



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

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE
SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail ŞİMŞEK

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Levent ALTAŞ

TEMMUZ 2011

AKSARAY

Her hakkı saklıdır

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

İsmail ŞİMŞEK'in "Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Sulardan Amonyum Giderimi" başlıklı Yüksek Lisans tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01.07.2011 tarih ve 2011/22-17 sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Levent ALTAŞ (Aksaray Üniversitesi)

1. Jüri : Doç. Dr. Şükrü DURSUN (Selçuk Üniversitesi)

2. Jüri : Doç. Dr. Mustafa IŞIK (Aksaray Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih : 20.07.2011

ONAY

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 3.8.2011 tarih ve 2011/23-4 sayılı kararı ile **İsmail ŞİMŞEK'in** Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans/Doktora derecesi alması onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Doç. Dr. Selçuk REİS

ÖNSÖZ

Dünyada giderek artan endüstrileşme ve beraberinde getirdiği çevre kirliliği her geçen gün daha büyük problemlere sebep olmaktadır. Bu kapsamda çevreyi korumak adına yapılan faaliyetler daha da önem kazanmaktadır. Kirlenmeyi önlemek adına çevreye yapılan yatırımlar ek maliyetler getirerek ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu sebeple çevre kirliliğinin önlenmesinde yapılan tüm yatırımlarda düşük enerji tüketen, minimum seviyede kirlletici oluşturan ve kirleticilerin geri kazanılarak tekrar kullanımına imkan veren süreçlere yönelinmektedir. Çalışmayı bu bağlamda değerlendirirsek, çevreye önemli olumsuz etkilere sahip bir kirleticinin (amonyum) bir yandan su ortamından giderilmesi ve diğer yandan dönüştürüldüğü form itibariyle ham madde veya katkı maddesi olarak kullanılabilmesi sebebiyle bu çalışmanın akademik literatüre belli ölçüde katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma TÜBİTAK ÇAYDAG 105Y262 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bilgi ve birikimlerini her seferinde benimle paylaşan, tez çalışmalarım boyunca birçok fedakarlık gösteren ve hiçbir desteğini esirgemeyen saygı değer hocalarım Yrd. Doç. Dr. Levent ALTAŞ (Aksaray Üniversitesi) ve Doç. Dr. Mustafa IŞIK'a (Aksaray Üniversitesi),

Bu çalışmam sırasında 105Y262 nolu projesiyle her türlü cihaz, sarf malzeme ve maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a,

Öğrenimim boyunca hep yanımda olan aileme,

Çalışma arkadaşlarım Uzm. Samet ÖZCAN (Aksaray Üniversitesi) ve Arş. Gör. Emine BAŞTÜRK'e (Aksaray Üniversitesi),

Desteklerini hep yanımda hissettiğim bölümdeki diğer hocalarıma TEŞEKKÜR
EDERİM.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Azot.....	1
1.2. Azot Döngüsü.....	1
1.3. Amonyak / Amonyum İyonu.....	3
1.4. Yüzeysel Sularda Azot Bileşiklerinin Kaynakları.....	5
1.5. Fosforlu Bileşikler ve Özellikleri.....	6
1.6. Fosfor Döngüsü.....	6
1.7. Yüzeysel Sularda Fosfor Kaynakları.....	8
1.8. Biyolojik Azot Giderimi.....	9
1.8.1. Nitrifikasyon.....	9
1.8.2. Denitrifikasyon.....	11
1.9. Kırılma Noktası Klorlaması.....	15
1.10. Havayla Sıyırma.....	16
1.11. Biyolojik Fosfor Giderimi.....	16
1.12. Amaç ve Kapsam.....	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	21
2.1. MAP (Magnezyum Amonyum Fosfat).....	21
2.2. MAP Çöktürmesine Etki Eden Faktörler.....	22
2.2.1. pH.....	22
2.2.2. Sıcaklık.....	24
2.2.3. Ortamdaki iyonların etkisi.....	25
2.2.4. Reaksiyon süresi.....	26
2.2.5. Mg:N:P molar oranları ve kullanılan kimyasallar.....	26
3. MALZEME ve YÖNTEM.....	29

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (DEVAM)

SAYFA NO

4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Farklı Fosfat ve Magnezyum Kaynaklarının Kullanımı.....	32
4.1.1. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO).....	32
4.1.2. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	34
4.1.3. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	35
4.1.4. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO).....	36
4.1.5. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	37
4.1.6. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	38
4.1.7. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	39
4.1.8. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	40
4.1.9. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO).....	41
4.2. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın 1:1:1 MAP Molar Oranında Kullanılarak Yapılan Çöktürmeye pH' ın Etkisi.....	42
4.3. Mg^{+2} : NH_4^+ Molar Oranının Çöktürmeye Etkisi.....	43
4.4. NH_4^+ : PO_4^{-3} Molar Oranının Çöktürmeye Etkisi.....	44
4.5. 1,25:1:1, Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{-3} Molar Oranında Yapılan Çöktürmeye pH'ın Etkisi.....	45
4.6. Karıştırma Hızları ve Sürelerinin Çöktürmeye Etkisi.....	46
4.7. Çöktürmeye Etki Eden Diğer Faktörler.....	47
4.8. Çöktürme Sonrası Sudaki Fosfat Konsantrasyonunun Düşürülmesi.....	48
4.9. Struvitin Kimyasal Analizi.....	49
4.10. Struvitin Bitki Gelişimine Etkisi.....	49

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (DEVAM)

SAYFA NO

5. SONUÇ.....	52
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ

İsmail ŞİMŞEK

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Levent ALTAŞ

Canlıların yaşaması ve üremesi için gerekli besin maddelerinden birisi olan azot; sularda amonyum (NH_4^+) formunda bulunabilir. Düşük konsantrasyonda bile su canlılarına toksik etki yapan amonyum; çeşitli süreçler sonucunda alglerin faydalanabileceği formlara dönüşerek ötrofikasyona zemin oluşturabilir. Dolayısıyla alıcı ortamlara belli bir değerin üzerinde amonyum girişinin engellenmesi gerekir. Sulardan kimyasal çöktürme yöntemiyle amonyum giderimi; işlem sonucu elde edilen ürünlerin (MAP: Magnezyum Amonyum Fosfat) ekonomik getirisi de dikkate alındığında tercih edilen bir yöntemdir.

Bu çalışmada MAP çöktürmesinde etkin olan kimyasal ve fiziksel parametreler incelenmiştir. Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktöründe (BCR) ürenin hidrolizi sonucu yüksek miktarda oluşan amonyumun ($C_{\text{ort}}=348 \text{ mg NH}_4^+/\text{L} \pm 38,1$; $n=25$) MAP şeklinde çöktürülerek giderimi gerçekleştirilmiştir.

Çöktürme için gerekli olan magnezyum ve fosfat; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{katı}}$ ve $\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{sıvı}}$ den sağlanmıştır. Optimum $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ molar oranı 1,25:1:1 olarak belirlenmiştir. Bu oranlarla farklı pH değer aralığında (7-10) yapılan çalışmalarda; 9,36 pH değerinde yaklaşık %96 amonyum giderimine ulaşılmıştır. 30s' lik hızlı karıştırma (200 rpm) ve 2dk' lık yavaş karıştırma (30 rpm) sürelerinin MAP çöktürmesinde yeterli olduğu görülmüştür. Çöktürme sonrası elde edilen struvit gübre olarak kullanılmış ve bitki gelişimini desteklediği gözlemlenmiştir.

2011, 58 Sayfa

Anahtar Sözcükler: Amonyum, MAP, Struvit, Kimyasal Çöktürme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

AMMONIUM REMOVAL FROM WATERS

BY CHEMICAL PRECIPITATION METHOD

İsmail ŞİMŞEK

T.R.

Aksaray University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Levent ALTAŞ

One of the essential nutrients for living and growth of organisms is nitrogen, which presents in aquatic environment as ammonium (NH_4^+) form. Ammonium, which is toxic effect on aquatic organisms even at low concentrations, could lead to eutrophication, transformed into forms that algae can benefit as a result of various processes. Therefore, ammonium input at certain levels in receiving environment should be prevented. Ammonium removal from waters using chemical precipitation is the preferred method when taking into consideration economic return of products obtained (MAP; Magnesium Ammonium Phosphate; Struvite) after removal process.

In this study, physical and chemical parameters, which are effective in MAP precipitation, were investigated. Removal of ammonium at high concentrations ($C_{\text{mean}}=348 \text{ mg NH}_4^+/\text{L} \pm 38,1; n=25$) taking place as a result of urea hydrolysis in the Biocatalytic Calcification Reactor (BCR) was carried out in the form of MAP precipitation. Magnesium and phosphate required for precipitation were provided from $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as solid form and H_3PO_4 as liquid form, respectively. Optimum molar ratio of $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ was determined as 1,25:1:1. Different pH ranges (7-10) studies with used that molar ratio, ammonium removal of approximately 96% reached at pH value of 9,36. It was seen that rapid mixing (200 rpm) of 30 s. and slow mixing (30 rpm) of 2 min. periods were sufficient for MAP precipitation. Struvite obtained after precipitation was used as fertilizer and it was observed that struvite supported to development of plant.

2011, 58 pages

Keywords: Ammonium, MAP, Struvite, Chemical Precipitation

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Azot döngüsü.....	2
Şekil 1.2 Sıcaklık ve pH' a bağlı olarak amonyak yüzdesinin değişimi.....	4
Şekil 1.3. Aerobik şartlarda, kirletilmiş sularda mevcut azot formlarındaki zamanla oluşan değişimler.....	4
Şekil 1.4. İnorganik fosfat çevrimi.....	6
Şekil 1.5. Kara esaslı fosfat çevrimi.....	8
Şekil 1.6. Su esaslı fosfor döngüsü.....	8
Şekil 1.7. Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler.....	13
Şekil 1.8. Azot ve fosfor gideriminde kullanılan modifiye prosesler.....	18
Şekil 2.1. Struvit oluşumu ile kesit daralması ve struvitin toz hali.....	23
Şekil 2.2. pH değeri 9 civarındaki struvit kristallerinin SEM görüntüsü.....	24
Şekil 3.1. Biyokatalitik kalsifikasyon reaktörü (BCR).....	30
Şekil 3.2. Amonyum içeriği yüksek BCR çıkış suyunun MAP şeklinde çöktürülmesi..	30
Şekil 4.1. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum Oksit (MgO)'in çöktürme verimine etkisi.....	33
Şekil 4.2. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)'in iyon konsantrasyonuna etkisi.....	33
Şekil 4.3. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi.....	34
Şekil 4.4. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	34
Şekil 4.5. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür Hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi.....	35
Şekil 4.6. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	35
Şekil 4.7. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO)'in çöktürme verimine etkisi.....	36
Şekil 4.8. Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum Oksit (MgO)'in iyon konsantrasyonuna etkisi.....	36
Şekil 4.9. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi.....	37
Şekil 4.10. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Şekil 4.11. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7H_2O$)’ın çöktürme verimine etkisi.....	38
Şekil 4.12. Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7H_2O$)’ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	38
Şekil 4.13. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7H_2O$)’ın çöktürme verimine etkisi.....	39
Şekil 4.14. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7H_2O$)’ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	39
Şekil 4.15. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2.6H_2O$)’ın çöktürme verimine etkisi.....	40
Şekil 4.16. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2.6H_2O$)’ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	40
Şekil 4.17. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum oksit (MgO)’ın çöktürme verimine etkisi.....	41
Şekil 4.18. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) ve Magnezyum oksit (MgO)’ın iyon değişimine etkisi.....	41
Şekil 4.19. 1:1:1 MAP Molar oranında yapılan çöktürmede pH’ ın giderim verimine etkisi.....	42
Şekil 4.20. 1:1:1 MAP Molar oranında yapılan çöktürmede pH’ ın iyon konsantrasyonuna etkisi.....	42
Şekil 4.21. Mg^{+2} : NH_4^{+} Molar oranının çöktürme verimine etkisi.....	43
Şekil 4.22. Mg^{+2} : NH_4^{+} Molar oranının iyon konsantrasyonuna etkisi.....	43
Şekil 4.23. NH_4^{+} : PO_4^{-3} Molar oranının çöktürme verimine etkisi.....	44
Şekil 4.24. NH_4^{+} : PO_4^{-3} Molar oranının iyon konsantrasyonuna etkisi.....	44
Şekil 4.25. 1,25:1:1, Mg^{+2} : NH_4^{+} : PO_4^{-3} Molar oranında yapılan çöktürmede giderim verimine pH’ ın etkisi.....	45
Şekil 4.26. 1,25:1:1, Mg^{+2} : NH_4^{+} : PO_4^{-3} Molar oranında yapılan çöktürmede iyon konsantrasyonuna pH’ ın etkisi.....	45
Şekil 4.27. Karıştırma süresi ve hızlarını NH_4^{+} giderim verimine etkisi.....	46
Şekil 4.28. Karıştırma süresi ve hızlarının iyon konsantrasyonuna etkisi.....	46
Şekil 4.29. Karıştırma süresi ve hızlarını NH_4^{+} giderim verimine etkisi.....	47
Şekil 4.30. Karıştırma süresi ve hızlarının iyon konsantrasyonuna etkisi.....	47
Şekil 4.31. Struvitin bitki gelişimine etkisi.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Şekil 4.32. Bitkilerin tohum ekiminden 33 gün sonraki görünüşleri.....	51
--	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Struvit üretim tutarları ve satış fiyatları.....	22
Çizelge 2.2. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan çözünürlük çarpımı değerleri	25
Çizelge 4.1. Sıcaklık ve çekirdek oluşumunun amonyum giderim verimine etkisi.....	48
Çizelge 4.2. Demir ve alüminyum tuzları ile kirecin çöktürme sonrası sudaki fosfat konsantrasyonuna etkisi.....	48

KISALTMALAR DİZİNİ

BCR	Biocatalytic Calcification Reactor
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇO	Çözünmüş Oksijen
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAP	Magnesium Ammonium Phosphate
PAO	Phosphorus Accumulation Organisms
PHB	Polihidroksibütirat

1. GİRİŞ

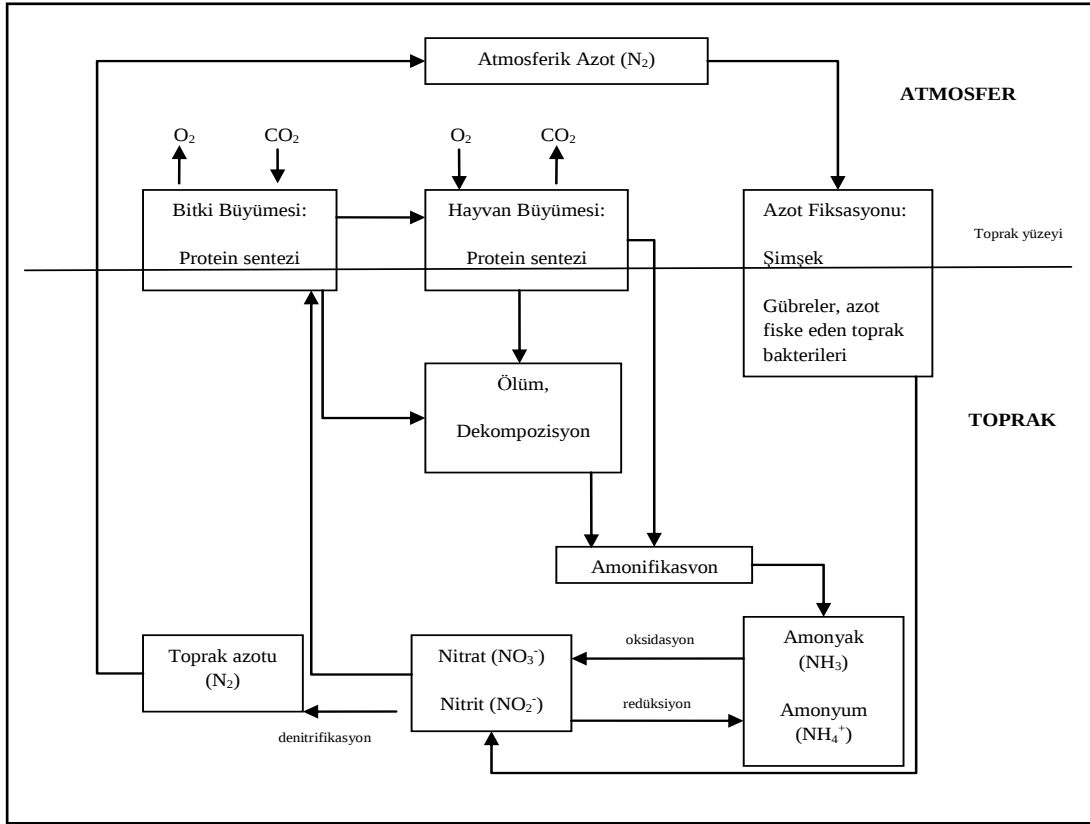
1.1. Azot

Azot ve azotlu maddeler çevre mühendisliğinde büyük önem taşır. Hava kirlenmesi, su kirlenmesi olaylarının çoğunda azotlu maddeler ilk aranması gereken kirlilik unsurlarıdır. Azot doğal dolanımı olan, bitkisel ve hayvansal organizmalar tarafından kullanılır ve kimyasal yollardan değişik oksidasyon kademelerinde bileşikler halinde bulunabilen bir maddedir. Azot, değişik oksidasyon seviyelerinde hemen tüm canlı hücrelerin yaşama ve üremeleri için gerekli bir besin maddesidir. Bu nedenle üreme ve yaşamın sürmesi için besin maddesi (nütrient) adıyla tanımladığımız bu ve benzeri bazı elementlerin belli bir minimum değerin üstünde olması gerekir. Bu kural biyolojide Liebig' in minimumlar yasası uyarınca ortaya çıkmaktadır. Biyolojik arıtma proseslerinin işleyebilmesi için ortamdaki karbonlu maddelerin % 5' inden daha fazla miktarda azotlu bileşiklerin bulunması gerekmektedir. Genellikle evsel atıksuların içerdiği karbon ve azot miktarı arasında bu minimum koşuldan daha elverişli oranlar mevcuttur. Çünkü, bir kişinin günde kanalizasyona verdiği karbonlu atık maddenin BOİ karşılığı ortalama 54g/kişi-gün olduğu halde, toplam azotlu madde miktarı 10 g/kişi-gün olmaktadır. Böylece, atıksuda oluşacak BOİ₅ : N konsantrasyon oranı 100:5 olan minimum gereksinimin çok üzerindedir. Ancak, birçok endüstriyel atıksuda, özellikle evsel karışımın olmadığı durumlarda; karbon azot oranı yeterli seviyede değildir. Bu taktirde biyolojik üremenin sağlanması ve biyolojik arıtmın gerçekleşmesi için bu sulara azotlu bileşenlerin eklenmesi gerekir (Samsunlu, 1999).

1.2. Azot Döngüsü

Atmosferik azot tüm azot türlerinin birincil kaynağıdır ancak, $N \equiv N$ üçlü bağ yapısı fotosentezle kırılması oldukça zor olduğundan dolayı besin maddesi olarak bitkiler tarafından direk olarak kullanılmaz. Atmosferik azotun bitki besin elementi olarak değerlendirilebilir duruma gelmeden önce diğer azot bileşenlerine dönüştürülmesi gerekir. Atmosferik azotun diğer kimyasal formlara dönüşümü azot bağlanması (fiksasyon) olarak adlandırılır ve bu işlem su, toprak ve yonca, bezelye, fasulye vb. baklagillerin köklerinde bulunan belirli bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Bağlanabilen azotun önemli bir diğer kaynağı atmosferik elektriksel akımdır ve şimşek çakması sonucu oluşan yüksek sıcaklık, farklı azot oksitler oluşturma yönünde N_2 ve O_2

bağlarını kırmaya yeterlidir. Şimşek çakmasıyla oluşan azot oksitler yağmur suyunda çözünür ve bitki kökleri tarafından absorbe edilirler. Böylece azot besin maddesi olarak döngüye giriş yapar (Weiner, 2007).

