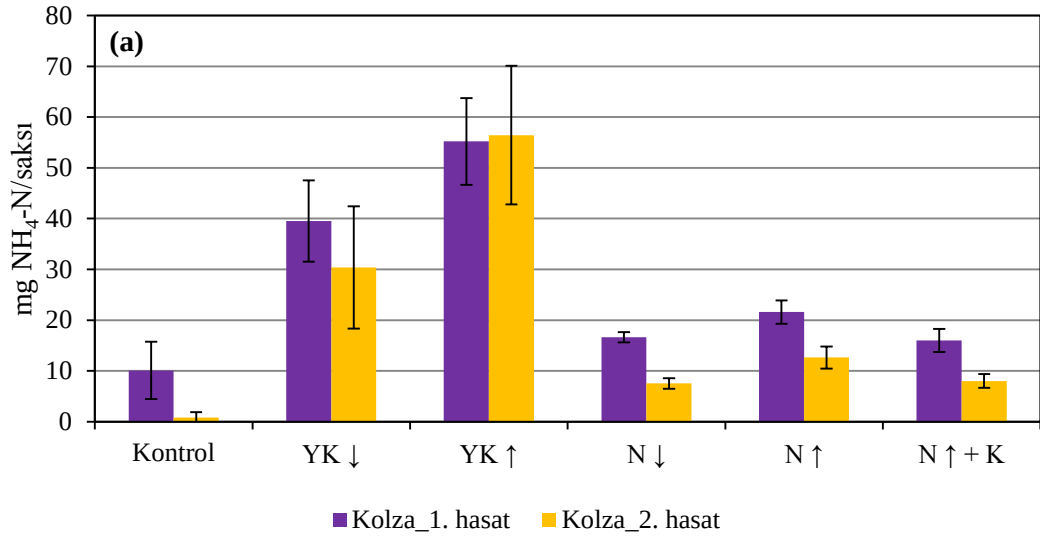
Şekil 7.65 : Arpanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplam (c) kuru ağırlığı.



Şekil 7.66 : Kolzanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplam (c) kuru ağırlığı.

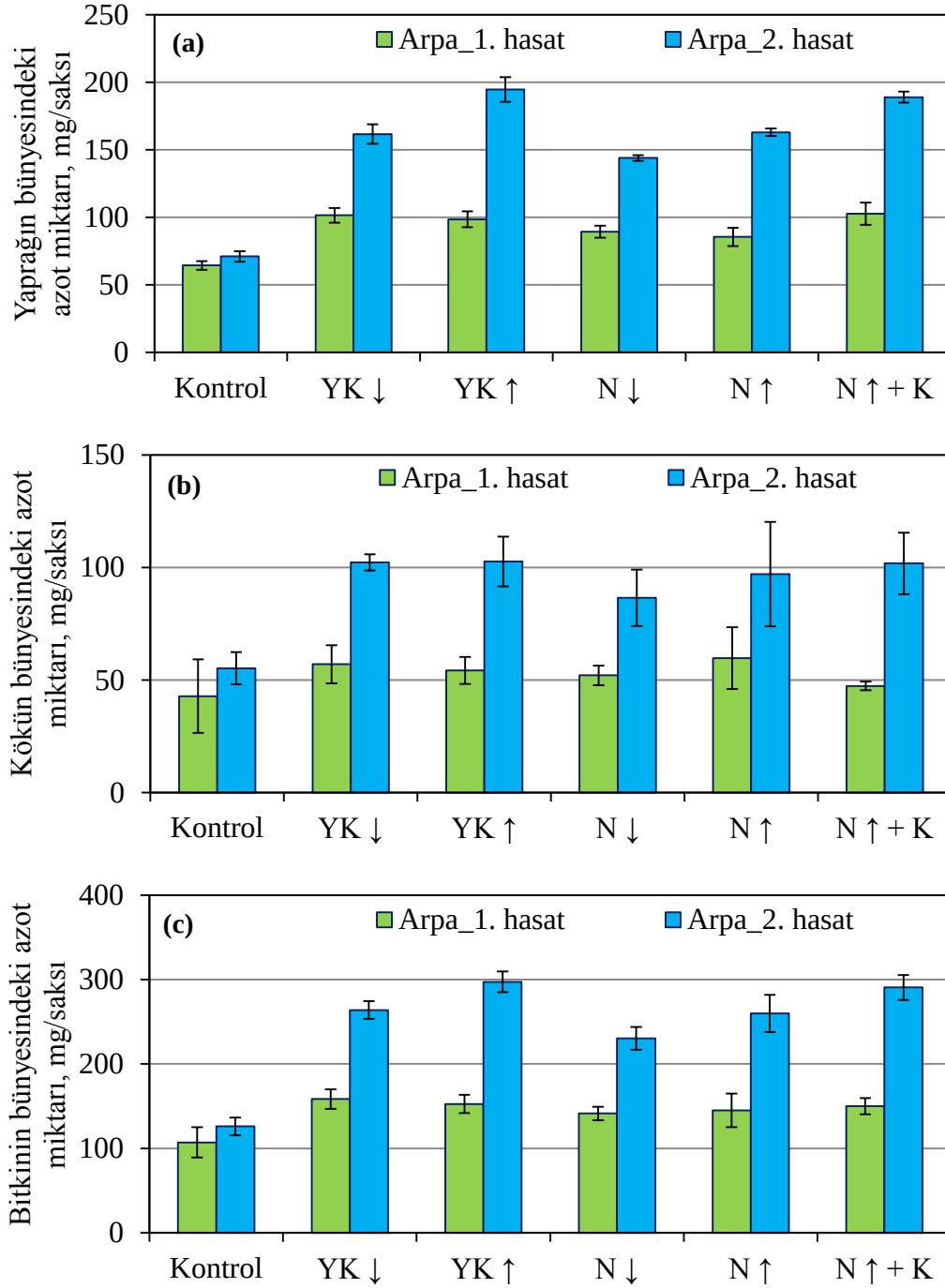


Şekil 7.67 : Arpa saksılarında 1. ve 2. hasat sonunda topraktaki amonyum (a), nitrat (b) ve mineral azot (c) miktarları.

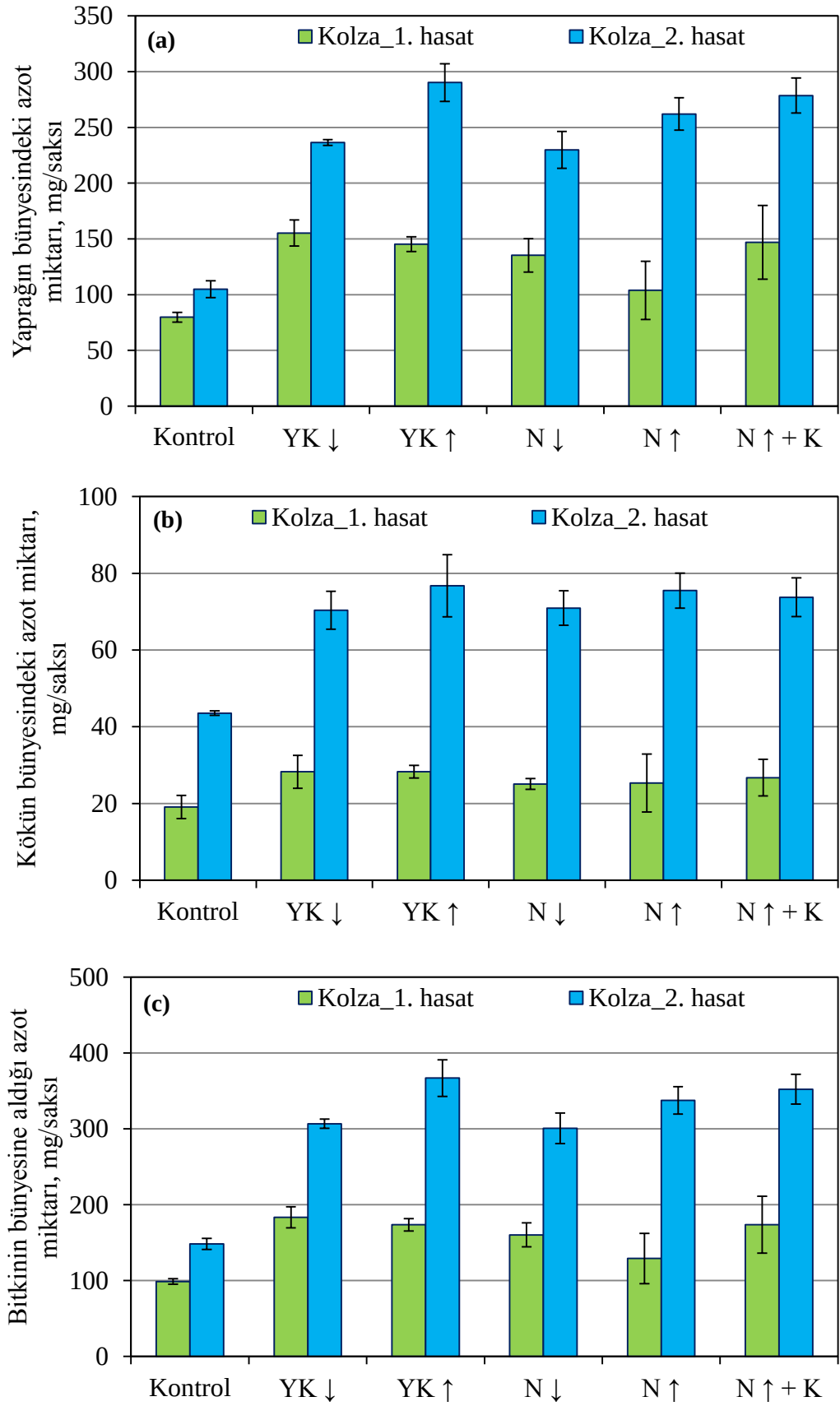


Şekil 7.68 : Kolza saksılarında 1. ve 2. hasat sonunda topraktaki amonyum (a), nitrat (b) ve mineral azot (c) miktarları.

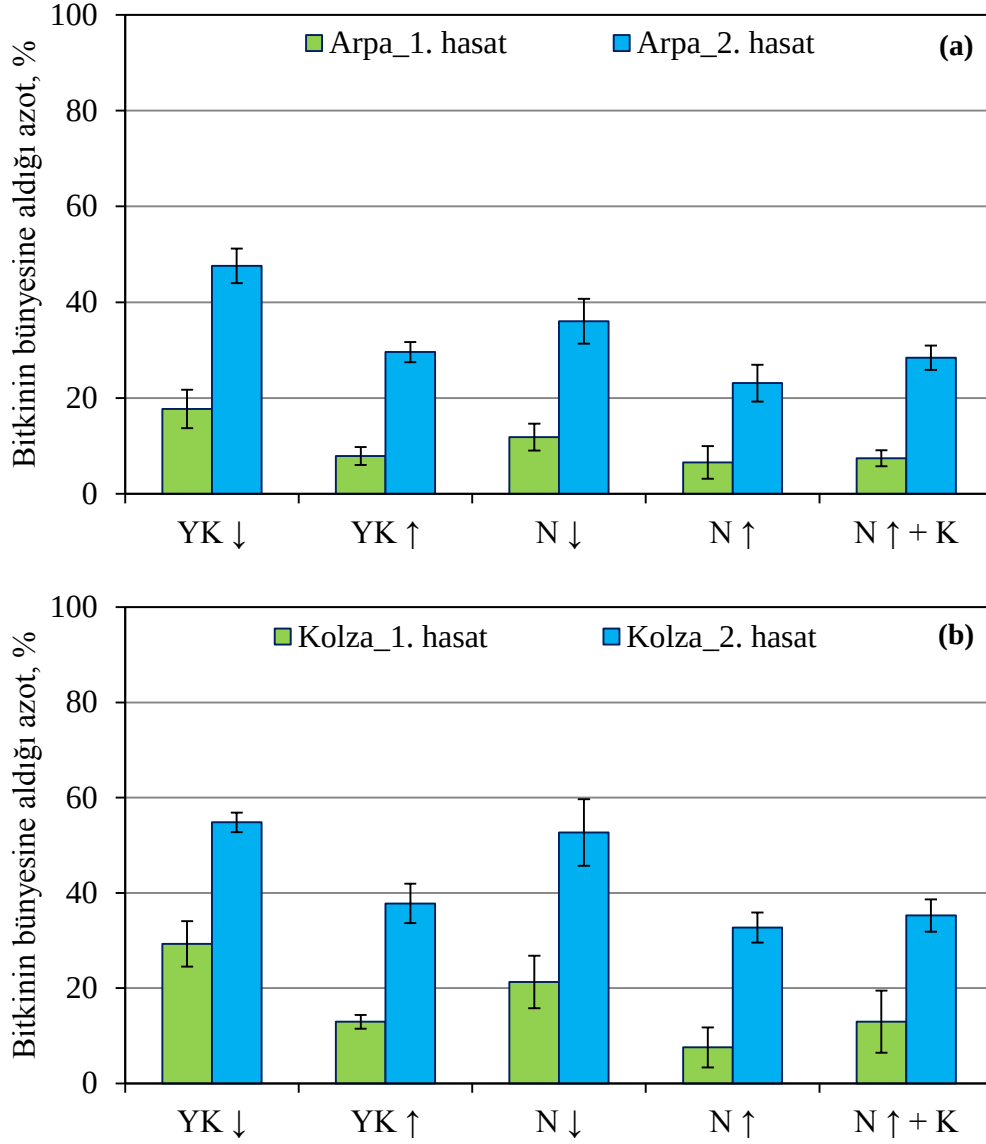
Şekil 7.71’de uygulanan azotün bitki bünyesine alınan yüzdesi gösterilmektedir. İlk hasata kadar bitki tarafından alınan miktar arpa için %7-18 arasında iken kolza için %7-29 arasındadır. İkinci hasatta ise arpa için %23-48, kolza için %33-55’dir. İlk ve ikinci hasatta arpa ve kolza için bitkinin bünyesine aldığı azot miktarı, N↑ uygulamasında en düşüktür, bunu YK↑ ve N↑+K uygulamaları sonrasında da N↓ uygulaması izlemiş, YK↓ uygulamasında ise en yüksek miktar elde edilmiştir.



Şekil 7.69 : Arpanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplamda (c) bünyesinde bulunan azot miktarları.



Şekil 7.70 : Kolzanın 1. ve 2. hasat sonunda yaprak (a), kök (b) ve toplamda (c) bünyesinde bulunan azot miktarları.



Şekil 7.71 : Uygulamaya göre arpa (a) ve kolza (b) bitkisinin 1. ve 2. hasat sonunda bünyesine aldığı azot oranı.

Sera çalışmaları sonucunda yüklenmiş klinoptilolit ve suni gübre için benzer sonuçlar elde edilmiş bu da yüklenmiş klinoptilolit gübre olarak uygulanabileceğini göstermiştir.

7.7 Gerçek Ölçekte Gübre Miktarının Yeterliliğinin Sınanması

Bodrum’da bulunan yazlık bir site için insan idrarının ayrı toplanması halinde elde edilecek gübre özellikli yüklenmiş klinoptilolit sitedeki yeşil alana uygulanması durumunda gerekli gübre ihtiyacını karşılayıp karşılamayacağını belirlemek için bir çalışma yapılmıştır. Şekil 7.72’de sitenin yerleşim planı ve Çizelge 7.11’te özellikleri verilen 15 adadan oluşan 480 haneli 78000 m²’lik alana kurulu bu site 46800 m²

(toplam alanın %60'ı) yeşil alana sahiptir. Çalışmada kullanılan senaryoda Çizelge 7.12'te görüldüğü gibi her evde 3 kişinin bulunduğu kabulü ile sitenin nüfusu 1440 kişi olarak hesaplanmıştır. Bu site çoğunlukla yazın kullanıldığından, site yönetimiyle yapılan görüşmeler sonunda sitede doluluk oranı, Kasım ve Mart arasında %10, Nisan ve Ekim'de %25, Mayıs'ta %35, Haziran ve Eylül'de %45, Temmuz ve Ağustos'ta %50 alınarak aylık nüfuslar belirlenmiştir. Bir kişinin günlük idrar üretimi ortalama 1,5 L olduğundan gün içinde idrarın yarısı evlerden toplanabileceği kabul edilerek kişi başına günlük toplanan idrar miktarı 0,75 L ve amonyum içeriği 7500 mg NH₄/L olarak alınmıştır.



Şekil 7.72 : Seçilen yazlık sitenin yerleşim planı.

Çizelge 7.11 : Site hakkında genel bilgi.

	Birim	Ada 3	Site
Ev sayısı	adet	34	480
Arazi	m ²	5535	78000
Yeşil alan (toplamın ~%60'ı)	m ²	3315	46800

Çizelge 7.12 : Gerçek ölçekte gübre miktarının yeterliliğinin sınanmasında kullanılan senaryo.

	Ada	Site
Ev başına kişi sayısı	3	3
Toplam kişi/alan	102	1440
Yoğunluk oranı, %		
Kasım-Mart	10	10
Nisan ve Ekim	25	25
Mayıs	35	35
Haziran ve Eylül	45	45
Temmuz ve Ağustos	50	50
İdrar hacmi, L/kişi/gün	0,75	0,75
İdrardaki amonyum konsantrasyonu, mg NH ₄ /L	7500	7500

Siteden toplanacak idrardaki gübre etkin maddelerin adsorpsiyon/iyon değişimi prosesi ile klinoptilolit üzerine aktarıldıktan sonra elde edilen ürün ile sitedeki yeşil alanın gübre ihtiyacının karşılanıp karşılanamayacağını belirlemek için yazlık site için geliştirilen senaryo sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 7.13'te verilmektedir.