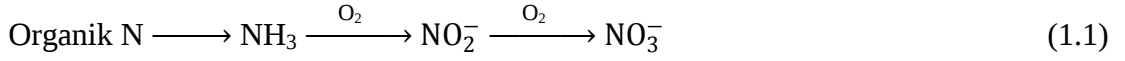


Şekil 1.1. Azot döngüsü (Weiner, 2007)

Atmosferik azotun doğal proseslerle azot döngüsüne giriş hızı, günümüzün yoğun tarımsal üretimine oldukça düşük seviyede katkı sağlar. Azot döngüsünde (Şekil 1.1) bitkiler toprak boşluk suyunda çözünmüş halde bulunan amonyak ve azot oksitleri alırlar ve onları proteinlere, DNA'ya ve diğer azot bileşiklerine çevirirler. Hayvanlar azot ihtiyaçlarını bitkileri veya diğer bitki yiyen hayvanları yiyerek karşılarlar. Karasal ekosisteme girer girmez, azot, biyolojik büyüme gelişme, ölüm ve parçalama adımları vasıtasıyla tekrarlı olarak dönüşüme uğrar. Süreklilik söz konusudur ve bazı özel toprak bakterileri tarafından fiske olmuş azot tekrar azot gazına döndürülüp (denitrifikasyon) atmosfere salınarak nispeten küçük miktarlarda kayıp söz konusu olur (Weiner, 2007).

Azot nütrient döngüsünde sirkülasyona girdiğinde, proteinler gibi azotlu organik moleküllerden amonyak, nitrit ve nitrata dönüştürüldüğü bir seri tersinir oksidasyon – redüksiyon reaksiyonları geçirir (1.1). Amoniyak, azotlu organik maddelerin oksidatif

parçalanmasındaki ilk üründür. Amonyak yüzey sularının çoğunda ve atıksularda doğal olarak bulunur. Aerobik şartlar altında, amonyak daha sonra çözünmüş oksijeni kullanarak nitrite ve nitrata biyolojik olarak okside olur (Weiner, 2007).



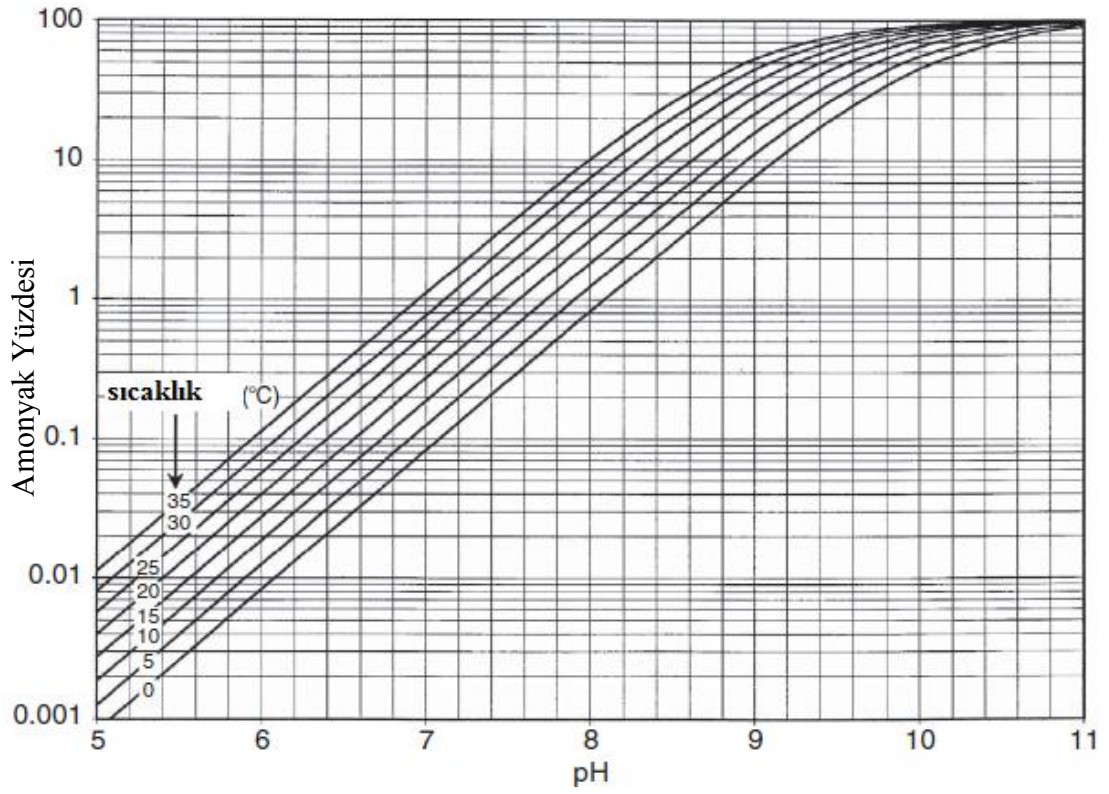
1.3. Amonyak / Amonyum İyonu

Suda, amonyak baz olarak reaksiyona girer ve OH⁻ iyonları oluşturarak pH değerini yükseltir.

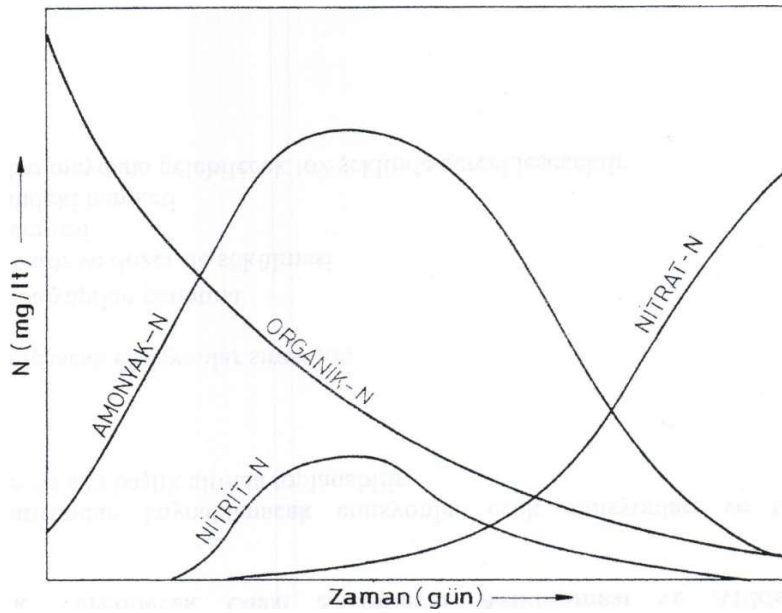


(1.2) eşitliğinin dengesi pH ve sıcaklığa bağlıdır (Şekil 1.2). İyonize olmamış amonyak (NH₃) ve iyonize olmuş amonyak (NH₄⁺) arasındaki dağılım ortamın pH ve sıcaklık bilgilerinden belirlenir. İyonize olmamış formu sucul yaşama yüksek derecede toksik etki gösterdiğinden, suyun pH ve sıcaklık değerinin belirlenmesi çok önemlidir. Amonyakın bu iki formu çevrede farklı hareketliliğe sahiptir. İyonize olmuş amonyak, etkin bir biçimde hareket edemeyecek şekilde mineral yüzeylerine kuvvetli olarak adsorbe olur. Aksine iyonize olmamış amonyak çok zayıf bir biçimde adsorbe olur ve suyun hareketiyle kolaylıkla taşınır. Eğer kendine sorbe olmuş amonyum taşıyan asılı haldeki sedimanlar yüksek pH değerine sahip bir bölgeye akıntıyla ulaşırsa amonyumun bir kısmı iyonize olmamış amonyağa dönüşür. İyonize olmamış amonyak desorbe olabilir ve sucul yaşam için toksik forma dönüşebilir. Bununla birlikte iyonize olmamış amonyak uçucudur ve belli bir kısmı gaz formunda atmosfere taşınır (Weiner, 2007).

NH₃ → NO₂ → NO₃ dönüşümünün belli aşamaları belirli bir zaman geçtikten sonra oluşabileceğinden suda NH₃ bulunması taze bir kirlenme ve sakıncalı bir durumun olduğunu; NO₃⁻ bulunması ise, uzak geçmişe sahip bir kirlenmeye ve muhtemelen daha az zararlı şartları işaret eder. Sularda zamana bağlı olarak çeşitli azot bileşiklerinin konsantrasyon değişimi Şekil 1.3’de verilmiştir (Samsunlu, 1999).



Şekil 1.2. Sıcaklık ve pH' a bağlı olarak amonyak yüzdesinin değişimi (Weiner, 2007)



Şekil 1.3. Aerobik şartlarda, kirlenmiş sularda mevcut azot formlarındaki zamanla oluşan değişimler (Samsunlu, 1999)

Amonyak ve organik azotun zararlarının yanı sıra NO_3^- iyonlarının sularda fazla miktarda bulunması, bu suyu kullanan yerlerdeki bebeklerde “Mavi Hastalık (methemoglobinemia)” adı verilen kalp ve dolaşım bozukluğuna neden olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, E.P.A. (A.B.D. Çevre Koruma Ajansı) içme suları ile ilgili

düzenlemelerde $\text{NO}_3\text{-N}$ ' unun 10 mg/L ile sınırlandırılmıştır. Zararlı etkilerine karşılık azotlu maddelerin, biyolojik arıtım proseslerinde belli oranlarda bulunması prosesin işlenmesi açısından zorunludur. Diğer taraftan kirlenmiş sularla atılıp, yüzeysel sulara karışan azotlu maddeler; karbon ve fosfor gibi genelde aynı kaynaklı sayılabilecek diğer besleyici maddelerle birlikte; su ortamlarında aşırı alg üremesi olarak tanımladığımız ötrofikasyona neden olurlar. Sorun besleyici maddelerden en az birinin, örneğin azotlu maddenin müsaade edilen bir değerin altına düşürülecek şekilde sınırlandırılmasıyla çözülebilir (Samsunlu, 1999).

1.4. Yüzeysel Sularda Azot Bileşiklerinin Kaynakları

Uslu ve Türkman' a (1987) göre, yüzeysel sulardaki azot bileşenlerinin kaynakları doğal ya da antropojenik kökenli olabilir ve kaynağına göre azot yükünün bileşimi farklılıklar gösterebilir. Antropojen etkilerden uzak bölgelerdeki yağmur sularının getirdiği toplam azot yüklerine örnek olarak İsveç'te yağmur suları (0,2 mg/L) ve Amerika'da kar ölçümleri (0,18 mg/L) verilebilir. Endüstrileşmenin başladığı bölgelerde bu değerler 1 mg/L seviyelerine kadar çıkmaktadır. Toprakta gelen azot yükleri zemin cinsi, iklim ve bitki örtüsü gibi faktörlerden etkilendiği için oldukça farklılık gösterir (0,01–7 mgN/L). Noktasal kaynakları; kentsel ve endüstriyel atıksular, yağmur suyu, çöp deponileri şeklinde sıralayabiliriz. Yaygın kaynaklar ise toprak drenajından yıkanma yoluyla gelen azot yüklerinin oluşturduğu kaynaklar ve sulara azot yükünün doğrudan karıştığı kaynaklar olarak ayrılabilir (Göncü,2001).

Noktasal kaynakların önemli bir kısmını kentsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suyu oluşturur. Bazı endüstri kuruluşları da noktasal azot yükü kaynakları oluştururlar. Bunların içinde en önemlileri, koklaştırma tesisleri, bazı kimyasal endüstriler (yapay gübre ve nitroselüloz fabrikaları), hayvancılık tesisleri, tekstil (yün), gıda endüstrileri, deri endüstrileri, bira fabrikaları, süt endüstrileri ve mezbahalardır (Göncü,2001).

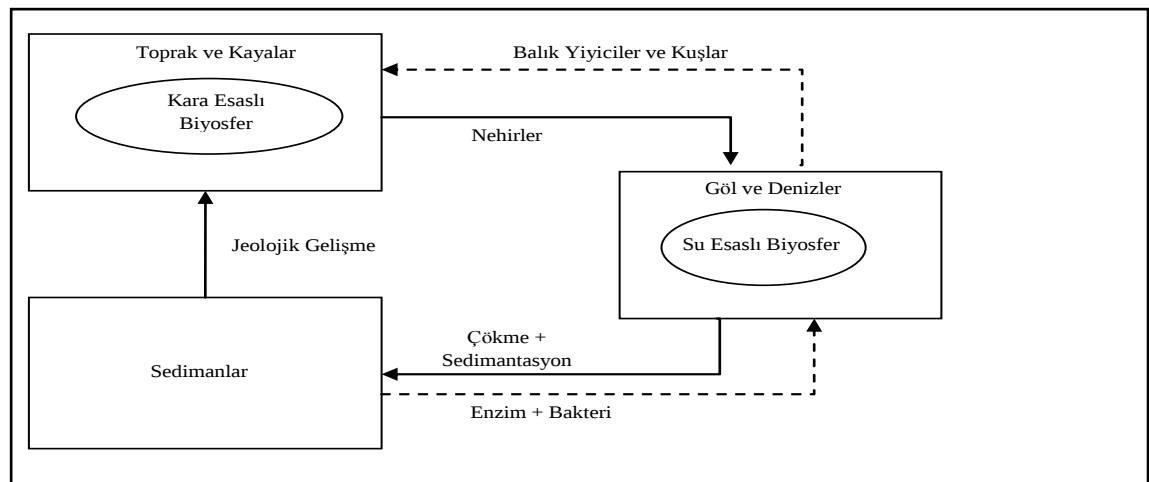
Yaygın kaynakların en önemli bölümünü tarımsal üretim oluşturur. Bunun sebebi, toprağın fosfat ve amonyum iyonlarına kıyasla nitrat iyonlarını daha güç tutabilmesi ve sonuçta drenaj sularıyla bu iyonların yıkanmasıdır. Böylelikle uygulanan azot gübrelemesinin önemli bir kısmı yüzeysel sulara karışmaktadır (Göncü,2001).

1.5. Fosforlu Bileşikler ve Özellikleri

Fosfor genelde sediment kayalar ve volkanik kayalarda bulunan bir element olmakla birlikte doğal sularda derişimi genelde 10-20 mg/L'yi geçmez. Su sistemlerinde fosfor, karmaşık kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonların anahtar elemanlarından biridir. Chapra (1997); genetik sistemlerde ve hücredeki enerjinin taşınımı ve depolamasında fosforun önemli bir rol üstlendiğini ifade etmiştir. Canlı protoplazmanın kuru ağırlık olarak %2'sini fosfor oluşturur. Bu nedenle büyümeyi sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Gerekli olan fosforun suda yeterli miktarda bulunmaması, canlıların büyümesini sınırlayabilir. Bu eksiklik üç ana faktörden ileri gelmektedir Bunlar; fosfor dünyada oldukça az bulunur ayrıca fosfat minerallerinin çözünürlükleri oldukça düşüktür, gaz formunda bulunmaz, karbon ve azotun aksine atmosferik kaynağı yoktur, adsorbsiyon yeteneği yüksektir. Bu faktörler fosforun dip sedimentlere doğru taşınmasına ve bu kısımda rastlanabilir olmasına neden olur (Göncü, 2001).

1.6. Fosfor Döngüsü

Çevreyi oluşturan unsurlarda fosforun hareketi canlı hayatında temel olan diğer metal olmayan elementlerden (H, C, N, O ve S) farklıdır, çünkü fosforun, atmosfer yoluyla taşınabilen uçucu bileşikler yoktur. Buna karşılık fosfor tabiatta farklı hızlara sahip iki çevrim ile devreder. Bunlardan ilki çok hızlı olan biyolojik çevrim (hafta – yıl/devir) diğeri de şematik olarak Şekil 1.4'de görülen ve çok daha yavaş olan (milyon yıl/devir) inorganik çevrimdir (Altundoğan, 1998).



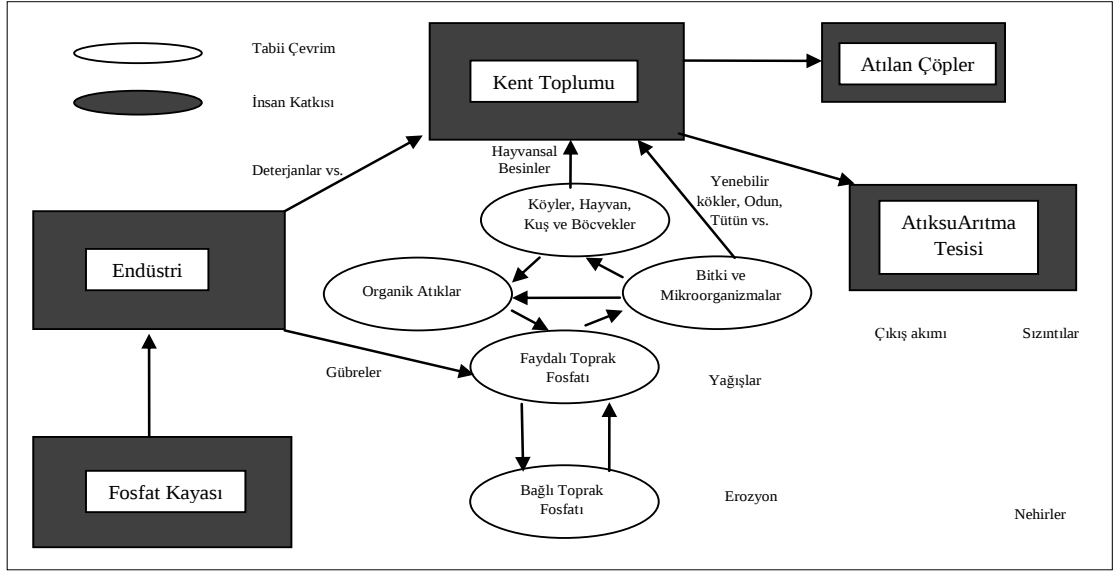
Şekil 1.4. İnorganik fosfat çevrimi (Greenwood ve Earnshaw, 1993;Altundoğan 1998)

İnorganik çevrimde, fosfatlar rüzgarların etkisiyle volkanik veya tortul kayalardan yavaş bir şekilde koparılır ve çözünerek nehirler vasıtasıyla göllere ve denizlere taşınır. Bunlar su ortamında metal fosfatlar halinde çökerler veya su ortamındaki besin zincirine girerler (Altundoğan,1998).

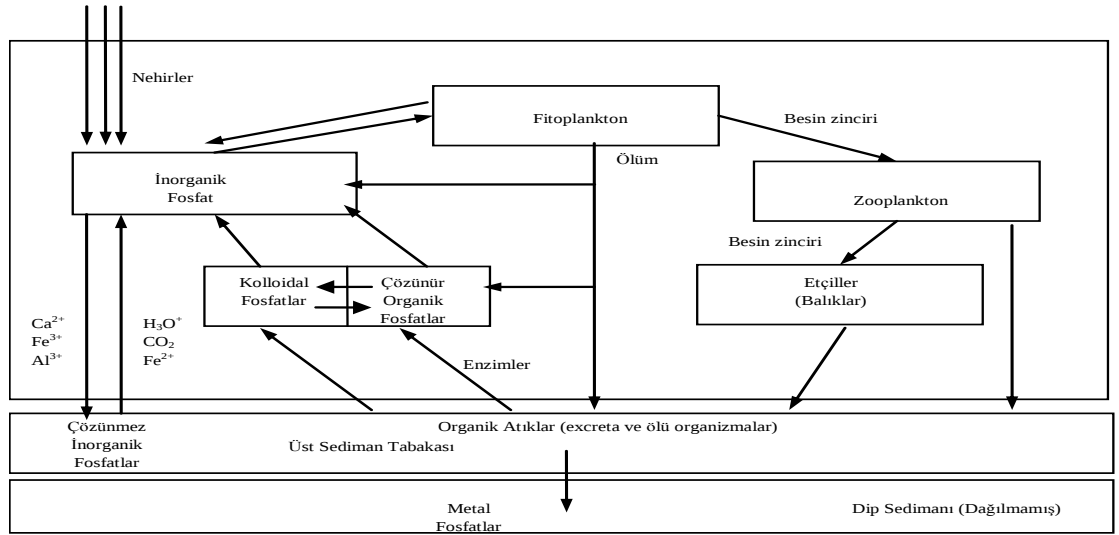
Metal fosfatların çözünürlüğü önemli ölçüde pH, tuzluluk oranı, sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Nötral çözeltide öncelikli olarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (çözünürlük çarpımı $\sim 10^{-29}$) çökebilir ve kademe kademe ve şartlara bağlı olarak daha az çözünen bileşikler olan önce hidroksiapatite sonra da floroapatite (çözünürlük çarpımı 10^{-60}) dönüşür. İnorganik fosfatların % 87 si HPO_4^{2-} , % 12'si PO_4^{3-} ve % 1'i H_2PO_4^- anyonik yapılarındadır. Fosfatların büyük bir kısmı (% 99,8) Na^+ dışındaki katyonlarla kompleks oluşturur (Altundoğan,1998).

Kara esaslı fosfat çevrimi Şekil 1.5'te görülmektedir. İşlenmemiş topraklardaki fosfat miktarı normalde oldukça küçüktür ve genelde çözünmez Ca^{2+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} tuzları şeklinde bulunduğundan oldukça karardır. Bitkiler tarafından kullanılması için fosfat, çözünür $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ anyonu gibi bitki kökleri tarafından alınabilen türde olmalıdır. Asidik toprak şartları fosfat absorpsiyonunu kolaylaştırır. Fosfor, gelişen bitkiler için en kısa yoldan fayda sağlayan bir nütrienttir. Tabiatan elde edilen fosfatın büyük çoğunluğu bu sebepten, gübre üretiminde kullanılır. Teknolojik olarak gelişmiş ülkelerde fosfat kayasının % 75'i, çoğu tarıma dayalı az gelişmiş ülkelerde ise % 90'ı gübre üretiminde kullanılmaktadır. Ölçülü kullanım esas olmakla beraber tabii suların deterjanlarla ve arıtılmamış kanalizasyon sularıyla kirlenmesi alglerin ve daha yüksek bitkilerin hızlı gelişimine neden olur. Böylece sudaki çözünmüş oksijen miktarı azalır, balıklar ve diğer su canlıları ölür ve göller, rekreasyon amacıyla kullanılamaz hale gelir (Altundoğan,1998).

Ardışık su esaslı fosfat çevriminin detayları şematik olarak Şekil 1.6'da görülmektedir. Su esaslı fosfat çevrimi en hızlı olarak meydana gelen çevrimdir ve bir hafta veya birkaç gün gibi kısa bir sürede tamamlanabilir. Derinlere inildikçe, fotosentez olayı için gerekli güneş ışığının hızla azalmasına rağmen fosfat konsantrasyonu artar. 1000 m'nin altında yaklaşık olarak sabittir (Altundoğan,1998).



Şekil 1.5. Kara esaslı fosfat çevrimi (Greenwood ve Earnshaw,1993; Altundoğan,1998)



Şekil 1.6. Su esaslı fosfor döngüsü (Greenwood ve Earnshaw,1993; Altundoğan,1998)

1.7. Yüzeysel Sularda Fosfor Kaynakları

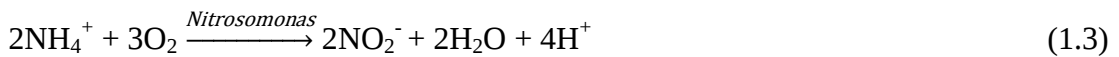
Yüzeysel suya verilen fosfor, Hem (1992)' e göre, nüfusun yoğunluğu, tarımsal gübreleme yöntemleri, gübreleme sıklığı, hayvancılık, bitki örtüsü (örn. ormanlar, otlaklar, meralar), toprağın pedolojik karakteri, atıksu toplama ve arıtma sistemlerine bağlıdır. Doğada ender rastlanmasına karşın, birçok insan aktivitesi sonucu doğal sulara fosfor deşarjları olmaktadır. İnsan ve hayvan atıkları, oldukça yoğun miktarlarda fosfor içerirler. Özellikle yoğun deterjan yoğun kullanımı, fosfor bilançosuna katkı koyan en

önemli faktördür. 1950-60'lı yıllarda deterjanlarda hammadde olarak sodyum fosfat kullanılması ile atıksulardaki fosfor miktarında büyük artışlar meydana gelmiştir ve fosfor kökenli çevresel kirliliğin artmasıyla daha sonra çeşitli kısıtlamalar getirilmiştir. İndirgenmiş fosfor bileşiklerine ise sentetik organik kimyasallarda rastlanmaktadır. Bunlar çeşitli insektisit kullanımları sonucunda sulara karışırlar (Göncü, 2001).

1.8. Biyolojik Azot Giderimi

1.8.1. Nitrifikasyon

Atıksularda nitrifikasyon gerçekleştirilmesinin en önemli sebebi, amonyağın da bir BOİ değerinin olması yani tüketimi için oksijen gerektirmesidir. Alıcı sularda balıklar için toksik etki yapabilen amonyak, ötrofikasyona da neden olabilmektedir. Bu problemlerin önlenmesi için birçok atıksu arıtma tesisinde azot giderimine yer verilmektedir. Nitrifikasyon, mikroorganizmaların varlığında amonyağın sırasıyla nitrit ve nitrata dönüştürüldüğü iki kademeli bir prosestir. Karbon gideriminde olduğu gibi, nitrifikasyon da hem askıda büyüyen sistemlerde hem de bağlı büyüyen sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir. Biyolojik nitrifikasyon genellikle karbon giderimi ile birlikte gerçekleştirilir. Böyle sistemlerde bir havalandırma ve bir çöktürme tankı kullanılmaktadır. Çöktürme tankından alınan çamur tekrar havalandırma tankına döndürülmekte ve bu şekilde sistemin devamlılığı sağlanmaktadır. Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızları düşük olduğundan, bu tip sistemlerde çamur yaşı daha uzun tutulmakta, nitrifikasyon bakterilerinin gelişmesi sağlanmaktadır. Amonyağın nitrite dönüştürülmesinden sorumlu olan bakteri cinsi *Nitrosomonas* iken nitriti nitrata dönüştüren bakteri grubu *Nitrobacter* dir. Bu iki grup aslen birbirinden çok farklı yapıdadırlar. Nitrifikasyon prosesinde rol alan diğer bazı bakteriler ise; *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* ve *Nitrosorobrio* türleridir (Metcalf ve Eddy, 2003). Amonyağın, enerji elde etmek amacıyla bakteriler tarafından nitrata dönüştürülmesi sırasıyla aşağıda verilen reaksiyonlardaki gibi olmaktadır (Manav, 2006).



Amonyağın nitrata dönüştürülmesini temsil eden toplam oksidasyon reaksiyonu ise



Şeklinde yazılabilir. Bu reaksiyonlara göre 1 g amonyum azotunun nitrifikasyon yoluyla nitrate dönüşmesi için 4,57 g oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak burada bütün azotun oksitlendiği varsayılmış, hücre yapısına katılan azot dikkate alınmamıştır. Gerçekte, atıksuda bulunan azotun bir kısmı hücre yapısına katılacağından gerekli oksijen miktarı hesaplanandan daha az olacaktır. Toplam oksidasyon reaksiyonundan da açıkça görüleceği gibi nitrifikasyon işlemi sonucunda hidrojen iyonu açığa çıkar ve bu atıksuyun pH değerini düşürür. Şu halde, sistemde bu pH düşüşünü tamponlamaya yetecek kadar alkalinite mevcut değilse, nitrifikasyon nedeniyle, atıksuyun pH'ı düşecek ve bir süre sonra pH çok küçük değerlere ulaşacağından asit inhibisyonuna neden olacaktır. Bir nitrifikasyon sisteminde nitritin nitrate dönüşmesi, amonyağın nitrite dönüşmesinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, sistemde nitrit birikimi olmamakta, oluşan nitritin hemen hepsi nitrate dönüştürülmektedir. Amonyağın nitrite oksitlenmesi reaksiyonunda ayrıca, atıksudaki ÇO konsantrasyonu da büyük rol oynamaktadır. Oksidasyon sırasında ÇO konsantrasyonu 3-4 mg/L'ye ulaşınca kadar, artan ÇO konsantrasyonu ile birlikte nitrifikasyon hızı artarken, bu noktadan sonra ÇO konsantrasyonunun hız üzerinde bir etkisi olmamaktadır. Nitrifikasyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, toksisite, metaller ve serbest amonyaktır. Nitrifikasyon bakterileri pH'a karşı hassas olup, pH 6,8'in altında aktiviteleri önemli oranda düşüş gösterir. Optimum nitrifikasyon hızları pH 7,0-8,0 aralığında gözlemlenmekte olup, atıksu arıtma tesislerinde pH değeri genellikle 7,0-7,2 arasında tutulmaktadır (Manav, 2006).

Nitrifikasyon bakterileri, toksisiteye karşı heterotrofik bakterilerden çok daha hassastır. Heterotrofik bakterilerin kolayca tolere edebildiği çok az toksisite konsantrasyonlarında bile inhibe olabilmektedirler. Bundan dolayı atıksu arıtma tesislerinde nitrifikasyon bakterilerinin varlığı ve aktivitesi, atıksuda toksik maddelerin varlığı ile ilgili genel bir bilgi vermektedir. Toksik bileşikler arasında aminler, proteinler, taninler, fenollü bileşikler, alkoller, siyanatlar, eterler ve benzen sayılabilir. Bunlardan başka, serbest amonyak (NH_3) ve serbest nitrit asiti de (HNO_2) nitrifikasyon bakterilerini inhibe edebilmektedir (Manav, 2006).

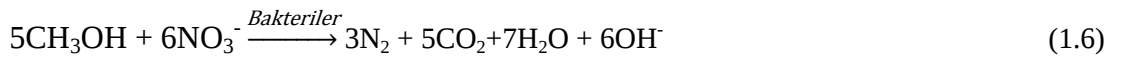
1.8.2. Denitrifikasyon

Atıksu arıtımında denitrifikasyon, nitrat ve nitritin, serbest oksijen yerine elektron alıcısı olarak kullanıldığı ve azot gazına indirgendiği çok aşamalı bir prosestir. Oluşan azot gazı, kabarcıklar halinde suyu terk eder. Denitrifikasyon, atıksu arıtımında önemli bir aşamadır. Azot gideriminde kullanılan amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması ve iyon değişimi gibi bazı yöntemlere göre denitrifikasyonun düşük maliyetle azot giderimi sağladığı için üstünlüğü söz konusudur. Denitrifikasyon prosesi sırasında nitrit ve nitratlar hücre sentezinde kullanılabilir. Ortamda amonyum azotu mevcut değilse, bakteriler nitratı amonyağa çevirerek yeni hücrelerin yapısına katarlar (asimilasyon prosesi). Ortamda serbest oksijen olmadığı durumlarda, bakteriler nitratı bir elektron alıcısı olarak kullanır ve azot gazına indirgerler (disimilasyon prosesi). Denitrifikasyon prosesi iki şekilde olabilmektedir. Bunlardan ilki, denitrifikasyon tankının, havalandırma tankından sonra yerleştirildiği sistemlerdir. Bu durumda, nitrifikasyonun gerçekleştiği havalandırma tankından denitrifikasyon tankına doğru yüksek miktarda nitrit ve nitrat ile az miktarda organik madde de geçiş yapar. Bu tip proseslere son-anoksik (post- anoxic) prosesler denmektedir. Bir diğer denitrifikasyon prosesi ise ön-anoksik (pre-anoxic) proseslerdir. Ön-anoksik proseslerde, giriş suyu öncelikle bir anoksik tanka alınır. Havalandırma işlemi ise anoksik tanktan sonra gerçekleştirilir (Manav, 2006).

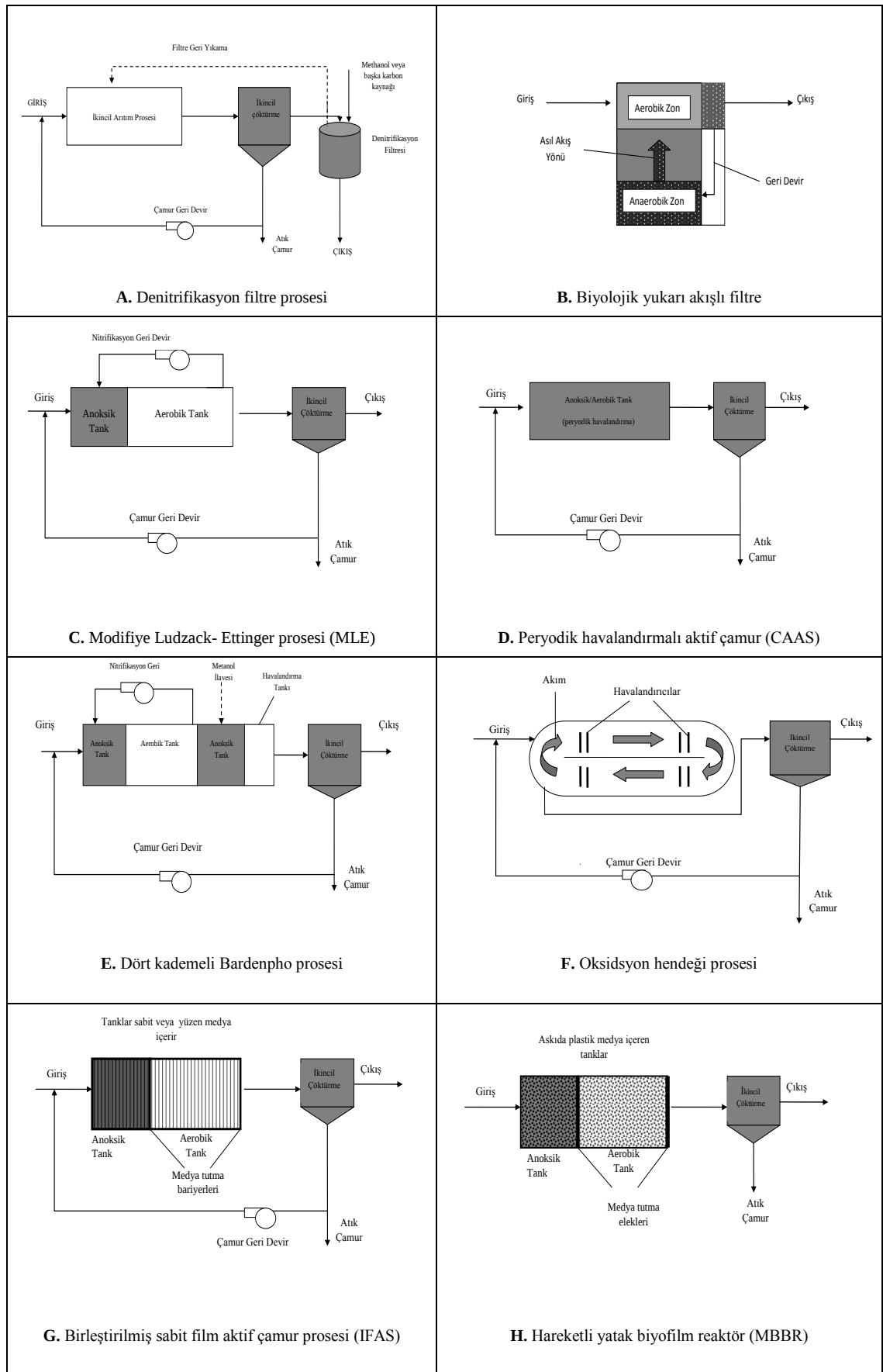
Son-anoksik proseste nitrifikasyon, havalandırma tankında gerçekleşir. Nitrifikasyon prosesi neticesinde oluşturulan nitrit ve nitrat ise havalandırma tankını müteakip bir anoksik tankta denitrifikasyon prosesi ile giderilmektedir. Bu durumda, organik maddenin hemen hemen tamamı aerobik tankta oksitlendiğinden, denitrifikasyon tankında ihtiyaç duyulan organik madde dışarıdan verilmelidir. Dışarıdan verilen karbon, metil alkol ya da etil alkol formunda olabilir. Bu işlem ise tesisin işletme maliyetini büyük oranda etkileyeceğinden, anoksik tankta denitrifikasyon prosesinin iç solunumla gerçekleşmesi de sağlanabilmektedir. Ancak bu yöntem ile son-anoksik proseslerde elde edilen denitrifikasyon hızı, ön-anoksik proseslere göre çok daha düşük olmaktadır. Ön-anoksik proses, Modifiye Ludzak-Ettinger prosesi olarak da bilinmektedir. Ön-anoksik proseste denitrifikasyon sırasında kullanılan elektron verici orijinal atıksuda bulunan organik maddelerdir. Orijinal atıksuda nitrat bulunmadığından, ortamda bir elektron alıcısı olması için, havalandırma tankı çıkışından anoksik tankın girişine nitrat geri devri yapılmak zorundadır (Manav, 2006).

Denitrifikasyon işlemini gerçekleştiren mikroorganizmalar genellikle fakültatif aeroblardır. Fakültatif aeroblar oksijenin varlığında aerobik oksidasyon yaparlarken, ortamda sadece bağlı oksijenin (nitrit ve nitrat) bulunması durumunda, nitrit ve nitratı da elektron alıcı olarak kullanabilmektedirler. Hem ototrofik hem de heterotrofik bakteriler denitrifikasyon yapabilmektedir. Denitrifikasyon yapabilen heterotrofik mikroorganizmaların başta gelen cinsleri *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* ve *Vibrio* olarak sayılabilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Bunlardan *Pseudomonas* türleri atıksu arıtma tesislerinde en yaygın olarak karşılaşılanlarıdır (Manav, 2006).