Çizelge 7.13 : Gerçek ölçekte gübre miktarının yeterliliğinin sınanmasında kullanılan senaryo ile ulaşılan sonuçlar.

	Birim	Farklı yüklemeler		
Başlangıç amonyum yüklemesi	mg NH ₄ /g klinoptilolit	20	15	10
Klinoptilolit ihtiyacı, ada	kg/yıl	2846	3794	5692
Klinoptilolit ihtiyacı, site	ton/yıl	40,8	54,4	81,6
Uygulanan yüklenmiş klinoptilolit miktarı	ton/ha	8,7	11,6	17,4
Uygulanan azot miktarı	kg/ha	105	115	126

Seçilen ada için yılda toplanacak idrar miktarı olan 7589 L'de 56,9 kg geri kazanılabilir amonyum içerirken, sitenin toplamından 108810 L idrar toplanabilmekte bu idrarda da yıllık geri kazanılabilir 816,1 kg amonyum bulunmaktadır. 10, 15 ve 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemeleri için gerekli klinoptilolit miktarı 40,8-81,6 ton arasında hesaplanmıştır. Yeşil alanın hektarına 8,7-17,4 ton arasında klinoptilolit uygulanabileceği ve bunun 105-126 kg N/ha'a karşılık geldiği belirlenmiştir. Çim için gübre uygulaması literatürde 100-150 kg N/ha olarak verilmekte (Kesiktaş, 2010; Kusvuran ve Tansi, 2013), klinoptilolit uygulaması ile bu gübre ihtiyacının karşılanabileceği görülmektedir.

Maliyet açısından bakıldığında durumu belirlemek için her bir adanın idrarı ayrı toplandığında idrarın hijyenik açıdan ve üre-amonyak dönüşümü amaçlı bekletilmesi

gerektiğinden bir ada için sekiz adet 500 L'lik depoya ihtiyaç duyulmakta ve her depo ise yılda 2 kez dolmaktadır. 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç amonyum yüklemesi ile bir depo idrardaki besi maddelerini klinoptilolit yüzeyine aktarmak için 40×250 cm (çap × yükseklik) boyutunda kolona ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sistemin uygulanması için gerekli olan tuvalet, iç ve dış tesisat/borulama, depo, kolon ve pompa masrafi göz önüne alınarak yatırım maliyeti 2014\$/ev olarak belirlenmiştir. Site için elektrik, kimyasal, klinoptilolit ve çalışan ücreti esas alınarak işletme masrafı, 4,6\$/ay/ev olarak hesaplanmıştır. Her ev yeşil alanın gübrenmesi için ayda 3,2\$ vermekte, yüklenmiş klinoptilolit'in gübre olarak kullanılması durumunda ise her bir eve aylık 1,4\$ ilave harcama çıkmaktadır. Burada sitenin atıksu arıtma maliyeti gözönüne alınmamıştır. İdrarın ayrılması durumunda atıksu arıtım maliyetinde de düşüş olacaktır.

Bu hesaplamanın, büyük boyutlu kolonlarda 20 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile kesikli sistemde ve 100 dk. temas süresinde sürekli sistemde elde edilen sonuçlar kullanılarak tekrar yapılması durumunda, seçilen ada için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.14'da verilmektedir. İki sistem karşılaştırıldığında, sürekli sistemde kullanılan klinoptilolit miktarının %8,6 azalması nedeniyle kolon yüksekliği de azalmaktadır. Bununla sürekli sistemle elde edilen yüklenmiş klinoptilolit'in gübre olarak uygulanması durumunda daha fazla azot uygulaması yapılabilmekle birlikte iki sistemde de uygulanan azot miktarı literatürde çim için verilen değerler arasında kalmakta ve yeterli olmaktadır.

Çizelge 7.14 : Büyük boyutlu kolonlarda elde edilen sonuçlara göre seçilen ada örneği için sonuçlar.

	Birim	Kesikli sistem	Sürekli sistem
Kolon boyutları	cm × cm	40 × 250	40 × 225
Klinoptilolit ihtiyacı, ada	kg/yıl	2846	2602
Uygulanan yüklenmiş klinoptilolit miktarı	g/m ²	858	785
Uygulanan azot miktarı	kg/ha	103	115

7.8 Sarı Sudan Üretilen Gübrenin Kullanımına Halkın Bakış Açısı Odaklı Anket Çalışmaları

Yapılan çalışmada idrarın klinoptilolit ile muamele edilmesiyle elde edilecek ürünün gübre olarak kullanılabilirliğinin yanında bu gübrenin uygulanacağı bitkileri

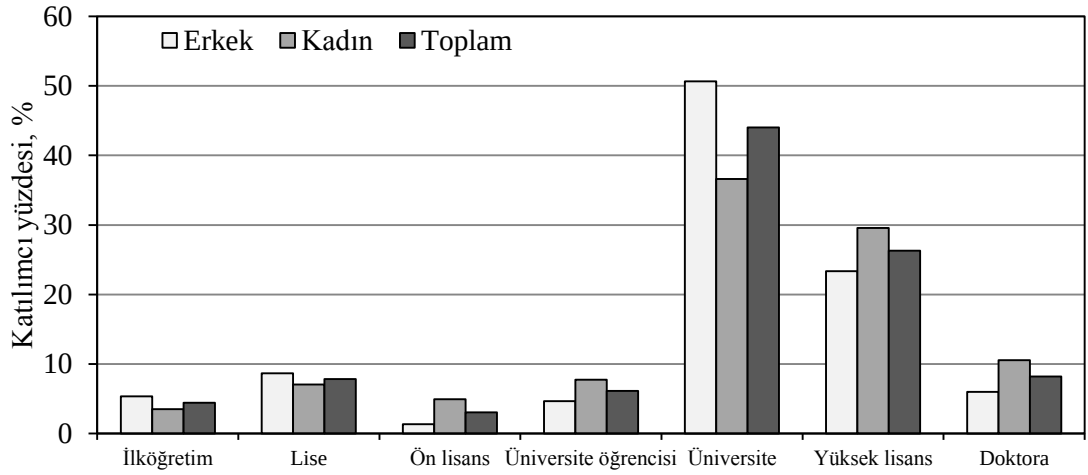
tüketen/kullanan kişilerin de görüşleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu sebeple elde edilen ürünle başarılı sonuçlar alınması durumunda, bitkileri üretecek ve tüketecek insanların bu uygulamaya bakış açısının da ortaya konması gerekmektedir. Bu kapsamda, tüketicilerle EK C’de verilen anket yapılarak fikirleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Ankete katılanlara yöneltilen soruların içeriği;

- Yaş
- Cinsiyet
- Eğitim durumu
- Mezun oldukları bölüm
- Meslekleri
- İkamet ettikleri şehir
- Bu şehirde yaşadıkları süre
- Büyükşehir haricinde bir yerleşimde yaşayıp yaşamadıkları
- Satın aldıkları tarımsal ürünlerin yetiştirilme koşullarına dikkat edip etmedikleri
- Tarımda gübre kullanımını onaylayıp onaylamadıkları (doğal ve suni gübre için)
- Süs bitkileri, bahçe peyzajı - Pişirilerek tüketilebilen gıda ürünleri için (tahıl, sebze vb.) - Çiğ tüketilebilen gıda ürünleri için:
 - İnsan idrarının toprağa doğrudan uygulanıp gübre olarak kullanılmasını onaylayıp onaylamadıkları
 - İnsan idrarının doğrudan kullanımıyla gübrelenerek yetiştirilmiş ürünleri kullanıp kullanmayacakları
 - İnsan idrarının işlenmesiyle elde edilecek bir gübrenin kullanımını onaylayıp onaylamadıkları
 - İşlenen insan idrarından elde edilecek gübreyle yetiştirilmiş ürünleri kullanıp kullanmayacakları
- Eklemek istedikleri görüşler

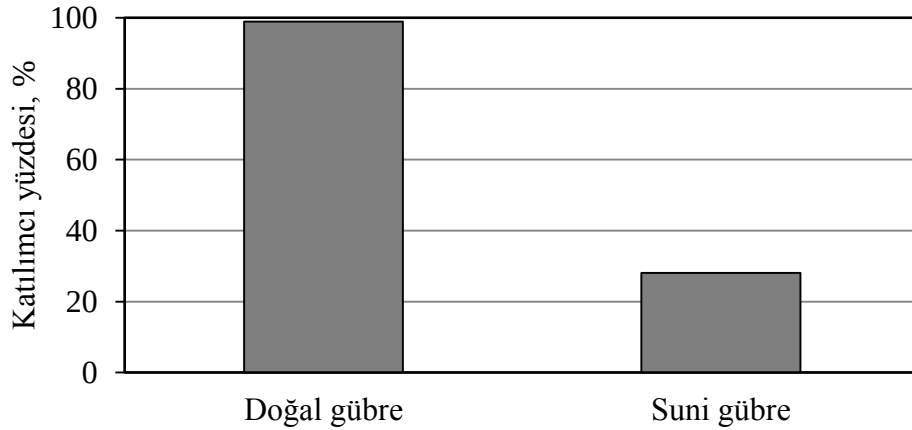
olarak belirlenmiştir.

Tüketecek konumdaki insanlarla yapılan ankette 298 kişiye ulaşılmıştır. 17 ile 77 yaş aralığında olan katılımcıların yaş ortalaması 31 olup bunun %52'sini yaş ortalaması 32 olan erkekler ve %48'ini yaş ortalaması 30 olan kadınlar oluşturmaktadır. Ankete katılanların %80'i en fazla 59 en az bir yıldır (ortalama 22 yıl) İstanbul'da yaşamaktadır. Ankete katılanların eğitim durumu ise Şekil 7.73'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ankete katılanların %81'i üniversite ve üstü eğitim almıştır. %6'sı üniversite öğrencisi, %8'i lise mezunu ve %4'ü ilköğretim mezunudur.



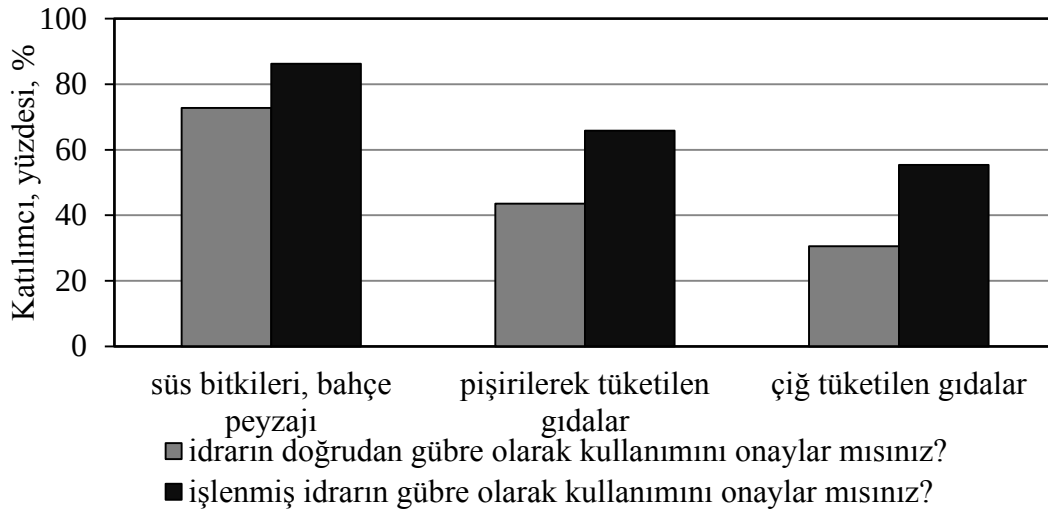
Şekil 7.73 : Ankete katılanların eğitim durumu.

Ankete katılan 298 kişinin %67'si satın aldıkları tarımsal ürünlerin yetiştirilme koşullarına dikkat ettiklerini belirtmiştir. Katılımcıların tarımda doğal ve suni gübre kullanımı ile ilgili görüşü Şekil 7.74'te verilmektedir. Anket yapılanların %99'u tarımda doğal gübre kullanımını onaylarken, suni gübre kullanımını onaylayanların miktarı %28'de kalmaktadır.

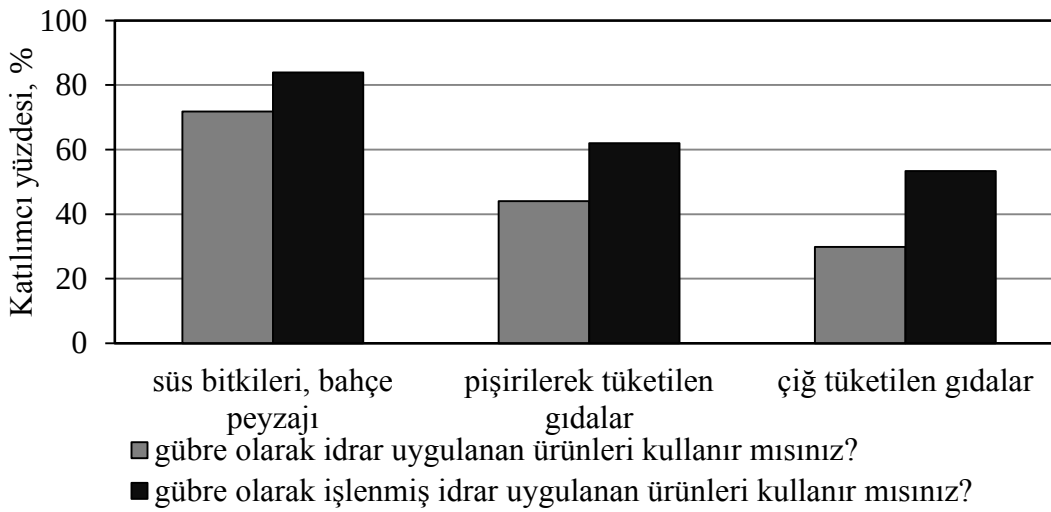


Şekil 7.74 : Doğal ve suni gübre kullanımını onaylayanların oranı.

Şekil 7.75 ve Şekil 7.76’da katılımcılara yönetilen sorularla süs bitkileri/bahçe peyzajı, pişirilerek ve çiğ tüketilen gıdalarda doğrudan idrarın ve idrarın işlenmesiyle elde edilecek ürünün gübre olarak kullanımına bakış açıları ve kendilerinin bunu uygulayıp uygulamayacakları ile ilgili elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre süs bitkileri/bahçe peyzajı için hem onay hem de kullanım en çok kabul görürken, çiğ tüketilen gıdalar için en az kabul alınmıştır. Süs bitkileri/bahçe peyzajında idrarın doğrudan kullanımının kabulü %72 iken, işlenmiş idrarın gübre olarak kullanımı %84 kabul görmüştür. Pişirilerek tüketilen gıdalar için bu oran %44’e %62 iken, çiğ tüketilen gıdalarda doğrudan ve işlenmiş idrarın kullanımı diğerlerine göre azalmakta ve sırasıyla %30 ile %53’e düşmektedir.



Şekil 7.75 : Katılımcıların idrarın gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanımını onaylama oranı.



Şekil 7.76 : Katılımcıların idrarın gübre olarak doğrudan ve dolaylı kullanıldığı ürünleri kullanmayı kabul edenlerinin oranı.

Katılımcılara anketin sonunda eklemek istedikleri görüşleri sorulmuştur. Bu bölümde dile getirdikleri endişeleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Psikolojik olarak ve dini açıdan endişeler olduğu
- Koku problemi oluşabileceği
- Gübre olarak idrarın doğrudan veya dolaylı kullanımının gıdaların tadını değiştirebileceği
- İdrarın hijyenik olmadığı
- İdrardaki patojenlerin, ilaç ve hormon kalıntılarının etkisinin incelenmesi gerektiği

ifade edilmiştir. Ayrıca idrarın doğrudan veya dolaylı olarak gübre olarak kullanımından önce sağlık açısından etkisinin araştırılıp olumsuz bir etkisi olmayacağı belirlendikten sonra insanların bilgilendirilerek kullanıma geçilmesinin önemli olduğu belirtilmiştir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemi ile doğal bir malzeme olan ve toprak şartlandırıcısı olarak da kullanılan klinoptilolitle insan idrarındaki amonyum, ortofosfat ve potasyumun gübre olarak geri kazanımı amaçlanmıştır.

Gerçek uygulamaya benzer şekilde idrar numuneleri toplanırken boru hattı boyunca idrarda üre-amonyak dönüşümünün önemli ölçüde gerçekleştiği ve hidrolizle pH'ın yükselmesi sonucu boru hattında fosfat çökmesinin gerçekleştiği görülmüştür.

Bu çalışmadaki şartlar altında izoterm deneylerinde klinoptilolitle idrardaki nütrientlerin en yüksek ayırım kapasitesi, amonyum için 28 mg NH₄/g klinoptilolit, potasyum için 10 mg K/g klinoptilolit ve ortofosfat için 1,5 mg PO₄-P/g klinoptilolit olarak bulunmuştur.

İdrardaki gübre etkin maddelerin, klinoptilolitle dolgu kolonlarda yapılan kesikli sistemde yükleme ile sıvı fazdan ayrılmasında en önemli parametrenin başlangıç amonyum yüklemesi olduğu belirlenmiştir ve seçilecek başlangıç amonyum yüklemesine göre elde edilecek yüklenmiş klinoptilolit üstündeki nütrient miktarları değişmektedir. Tek kademeli kesikli sistemde yükleme deneylerinde özellikle kalıntı idrarda kalan amonyum miktarının yüksek olması sebebiyle arıtma gereksinimini ortadan kaldırmak ve geri kazanımı arttırmak için değişken kademeli yüklemeler yapılarak kalıntı idrarın nütrient açısından evsel atıksu karakterine indirilebileceği görülmüştür. Sürekli sistemde yükleme, kesikli sisteme göre daha kısa zamanda tamamlanmaktadır. Gübre olarak farklı gübre etkin maddeleri içeren yüklenmiş klinoptilolitin elde edilmesi amacıyla, farklı yükleme koşulları uygulanarak hedeflenen klinoptilolit bazlı gübre elde etmek mümkün olabilmektedir. Bu bağlamda amonyum veya fosfat ağırlıklı gübre oluşturulabilmektedir.