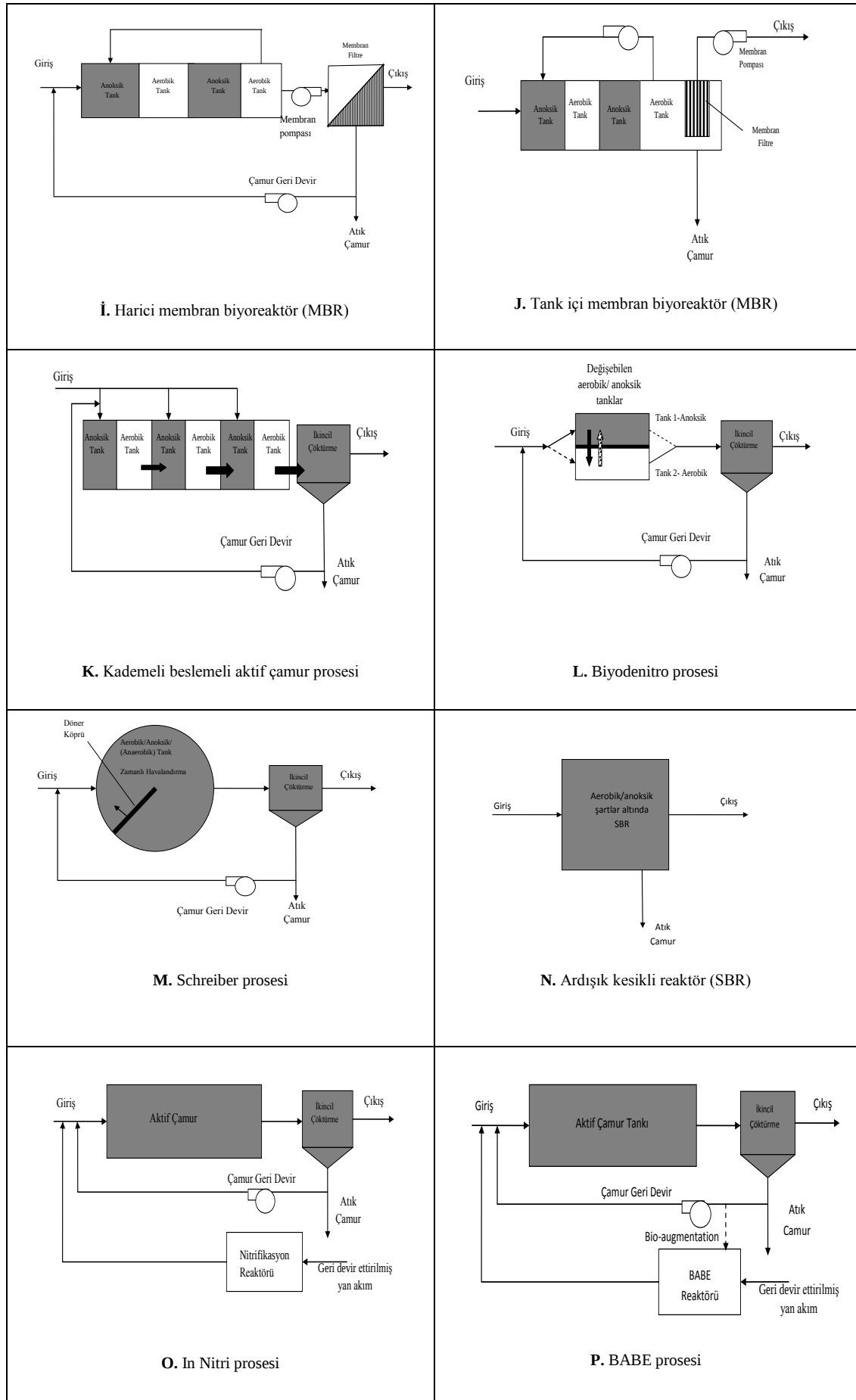
Denitrifikasyon prosesi, serbest oksijenin mevcut olmadığı ya da çok sınırlı konsantrasyonlarda bulunduğu durumlarda gerçekleşir. Denitrifikasyon işleminde azot sırasıyla şu formlarda bulunur: NO_3^- , NO_2^- , NO , N_2O , N_2 . Elektron alıcı olarak kullanılan bu azot formlarının nihai olarak azot gazına dönüştürüldüğü denitrifikasyon prosesinde elektron kaynağı olarak da prosese göre değişkenlik göstermekle birlikte orijinal atıksuda bulunan BOİ , iç solunumla ortaya çıkan BOİ veya metanol ya da asetat gibi dış kaynaklı karbon kullanılabilir. Elektron kaynağı olarak metanol kullanılan bir denitrifikasyon işlemi şu şekilde ifade edilebilir:



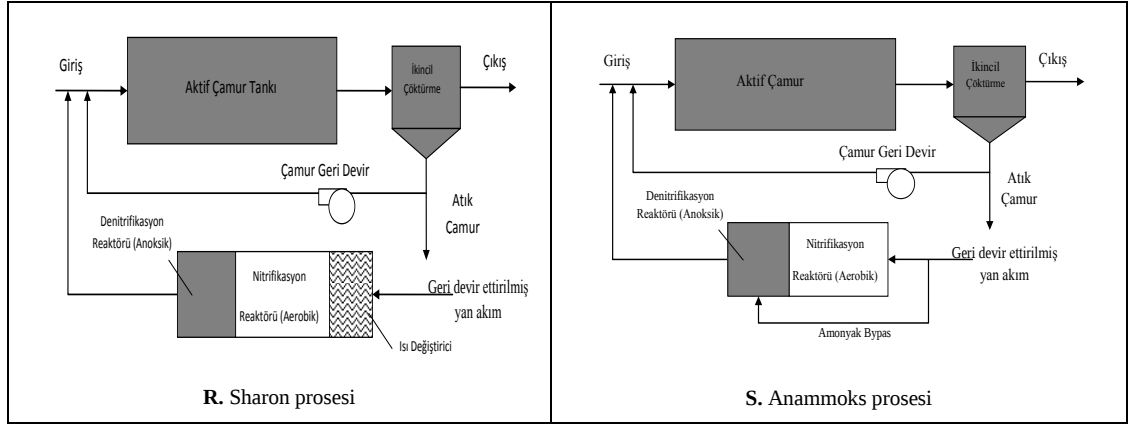
Denitrifikasyon bakterileri fakültatif aeroblar olduklarından, serbest oksijenin varlığında onu kullanarak enerji gereksinimlerini karşılarlar. O halde denitrifikasyonun gerçekleşmesi için daha önce de belirtildiği gibi, serbest oksijenin olmaması ya da çok düşük konsantrasyonlarda olması gerekmektedir. Serbest oksijenin varlığında nitrat redüktaz enzimi (denitrifikasyonda nitratın nitrite indirgenmesinde rol alan enzim) inhibe olmaktadır (Manav, 2006). Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7. Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler (Kang, vd., 2008)



Şekil 1.7. Devam



Şekil 1.7. Devam

1.9. Kırılma Noktası Klorlaması

Kırılma noktası klorlamasında amonyum azot gazına oksitlenir. Proses etkindir ve amonyağın klorla reaksiyonu sonucu monokloramin (NH_2Cl), dikloramin (NHCl_2) ve amonyumtriklorür (NCl_3) in olduğu bir seri kompleks reaksiyonlar meydana gelir. Azot gazına ilave olarak başta nitrat olmak üzere diğer azot oksidasyon türleri de oluşur. Bu tür reaksiyonların doğal mekanizması oldukça kompleks olmasına rağmen kırılma noktası reaksiyonlarının stokiyometrisi basittir (Reddy, vd., 1998).



Bu eşitliğe göre 1 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ i azot gazına oksitlemek için 7,6 mg klora ihtiyaç duyulur. Bir kısım amonyak diğer oksitlenmiş azot türlerine dönüştürüldüğünden dolayı pratik klor dozu yaklaşık olarak 10 mg $\text{Cl}_2/\text{mg NH}_4^+\text{-N}$ dir. Kırılma noktası prosesinin alkali tüketen önemli miktarda asit (HCl) ürettiği de dikkate alınmalıdır (14,28 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NH}_4\text{-N}$). Klor oldukça reaktif oksitleyicidir ve kendisiyle ilişkili diğer ara ürünleri meydana getirir. Kırılma noktası esnasında zehirli gazın salınımıyla sonuçlanan amonyumtriklorür meydana gelir. Sudaki organik bileşenlerle reaksiyonlar kloroform (CHCl_3) gibi birincil trihalometanları ve çeşitli halojenli organik maddelerin oluşumuna neden olur. Klorlu organik maddeler potansiyel kanserojen olarak bilinmektedir (Reddy, vd., 1998).

1.10. Havayla Sıyırma

Amonyak azotu konjuge baz olan amonyakla denge halinde amonyum iyonu olarak suda oluşur. Yaklaşık olarak 9,5 civarında pK_a dengesine sahiptir.



Sucul amonyak Henry kanununa göre kendi gazıyla denge halinde bulunur.



(1.8) deki denge pH arttırıldığında reaksiyonun sağ tarafına doğru değişir ve önemli miktarda iyonize olmamış amonyak oluşur. Bu durum pH değerinin pK_a değerinden büyük olduğunda gerçekleşir. Bu amonyum iyonlarını gidermek için amonyum azotunun ilk olarak pH değerinin yükseltilerek iyonize olmamış amonyağa dönüştürülmesi ve daha sonra Henry kanununa göre sıvıdan sıyrılması anlamına gelir. Amonyak sıyırma bu prosesler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Yüksek derecede azot giderimini gerçekleştirmek için Hava /Su ($1600m^3/m^3$) oranına ihtiyaç duyulur. Bu prosesin dezavantajları yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması, pH ın artırılması için kireç kullanıldığı durumda paket yataklarda kabuk oluşumu ve sürekli olarak düşük amonyak konsantrasyonlarına ulaşamamasıdır (Reddy, vd., 1998).

1.11. Biyolojik Fosfor Giderimi

Fosfor mikrobiyal faaliyetlerin devamı açısından en önemli nütrienttir. Birçok temiz su kaynağında biyolojik gelişmeyi sınırlayıcı etkisi vardır. Bu nedenle, fosforun alıcı ortamlara girişinin önlenmesiyle ötrofikasyon problemi ortadan kaldırılabilir. Biyolojik fosfor giderimi, atıksuyla temas haline getirilen bakterilerin enerji depolamak amacıyla ya da yeni hücre sentezi amacıyla fosforu bünyelerine almaları yoluyla gerçekleştirilir. 1980'li yıllara kadar sulardan fosfor giderimi kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmekteydi. Kimyasal çöktürme yoluyla fosfor gideriminde suya eklenen koagülant ve polimerler yardımıyla fosfor, oluşan floklarla birlikte çöktürülerek sulardan giderilir. Kimyasal yöntemler, maliyeti ile oluşan çamur ve bu çamurların bertarafı gibi dezavantajlara sahiptir. 1980'li yıllardan itibaren uygulama alanı bulan

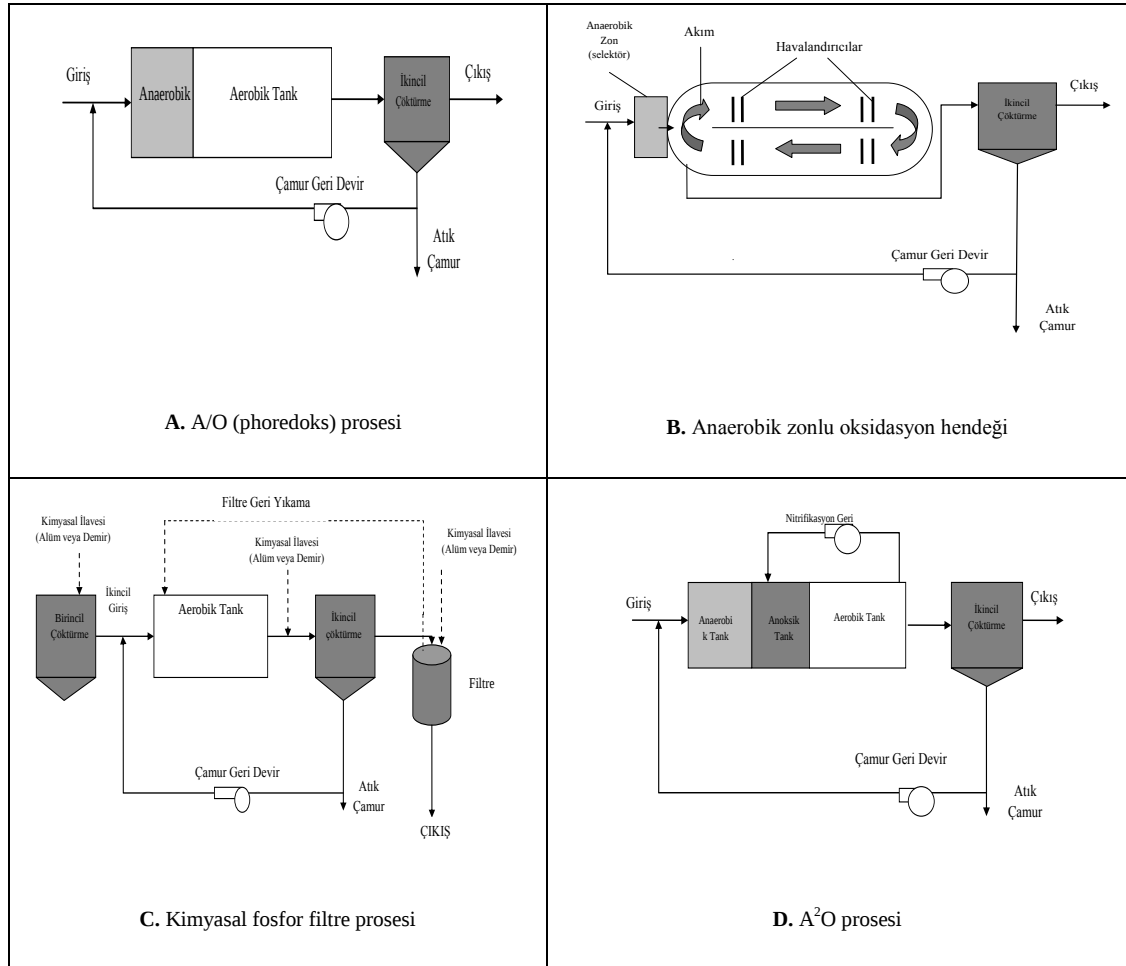
biyolojik fosfor giderimi, düşük maliyet ve düşük çamur üretimi nedeniyle hızla yaygınlaşmıştır (Manav, 2006).

Biyolojik fosfor giderimi, giriş suyundaki fosforun biyokütle yapısına alınması ve bu oluşan biyokütlenin ilerleyen aşamalarda, çöktürme tankları yardımıyla sudan ayrılarak fazla çamur olarak atılması esasına dayanır. Hücre yapısına alınan fosfor, fazla çamurla birlikte sistemi terketmekte, çıkış suyundaki fosfor konsantrasyonu kabul edilebilir seviyelere indirilmektedir. Bazı mikroorganizmaların (PAO, phosphorus accumulation organisms) bünyelerinde fazla miktarda fosfor biriktiği bilinmektedir. Fosfor gideriminde esas olan bu bakterilerin gelişmesini sağlamaktır. Bunun için, aerobik ve anoksik tanklardan önce bir anaerobik tank kullanılır. Anaerobik tanktaki bekleme süreleri 0,5-1,0 saat arasında değişebilir (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu tanklarda PAO, uçucu yağ asitleri gibi fermentasyon ürünlerini hücre içinde depolar ve hücre içerisinde bulunan polifosfatları fosfat olarak su ortamına verirler. Aerobik ortamda ise hücre içinde depolanan ürünlerin oksidasyonu sonucu bir enerji açığa çıkar ve bu enerji fosfatların tekrar bakteri bünyesine alınması ile sonuçlanır. Anaerobik ortamda, atıksuda bulunan çözünmüş BOİ'nin fermentasyonu neticesinde asetat oluşmaktadır. Anaerobik tankın bekleme süresine bağlı olarak, çözünmüş BOİ'nin yanında daha yavaş asimile olan koloidal ve partiküler KOİ de hidroliz olmakta ve asetat dönüştürülmektedir. Hücre bünyesinde zaten mevcut olan polifosfatların parçalanması ile açığa çıkan enerjiyi kullanarak PAO'lar, asetatı asimile eder ve hücreler arası polihidroksibütiratları (PHB) üretir. PHB'ler bir taraftan hücrede depolanırken, polifosfatların parçalanması ile de ortofosfat formundaki fosfor atıksuya verilir. Aynı zamanda atıksuya magnezyum, potasyum ve kalsiyum katyonlarının geçişi de söz konusudur. Sonuç olarak anaerobik tankta, PAO'ların bünyesindeki PHB miktarı artarken polifosfat miktarı azalır. Yani atıksudaki çözünmüş fosfor konsantrasyonu anaerobik tank çıkışında daha yüksek olur (Manav, 2006).

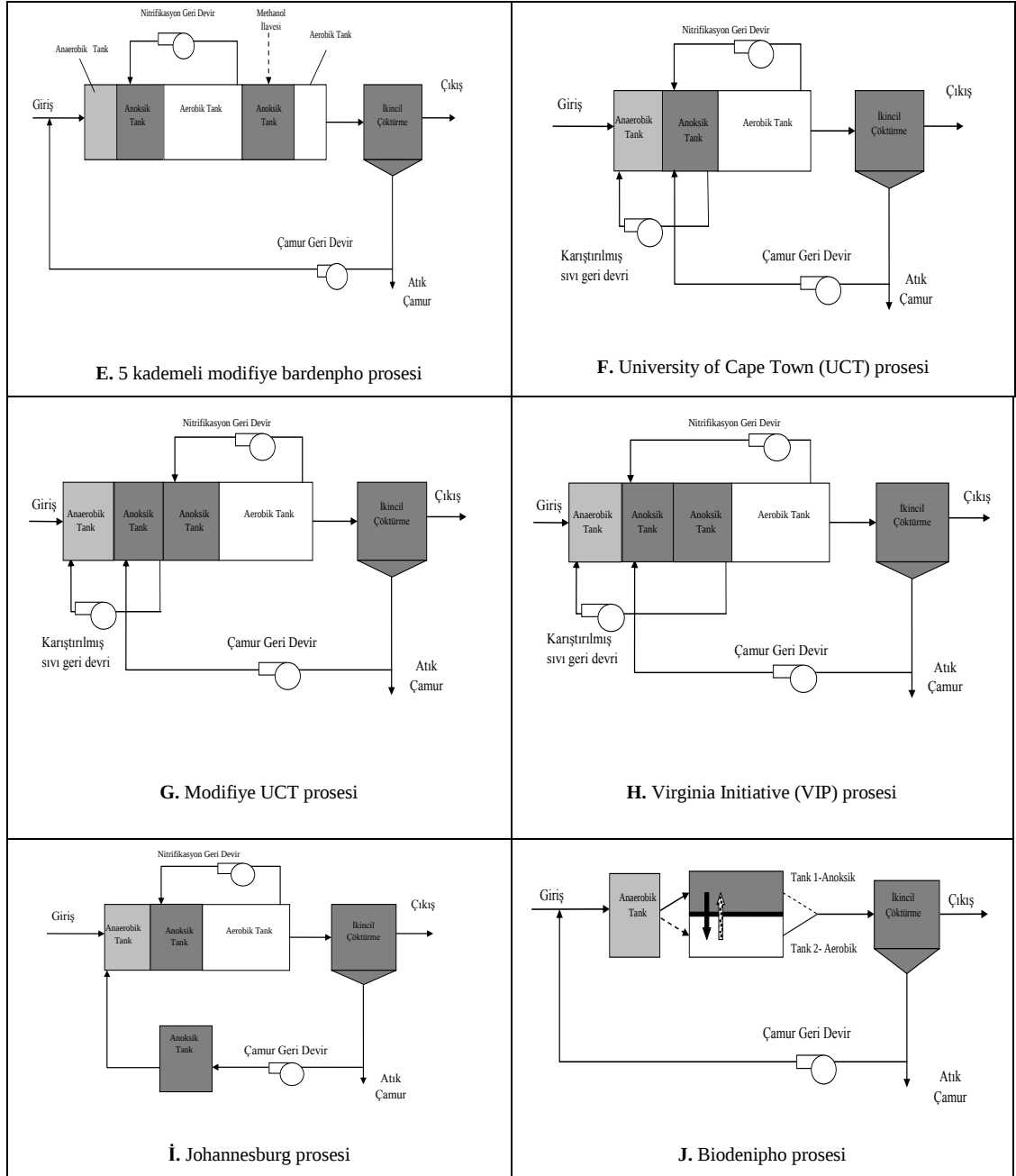
Serbest ya da bağlı oksijenin bulunduğu aerobik ya da anoksik ortama gelindiğinde, PAO'lar depoladıkları PHB'leri metabolize ederek yeni hücre sentezi için enerji ve karbon elde ederler. PHB metabolizmasında bir miktar da glikojen üretilir. PHB oksidasyonundan elde edilen enerji yeni polifosfat üretiminde kullanılır. Bu amaçla atıksuya verilmiş olan ortofosfatlar tekrar atıksudan toplanarak polifosfatlar oluşturulur ve hücre içinde depo edilir. Atıksu daha sonra bir çöktürme tankına alınır ve mikroorganizmalar atıksudan ayrılır. Bu ayrılan mikroorganizmaların bir kısmı atılırken

bir kısmı da tekrar anaerobik tanka geri döndürülür. Mikroorganizmaların bünyelerine aldıkları fosfor da atılan çamurla birlikte sistemden uzaklaştırılmış olur (Manav, 2006).