Yüklenmiş klinoptilolitten geri kazanım amaçlı yapılan deneylerde amonyumun çok uzun süre, ortofosfatın hızlıca, potasyumun ise ara ara salındığı izlenmiştir. İdrarda gübre etkin maddelerden amonyumun en yüksek olması sebebiyle, klinoptilolitle gübre etkin maddeler arasında en yüksek amonyum geri kazanılmaktadır. Uygulamada

sulamanın günde 2 saat yapılacağı göz önüne alındığında, amonyum salımının aylar mertebesinde devam edeceği görülmektedir.

İdrardaki amonyum ve potasyum iyonları yükleme sürecinde, klinoptilolit sodyum klorür ile şartlandırılmış olduğundan, esasen klinoptilolit yüzeyindeki sodyum iyonları ile; geri kazanım deneylerinde ise yüklenmiş klinoptilolitteki amonyum esasen şebeke suyundaki kalsiyum iyonu ile yer değiştirerek iyon değişimi prosesi ile idrardan ayrılmakta ve sonrasında da geri kazanılmaktadır. Ortofosfatın bir anyon klinoptilolit de bir katyon değiştirici olması sebebiyle, ortofosfatın sıvı fazdan iyon değişimi ile ayrılması beklenmemektedir. Bu çalışmada ortofosfat ayırım mekanizması tam olarak ortaya konamamış olmakla birlikte, literatürde belirtildiği gibi ortofosfatın klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonlarıyla birleşerek yüzey çökmesi/adsorpsiyon ile sıvı fazdan ayrıldığını destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır.

Üretilen klinoptilolit bazlı gübrenin gerçek bitki uygulamalarındaki etkinliğinin sınanması amacıyla, arpa ve kolza bitkileri ile yapılan sera denemelerinde, yüklenmiş klinoptilolit ile suni gübre uygulamasına benzer sonuçlar elde edildiğinden yüklenmiş klinoptilolit gübre olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen deneysel veriler ışığında bir yazlık yerleşim bölgesi için yapılan uygulama sınavında, yerleşim alanından toplanacak idrardaki amonyumun iyon değişimi ile klinoptilolit üzerine aktarılmasıyla elde edilen azot içerikli klinoptilolit, bölgedeki yeşil alana uygulanabileceği, miktarının yeterli olacağı ve yöntemin uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda eksikliği görülen ve ortaya çıkan öneriler aşağıda sıralanmıştır:

- İdrardaki ortofosfat, yükleme deneylerinde klinoptilolit tarafından başarıyla ayrılmış ve sonrasında geri kazanılabilmektedir. Ortofosfatın klinoptilolit yüzeyindeki kalsiyum iyonları birleşerek yüzey çökmesi/adsorpsiyon ile sıvı fazdan ayrıldığını destekleyen sonuçlar elde edilmiştir ancak ortofosfat ayırım mekanizması tam olarak ortaya konulamamıştır. Bu sebeple ileriki çalışmalarda klinoptilolitle fosfor ayırım mekanizmasının araştırılması anlamlı olacaktır.
- Çalışmada potasyum idrardan başarı ile ayrılmasına karşın geri kazanımı ayırımın gerisinde kalmış, deneyler sırasında ara ara salınımlar gözlenmiştir.

İdrardan klinoptilolit yüzeyine aktarılan potasyumun geri kazanımını arttıracak alternatiflerin araştırılması yararlı olacaktır.

- İnsan idrarının depolanması ve idrardaki gübre etkin maddelerin klinoptilolit ile geri kazanımı sürecinde, idrardaki patojen, ilaç ve hormon kalıntılarının akibetinin belirlenmesi araştırmaya açık önemli bir alandır.
- Bir yazlık yerleşim bölgesi için yapılan sınaama sonucunda gübre olarak uygulanabilir olduğu görülen yüklenmiş klinoptilolit gerçek ölçekte elde edildikten sonra peyzaj ve/veya tarım alanlarında uygulanması bu yöntemin kullanılabilirliğini ortaya koymak açısından yararlı olacaktır.

Sonuç olarak, klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değışimi ile idrardaki gübre etkin maddelerin geri kazanımının amaçlandığı bu çalışmada, idrardaki nütrientlerle yüklenmiş klinoptilolit toprağa uygulandığında gübre olarak etkinliği ve elde edilen veriler ışığında bu yöntemin uygulanabilirliği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Aiyuk, S., Xu, H., van Haandel, A. ve Verstraete, W. (2004). Removal of ammonium nitrogen from pretreated domestic sewage using a natural ion exchanger. *Environmental Technology*, 25 (11), 1321-1330.
- Akpan-Idiok, A.U., Udo, I.A. ve Braide, E.I. (2012). The use of human urine as an organic fertilizer in the production of okra (*Abelmoschus esculentus*) in South Eastern Nigeria. *Resources, Conservation and Recycling*, 62, 14-20.
- Alkas, D. Beler Baykal, B. ve Kinaci, C. (2012). Simultaneous removal of ammonium and suspended solids in multipurpose filters. *Environmental Technology*, 33 (11), 1247-1254.
- Allar, A.D. (2006). *Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan iyon değişimi ile amonyum giderimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Antonini, S., Paris, S., Eichert, T. ve 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.
- Atıksu Arıtma Tesisi Teknik Usuller Tebliği. (2010). *T. C. Resmi Gazete*, 27527, 20 Mart 2010.
- Ayan, S. (2001). Bitki yetiştirme ortamı olarak zeolitin kullanılabilirliği. *Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü DOA Dergisi*, 7, 97-111.
- Babatunde, A.O. ve Zhao, Y.Q. (2010). Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 746-752.
- Bahtiyar, M. (2014). <http://web.firat.edu.tr/cevremuh/bilgi/data2/ToprakNedir.pdf>, erişim tarihi 07.10.2014.
- Ban, Zs. ve Dave, G. (2004). Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallization and zeolite adsorption. *Environmental Technology*, 25 (1), 111-121.
- Başakçılardan-Kabakçı, S., İpekoğlu, A.N. ve Talınlı, İ. (2007). Precipitation of urinary phosphate. *Environmental Engineering Science*, 24 (10), 1399-1408.
- Bayram, S. (2005). *İdrarın gübre olarak değerlendirilmesinde klinoptilolitle iyon değişiminin yeri*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Belir Baykal, B. (1998). Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading of effluent ammonia quality under peak loads. *Water Science and Technology*, 37 (9), 234-242.

- Belir Baykal, B.** (2003). *Adsorption/ion Exchange in environmental engineering*. Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Belir Baykal, B.** (2006). Atıksu yönetiminde yeni bir yaklaşım: ECOSAN ve ayrı toplanmış insan idrarının tarımda kullanımı. *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu V*, İstanbul, Türkiye, 11-12 Mayıs.
- 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*, Yakın Doğu Üniversitesi, Lefkoşa, KKTC, 19-24 Şubat.
- Belir Baykal, B.** (2015). Stream segregation in household use: A review of grey water as an alternative source of water and yellow water as an alternative source of fertilizers. *Water Quality, Exposure and Health*, 7 (1), 27-37.
- Belir Baykal, B. ve Akça Güven, D.** (1997). Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 35 (7), 47-54.
- Belir Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Günez, Ş.** (1996a). Klinoptilolit kullanımı ile atıksulardan amonyak giderimi. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 6 (1), 25-32.
- 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., Allar, A.D. ve Bayram, S.** (2010). Nitrogen recovery from source separated human urine using clinoptilolite and preliminary results of its use as fertilizer. *IWA Sustainable Solutions for Small Water and Wastewater Systems*, Girona, İspanya, 19-22 Nisan.
- Belir-Baykal, B., Allar, A.D. ve Bayram, S.** (2011a). Nitrogen recovery from source separated human urine using clinoptilolite and preliminary results of its use as fertilizer. *Water Science and Technology*, 63 (4), 811-817.
- Belir Baykal, B., Allar, A.D. ve Bozkır, E.D.** (2008). ECOSAN yaklaşımı, kaynaktan ayrılmış idrarın tarımda uygulanması ve halkın kabulü üzerine bir ön çalışma. *Çevre Bilim Teknoloji Dergisi*, 3 (1), 21-30.
- Belir Baykal, B., Allar, A.D. ve Çınar, S.** (2005a). An appraisal of the possible use of clinoptilolite as a biofilm support medium. *1st IWA – ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference*, Singapur, 10-15 Temmuz.
- Belir Baykal, B., Allar, A., İnan, H. ve Çınar, S.** (2005b). A Preliminary appraisal of simultaneous use of ion exchange and biological activity for the control of nitrogen discharges under peak loads. *Nutrient Management in Wastewater Treatment*, Krakow, Polonya, 18-21 Eylül.
- Belir Baykal, B., Balkanay, C., Bayram, S. ve Buker, G.** (2005c). A preliminary investigations for the indirect use of human urine for agricultural purposes. *1st IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference & Exhibition*, Singapur, 10-15 Temmuz.

- Belir Baykal, B. ve Bayram, S.** (2005). An appraisal of the use of human urine in agriculture. *IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India*, Conference Documentation, Bombay, Hindistan, 25-26 Kasım.
- Belir Baykal, B. ve Bayram, S.** (2007). An investigation of the changes in the characteristics of source separated urine during storage. *SmallWat07*, Sevilla, İspanya, 11-15 Kasım.
- Belir Baykal, B., Bayram, S., Akkaymak, E. ve Çınar, 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., Çınar, S. ve Allar, A.** (2003a). An Appraisal of ion exchange with clinoptilolite at higher ammonium concentrations. *IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater*, Seul, Kore, 11-13 Haziran.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A.** (2003b). Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi. 2. *Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, İzmir, 22-24 Ekim.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A.** (2005d). Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla sulardan amonyum giderim potansiyelinin değerlendirilmesi (Proje No : MİSAG 204). *TÜBİTAK*, İstanbul.
- Belir Baykal, B., Kocaturk, 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 (20), 2515-2520.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. ve Sekoulov, I.** (1994). Post equalization of ammonia peaks. *Water Research*, 28 (9), 2039-2042.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. ve Sekoulov, I.** (1996b). The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads. *Environmental Technology*, 17 (7), 717-726.
- Belir Baykal, B., Sari, B., Kocaturk, N.P. ve Allar A.D.** (2011b). A comparative study of the recovery of ammonium from clinoptilolite exhausted with conventional domestic wastewater and with source separated human urine. *WEF - IWA Nutrient Recovery and Management 2011: Inside and Outside the Fence*, Miami, Florida, ABD, 9-12 Ocak.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. ve Priestly, A.J.** (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology*, 34 (9), 17-24.
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F. ve Montiel, A.** (2008). Phosphorous removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 103-110.
- Bozoğlu, A.** (2010). *Türkiye’de çıkan doğal zeolit in çocuk bezlerinde antimikrobiyal madde olarak kullanılması*. (Kısaltılmış yüksek lisans tezi). İstanbul Sanayi Odası, İstanbul.

- Chmielewska, E., Hodossyova, R. ve Bujdos, M.** (2013). Kinetic and thermodynamic studies for phosphate removal using natural adsorption materials. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22 (5), 1307-1316.
- Chmielewska-Horvathova, E., Konecny, J. ve Bosan, Z.** (1992). Ammonia removal from tannery wastewaters by selective ion exchange on Slovak clinoptilolite. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 20 (5), 260-272.
- Cincotti, A., Lai, N., Orru, R. ve Cao, G.** (2001). Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 84, 275-282.
- Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C. ve Stevens, G.W.** (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Separation Science and Technology*, 34 (12), 2307-2327.
- Coşkun, B.** (2012). *İnsan idrarından nütrientlerin konsantre edilmesi ve geri kazanılmasında kullanılmak üzere klinoptilolitlerin işletme özelliklerinin belirlenmesi.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çınar, S.** (2003). *Bigadiç klinoptiloliti ile sulardan amonyum giderimi ve kalsiyumun etkisi.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Department for Environment Food and Rural Affairs (DEFRA)** (2010). *Fertiliser Manual (RB209)*. 8. Baskı, İngiltere: The Stationery Office.
- Dimova, G., Mihailov, G. ve Tzankov, Tz.** (1999). Combined filter for ammonia removal – Part I: Minimal zeolite contact time and requirements for desorption. *Water Science and Technology*, 39 (8), 123-129.
- Doğan, G.** (2015). *İdrardan dolayı yolla gübre elde edilmesi üzerine karşılaştırmalı bir araştırma.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Du, Q., Liu, S. Cao, Z. ve Wang, Y.** (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation & Purification Technology*, 44, 229-234.
- Englert, A.H. ve Rubio, J.** (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 75, 21-29.
- Erpul, G.** (2012). *Mineral toprakların fiziksel özellikleri.* Toprak Bilgisi Dersi Ders Notları, Ankara Üniversitesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Ankara.
- Farkas, A., Rozic, M. ve Barbaric-Mikocevic, Z.** (2005). Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials*, B117, 25-33.
- Fittschen, I. ve Hahn, H.H.** (1998). Characterization of the municipal wastewaterpart human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion. *Water Science and Technology*, 38 (6), 9-16.

- Food and Agriculture Organization of The United Nations (FAO)** (1988). *Irrigation water management: Irrigation methods*. Training Manual No 5, Roma, İtalya.
- Ganrot, Z., Dave, G. ve Nilsson, E.** (2007a). Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresource Technology*, 98 (16), 3112-3121.
- Ganrot, Zs., Dave, G., Nilsson, E. ve Li, B.** (2007b). Plant availability of nutrients recovered as solids from human urine tested in climate chamber on *Triticum aestivum* L. *Bioresource Technology*, 98, 3122-3129.
- Ganrot, Zs., Slivka, A. ve Dave, G.** (2008). Nutrient recovery from human urine using pretreated zeolite and struvite precipitation in combination with freezing-thawing and plant availability tests on common wheat. *Clean*, 36 (1), 45-52.
- Genç, N., Kırılı, L. ve Arslan, A.** (2001). Sulu ortamlardan amonyum iyonlarının doğal zeolitlerle giderimi. *Çevre Bilim & Teknoloji*, 1 (2), 48-53.
- Giresunlu, E. ve Beler Baykal, B.** (2014). A preliminary investigation on pathogenic indicators in segregated domestic wastewater streams. *12th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Systems & 4th Specialised Conference on Resources Oriented Sanitation*, Muscat, Sultanate of Oman, 2-4 Kasım.
- Gisvold, B., Odegaard, H. ve Follesdal, M.** (2000a). Enhancing the removal of ammonia in nitrifying biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia. *Water Science and Technology*, 41 (9), 107-114.
- Gisvold, B., Odegaard, H. ve Follesdal, M.** (2000b). Enhanced removal of ammonium by the combined nitrification/adsorption in expanded clay aggregate filters. *Water Science and Technology*, 41 (4-5), 107-114.
- GTZ** (2005). Technical Data Sheets for Ecosan Components.
- Gunay, A.** (2007). Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadiç) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 708-713.
- Guo, X., Zeng, L., Li, X. ve Park, H.S.** (2008). Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 125-133.
- Guzha, E., Nhapi, I. ve Rockstorm, J.** (2005). An assessment of the effect of human faeces and urine on maize production and water productivity. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30, 840-845.
- Gül, A., Eroğul, D., Ongun, A.R. ve Tepecik, M.** (2005). Zeolitin bitkilerin potasyumca beslenmesine etkileri. *Tarımda Potasyumun Yeri ve Önemi Çalıştayı*, Eskişehir, 3-4 Ekim.
- Harada, H., Shimizu, Y., Miyagoshi, Y., Matsui, S., Matsuda, T. ve Nagasaka, T.** (2006). Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water Science and Technology*, 54 (8), 247-255.

- Hedstrom, A.** (2001). Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 127 (8), 673-681.
- Hedström, A.** (2006). *Reactive filter materials for ammonium and phosphorus sorption in small scale wastewater treatment*. (Doktora Tezi). Luleå University of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, İsveç.
- Hedström, A. ve Amofah, L.R.** (2008). Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7, 53-61.
- Heinonen-Tanski, H., Sjöblom, A., Fabritius, H. ve Karinen, P.** (2007). Pure human urine is a good fertilizer for cucumbers. *Bioresource Technology*, 98, 214-217.
- Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V. ve Inczedy, J.** (1982). Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonium removal. *Water Research*, 16, 417-420.
- Höglund, C.** (2001). *Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source separated urine*. (Doktora tezi). Royal Institute of Technology, Department of Biotechnology, İsveç.
- Inglezakis, V.J.** (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 68-79.
- ISO 6060** (1989). *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand*.
- İnan, H.** (2001). *Atıksulardan iyon değişimi ile amonyak/amonyak piklerinin giderim esasları ve Bigadiç clinoptilolitinin kullanımı*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İstanbul Eczacılar Odası (İEO)** (2009). Kişisel görüşme, 24 Aralık, İstanbul.
- Janos, P., Kopecka, A. ve Hejda, S.** (2011). Utilization of waste humate product (iron humate) for the phosphorus removal from waters. *Desalination*, 265, 88-92.
- Jansen, J. ve Koldby, E.** (2003). Problems and potentials for urine separation in a small village with a wastewater treatment plant operated with extended nutrient removal. İçinde C. Werner ve diğ. (Editör), “*Ecosan – closing the loop*” *Proceedings of IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, (s.381-388). Eschborn: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH Publications.
- Jellali, S., Wahab, M.A., Anane, M., Riahi, K. ve Bousselmi, L.** (2010). Phosphate mine wastes reuse for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 226-233.
- Ji, Z.Y., Yuan, J.S. ve Li, X.G.** (2007). Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 483-488.
- Jorgensen, S.E.** (1975). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10, 213- 224.

- Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. ve Baraks, K.** (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10 (3), 213-224.
- Jönsson, H.** (2004). The role of ECOSAN in achieving sustainable nutrient cycles. İçinde C. Werner ve diğ. (Editör), "*Ecosan – closing the loop*" *Proceedings of IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, (s.35-40). Eschborn: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH Publications.
- Jönsson, H., Vinneras, B., Höglund, C. ve Stenström, T.A.** (1999). Source separation of urine. *Wasser & Boden*, 51 (11), 21-25.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., İşlek, C., Erdinç, E., Hüskalar, S. ve Tatlı, M.B.** (2006a). Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine. *Water Science and Technology*, 53 (12), 305-312.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Tatlı, M.B. ve Topçuoğlu, S.** (2006b). Nitrogen recovery by struvite precipitation from anthropogenic nutrient solution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (9b), 1146-1149.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M. ve Armagan, B.** (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 604-609.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M. ve Ozturk, M.** (2007). A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 432-437.
- Karadag, D., Tok, S., Akgul, E., Turan, M., Ozturk, M. ve Demir, A.** (2008). Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 60-66.
- Karak, T. ve Bhattacharyya, P.** (2011). Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality. *Resources, Conservation and Recycling*, 55, 400-408.
- Kesiktaş, M.** (2010). *Karaman'da farklı ekim zamanları ve azotlu gübre dozu uygulamalarının italyan çiminin (Lolium multiflorum westerwoldicum Caramba) yem verimine etkisi.* (Yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kim, T.H., Nam, Y.K. ve Lee, M.** (2009). Nitrogen and phosphorous removal from livestock wastewater by zeolite ion Exchange and ionizing radiation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 54, 9-13.
- Kirchmann, H. ve Pettersson, S.** (1995). Human urine – Chemical composition and fertilizer use efficiency. *Fertilizer Research*, 40, 149-154.
- Kithome, M., Paul, J.W., Lavkulich, L.M. ve Bomke, A.A.** (1999). Effects of pH on ammonium adsorption by natural zeolite clinoptilolite. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30 (9-10), 1417-1430.
- Klieve, J.R. ve Semmens, M.J.** (1980). An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14, 161-168.

- Kocamaz Alkaş, D., Beler Baykal B. ve Kınacı, C.** (2008). Çok amaçlı filtrelerde farklı zeolit kullanımları için amonyum ve askıda katı madde giderimi. *İtÜdergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, 18 (1), 65-73.
- Kocatürk, N.P.** (2010). *Kaynakta ayrılmış idrardaki nütrientlerin klinoptilolitle geri kazanımı ve tarımda uygulanabilirliğinin incelenmesi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kocaturk, N.P. ve 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.
- Komarowski, S. ve Yu, Q.** (1997). Ammonium ion removal from wastewater using Australian natural zeolite. Batch equilibrium and kinetic studies. *Environmental Technology*, 18, 1085-1097.
- Koon, J.H. ve Kaufman, W.J.** (1975). Ammonium removal from municipal wastewaters by ion Exchange. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 47 (3), 448-465.
- Kuleyin, A. ve Ergun, O.N.** (2004). Doğal Çankırı-Çorum zeoliti kullanılarak sulu ortamdan amonyak-azotunun gideriminin incelenmesi. *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, 13-15 Ekim.
- Kulprathipanja, S.** (2010). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Great Britain.
- Kurama, H. ve Kaya, M.** (1998). Atıksu arıtımında Ca^{++}/NH_4^+ dengesi ve endüstriyel kullanım parametrelerinin belirlenmesi. *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 22-24 Haziran.
- Kurama, H., Ataşlar, E., Potoğlu, İ., Savaroğlu, F. ve Tokur, S.** (1999). Zeolitin Triticum Sativum (buğday) ve Cucumis sativus (salatalık)'un çimlenme, bitki büyüme ve gelişmesi üzerine etkileri. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 8 (32), 21-27.
- Kuşvuran, A. ve Tansı, V.** (2013). Çukurova koşullarında bazı serin mevsim çim bitkisi tür ve karışımlarının çimlenme süreleri ve kaplama hızlarının belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 6 (2), 55-63.
- Lahav, O. ve Green, M.** (1998). Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, 32 (7), 2019-2028.
- Larsen, T.A. ve Gujer, W.** (1996). Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine). *Water Science and Technology*, 34 (3-4), 87-94.
- Lee, S.H., Lee, B.C., Lee, K.W., Lee, S.H., Choi, Y.S., Park, K.Y. ve Iwamoto, M.** (2007). Phosphorus recovery by mesoporous structure material from wastewater. *Water Science and Technology*, 55 (1-2), 169-176.
- Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M. ve Mendoza-Barron, J.** (2004). Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 651-657.

- Liberti, L., Boari, G. ve Passino, R.** (1979). Phosphates and ammonia recovery from secondary effluents by selective ion exchange with production of a slow-release fertilizer. *Water Research*, 13, 65-73.
- Liberti, L., Boari, G., Petruzzelli, D. ve Passino, R.** (1981). Nutrient removal and recovery from wastewater by ion Exchange. *Water Research*, 15, 337-342.
- Lin, J., Zhan, Y. ve Zhu, Z.** (2011). Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Science of the Total Environment*, 409, 638-646.
- Lind, B.B., Ban, Z. ve Byden, S.** (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, 73, 169-174.
- Liu, Z., Zhao, Q., Wang, K., Lee, D., Qui, W. ve Wang, J.** (2008). Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1018-1024.
- Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA)** (2013). http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri, erişim tarihi 23.09.2014.
- Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA)** (2014). http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanım#zeolit, erişim tarihi 02.09.2014.
- Maurer, M., Pronk, W. ve Larsen, T.A.** (2006). Treatment processes for source-separated urine. *Water Research*, 40 (17), 3151-3166.
- McVeigh, R. ve Weatherley, L.** (1999). Ammonium ion removal from secondary effluent through ion exchange: The effect of biological activity and the presence of other cations. *Water Science and Technology*, 40 (2), 143-149.
- Mercer, B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W.J. ve Deau, R.B.** (1970). Ammonium removal from secondary effluents by selective ion exchange. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 42, 95-107.
- Mes, T. ve Zeeman, G.** (2003). Fate of estrogens in wastewater treatment systems for decentralised sanitation and re-use concepts. İçinde C. Werner ve diğ. (Editör), *“Ecosan – closing the loop” Proceedings of IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, (s.425-429). Eschborn: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH Publications.
- Mnkeni, P.N.S., Kutu, F.R., Muchaonyerwa, P. ve Austin, L.M.** (2008). Evaluation of human urine as a source of nutrients for selected vegetables and maize under tunnel house conditions in the Eastern Cape, South Africa. *Waste Management and Research*, 26, 132-139.
- Morgan, P.** (2003). Experiments using urine and humus derived from ecological toilets as a source of nutrients for growing crops. 3th World Water Forum, 16-23 Mart, <http://aquamor.tripod.com/KYOTO.htm>.

- Nguyen, M.L. ve Tanner, C.C.** (1998). Ammonium removal from wastewater using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 41, 427-446.
- Oldenburg, M. ve Sekoulov, I.** (1995). Multipurpose filters with ion exchanger for the equalization of ammonia peaks. *Water Science and Technology*, 32 (7), 199-206.
- Otterpohl, R., Braun, U. ve Oldenburg, M.** (2004). Innovative technologies for decentralized water-wastewater and biowaste management in urban and peri-urban areas. *Water Science and Technology*, 48 (11), 23-32.
- Özdemir, Ö.** (2007). *Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, J.H. ve Jung, D.I.** (2011). Removal of total phosphorus (TP) from municipal wastewater using loess. *Desalination*, 269, 104-110.
- Perrin, T.S., Drost, D.T., Boettinger, J.L. ve Norton, J.M.** (1998). Ammonium-loaded clinoptilolite: A slow-release nitrogen fertilizer for sweet corn. *Journal of Plant Nutrition*, 21 (3), 515-530.
- Pinsem, W., Sathreanranon, K. ve Petpugpong, K.** (2004). Human urine as plant fertilizer: Trial on pot basil. *International Conference on Wastewater Treatment for Nutrient Removal and Reuse*, Asian Institute of Technology, Tayland, Volume II, (s. 174-178).
- Polat, E., Demir, H. ve Onus, A.N.** (2005). Farklı zeolit düzeylerinin marul (*Lactuca sativa* var. *longifolia*) yetiştiriciliğinde verim ve kalite üzerine etkisi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18 (1), 95-99.
- Pronk, W., Palmquist, H., Biebow, M. ve Boller, M.** (2006). Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine. *Water Research*, 40 (7), 1405-1412.
- Rodhe, L., Richert Stintzing, A. ve Steineck, S.** (2004). Ammonia emissions after application of human urine to a clay soil for barley growth. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 68, 191-198.
- Ronteltap, M., Maurer, M. ve Gujer, W.** (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research*, 41, 1859-1868.
- Rota Madencilik** (2009). Klinoptilolit için ürün bilgisi.
- Roy, R.N, Finck, A., Blair, G.J. ve Tandon, H.L.S.** (2006). *Plant nutrition for food security-A guide for integrated nutrient management*. FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin-16, Roma, İtalya.
- Sakadevan, K. ve Bavor, H.J.** (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags, and zeolite to be used as substrates in constructed wetlands systems. *Water Research*, 32 (2), 393-399.
- Sarı, B.** (2010). *Klinoptilolit ile evsel atıksulardan gübre etkin maddelerin giderim ve geri kazanım olanağının incelenmesi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Sarioglu, M.** (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41 (1), 1-11.
- Schoeman, J.J.** (1986). Evaluation of a South African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water. *Water SA*, 12 (2), 73-82.
- Simons, J. ve Clemens, J.** (2004). The use of separated human urine as mineral fertilizer. İçinde C. Werner ve diğ. (Editör), "*Ecosan – closing the loop*" *Proceedings of IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, (s.595-600). Eschborn: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH Publications.
- Sirkecioğlu, A. ve Erdem Şenatalar, A.** (1995). Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadiç clinoptilolite. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 19, 199-405.
- Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A.P., Kowalczyk, P., Namiesnik, J. ve Buszewski, B.** (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 408-415.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (2005). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 21. baskı; Port City Press, Baltimore, Maryland.
- Şarkış, A.** (2014). <https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ankaratema.org%2Fdosyadeposu%2Fcategory%2F9-egitim-sunumlar%3Fdownload%3D37%3Atopraklarin-fiziksel-ozellikleri&ei=xII0VIHuGofzaoLYgdAH&usg=AFQjCNHY2EcQqltuCGFpP2i0l5zml82w6Q&sig2=alkm27VLdPT-hiW5nUW1Zg&bvm=bv.76943099,d.d2s&cad=rja>, erişim tarihi 07.10.2014.
- Tatlı, M.B.** (2006). *Sıvı insan atıklarında struvit çöktürmesi ile azot geri kazanımının uygulama esasları*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı** (2004). *Türkiye çevre atlası*. ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü Çevre Envanteri Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Tettenborn, F., Behrendth, J. ve Otterpohl, R.** (2007). Resource recovery and removal of pharmaceutical residues Treatment of separate collected urine. *Final report for task 7 of the demonstration Project "Sanitation Concepts for Separate Treatment of Urine, Faeces and Greywater (SCST)"*, Institute of Wastewater Management and Water Protection, Hamburg University of Technology.
- Tilley, E., Atwater, J. ve Mavinic, D.** (2008). Recovery of struvite from stored human urine. *Environmental Technology*, 29, 797-806.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I. ve Tatlı, M.B.** (2009). Nitrogen removal and recovery from human urine by struvite precipitation. *International Journal of Environment and Waste Management*, 3 (3-4), 382-392.

- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Topçuoğlu, S. ve Tatl, M.B.** (2006). Urea hydrolysis in anthropogenic nutrient solution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (8a), 715-719.
- Türkiye Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)** (1996). Lületaş-tabakalı sepiyolit-atapulgit (paligorskit), grafit, mika, barit talk, alunit, zeolit. *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu*, Cilt 1, Mart 1996.
- Türkiye Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)** (2001). *Genel Endüstri Mineralleri II (mika-zeolit-lületaş) Çalışma Grubu Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Türkiye Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı** (2000). *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı*. Gübre Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Ankara.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)** (2012). Temel istatistikler, Tarım alanları. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)** (2013). Tarımsal gübre istatistikleri, kimyasal gübre kullanımı. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001.
- Udert, K.M., Larsen, T.A., Biebow, M. ve Gujer, W.** (2003a). Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system. *Water Research*, 37 (11), 2571-2582.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. ve Gujer, W.** (2003b). Estimating the precipitation in urine-collecting systems. *Water Research*, 37 (11), 2667-2677.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. ve Gujer, W.** (2006). Fate of major compounds in source-separated urine. *Water Science and Technology*, 54 (11-12), 413-420.
- United Nations Development Programme (UNDP)** (2014). Millenium Development Goals Report.
- Valsami-Jones, E. (ed)** (2004). *Phosphorus in environmental technologies – principles and applications*. IWA Publishing, Londra, İngiltere.
- Vasanth Kumar, K.** (2006). Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1538-1544.
- Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon E. ve Stintzing A.R.** (2004). Tentative guides for agricultural use of urine and faeces. İçinde C. Werner ve diğ. (Editör.), *“Ecosan – closing the loop” Proceedings of IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, (s.101-108). Eschborn: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH Publications.
- Wach, F.G.** (2007). *Sürdürülebilir atıksu yönetimi ve ekolojik kanalizasyon sistemleri*. TÜBİTAK MAM Kimya ve Çevre Enstitüsü Zer0-M-Sürdürülebilir Kalkınma için Atıksu Yönetimi Eğitim Notları, 16-17 Nisan 2007.
- Wang, Y., Lin, F. ve Pang, W.** (2008). Ion Exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2-3), 371-375.

- Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S. ve Zhu, T.** (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 735-740.
- Weatherley, L.R. ve Miladinovic, N.D.** (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38, 4305-4312.
- Weber, W.J.** (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley Interscience, New York.
- Werner, C.** (2006). ECOSAN Project at the GTZ headquarters at main office building. *4th World Water Forum Mexico City*, Meksika, 16-22 Mart.
- WHO Guidelines** (2006) Excreta and greywater use in agriculture, *The Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*, Cilt IV, İsviçre.
- Winker, M., Faika, D., Gulyas, H. ve Otterpohl, R.** (2008a). A comparison of human pharmaceutical concentrations in raw municipal wastewater and yellowwater. *Science of the Total Environment*, 399, 96-104.
- Winker, M., Tetttenborn, F., Faika, D., Gulyas, H. ve Otterpohl, R.** (2008b). Comparison of analytical and theoretical pharmacetutical concentrations in human urine in Germany. *Water Research*, 42, 3633-3640.
- Yurdakul, İ.** (2009). *Ağır bünyeli toprakta bazı toprak bileşenlerinin fosfor adsorpsiyon kapasitesine etkilerinin Langmuir izoterm modelleri ile araştırılması*. (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yurtoğlu, A.** (2007). *Türk klinoptilolitlerinin minerolojik özelliklerinin iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderim kapasitesi üzerindeki etkileri*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

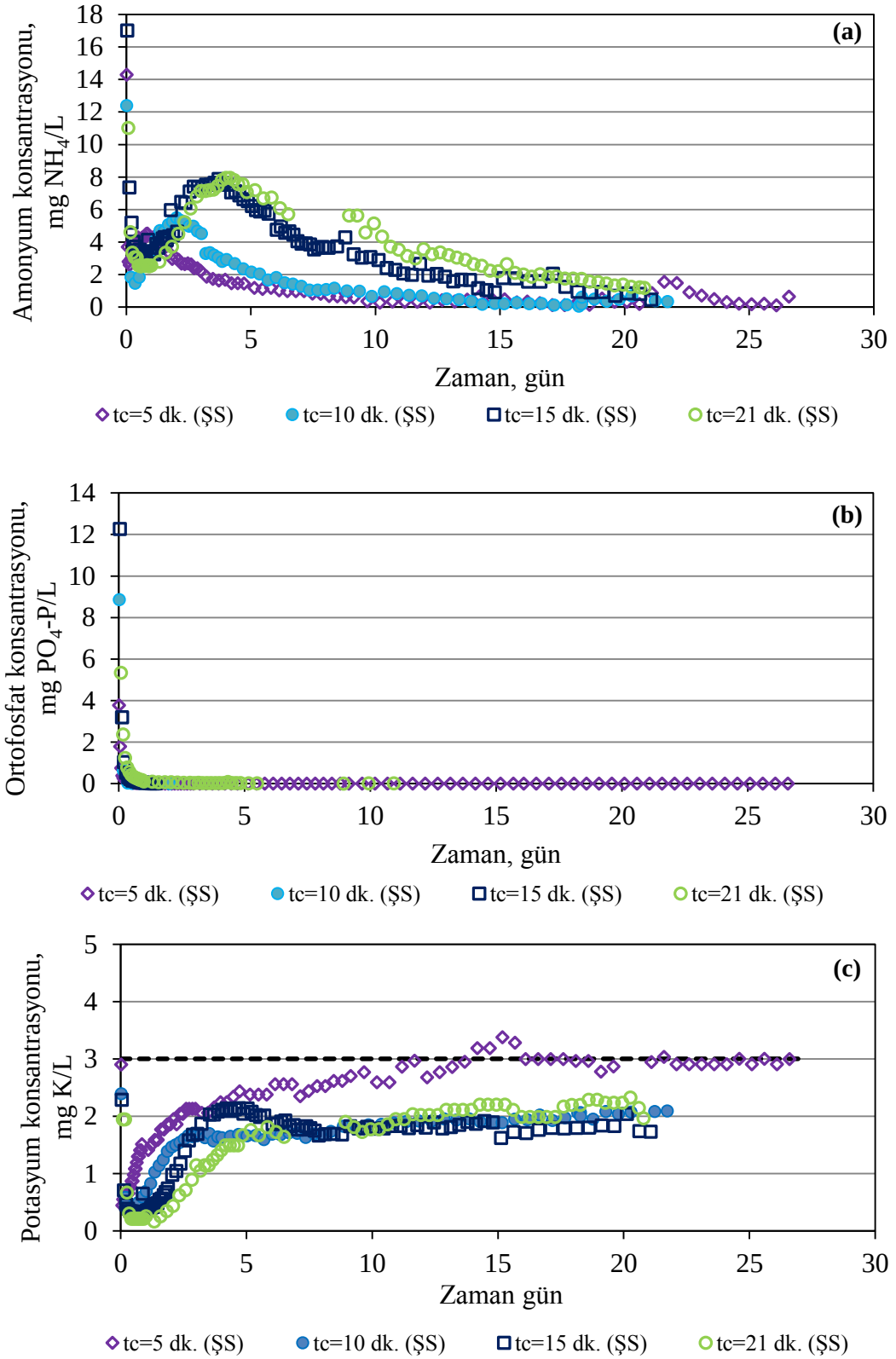
EKLER

EK A: Yüklenmiş klinoptilolitten şebeke suyu ve yağmur suyuyla farklı temas sürelerinde geri kazanım deneyleri

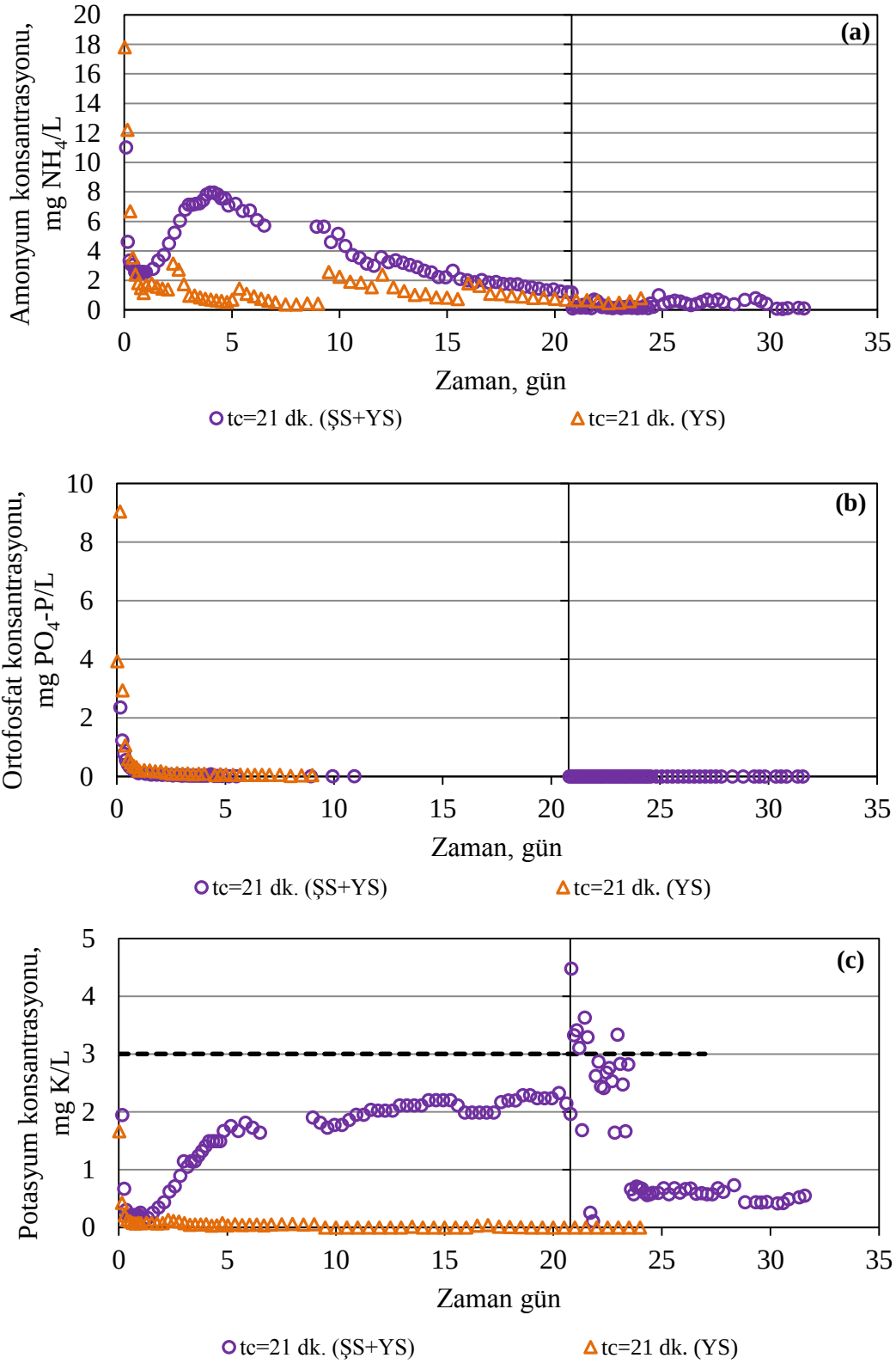
EK B: Sera denemelerinde hasat zamanına göre arpa ve kolzanın saksı, yeşil aksam ve köklerinin gösterimi

EK C: Anket soruları

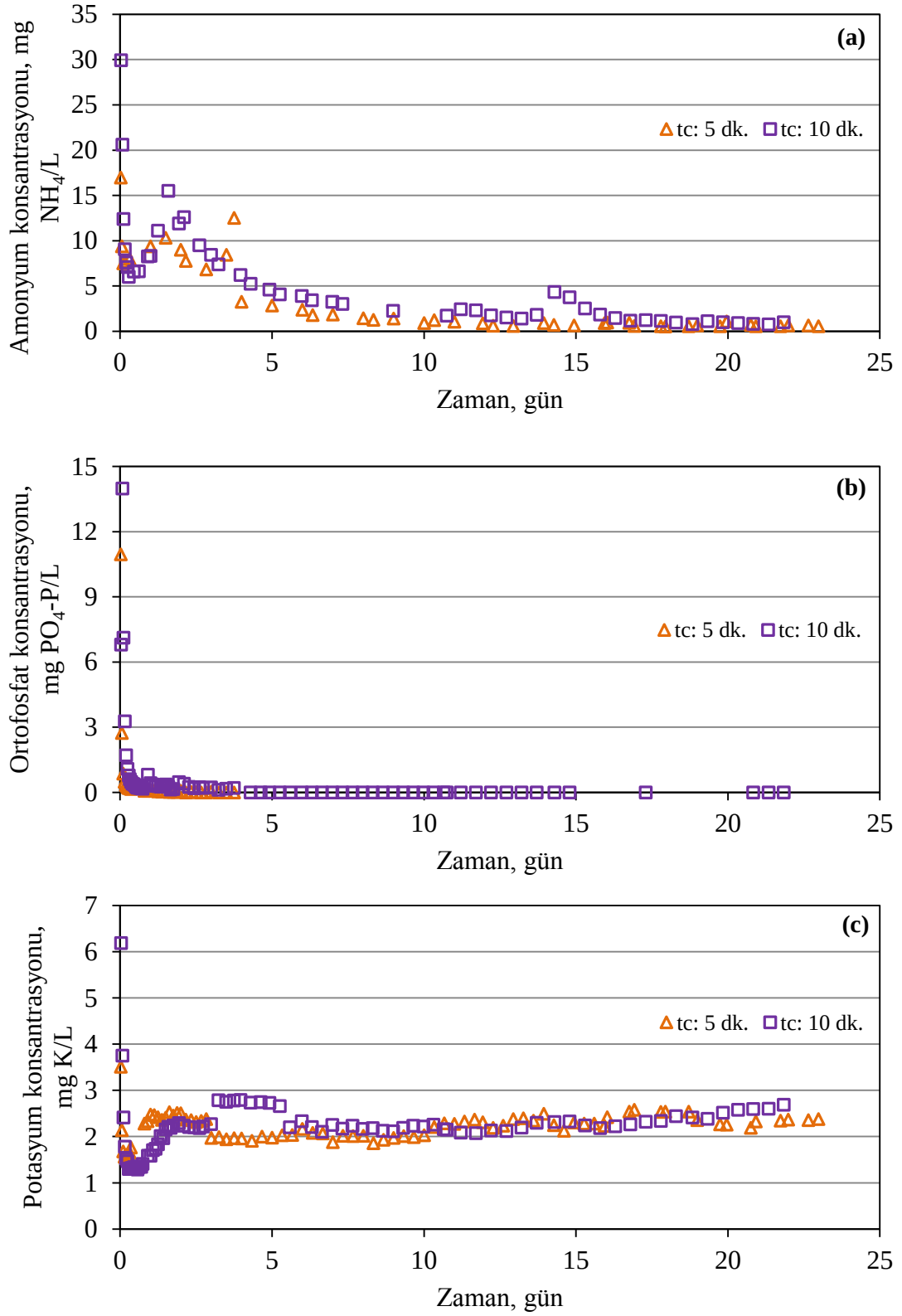
EK A: Yükl nmiş klinoptilolitten şebeke suyu ve yağmur suyuyla farklı temas sürelerinde geri kazanım deneyleri



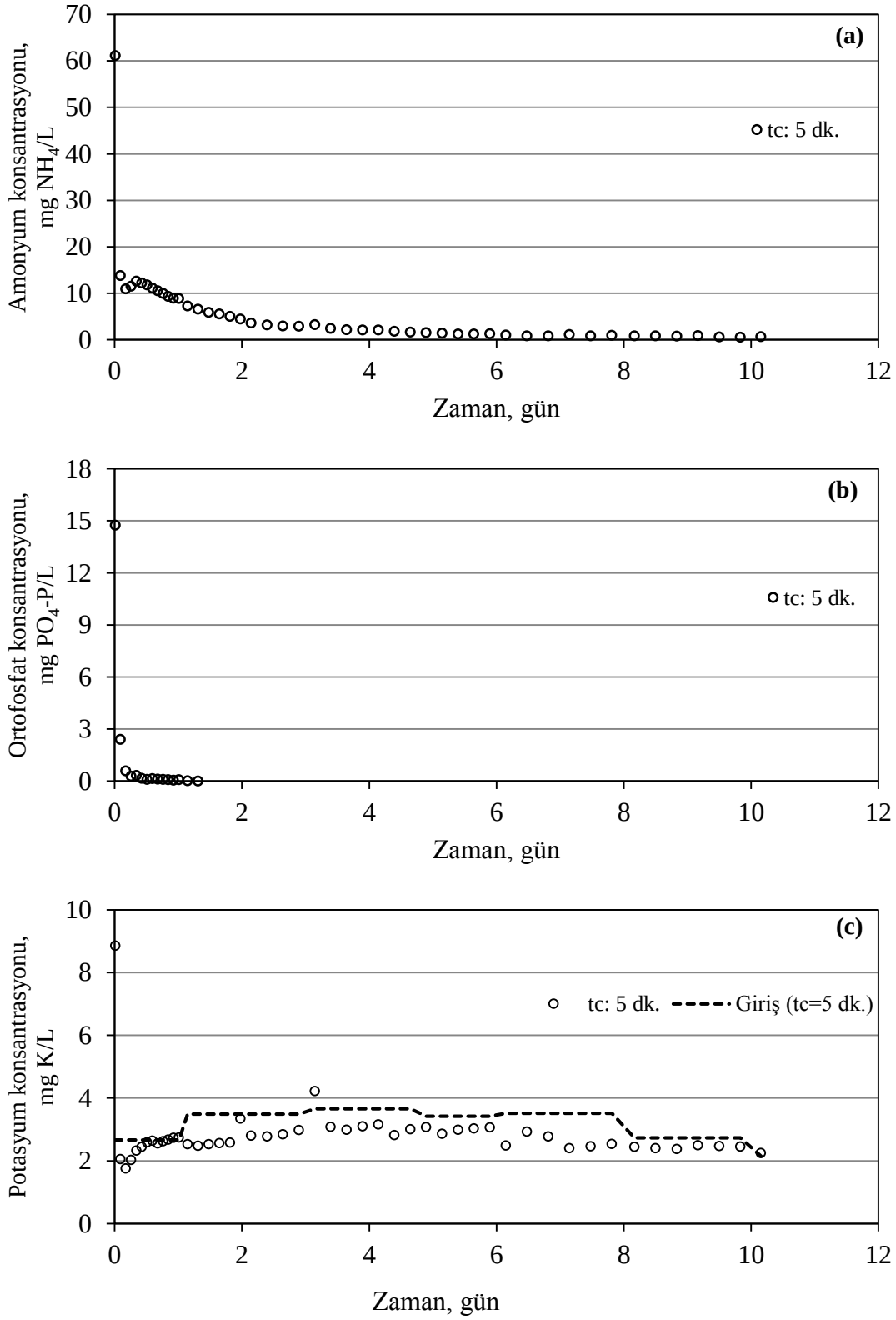
şekil A.1 : 1. sette y kl nmiş klinoptilolitten 5, 10, 15 ve 21 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.



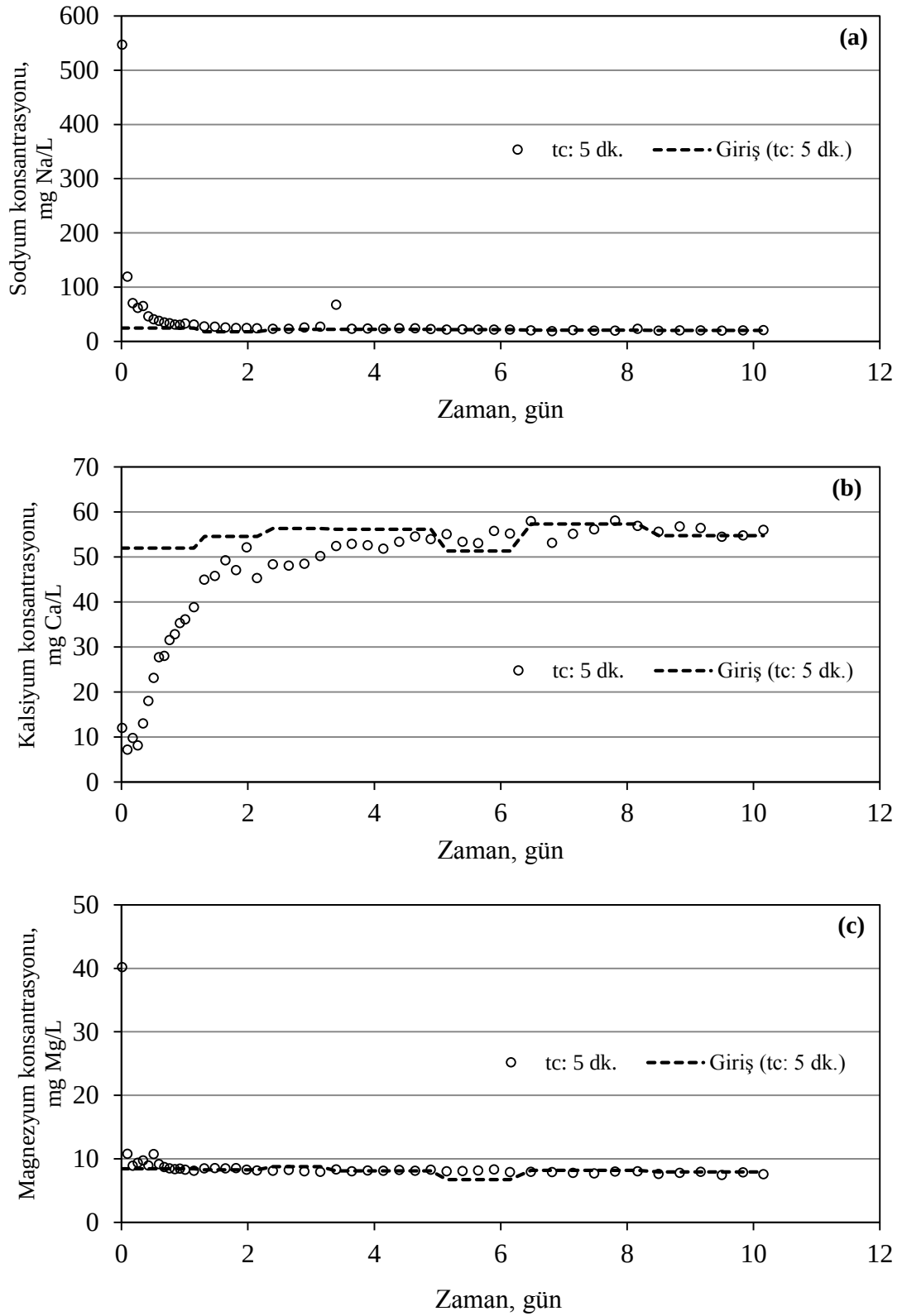
Şekil A.2 : 1. sette yüklenmiş klinoptilolitten 21 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyu ve yağmur suyuunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.