Biyolojik fosfor giderimi için gerekli şartlar bir anaerobik ortamı takiben bir anoksik ve/veya bir aerobik ortamdır. Aerobik ortamda ÇO konsantrasyonu 1,0 mg/L'nin üzerindeyken sistem performansı, ÇO konsantrasyonundan etkilenmez. Ortam pH'sının 6,5'in altında olması durumunda sistemin performansı büyük oranda olumsuz olarak etkilenmektedir. Polifosfatlar hücre içinde volutin adı verilen granuller içinde Mg^{2+} , Ca^{2+} ve K^{+} iyonları ile birlikte depolandığından, biyolojik fosfor giderimi için atıksuda bu iyonlardan yeteri kadar olması zorunludur (Manav, 2006). Farklı tipte biyolojik fosfor ile azot ve fosforun birlikte giderildiği biyolojik prosesler Şekil 1.8.'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Azot ve fosfor gideriminde kullanılan modifiye prosesler (Kang, vd., 2008)



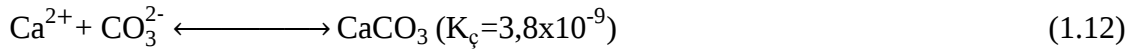
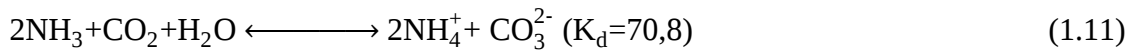
Şekil 1.8. Devam

1.12. Amaç ve Kapsam

Sulardan amonyak ve fosfat gideriminde kullanılan Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesiyle ilgili çalışmalara son yirmi yılda başlanmıştır. İlk çalışmalar; MAP'ın anaerobik arıtım üniteleri pompa sistemlerinde tıkanmalara yol açması probleminin çözümüne yönelik yapılmıştır. Bu çalışmalar nütrientler açısından zengin atıksulara magnezyum ekleyerek ortamdaki amonyak ve fosfat iyonlarının MAP şeklinde çöktürülerek giderilmesi yaklaşımını da beraberinde getirmiştir. Özellikle azot

ve fosforun alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olması ve son yıllarda bu problemi önleyebilmek için deşarj standart limitlerinin daraltılması nütrient giderimi çalışmalarını hızlandırmıştır. MAP çöktürmesi diğer nütrient giderme yöntemlerine göre amonyak ve fosfatı birlikte giderebilmesi, sistemin biyolojik yöntemlerden farklı olarak sulardaki toksik maddelerden etkilenmemesi, yüksek verime sahip olması ve işlem sonucunda oluşan çökeltinin nütrientlerce zengin olması gübre olarak kullanılabilmesi dolayısıyla ekonomik getiri sağlaması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu sebeple özellikle amonyak konsantrasyonu yüksek, zehirli madde içerebilen atıksularda (deri, mezbaha, gübre endüstrileri, baskı ve boyama işlemlerini içeren tekstil endüstrisi, çöp sızıntı suları) MAP çöktürmesi uygulamaları su, atıksu arıtımında dikkat çekmeye başlamıştır (Zengin, 2001).

Bu çalışmada, ürenin hidrolizi sonucu yüksek derişimde amonyum içeren Biyokalsifikasyon Reaktörü (BCR) çıkış suyunda MAP çöktürmesi yapılarak amonyumun giderimi amaçlanmıştır. Hammes vd.(2003) e göre Mikrobiyal Karbonat çökeli mi proseslerinden en çok bilineni mikrobiyal üre parçalanmasıdır. Bu olayda üre, üreaz enzimi ile amonyum ve karbondioksite hidroliz olur. Bu ürünler daha sonra amonyak ve karbonata dönüşür. Ortamda çözünmüş kalsiyum iyonları mevcut olduğunda CaCO₃ çökeleği meydana gelir (1.10, 1.11, 1.12).



Bu reaksiyonlarda oluşan amonyum;



Reaksiyonu neticesinde ekonomik getirisi de olan struvit şeklinde sulardan uzaklaştırılır. Bu çalışma kapsamında MAP çöktürmesine etki eden faktörler incelenmiş ve maksimum amonyum giderimi için gerekli optimum koşullar belirlenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. MAP (Magnezyum Amonyum Fosfat)

Borgerding (1972) ,1960'lı yılların başlarında Los Angeles Hyperion atıksu arıtma tesisinde beyaz, katı bir kristalin, yaygın işletme problemlerine sebep olduğunu rapor etmiştir. Çökeltinin analizi sonucunda struvit olarak adlandırılan bir inorganik mineral olan magnezyum amonyum fosfat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) olduğu tespit edilmiştir. MAP ile ilgili problemlerin yaşanmasıyla birlikte bertarafına yönelik çalışmalara da başlanmıştır. Struvit, arıtma tesislerinde, pompalar, havalandırıcılar ve boru kıvrımları gibi türbülansın yüksek olduğu bölgelerde çökerek tıkanmalara sebep olmakta ve belli bir süre sonunda bu ekipmanı kullanılmaz hale getirmektedir (Öztürk, 2006).

Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi sonucu katı halde struvit meydana gelir (Nelson, vd., 2003).



Magnezyum amonyum fosfat beyaz bir kristaldir ve ortorombik kristal yapıya sahiptir (Parsons ve Doyle, 2001). Bir mol MAP 245 gram olup; 1 gram $\text{NH}_4\text{-N}$ 18 gram MAP oluşturmaktadır (Shin ve Lee., 1997). Magnezyum amonyum fosfat katısının yüzde ağırlık bakımından teorik içeriği: % 9,8 Mg, % 7,3 NH_4 , % 38,8 PO_4 ve % 44,1 su ve organik maddelerdir (Durrant vd., 1999, Tatlı, 2006).



Şekil 2.1. Struvit oluşumu ile kesit daralması(Atalay, 2006) ve struvitin toz hali

İlk çalışmalar MAP'ın anaerobik sistemlerde boru çeperi ve teçhizatlarda birikmesi sonucu oluşan problemlerin çözümü amacı ile gerçekleştirilmiştir. Fakat daha sonraları nütrient bakımından zengin içeriğe sahip atıksulara magnezyum ilavesi ile amonyak ve fosforun MAP çöktürmesi ile ortamdan uzaklaştırılması biyolojik arıtma ile nütrient giderimine alternatif bir arıtma yöntemi olarak önerilmiş ve çeşitli endüstriyel atıksulardan yüksek konsantrasyonlardaki amonyağın giderimi için etkin bir arıtma yöntemi olarak gösterilmiştir. Yüksek verimler ile amonyak gideriminin gerçekleştirilebildiği bu yöntemin avantajları; uygulama kolaylığı, azot ve fosforun birlikte giderimi yanında askıda katı madde, organik azot, krom ve KOİ parametrelerinin de etkili bir biçimde giderilmesi ve çöktürme sonrası elde edilen çökeltinin yüksek nütrient içeriği nedeniyle gübre olarak ekonomik değerinin olması şeklinde sıralanabilir. Son yıllarda amonyak konsantrasyonu yüksek bir çok endüstriyel atıksuda özellikle; deri, mezbaha, baskı ve boyama işlemleri içeren tekstil endüstrilerinde ve çöp sızıntı sularında kok fabrikası atıksuyunda ve anaerobik farklı proses atıksuları çıkış sularında MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi gerçekleştirilmiştir (Tatlı, 2006).

Schuilling ve Andrade (1999), MAP çöktürmesi sonucu elde edilen struvitin gübre sanayi, fosfat sanayi, yangına dayanıklı panel üretimi ve çimento sektöründe hammadde olarak kullanılabilecek bir ürün olduğunu ifade etmişlerdir. Struvit elde etme maliyetleri ve satış fiyatları Çizelge 2.1.de verilmiştir (Öztürk, 2006).

Çizelge 2.1. Struvit üretim tutarları ve satış fiyatları (James ve Simon, 2002)

ÜLKE	TANIM	FİYAT (\$/TON)
AVUSTRALYA	1 ton struvit üretim / satış fiyatı	140 / 198 – 877
JAPONYA	1 ton struvit üretim / satış fiyatı	460 / 1885
İNGİLTERE	1 ton struvit için önerilen satış fiyatı	283

2.2. Map Çöktürmesine Etki Eden Faktörler

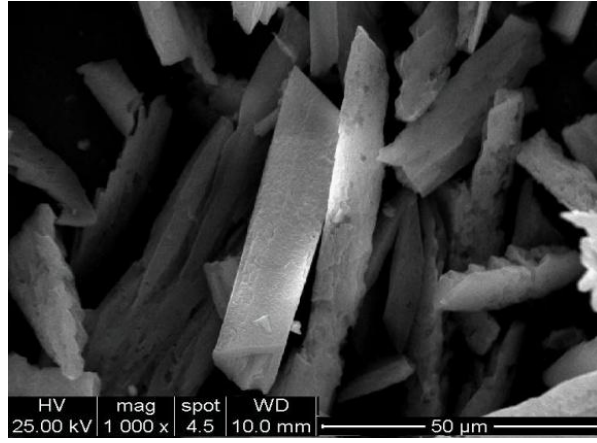
2.2.1. pH

Ortamın pH değeri MAP çöktürmesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. pH değeri struvitin; iyon konsantrasyonlarına, çözünürlüğüne ve katı faz morfolojisine

etki eder (Nelson vd., 2003). İyon konsantrasyonuna olan etkisinin ortaya konulması ile ilgili yapılan çalışmalarda pH değerinin 7'den 9'a çıkarılmasıyla ortamdaki NH_4^+ konsantrasyonunda % 35' lik bir azalma meydana gelirken, aynı pH değişiminde PO_4^{3-} konsantrasyonunda ise belirgin bir artış meydana getirdiği bulunmuştur. Fosfat derişiminde meydana gelen artışın, sistemdeki NH_4^+ derişiminde meydana gelen azalmadan daha fazla olması sebebiyle struvit çözünürlüğünün; NH_4^+ 'dan ziyade PO_4^{3-} konsantrasyonundan etkilendiği ve pH değerindeki artışın PO_4^{3-} derişiminin yükselmesine dolayısıyla struvitin çözünürlüğünün azalmasına neden olduğu ifade edilmektedir (Atalay, 2006).

Burns ve Finlayson (1982); MAP çözünürlüğünün büyük oranda ortam pH değerine bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır. MAP çökmesinin oluşabilmesi için ortamın alkali olması gerekmektedir. Çünkü asidik pH değerlerinde MAP çözünmektedir. MAP oluşumu için pH değerinin ≥ 7 olması gerekmektedir. Bununla birlikte, seçilen pH aralığı ortam koşullarına, suyun yapısına, oluşabilecek kompleks türlere ve diğer katı fazlara göre değişiklik gösterir. İnsanların boşaltım sistemlerindeki taşların %16'sını oluşturan MAP'ın çözünmesini sağlamak amacıyla, klinik uygulamalarda asidik çözeltiler (pH ~ 4) kullanılmaktadır (Öztürk, 2006).

Struvit kristalizasyonunda ortam pH değerinin bir diğer etkisi de oluşan katı fazın morfolojisine yöneliktir. pH 9,4 değerinde kristaller yıldız kümeleri şeklinde olmasına rağmen, pH 7,5 değerinde geniş ve büyüktür (Şekil 2.2.). Atıksu arıtma tesislerinde genellikle türbülansın ve düşük basıncın olduğu bölgelerde struvit birikiminin sebebi yine ortamın pH değerine göre açıklanmaktadır. Artan türbülans basınçta düşüşe neden olmakta, düşük basınç ise CO_2 çıkışına ve böylelikle pH değerinde artışa yol açmaktadır. Bu durum struvit çözünürlüğünü azaltmakta ve birikiminde artış meydana getirmektedir (Atalay, 2006).



Şekil 2.2. pH değeri 9 civarındaki struvit kristallerinin SEM görüntüsü

2.2.2. Sıcaklık

Schulze ve Rettmer (1991), MAP'ın çözünürlüğünün sıcaklığın düşmesiyle azaldığını ifade etmişlerdir. Soğuk iklime sahip bölgelerde nitrifikasyon prosesi ile azot giderme verimi azalırken MAP çöktürmesi ile azot giderme verimi artmaktadır. MAP çöktürmesinde genellikle optimum sıcaklık 25°C olarak verilmektedir. Sıcaklık; proses verimine etki eden diğer faktörlerle karşılaştırıldığında daha az etkili olan bir parametredir. MAP çözünürlüğü, sıcaklığın 0 °C den 20 °C ye yükselmesi ile maksimum seviyeye yükselmektedir. Durrant, vd., (1999); Sıcaklığın pH, denge reaksiyon sabitleri ve çözünürlük sabitlerini etkileyerek çöktürme verimini etkilediğini rapor etmişlerdir. Burns ve Finlayson, (1982)' a göre sıcaklığın artmasıyla çözünürlük sabiti artış göstermekte ve MAP katısının çözünürlüğü artarak giderim verimi düşmektedir. Çelen ve Türker (2001), ise yürüttükleri çalışmada 25-40 °C arasındaki sıcaklık değişimlerinin amonyak giderim verimini önemli ölçüde etkilemediğini belirtmişlerdir (Tatlı, 2006).

Burns ve Finlayson (1982) çalışmalarında, MAP'ın değişik sıcaklıklardaki çözünürlük çarpımlarını belirlemişlerdir. Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri Çizelge 2.2. te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlük çarpımı değerleri dolayısıyla MAP'ın çözünürlüğü artmaktadır (Zengin, 2001); Ancak çözünürlükteki bu artış sıcaklıktaki değişimle kıyaslandığında düşüktür.

Çizelge 2.2. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan çözünürlük çarpımı değerleri (Zengin,2001)

Sıcaklık(°C)	pK _ç
25	13.12
35	12.97
38	12.94
45	12.84

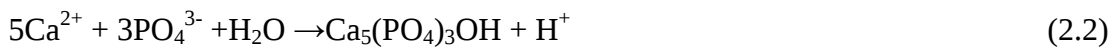
$$pK_{\text{ç}} = -\log ([Mg^{2+}].[NH_4^+].[PO_4^{3-}])$$

$$K_{\text{ç}} = [Mg^{2+}].[NH_4^+].[PO_4^{3-}]$$

2.2.3. Ortamdaki iyonların etkisi

Doyle ve Parsons, (2002); Ortamdaki yabancı iyonlar, iyonik güce bağlı olarak çözünürlükte bir artışa; kristal yüzeydeki büyüme birimlerine adsorbe olarak, kristal büyümenin engellenmesine veya yavaşlamasına; ortak iyon etkisine; kristal yapıda struviti oluşturan iyonlar ile yer değiştirmeye; struviti oluşturacak iyonlar ile birleşerek struvit çöktürme veriminde düşüğe; kompleks oluşumu ile struvit çözünürlüğünde artışa sebep olabilmektedir (Atalay, 2006).

Wang, vd., (2005) su içinde genellikle pH'ya bağlı olarak struvit oluşumuna etki edebilecek ürünlerin Brüsit ($Mg(OH)_2$), hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) ve kalsiyum fosfat ($CaH(PO_4)_3.3H_2O$) olduğunu öne sürmüşlerdir. Yabancı iyon olarak kalsiyumun struvit kristalizasyonu üzerine etkisi önem taşımaktadır. Bunun nedeni ise kalsiyumun suda veya atıksuda kolaylıkla bulunabilen bir iyon olmasının yanı sıra hidroksiapatitin (2.2) meydana gelmesi için gerekli olan 9,5 pH değerinin maksimum struvit katı fazının olduğu pH değeri ile aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Kalsiyum iyonları, bu pH değerinde hidroksiapatiti oluşturmak için fosfor iyonları ile rekabete girmekte ve struvit kristalizasyonunu engellemektedir (2.2).



Andrade ve Schulling (1999), su veya atıksu içindeki yabancı iyonların kristal kafes yapısı içinde yer değiştirmeye de sebep olabildiğini öne sürmüşlerdir. Mn, Fe, Zn, Cu, Co ve Cd gibi iki değerlikli serbest metal iyonları oda sıcaklığında struvitin kristal yapısı içindeki Mg^{2+} ile yer değiştirebildiği belirtilmektedir. Aynı şekilde, NH_4^+

iyonlarının K, Rb ve Tl serbest metal iyonları ile yer değiştirmesinin de mümkün olabildiği de ortaya konmuştur. Potasyum bulunması durumunda, oluşum hızı struvite göre daha hızlı gerçekleşen K-struvit olarak adlandırılan KMgPO_4 oluşumu söz konusu olabilmektedir. İnorganik ve organik tuzları içeren çözeltelerde, iyonik gücün artması ile struvit çözünürlüğü artmaktadır. Dolayısı ile struvit çöktürmesinin oluşum potansiyeli düşmektedir. Tersine ortak iyon etkisinin olması durumunda struvit çözünürlüğünün azalabildiği de ifade edilmektedir. rnek olarak amonyum hidroksil tuzunun ilave edilmesi ile struvit çözünürlüğü azalmaktadır (Atalay, 2006).

2.2.4. Reaksiyon süresi

Shin ve Lee (1997) alışmalarında kok endüstrisi atıksularında uygulanan MAP kelmesinde 1-60 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerini çalışmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda da nütrientlerin giderilmesi için minimum 10 dakikalık reaksiyon sresinin gerekli olduğu bununla beraber 60 dakikada fosforun çok az bir miktarının çözüldüğü grlmştir. Schulze ve Rettmer (1991) alışmalarında , MAP ktrmesi için gerekli reaksiyon sresinin 10-40 dakika arasında olduğunu belirtmişlerdir. Kok ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen bir diğer çalışmada optimum reaksiyon sresinin 25 dakika olduğu saptanmıştır (Zydbiewska ve Kula, 1991). Maekawa, vd., (1995) tarafından domuz iftliği atıksularında yürütülen çalışmada ise reaksiyon süresi 1 saat olarak seçilmiştir (ztrk, 2006).

Stratful (2001) yaptığı çalışmada reaksiyon sresinin 1 dk. dan 180 dk. ya çıkartılmasıyla maksimum kristal büyüklüğünün 0,1 mm'den 3 mm'ye yükseldiği sonucuna varmıştır. Stratful vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada ise reaksiyon sresinin Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} giderimine etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon sresinin 1 dk. dan 180 dk. ya çıkarılmasının ile verimde kayda değer bir artış olmadığını bildirmiştir (ztrk, 2006).

2.2.5. Mg:N:P molar oranları ve kullanılan kimyasallar

Ye vd. (2010) yaptıkları çalışmada; NH_4Cl , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CaCl_2 kullanarak hazırladıkları sentetik domuz iftliği atıksuyunda pH 9.7, $\text{NH}_4\text{-N}$; 456 mg/L, $\text{PO}_4\text{-P}$; 300mg/L, Mg^{2+} ; 264 mg/L ve Ca^{2+} ; 59mg/L olduğu optimum koşullarda fosforun 299,25 mg/L si geri kazanarak %99 verim elde etmişlerdir.

Anaerobik arıtma çamurunun sıvı fazında gerçekleştirilen çalışmada $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1,5:1:1 i sağlamak için $MgCl_2.6H_2O$ ve %85 lik H_3PO_4 kullanılmış, pH 9 da %89,35 NH_4-N , %95 , PO_4-P ve %39,78 KOİ giderimi elde edilmiştir (Uysal, 2010).

Pakdil ve Filibeli (2007) arıtma çamurundan nitrik asit kullanarak fosfor ve amonyum içeren çözelti elde etmiş, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1,5:1:1 olacak şekilde $MgCl_2.6H_2O$ çözeltisi ve pH' ı 9 da sabit tutmak için NaOH çözeltisi kullanarak gerçekleştirdikleri MAP çöktürmesi sonucunda %96,7 fosfor ve %52 amonyum geri kazanım sağlamışlardır.

Massey vd. (2010) yaptıkları çalışmada, akışkan yatak reaktörden aldıkları mandıra atıksuyu kullanarak struvit çöktürmesi gerçekleştirmiş ve çökeleğin kristal yapılarını incelenmiştir. pH'ı 7,5-8,3 arasında tutmak için gaz amonyak ve KOH kullanılmıştır. Liu vd. (2008) NH_4Cl , $NaH_2PO_4.12H_2O$ kullanarak hazırladıkları atıksuyu pH 9,2-9,7 arasında tutmak için NaOH kullanmış ve magnezyum kaynağı olarak da $MgCl_2.6H_2O$ dozlanarak gerçekleştirilen içsel döngülü reaktördeki MAP çöktürmesinde optimum $Mg:PO_4$ molar oranı 1,3-1,5:1 olarak belirlemişlerdir.

Atıksu arıtma tesisi geri devir hattından alınan su kullanılarak pilot tesislerde yapılan MAP çöktürmesinde pH ayarlamak için NaOH ve Mg^{2+} kaynağı olarak $MgCl_2.6H_2O$ kullanılmıştır. Çeşitli konfigürasyonlarda yapılan bu çalışmalar sonucunda %80-90 PO_4-P giderimi sağlanmıştır (Marti vd., 2010).

Güney vd. (2008) arıtma çamuru kullanarak yaptıkları çalışmada; MAP çöktürmesi sırasında çözünmüş metal iyonlarından oluşan problemleri ortadan kaldırmak ve MAP kalitesini artırmak için katyon değiştirici membran kullanılmış, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1,5:1,2:1 olacak şekilde $MgCl_2$, NH_4Cl ve pH' ı 8,5 te tutmak için %32 lik kostik soda kullanarak gerçekleştirdikleri çöktürme sonucunda fosforun %65'i yüksek saflıkta MAP la birlikte geri kazanmışlardır.

Shepherd vd. (2006) amonyum ve fosfat kaynağı olarak domuz gübresini kullandığı çalışmada pH değerini 8,5 civarında NaOH yardımıyla ayarlamış, sıcaklığın 24°C olduğu ortamda Mg^{2+} kaynağı olarak da $MgCl_2$ kullanılmışlardır.

Kabdaşlı vd. (2003) yaptığı çalışmada mezbaha endüstrisi atıksularından amonyağın yanısıra organik madde gideriminin hedeflendiği MAP öktürmesi işlemini gerçekleştirmişlerdir. Numunelerin karakteri 2100-2425 mg/L KOİ, 250-260 mg/L TKN, 210-220 mg/L NH₃-N, olarak belirlenmiştir. Ham atıksuya stokiyometrik dozajlarda uygulanan MAP öktürmesi denemelerinde maksimum amonyak giderimi, pH 9.5'te %90 olarak bulunmuş ve amonyak konsantrasyonu 22 mg/l'ye düşürülmüştür. MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O ve fosfat kaynağı olarak da Na₂HPO₄.2H₂O kullanılmıştır.

3. MALZEME ve YÖNTEM

Bu çalışmada; BCR çıkış akımında bulunan (Şekil 3.1) amonyumun MAP şeklinde çöktürülerek giderimi gerçekleştirilmiştir (Şekil.3.2). Sonuçların değerlendirilmesinde giderim verimi ile ekonomik getiriler dikkate alınmıştır. Bu amaçla çalışmanın ilk kısmında $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranını 1:1:1 olacak şekilde sağlamak amacıyla; Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2.6H_2O$), Magnezyum oksit (MgO), Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7H_2O$) magnezyum kaynağı olarak; Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$), Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$) fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır. Farklı kombinasyonlar denenerek yapılan bu çöktürme işlemi sırasında pH değerleri, NaOH (2N) çözeltisi yardımıyla belli bir seviyede sabit tutulmuştur.

Çöktürme işlemleri 600 mL' lik beherler içerisinde jar testi düzeneğinde hızlı ve yavaş karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Magnezyum ve fosfat kaynaklarının belirlenmesi aşaması dışında tüm çalışmalarda son hacim 500 mL olacak şekilde işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sıvı haldeki kimyasallar önceden, katı haldeki kimyasallar ise hızlı karıştırma esnasında eklenmiştir. Sabit pH değerlerinde hızlı (200 rpm – 2dk) ve yavaş karıştırma (30 rpm – 5 dk) işlemleri Velp marka Jar Test cihazında gerçekleştirilmiştir. 10 dakikalık çökeltme süresinden sonra süpernatant kısmından alınan örneklerle gerekli analizler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sonraki tüm aşamalarda Magnezyum Klorür Hekzahidrat ($MgCl_2.6H_2O$) ve Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85) sırasıyla magnezyum ve fosfat kaynağı olarak kullanılmış ve optimum $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranının belirlenmesinde aynı hız ve sürelerde karıştırma ve çöktürme gerçekleştirilmiştir. Bulunan değerler sabit tutularak daha sonraki aşamalarda optimum pH değeri ile karıştırma hız ve süreleri belirlenmiştir.

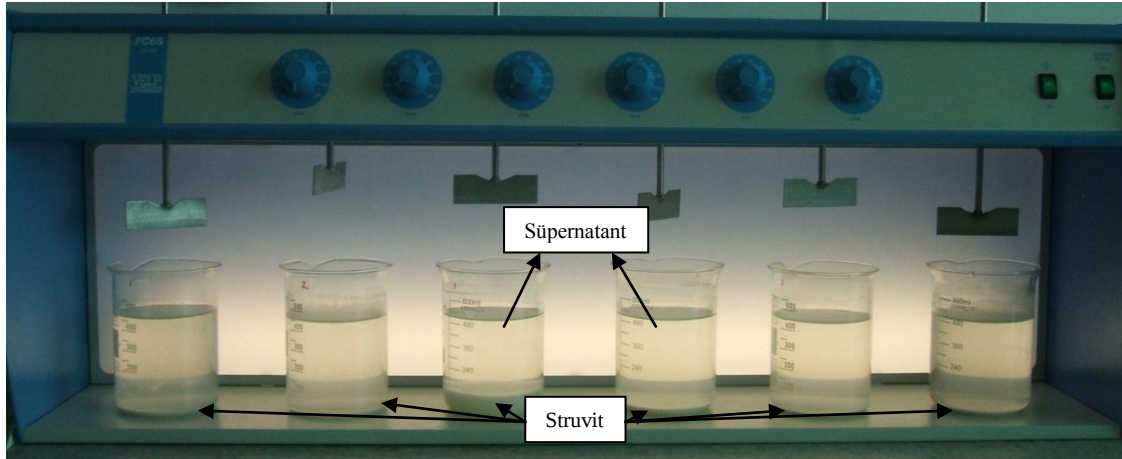
Tüm bunlara ilave olarak; çöktürme verimini geliştirmek amacıyla sıcaklık ve çekirdek oluşumu için doğal materyal (pomza, tuf, zeolit) tozları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Sabit sıcaklık klima ve su banyosu yardımıyla sağlanmıştır.

Çöktürme sonrası fosfat konsantrasyonunu düşürmek amacıyla demir ve alüminyum tuzları ve kireç kullanılarak da denemeler yapılmıştır. Metal tuzları çöktürmeye hızlı karıştırma sırasında belli miktarda eklenmiştir. Sönmüş kirecin kullanıldığı aşamada ise

çöktürme sonrası elde edilen üst sıvı faza kireç eklenerek ikinci bir hızlı, yavaş karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Biyokatalitik kalsifikasyon reaktörü (BCR)



Şekil 3.2. Amonyum içeriği yüksek BCR çıkış suyunun MAP şeklinde çöktürülmesi

Elde edilen struvitin bitki gelişimine etkisi olup olmadığını anlamak için biber 200 g bahçe toprağı içeren kaplara biber tohumları ekilmiş, çimlenme sonrasında farklı miktarlarda MAP verilerek gelişimleri incelenmiş ve belirli zamanlarda fotoğrafları çekilmiştir.

Sıvıdaki metal analizleri ICP–OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer, Perkin Elmer), Toplam azot tayini TOC–TN (Total Organic Carbon-Total Nitrogen, Shimadzu), Fosfat analizleri IC (Ion Chromatography, Dionex) cihazlarıyla yapılmıştır. pH ölçümleri için ORION marka pH metre kullanılmıştır. Amonyum tayini ise Merck Spectroquant test kiti (14752) kullanılarak spektrofotometrede yapılmıştır.

Struvit bileşimi, bir gün boyunca 50°C de kurutulup sindirme işlemi yapıldıktan sonra belirlenmiştir. Kristal görüntüleri FEI Quanta 400 MK2 model tungsten (W) filament SEM, taramalı elektron mikroskopundan alınmıştır.

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

MAP çöktürmesinin gerçekleşebilmesi için BCR çıkış suyuna ilave edilen farklı fosfat ve magnezyum kaynaklarının değişik kombinasyonlarda kullanımı ile amonyum giderim verimlerine etkilerinin yanı sıra; pH, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı, karıştırma hızları ve süreleri, sıcaklık, çekirdek oluşumunu artırmak için doğal materyal kullanımı, çöktürme sonrası sudaki fosfat konsantrasyonunu azaltmak amacıyla demir ve alüminyum tuzları ile kireç kullanımı, oluşan struvitin kimyasal analizi ve bitki gelişimine etkileri incelenerek değerlendirilmiştir.

4.1.Farklı Fosfat ve Magnezyum Kaynaklarının Kullanımı

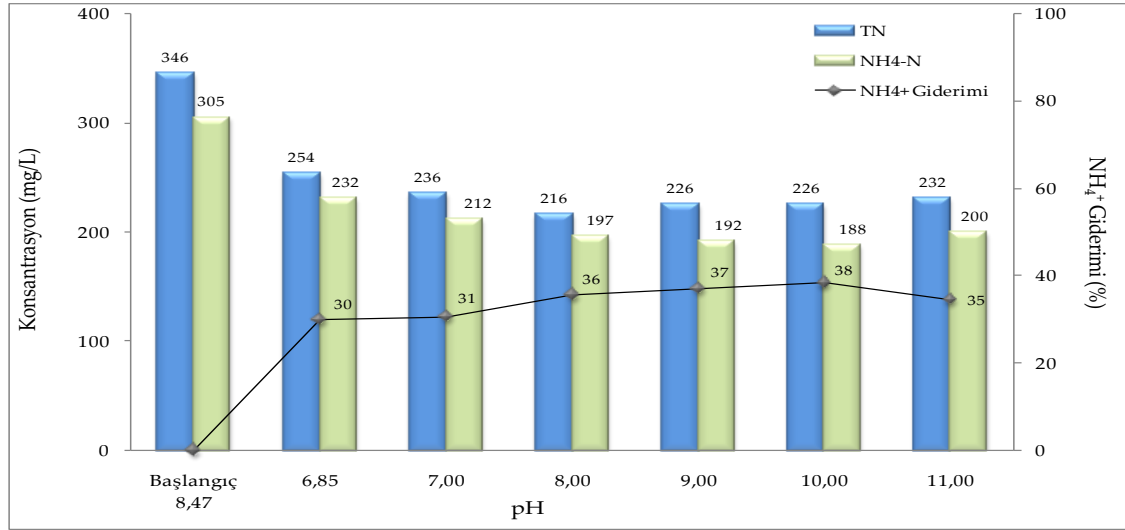
Çalışmanın başlangıç aşamasında amonyum konsantrasyonu yüksek, magnezyum ve fosfat konsantrasyonu daha düşük olan BCR çıkış suyunda amonyumun struvit şeklinde çöktürülerek giderilebilmesi için stokiometrik olarak eşit molar oranlarda farklı farklı magnezyum ve fosfat kaynakları suya ilave edilerek çöktürme işlemleri gerçekleştirmiş ve maksimum giderim sağlayacak kimyasal türleri tespit edilmiştir. pH değerleri sabit tutulmaya çalışılmıştır. İncelemeler sonucunda MAP çöktürmesi için en iyi magnezyum kaynağının Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), fosfat kaynaklarına bakıldığında Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) ın ve Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) in birbirine yakın amonyum giderim verimi sağladığı gözlemlenmiştir. Bu durumda ekonomik faktörler ön plana çıkmış ve bu bağlamda fosfat kaynağı olarak orto fosforik asit tercih edilmiştir.

Uysal (2010); anaerobik arıtma çamurunun sıvı fazında yaptığı çalışmada magnezyum ve fosfat kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve H_3PO_4 (%85) kullanmıştır. Benzer şekilde Liu vd. (2008); Marti vd. (2010) ve Ye (2010)' de çalışmalarında magnezyum klorürü tercih etmişlerdir.

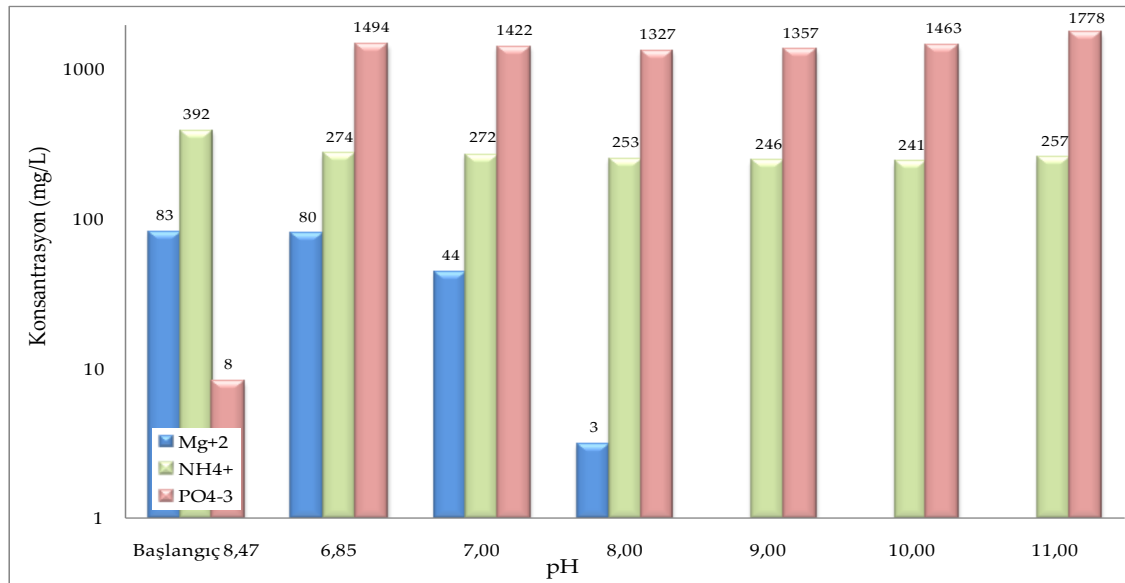
4.1.1. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) ve Magnezyum oksit (MgO)

Fosfat ve magnezyum kaynağı olarak Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) ve Magnezyum oksit (MgO) in kullanılması sonucunda % 35 civarında NH_4^+ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.1.). Şekil 4.2.de de görüldüğü gibi pH 9,00 ve üzerinde sıvı içerisinde Mg^{+2} konsantrasyonu minimum seviyeye

($\approx 0\text{mg/L}$) inmiştir. Bu durum magnezyumun hidroksiti şeklinde çöktüğünü göstermektedir.



Şekil 4.1. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)’in çöktürme verimine etkisi

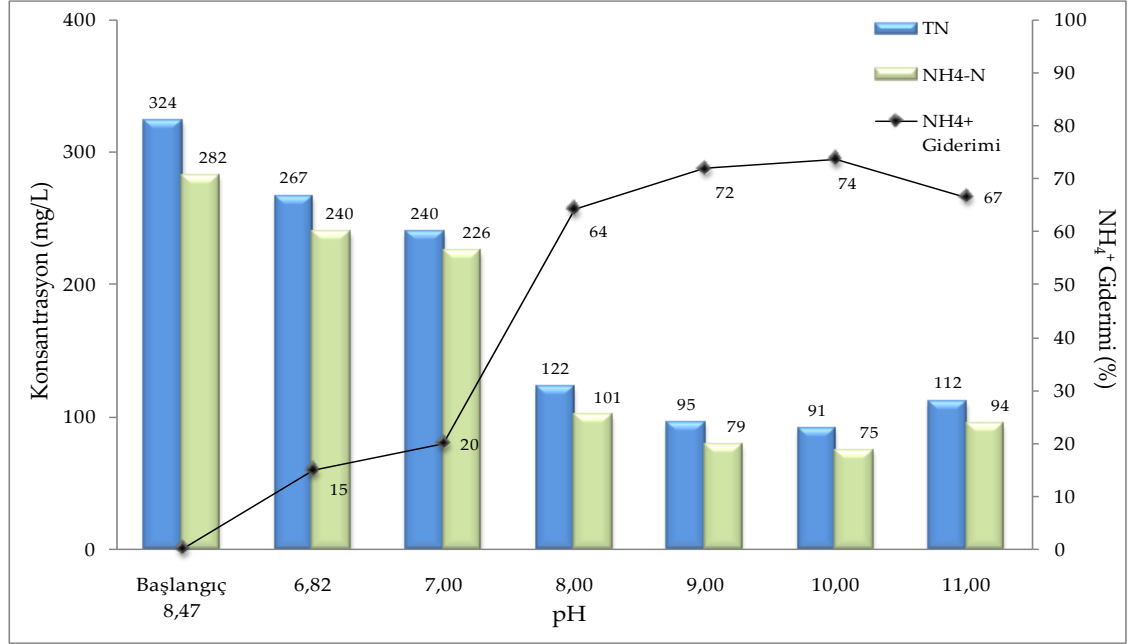


Şekil 4.2. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)’in iyon konsantrasyonuna etkisi

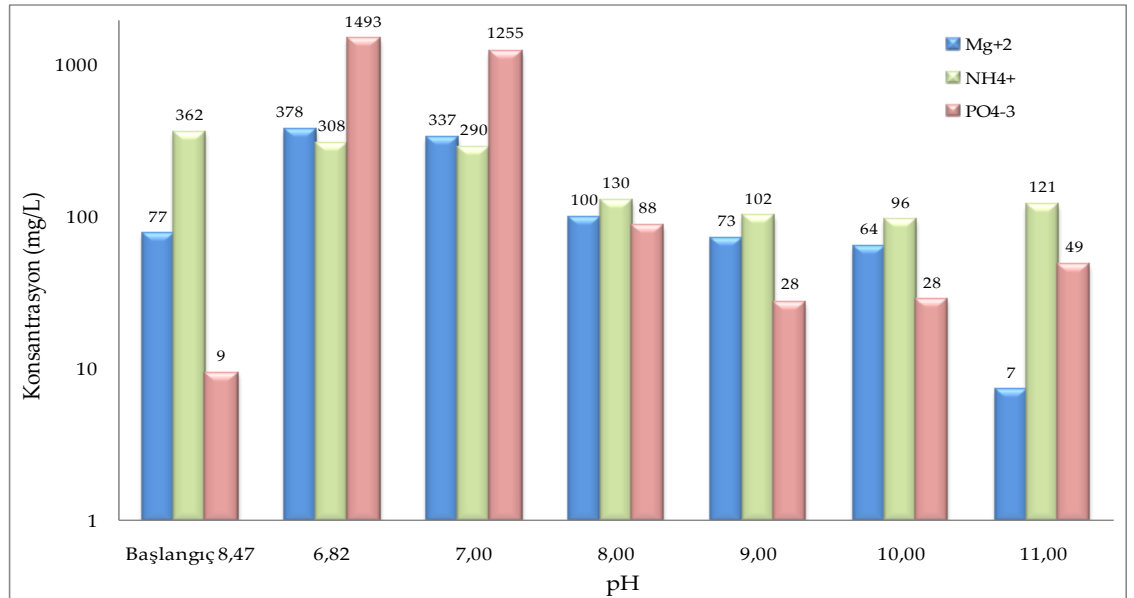
Çöktürme işleminin gerçekleşmesi için gereken fosfat ve magnezyum kaynaklarının belirlenmesi için çalışmalara farklı kombinasyonlar denenerek devam edilmiştir.