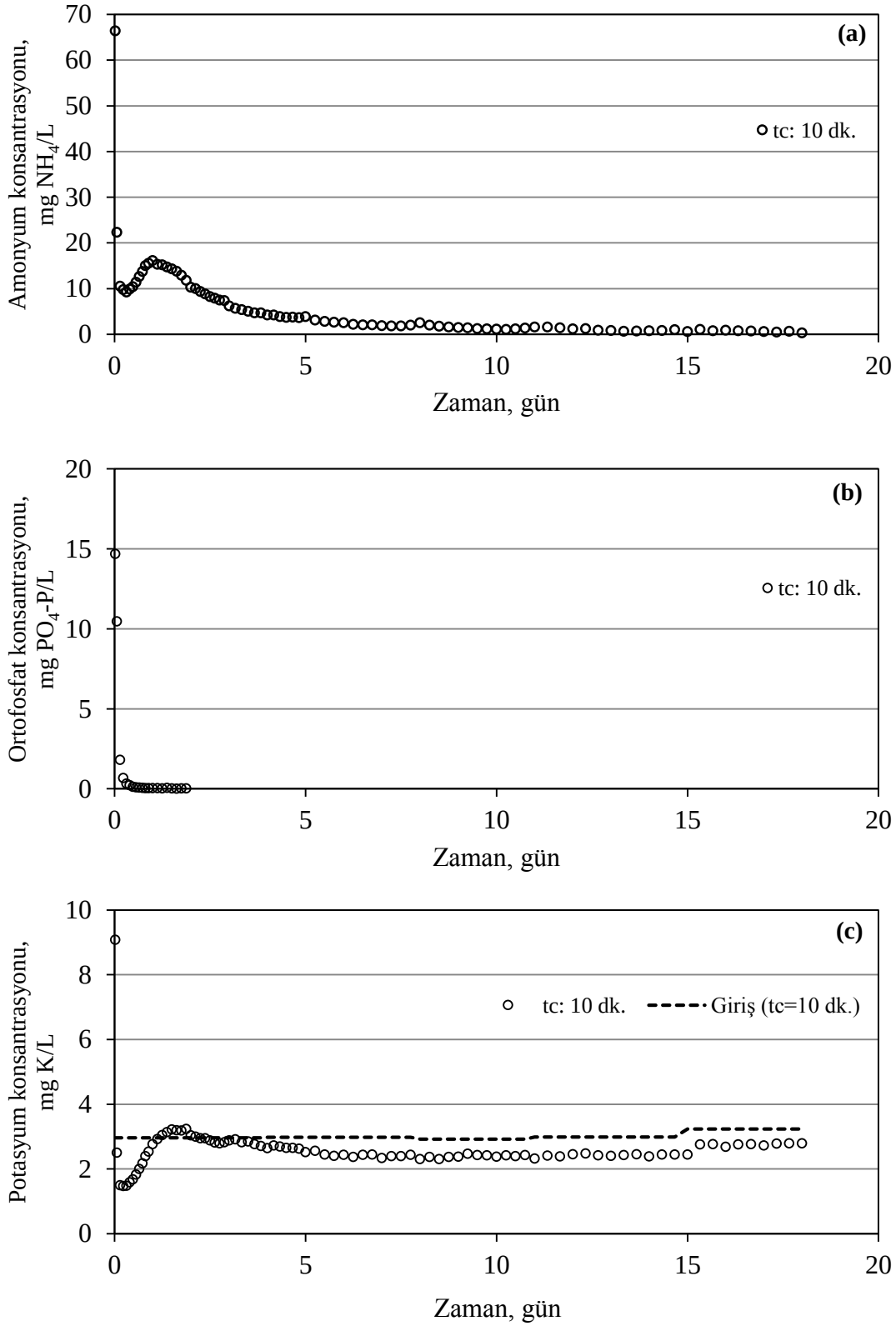
Şekil A.3 : 2. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 ve 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyun da amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre değişimi.



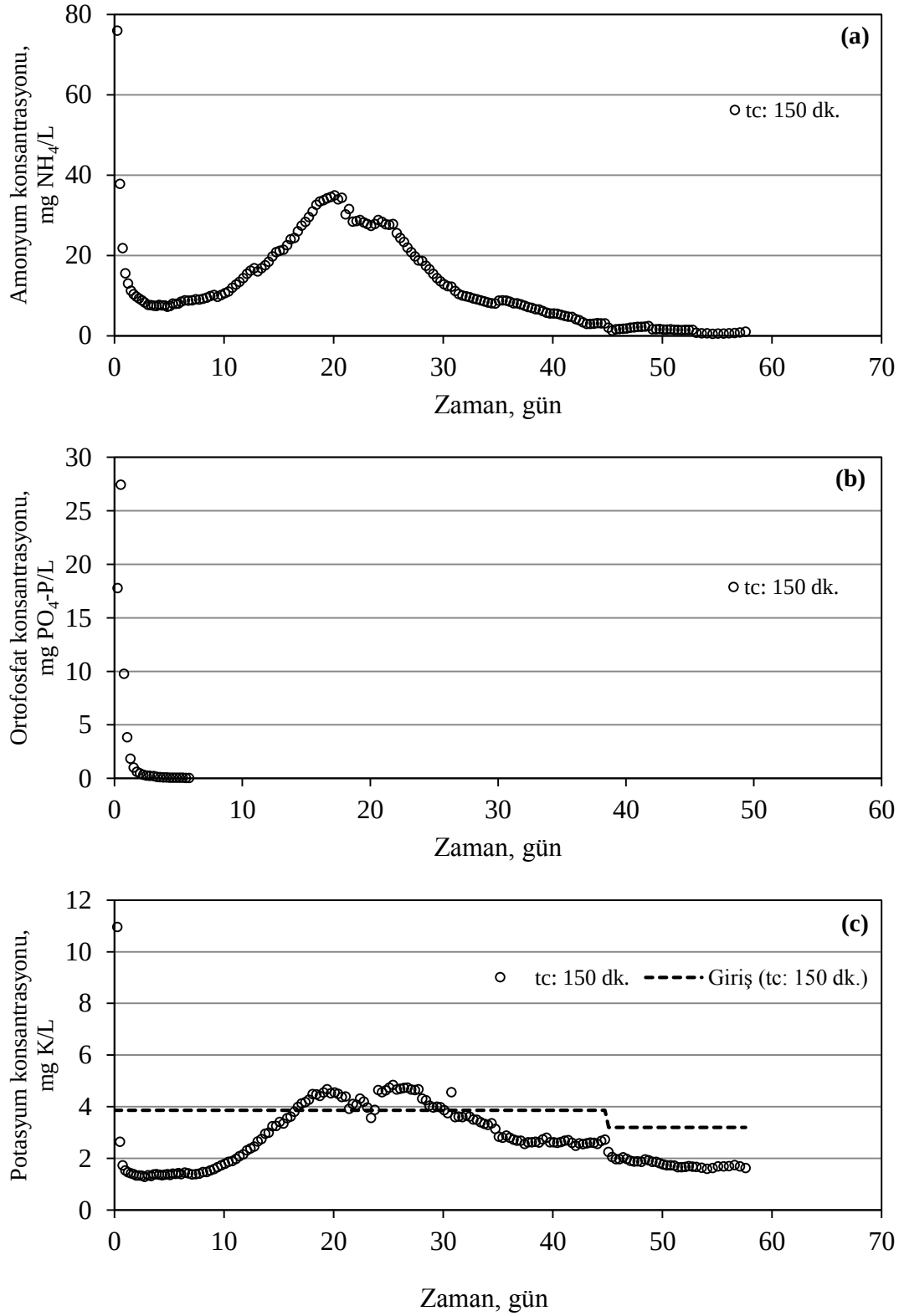
Şekil A.4 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyun da amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.



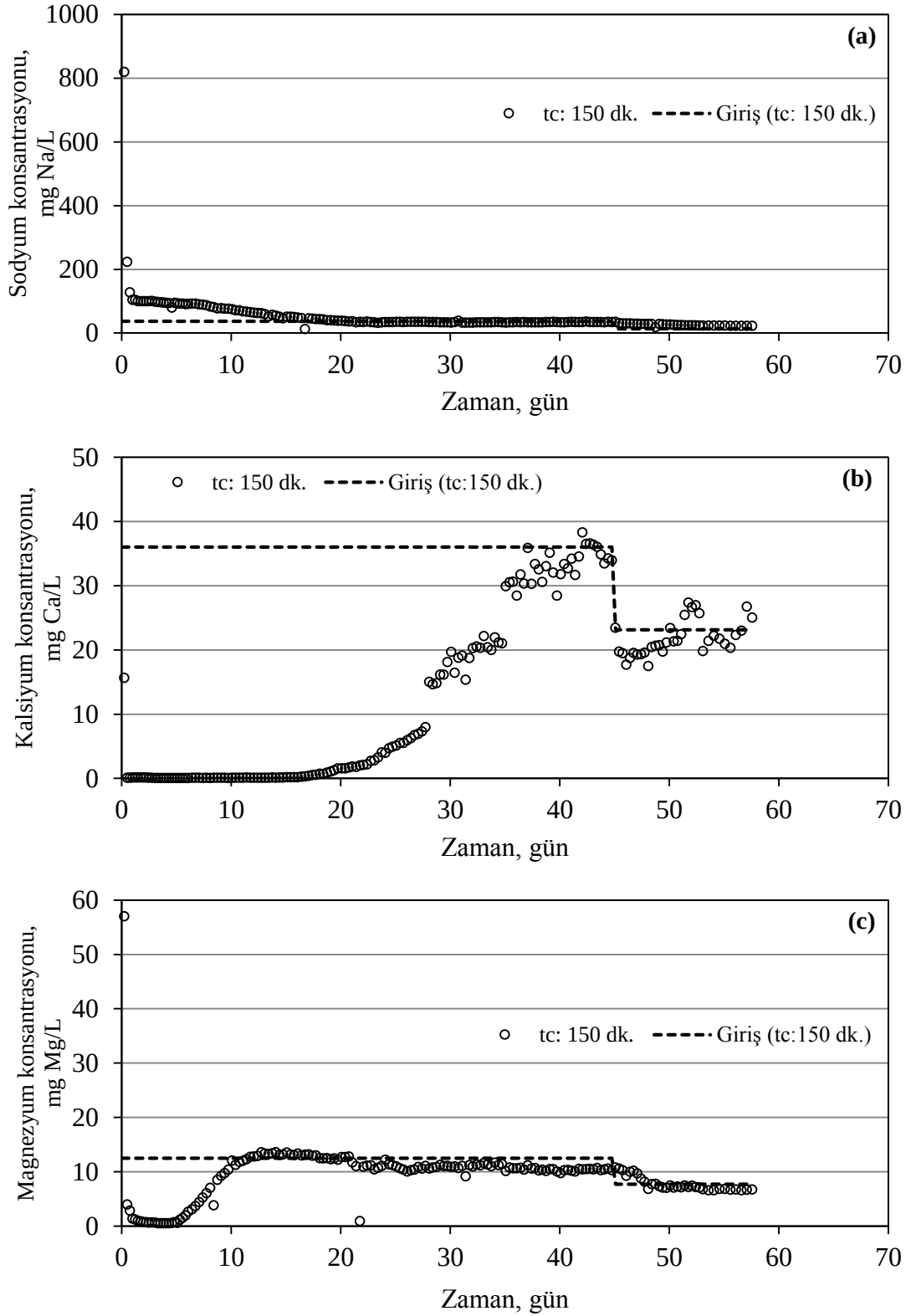
Şekil A.5 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 5 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyun da sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.



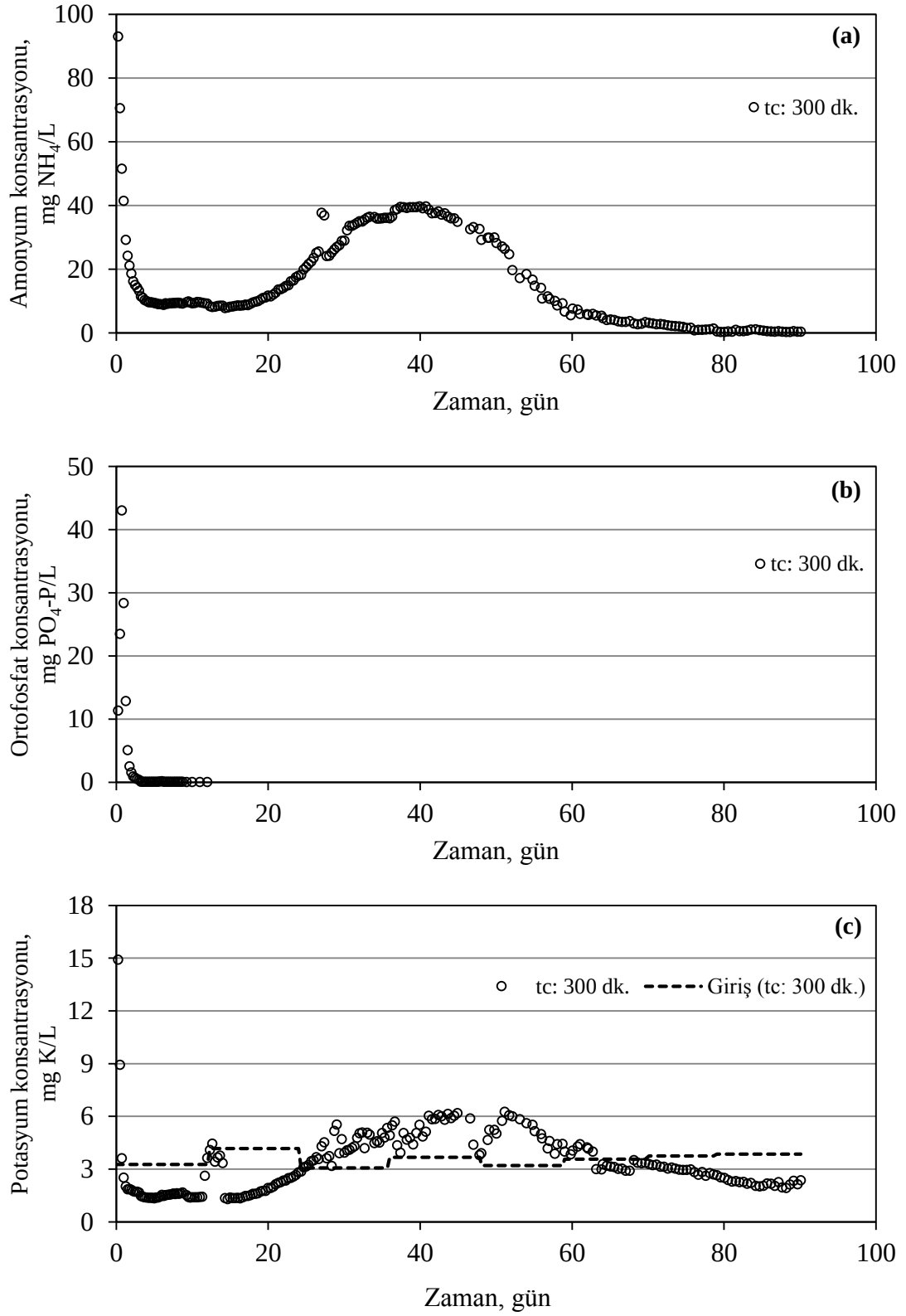
Şekil A.6 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 10 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyuunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.



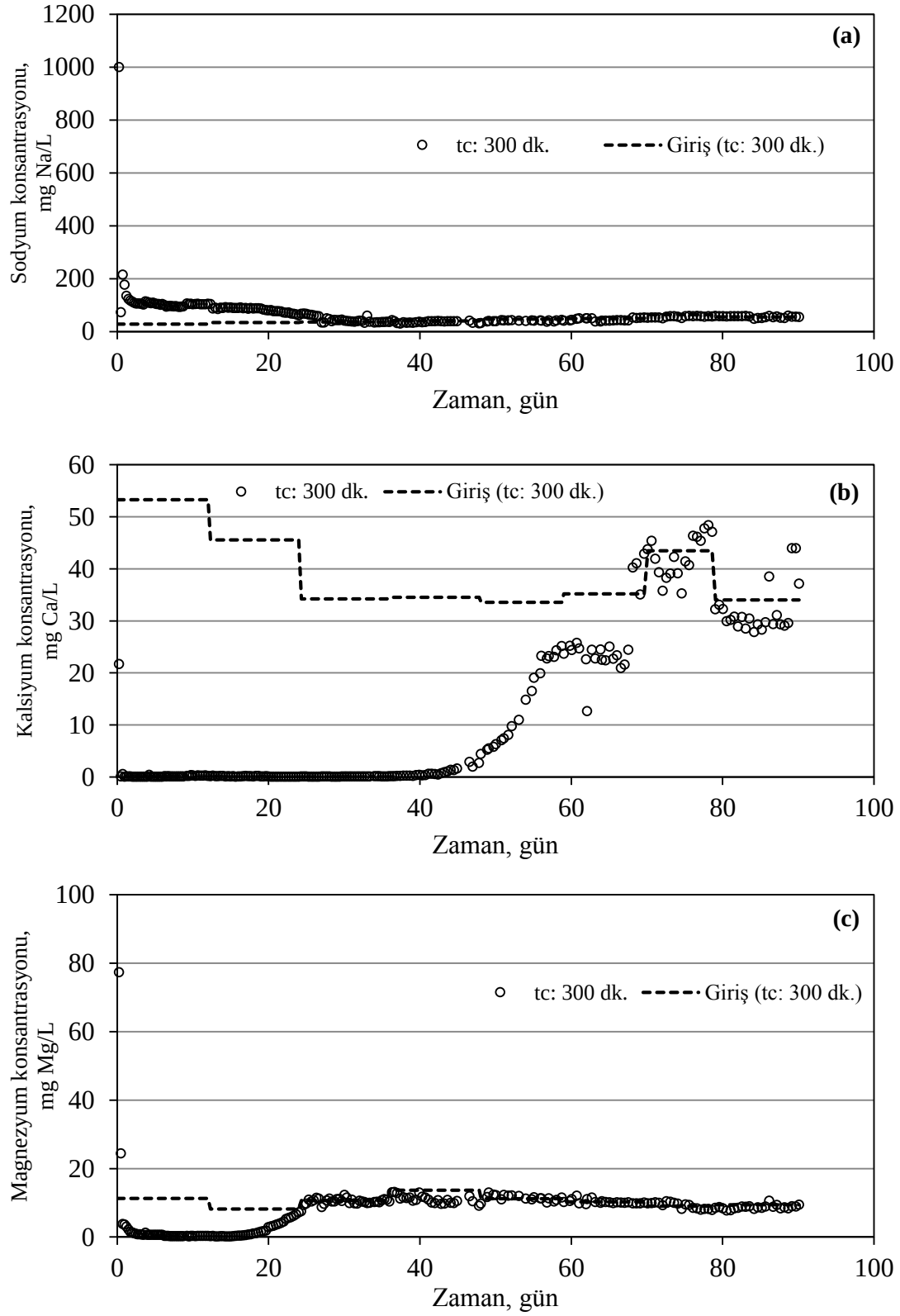
Şekil A.7 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.