4.1.2. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak yapılan çöktürmede elde edilen verim Mg^{2+} kaynağı olarak MgO in kullanıldığından (Şekil 4.1.) daha yüksek olduğu Şekil 4.3. te görülmektedir.



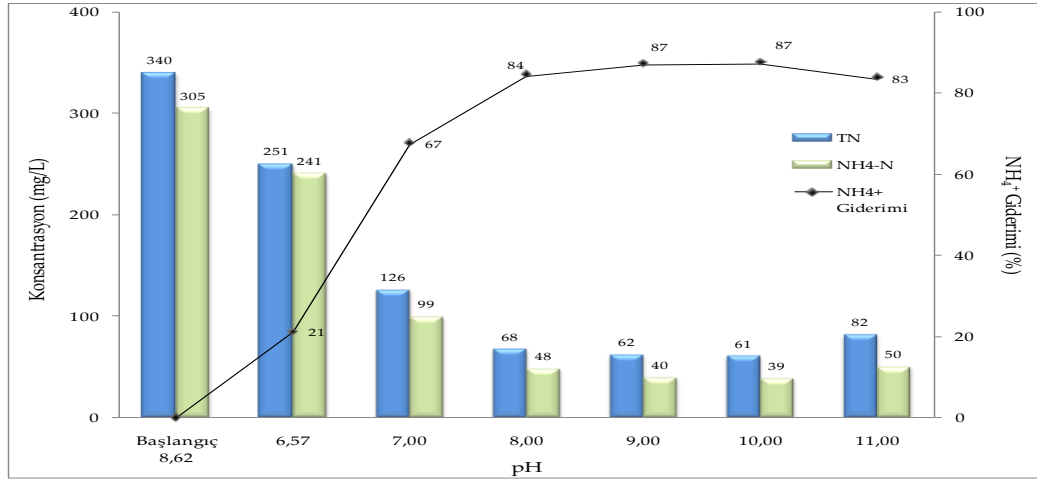
Şekil 4.3. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi



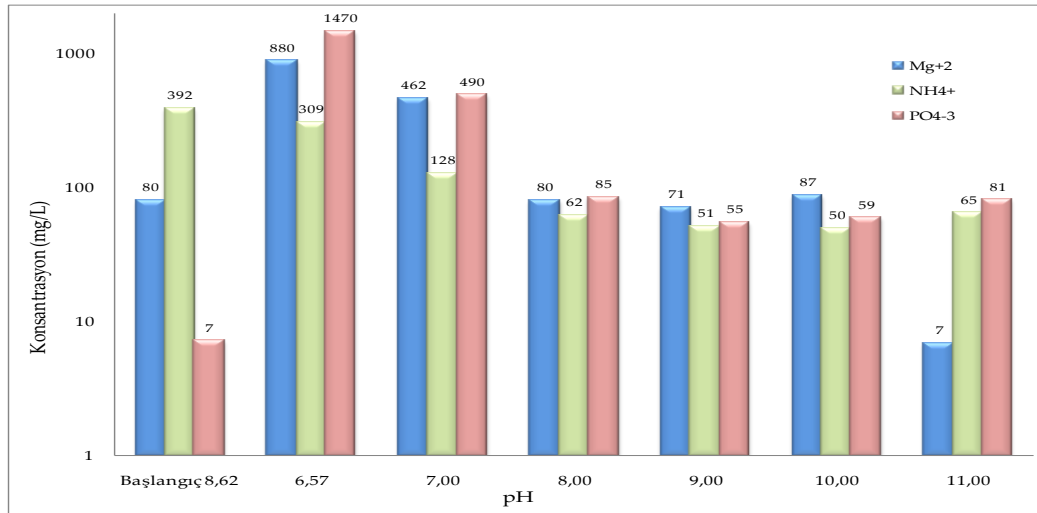
Şekil 4.4. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi pH 6,28 de 1493 mg/L olan fosfat ve 378 mg/L olan magnezyum derişimlerinin pH 9 civarında sırasıyla 28 mg/L ve 73 mg/L' ye kadar amonyum konsantrasyonuyla birlikte düşmesi MAP çöktürmesinin gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.3. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 4.5. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi



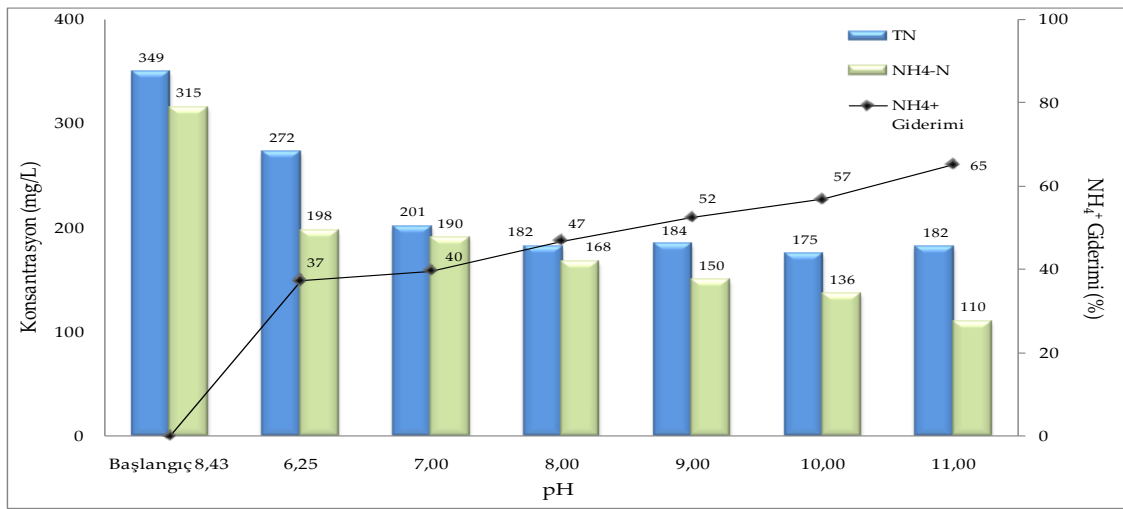
Şekil 4.6. Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

Fosfat ve magnezyum kaynağı olarak Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ın denendiği bu kısımda kullanılan kimyasalların çözünürlüklerinin yüksek olması sebebiyle (59,9g/100ml 0°C suda, 157g/100ml 20°C suda) oldukça yüksek bir amonyum giderim

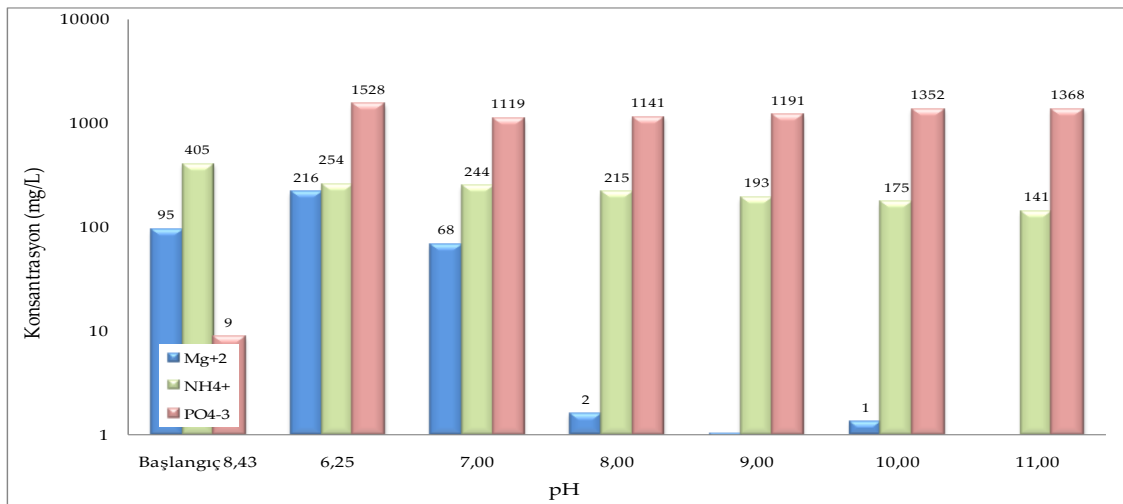
verimi elde edilmiştir (Şekil 4.5.). Başlangıçta suya verilen fosfatın($\approx 1500\text{mg/L}$) büyük bir kısmının geri kazanıldığı Şekil 4.6.' da görülmektedir.

4.1.4. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO)

Fosfat ve magnezyum kaynağı olarak Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO) in kullanıldığı bu çalışmada ise Şekil 4.1. deki gibi MgO in kullanıldığı çöktürmelerde amonyum giderim veriminin oldukça düşük olduğu Şekil 4.7.'de de görülmektedir.



Şekil 4.7. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO)'in çöktürme verimine etkisi

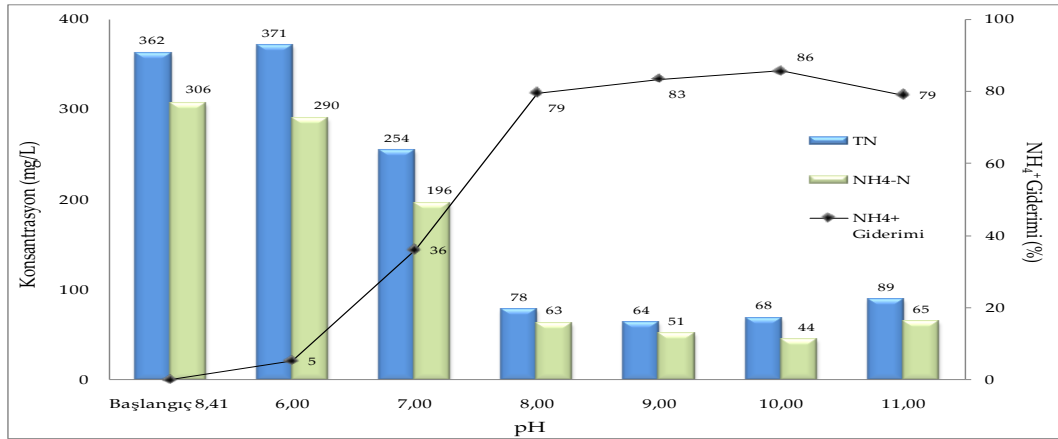


Şekil 4.8. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum oksit (MgO)'in iyon konsantrasyonuna etkisi

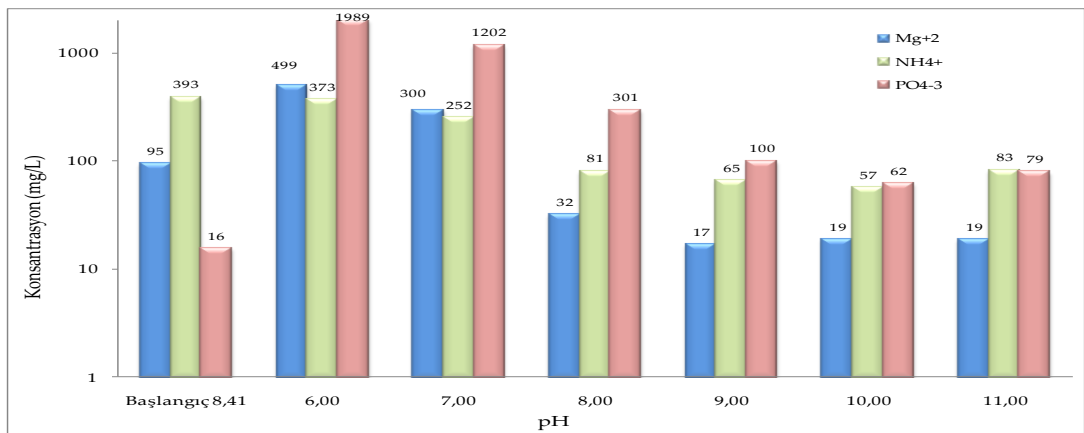
Ayrıca PO_4^{3-} konsantrasyonu da oldukça yüksektir (Şekil 4.8.) ve amonyum giderim veriminin pH' la birlikte sürekli artışı (Şekil 4.7.); çözünmüş haldeki amonyum iyonlarının, amonyak formuna dönüşerek gaz halinde sudan uzaklaştığının göstergesidir.

4.1.5. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Fosfat ve magnezyum kaynağı olarak yapılan bu çalışmada Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın kullanıldığındaki giderim verimlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.9. ve Şekil 4.5.). Bu da tercih edilecek kimyasalda ekonomik kazancı ön plana çıkarmaktadır.



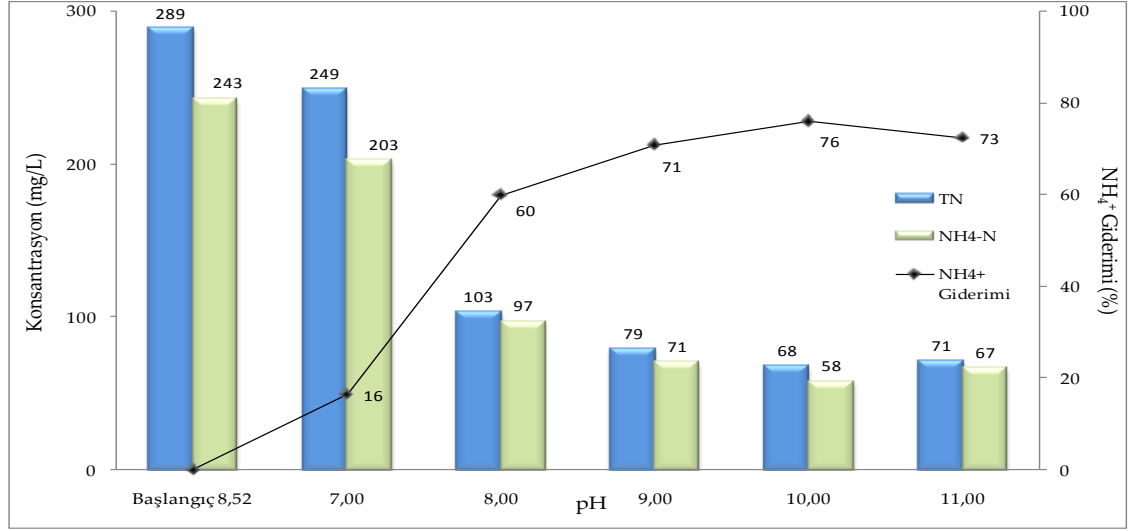
Şekil 4.9. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi



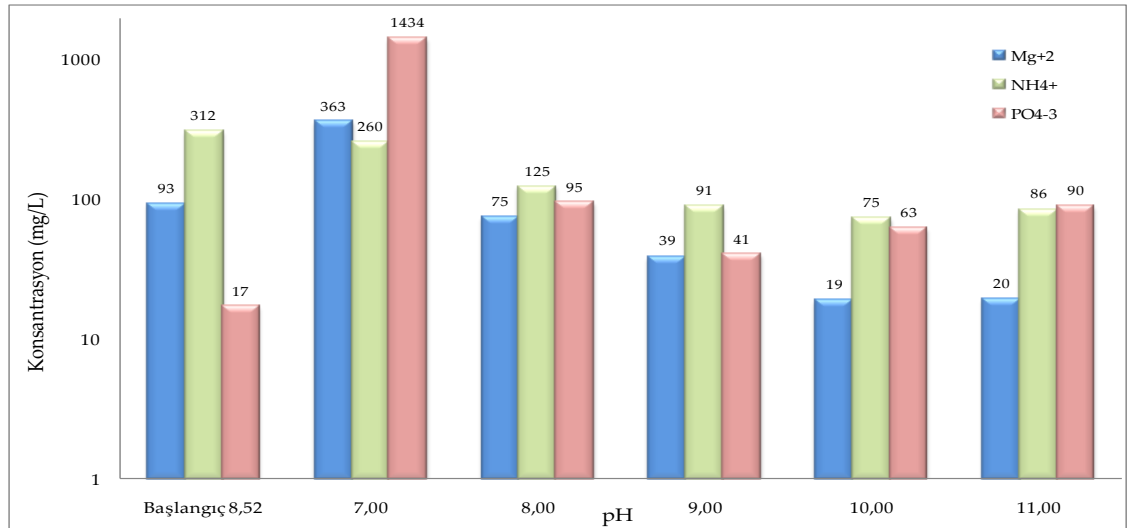
Şekil 4.10. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

4.1.6. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) in kullanıldığı çöktürmelerde Şekil 4.11. de de görüldüğü gibi elde edilen verim; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in kullanıldığından düşük, MgO in kullanıldığı çöktürmelerden daha yüksek verimler elde edilmiştir. Bununla birlikte çöktürme sonrası fosfat konsantrasyonları da oldukça düşüktür (Şekil 4.12.).



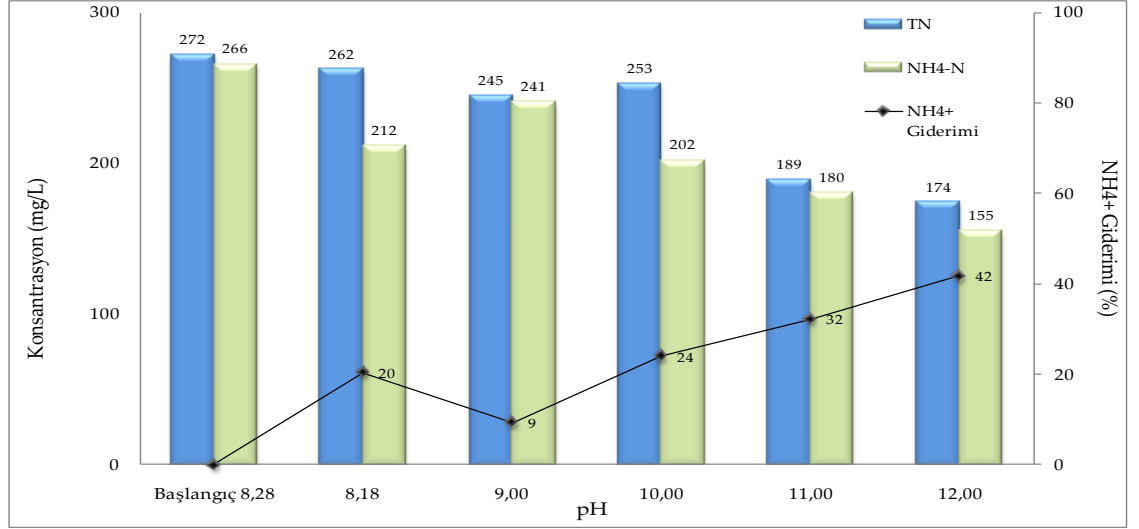
Şekil 4.11. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)'ın çöktürme verimine etkisi



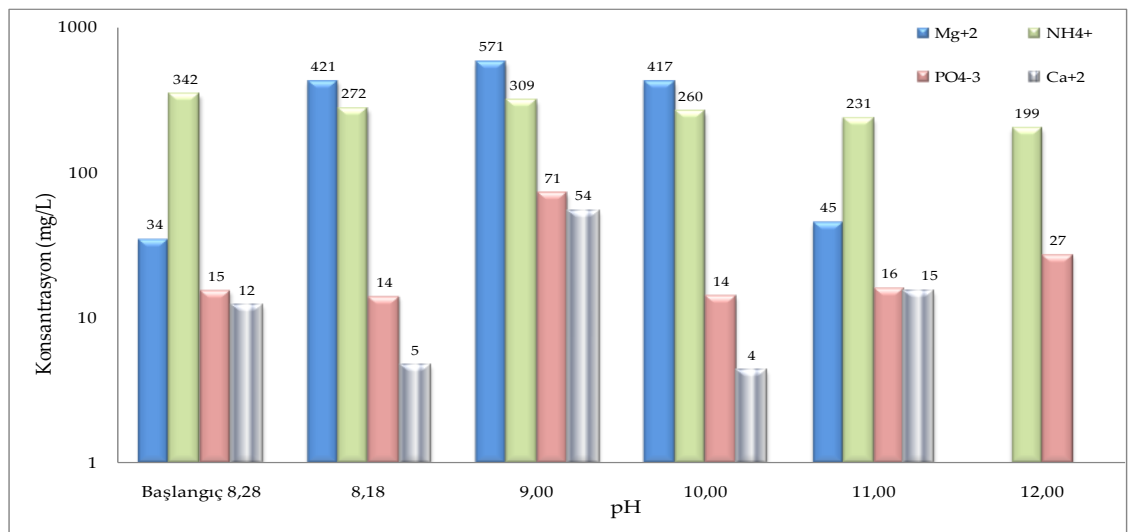
Şekil 4.12. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85)ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

4.1.7. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'la yapılan çöktürmede verimin çok düşük olduğu (Şekil 4.13.); Şekil 4.14 e bakıldığında da başlangıç fosfat derişiminin diğer pH değerindekilerle yakın değerlere sahip olması $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın suda fazla çözünemediğini göstermektedir.