Şekil A.8 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 150 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyuunda sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.

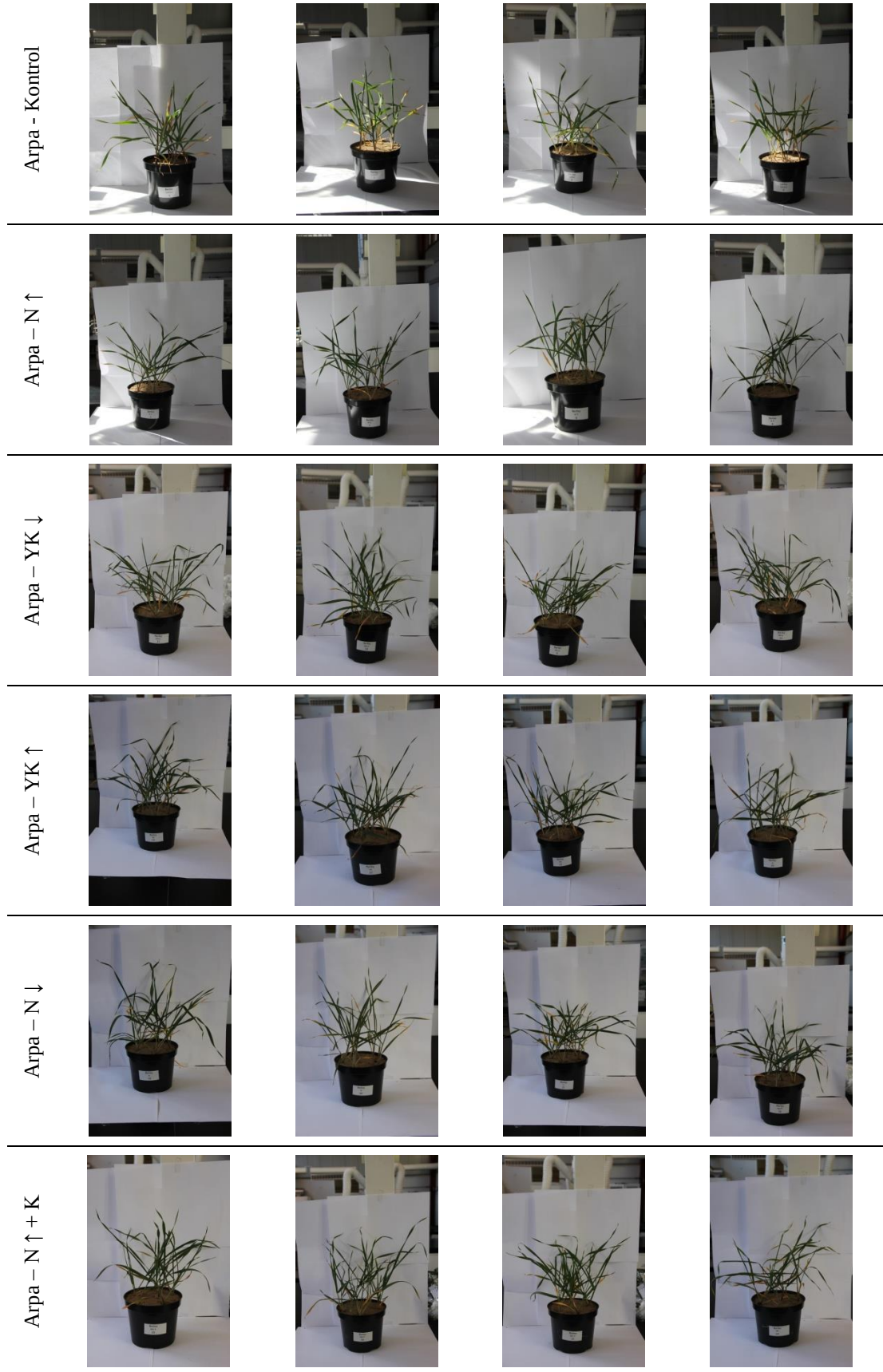


Şekil A.9 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyuunda amonyum (a), ortofosfat (b) ve potasyumun (c) zamana göre salınımı.



Şekil A.10 : 3. sette yüklenmiş klinoptilolitten 300 dakika temas süresinde geçirilen şebeye suyun da sodyum (a), kalsiyum (b) ve magnezyumun (c) zamana göre değişimi.

EK B: Sera denemelerinde hasat zamanına göre arpa ve kolzanın saksı, yeşil aksam ve köklerinin gösterimi



Şekil B.1 : 1. hasat zamanı arpa saksıları.

Arpa - Kontrol



Arpa – YK ↑



Arpa - YK ↑



Arpa - N ↓



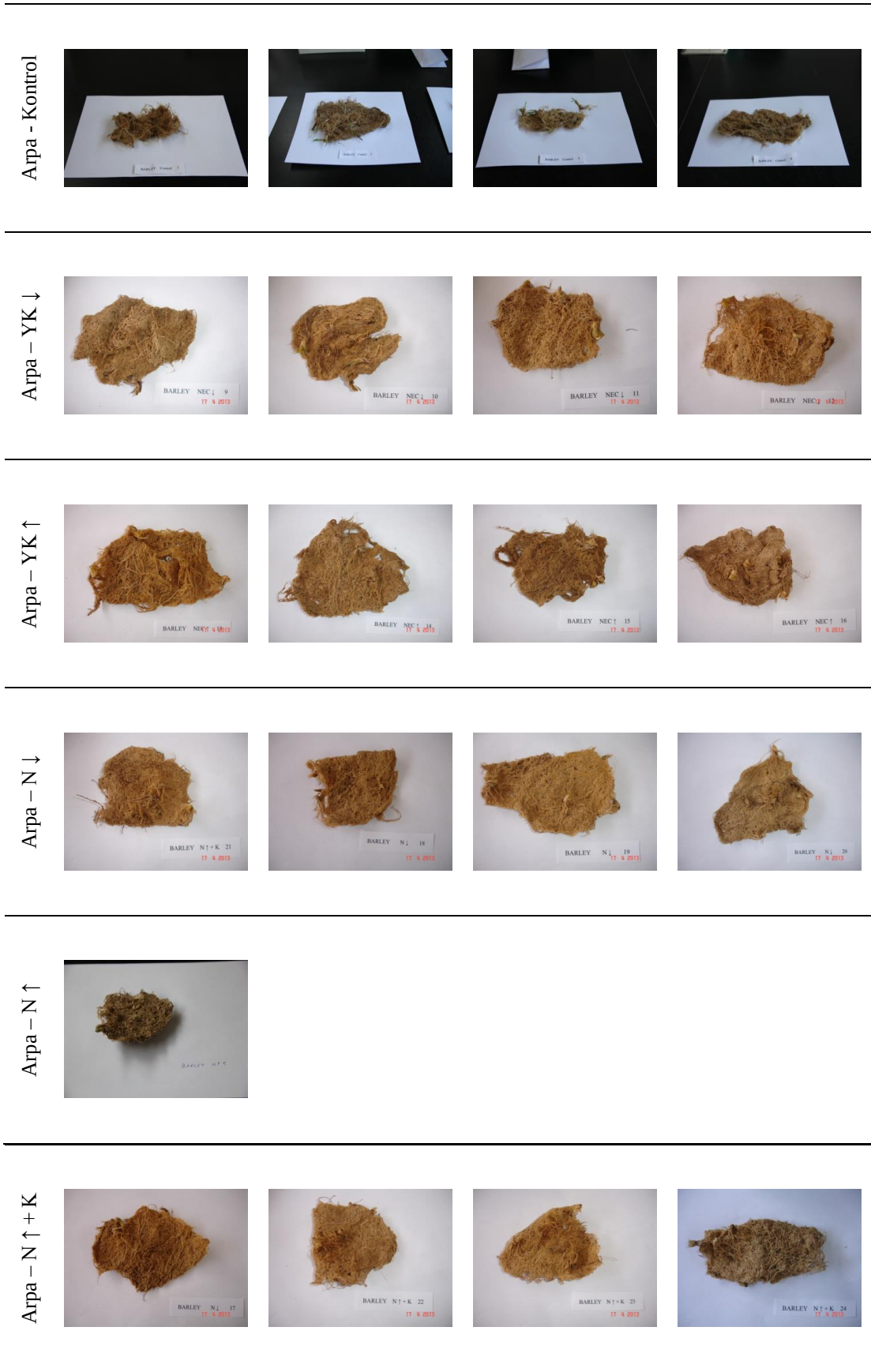
Arpa - N ↑



Arpa - N ↑ + K



Şekil B.2 : 1. hasat zamanı arpa yeşil aksamaları.



Şekil B.3 : 1. hasat zamanı arpa kökleri.

Kolza - Kontrol



Kolza - YK ↓



Kolza - YK ↑



Kolza - N ↓



Kolza - N ↑

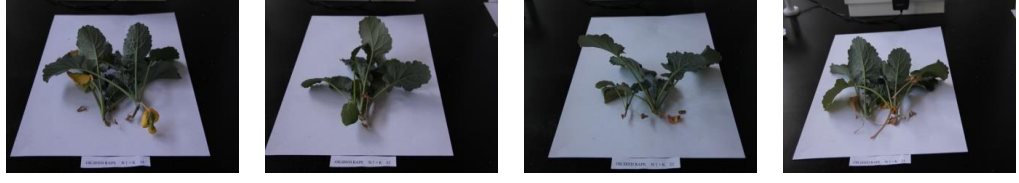


Kolza - N ↑ + K



Şekil B.4 : 1. hasat zamanı kolza saksıları.

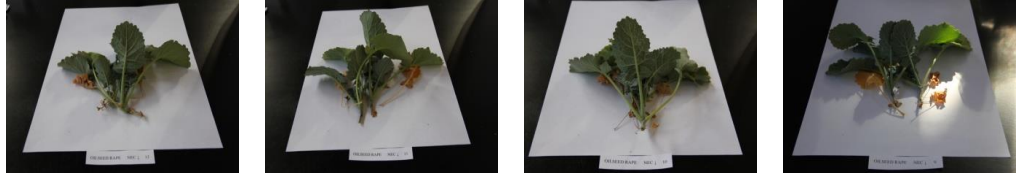
Kolza - Kontrol



Kolza - YK ↓



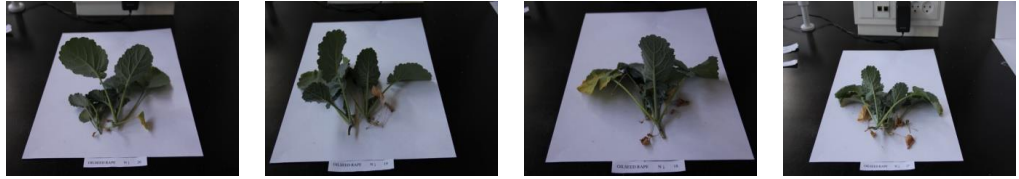
Kolza - YK ↑



Kolza - N ↓



Kolza - N ↑



Kolza - N ↑ + K



Şekil B.5 : 1. hasat zamanı kolza yeşil aksamı.

Kolza - Kontrol



Kolza - YK ↓



Kolza - YK ↑



Kolza - N ↓



Kolza - N ↑

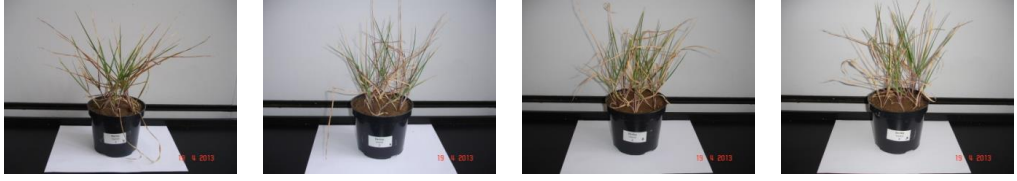


Kolza - N ↑ + K

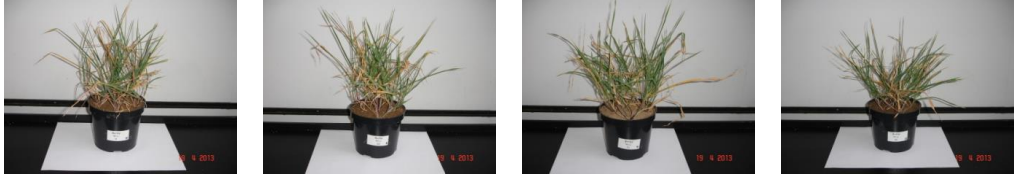


Şekil B.6 : 1. hasat zamanı arpa kökleri.

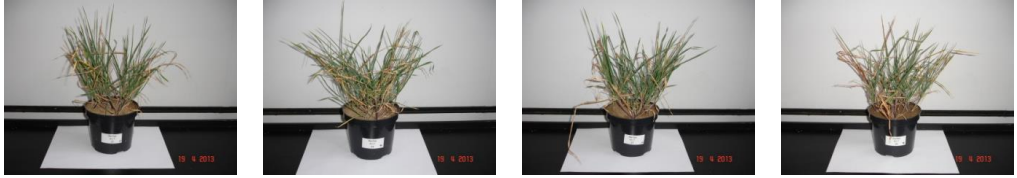
Arpa - Kontrol



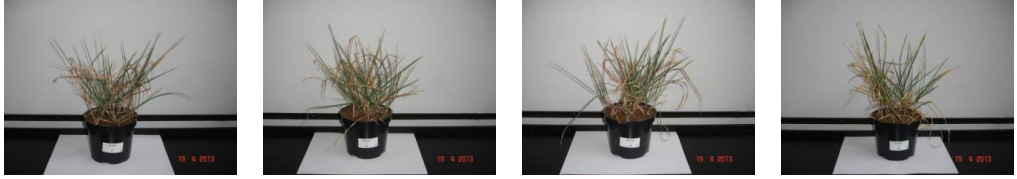
Arpa - YK ↓



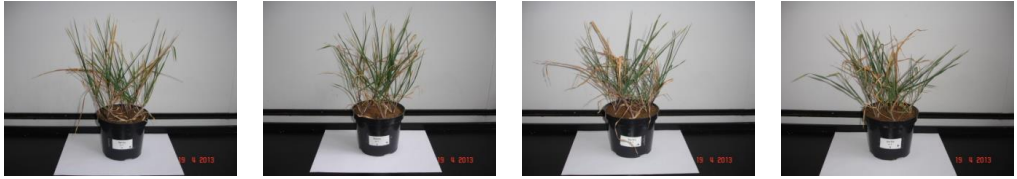
Arpa - YK ↑



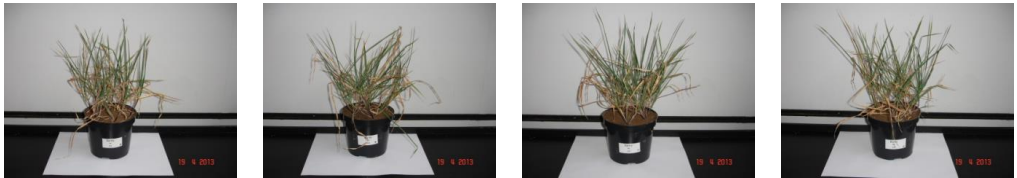
Arpa - N ↓



Arpa - N ↑



Arpa - N ↑ + K



Şekil B.7 : 2. hasat zamanı arpa saksıları.

Arpa - Kontrol



Arpa – YK ↑



Arpa - YK ↑



Arpa - N ↓



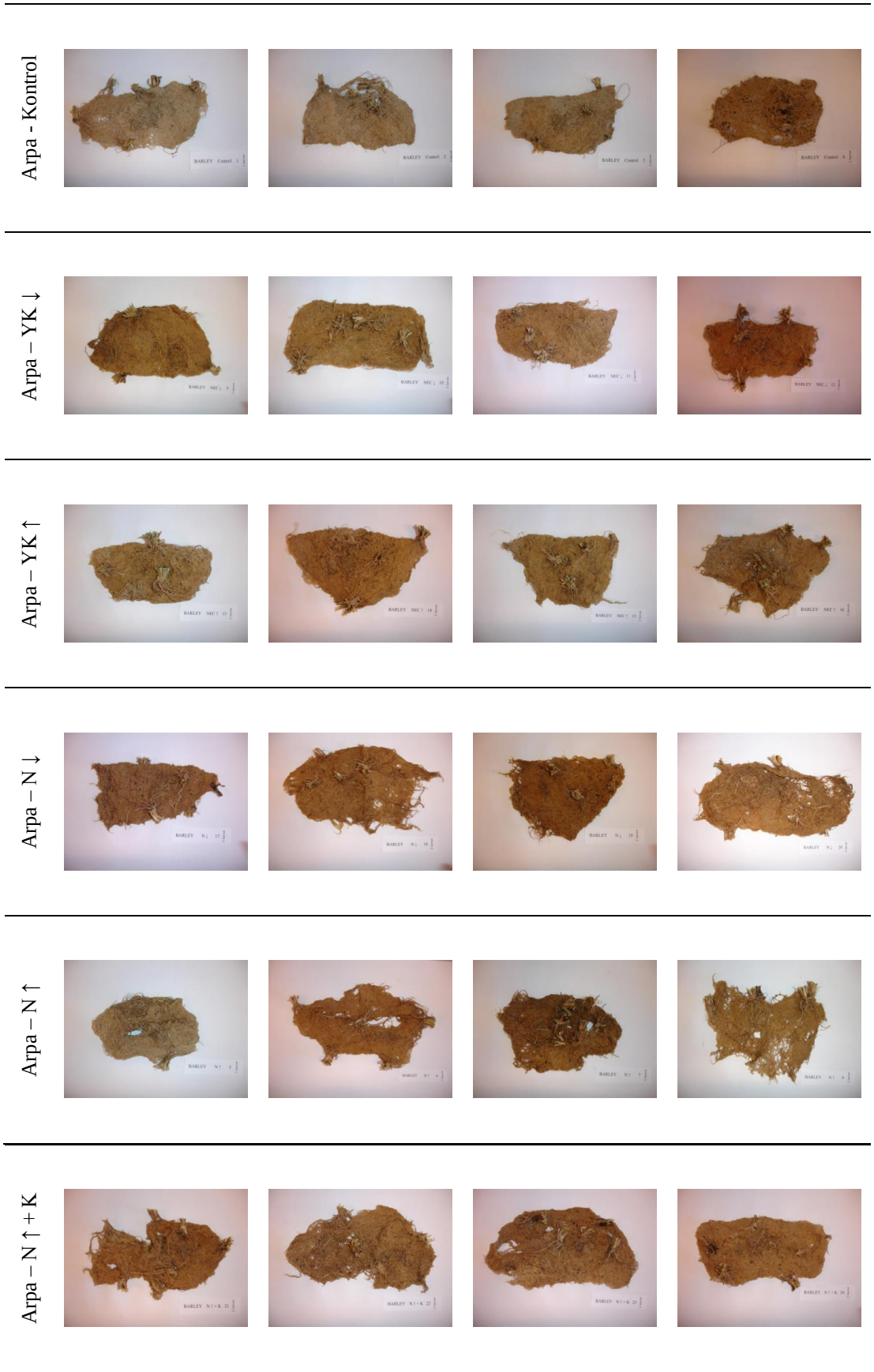
Arpa - N ↑



Arpa - N ↑ + K



Şekil B.8 : 2. hasat zamanı arpa yeşil aksamı.



Şekil B.9 : 2. hasat zamanı arpa kökleri.

Kolza - Kontrol



Kolza - YK ↓



Kolza - YK ↑



Kolza - N ↓



Kolza - N ↑



Kolza - N ↑ + K



Şekil B.10 : 2. hasat zamanı kolza saksıları.

Kolza - Kontrol



Kolza - YK ↓



Kolza - YK ↑



Kolza - N ↓



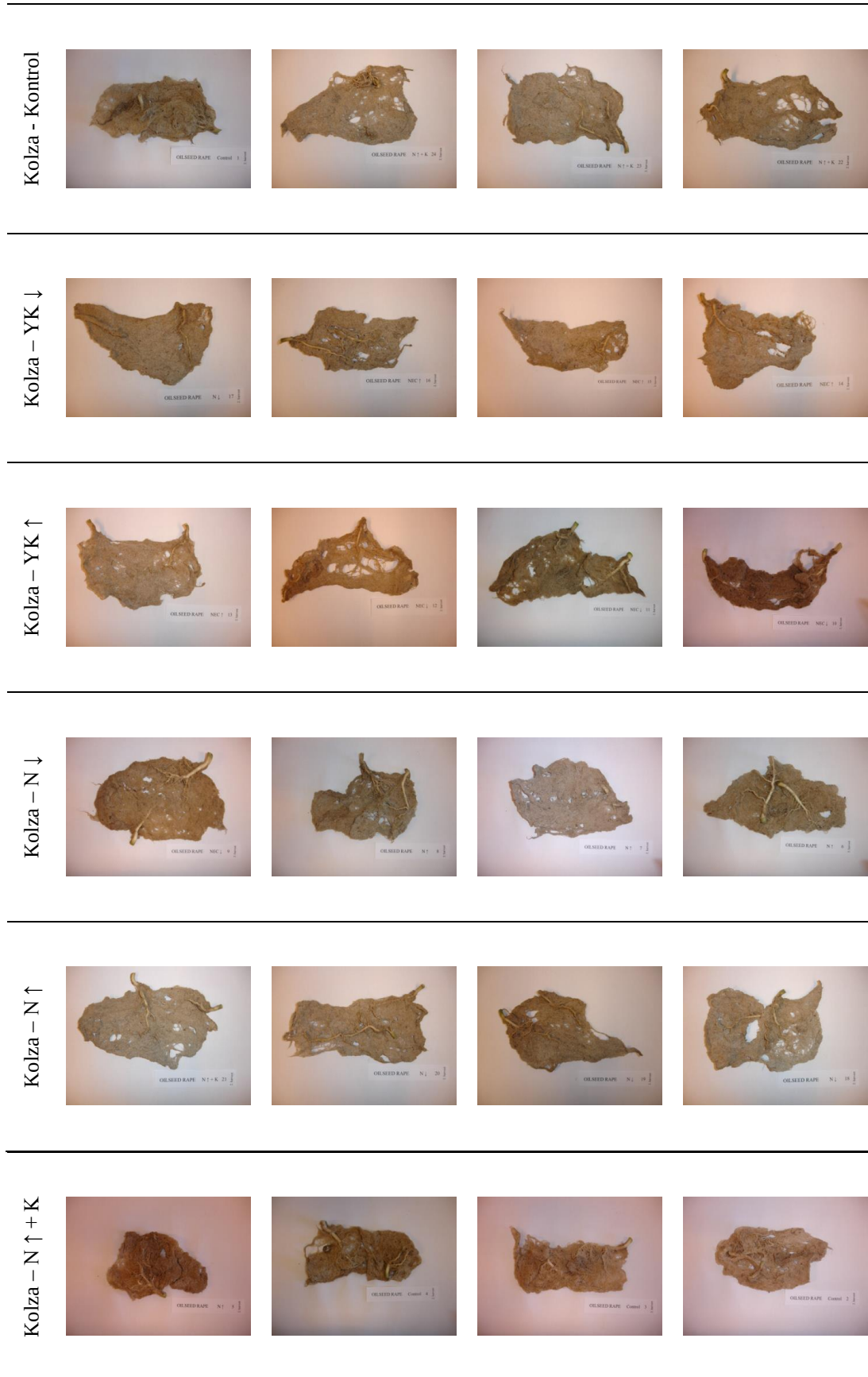
Kolza - N ↑



Kolza - N ↑ + K



Şekil B.11 : 2. hasat zamanı kolza yeşil aksamaları.



Şekil B.12 : 2. hasat zamanı kolza kökleri.

EK C: Anket soruları



Çevre Mühendisliği Bölümü

Doktora Tezi – Anket Çalışması

Yaşınız :

Cinsiyetiniz :

Eğitim durumunuz:

Mezun olduğunuz bölüm:

Mesleğiniz :

İkamet ettiğiniz şehir:

Kaç yıldır bu şehirde yaşıyorsunuz?:

Büyükşehir haricinde bir yerleşimde yaşadınız mı? / Evet ise kaç yıl?:

➤ Satın aldığınız tarımsal ürünlerin yetiştirilme koşullarına dikkat eder misiniz?

☐ Evet

☐ Hayır

➤ Tarımda gübre kullanımını onaylıyor musunuz?

Doğal gübre

☐ Evet

☐ Hayır

Suni gübre

☐ Evet

☐ Hayır

➤ İnsan idrarının toprağa doğrudan uygulanıp gübre olarak kullanılmasını onaylamısınız?

(İnsan idrarı bitkiler için gerekli olan besin maddelerinin birçoğunu içerir ve üretimde doğal gübre olarak kullanılabilir)

Süs bitkileri, bahçe peyzajı için:

☐ Evet

☐ Hayır, çünkü:

Pişirilerek tüketilebilen gıda ürünleri için (tahıl, sebze vb.):

☐ Evet

☐ Hayır, çünkü:

Çiğ tüketilebilen gıda ürünleri için:

☐ Evet

☐ Hayır, çünkü:

➤ Siz insan idrarının doğrudan kullanımıyla gübrelenerek yetiştirilmiş ürünleri kullanır mısınız?

Süs bitkileri, bahçe peyzajı için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Piştirilerek tüketilebilen gıda ürünleri için (tahıl, sebze vb.):

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Çiğ tüketilebilen gıda ürünleri için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

➤ İnsan idrarının işlenmesiyle elde edilecek bir gübrenin kullanımını onaylar mısınız?

Süs bitkileri, bahçe peyzajı için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Piştirilerek tüketilebilen gıda ürünleri için (tahıl, sebze vb.):

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Çiğ tüketilebilen gıda ürünleri için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

➤ Siz işlenen insan idrarından elde edilecek gübreyle yetiştirilmiş ürünleri kullanır mısınız?

Süs bitkileri, bahçe peyzajı için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Piştirilerek tüketilebilen gıda ürünleri için (tahıl, sebze vb.):

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Çiğ tüketilebilen gıda ürünleri için:

☐ Evet ☐ Hayır, çünkü:

Ekleme istediğiniz görüşleriniz:

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayşe Dudu ALLAR
Doğum Yeri ve Tarihi: Yalvaç - 30.10.1980
E-Posta: allar@itu.edu.tr
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü, 03.06.2002.
Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği, 14.07.2006.

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi, Ocak 2009 - Eylül 2013.

Çamlıca Kız Lisesi 3.lükle mezuniyet, 1997.

Yurtdışı Deneyimi:

Copenhagen University, Department of Plant and Environmental Sciences: 26.10.2012 – 11.06.2013

Yayın Listesi:

Uluslararası makale

1. **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2015) Stagewise processing of yellow water using clinoptilolite for N&P recovery and higher residual quality. *Water Science and Technology* (baskıda). doi: 10.2166/wst.2015.176.
2. Samsunlu, A., Beler Baykal, B., Aksoy, Y. ve **Allar, A.D.** (2015). Population agglomerations and its implication in developing countries: A survey of green areas in the Turkish Megacity Istanbul. *International Journal of Electronics; Mechanical and Mechatronics Engineering*, 4 (1), 713-724.
3. Beler-Baykal, B., **Allar, A.D.** ve 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 (4), 811-817. doi: 10.2166/wst.2011.324.

4. Beler Baykal, B., Kocaturk, 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 (10), 2515-2520. doi: 10.2166/wst.2009.614.
5. Beler Baykal, B., ve **Allar, A.D.** (2008). Upgrading a fertilizer production wastewater effluent quality for ammonium discharges through ion exchange with clinoptilolite. *Environmental Technology*, 29 (6), 665-672. doi: 10.1080/0959330801987004.

Ulusal makale

1. Beler Baykal, B., **Allar, A.D.** ve Bozkır, E.D. (2008). ECOSAN yaklaşımı, kaynakta ayrılmış idrarın tarımda uygulanması ve halkın kabulü üzerine bir ön çalışma. *Çevre Bilim Teknoloji Dergisi*, 3 (1), 21-30.
2. Beler Baykal, B. ve **Allar, A.D.** (2007). ECOSAN: Ekolojik evsel atık su yönetimi. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 17 (3), 3-12.

Uluslararası bildiri

1. **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2014) An investigation of applicability of nutrients recovered from urine diversion in a summer housing site: self-sufficiency based on nitrogen balance. *12th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Systems & 4th Specialised Conference on Resources Oriented Sanitation*, Muscat, Sultanate of Oman, 2-4 Kasım.
2. **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2013). Phosphorus recovery from source separated human urine upon processing with clinoptilolite. *WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery 2013, Trends in Resource Recovery and Use*, Vancouver, Kanada, 28-31 Temmuz 2013.
3. Beler Baykal, B. Sari, B., Kocaturk, N.P. ve **Allar A.D.** (2011). A comparative study of the recovery of ammonium from clinoptilolite exhausted with conventional domestic wastewater and with source separated human urine. *WEF - IWA Nutrient Recovery and Management 2011: Inside and Outside the Fence*, Miami, Florida, A.B.D., 9-12 Ocak.
4. Beler Baykal, B., **Allar, A.D.** and Bozkır, E.D. (2011). A preliminary survey of the public acceptance of the use of human urine as fertilizer in Turkey. *3rd International Congress Wastewater in Small Communities towards the Water Framework Directive (WFD) and the Development Goals (MDG)*, Sevilla, İspanya, 25-28 Nisan.
5. Beler Baykal, B., Ceren, B., Baykal, M.A. ve **Allar, A.D.** (2009). Pleasure craft/commercial craft based routine pollution at the shores of Mugla and implications of the MARPOL Convention. *13th Congress of International Maritime Association of Mediterranean, IMAM 2009*, İstanbul, Türkiye, 12-15 Ekim.
6. Beler Baykal, B., **Allar, A.D.** ve Atacan Ogut, A. (2009). Seasonal population variation in touristic areas and its implication on wastewater management – A case study from the Eastern Mediterranean Region. *15th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region*, Bari, İtalya, 7-11 Ekim.

7. Beler Baykal, B., **Allar, A.D.**, Inan, H. ve Cinar, S. (2005). A preliminary appraisal of simultaneous use of ion exchange and biological activity for the control of peak loads of ammonium. *IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*, Krakow, Polonya, 19-21 Eylül.
8. Beler Baykal, B., **Allar, A.D.** ve Cinar, S. (2005). An appraisal of the possible use of clinoptilolite as a biofilm support medium. *1st IWA – ASPIRE (Asia Pasific Regional Group) Conference*, Singapur, 10-15 Temmuz.
9. Beler Baykal, B., Cinar, S. ve **Allar, A.** (2003). An appraisal of ion exchange with clinoptilolite at higher ammonia concentrations. *6nd IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro Wastewater*, Seul, G.Kore, 11-13 Haziran.

Ulusal bildiri

1. Beler Baykal, B. ve **Allar, A.D.** (2012). Atıksularda amonyum ve azot kontrolünde klinoptilolit kullanımı ve geri kazanım. *İTÜ XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 17-19 Ekim.
2. Beler Baykal, B. ve **Allar, A.D.** (2008). Bodrum Yarımadasında atıksu yönetimi çerçevesinde mevsimsel nüfus değişkenliği, bireysel arıtma tesisleri ve gezinti tekneleri. *TMMOB Bodrum Yarımadasının Çevresel ve Yapısal Geleceği Sempozyumu*, Bodrum, Muğla, 6-9 Mart.
3. Beler Baykal, B., Çınar, S. ve **Allar, A.** (2003). Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi. 2. *Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, ODTÜ, Ankara, 22-24 Ekim.

Projeler

1. Bigadiç Klinoptilolitinin İyon Değişimi Yoluyla Sulardan Amonyum Giderim Potansiyelinin Değerlendirilmesi, TUBITAK MISAG-204 (Proje No: 101M068), 2005, İstanbul.
2. Amonyum İçeriği Yüksek Olan Atıksulardan Klinoptilolit Kullanılarak İyon Değişimi Yoluyla Amonyum Giderimi, İTÜ Araştırma ve Geliştirme Projesi (Proje No: 31181), 2006, İstanbul.
3. Katı Atık Oluşumu ve Karakterizasyonu Raporu, İzzet Öztürk, Nevzat Kor, Suat Tüylüoğlu, B. Hande Tezer, Aslı Özabalı, **Ayşe Dudu Allar**, Erol Çavuş, Hüseyin Karışan, Adnan Akça, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, MİMKO A.Ş., 2006, Ankara.

Tezler:

Allar, A.D. (2006). *Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan iyon değişimi ile amonyum giderimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Beler-Baykal, B., **Allar, A.D.** ve 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 (4), 811-817. doi: 10.2166/wst.2011.324.
- **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2013). Phosphorus recovery from source separated human urine upon processing with clinoptilolite. *WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery 2013, Trends in Resource Recovery and Use*, Vancouver, Kanada, 28-31 Temmuz.
- **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2014). An investigation of applicability of nutrients recovered from urine diversion in a summer housing site: self-sufficiency based on nitrogen balance. *12th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Systems & 4th Specialised Conference on Resources Oriented Sanitation*, Muscat, Sultanate of Oman, 2-4 Kasım.
- **Allar, A.D.** ve Beler Baykal, B. (2015). Stageswise processing of yellow water using clinoptilolite for N&P recovery and higher residual quality. *Water Science and Technology* (baskıda). doi: 10.2166/wst.2015.176.