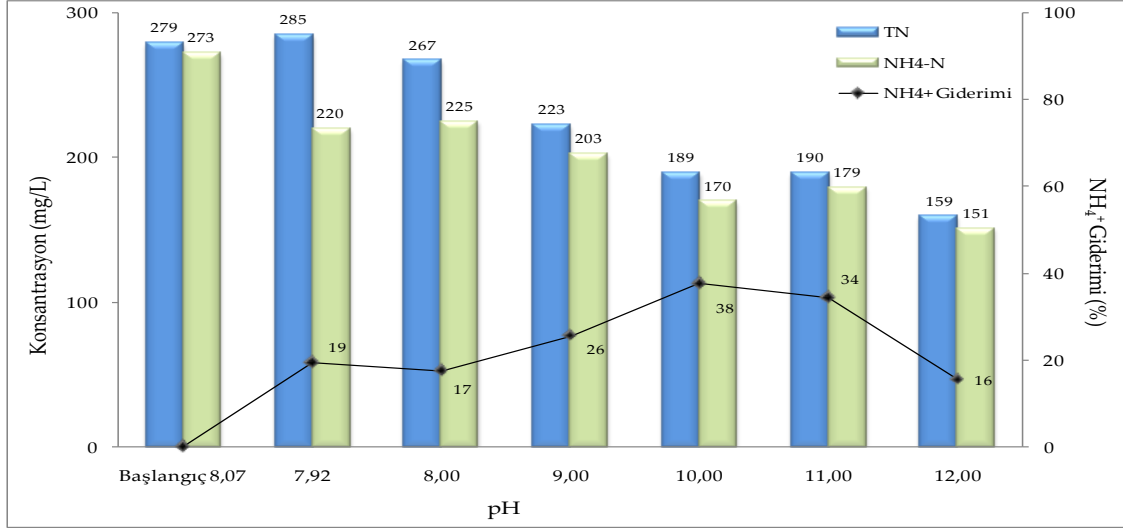
Şekil 4.13. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi



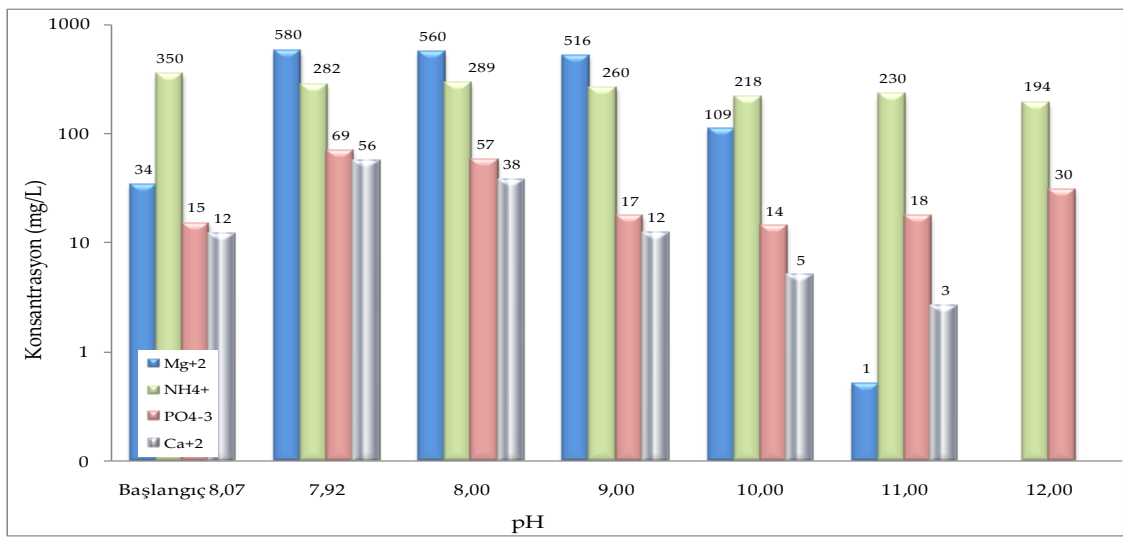
Şekil 4.14. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

4.1.8. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 4.13. ve Şekil 4.15. karşılaştırıldığında $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in kullanıldığı önceki çalışmalardaki gibi verimin bir miktar daha $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in kullanıldığından yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.16. dan da anlaşılabileceği gibi kalsiyum gideriminin amaçlandığı BCR 'nin çıkışındaki Ca^{+2} derişiminin düşük pH'lerde arttığı görülmektedir.



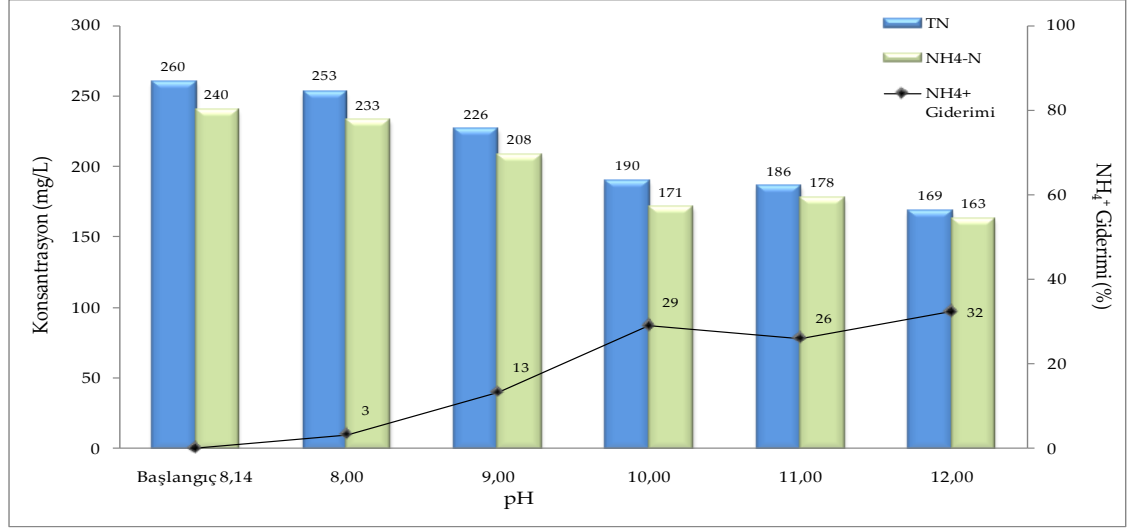
Şekil 4.15. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın çöktürme verimine etkisi



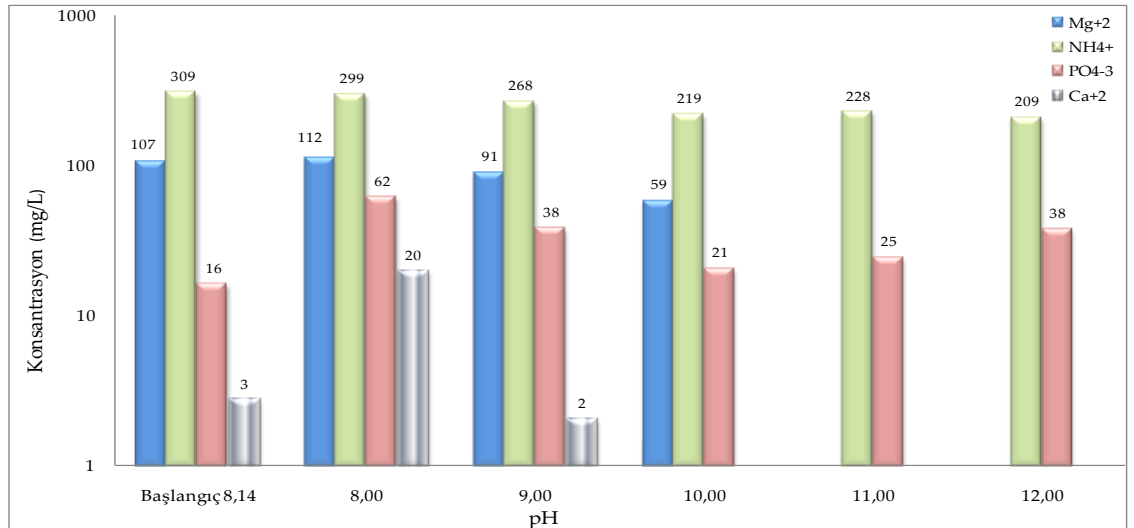
Şekil 4.16. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

4.1.9. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)

Şekil 4.13., Şekil 4.15.ve Şekil 4.17.’de görüldüğü gibi $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’ın MAP çöktürmesinde fosfat kaynağı olarak kullanılması; çözünürlüğünün düşük oluşu ($0,02\text{g}/100\text{mL}$, 25°C), ortamdaki kalsiyum konsantrasyonunu artırması ve amonyum giderim veriminin az olması sebebiyle uygun değildir.



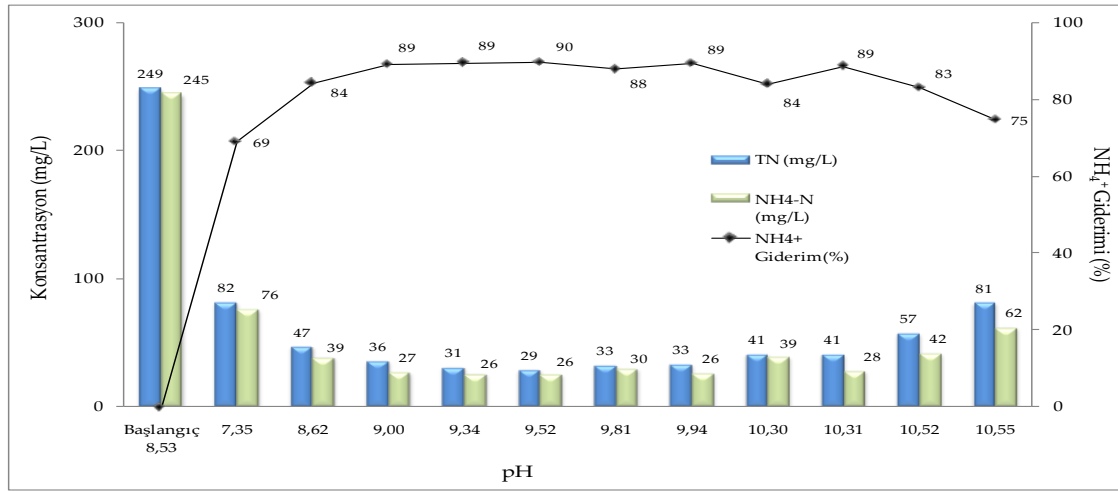
Şekil 4.17. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)’in çöktürme verimine etkisi



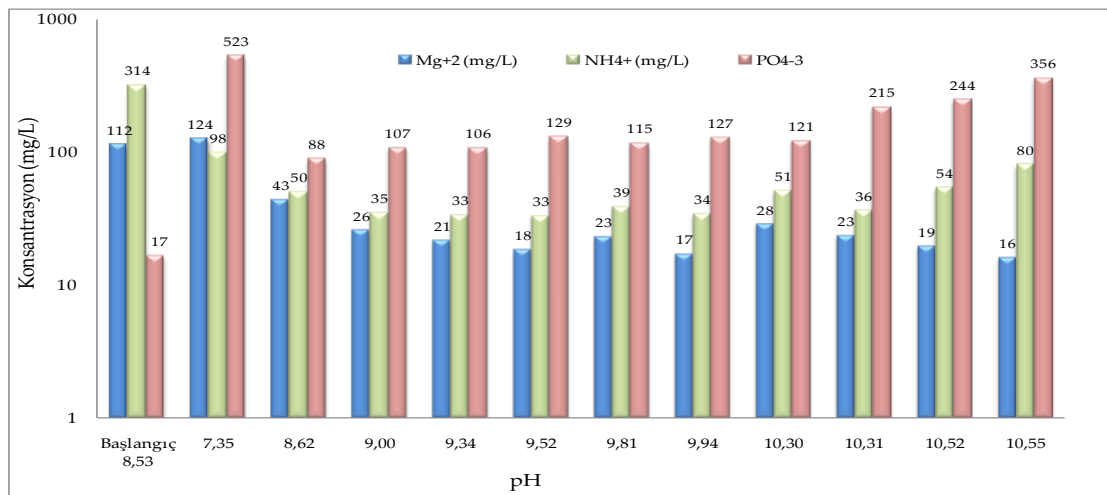
Şekil 4.18. Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Magnezyum oksit (MgO)’in iyon değişimine etkisi

4.2. Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)'ın 1:1:1 MAP Molar Oranında Kullanılarak Yapılan Çöktürmeye pH'ın Etkisi

Bu çalışmada Orto fosforik asit (H_3PO_4 , %85) ve Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) in fosfat ve magnezyum kaynağı olarak seçilmesinin ardından amonyum giderim veriminin hangi pH değerinde maksimum olduğunu tespit etmek amaçlanmıştır ve pH 9.00 civarında %90 a yakın bir verim elde edilmiştir (Şekil 4.19). Benzer şekilde Uysal (2010) anaerobik arıtma çamurunun sıvı fazında gerçekleştirdiği MAP çöktürmesinde de $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1,5:1:1 i seçmiş ve bu oranı sağlamak için $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve %85 lik H_3PO_4 kullanılmış, pH 9' da % 89,35 NH_4 -N giderimi sağlamıştır.



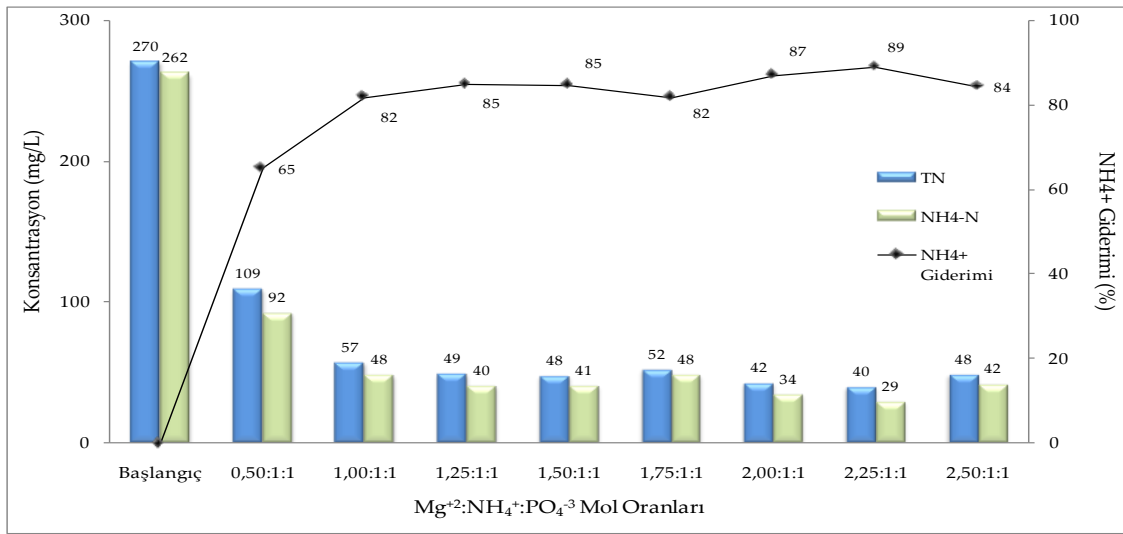
Şekil 4.19. 1:1:1 Molar oranında yapılan çöktürmede pH'ın giderim verimine etkisi



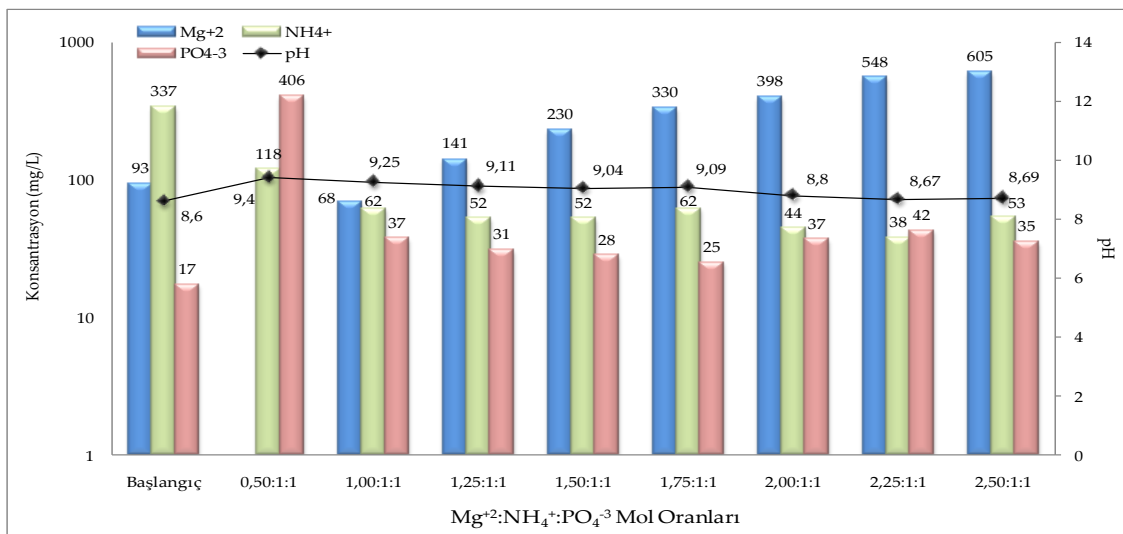
Şekil 4.20. 1:1:1 Molar oranında yapılan çöktürmede pH'ın iyon konsantrasyonuna etkisi

4.3. Mg^{2+} : NH_4^+ Molar Oranının Çöktürmeye Etkisi

Mg^{2+} : NH_4^+ Molar oranının çöktürmeye etkisinin araştırıldığı bu kısımda maksimum giderimin 2,25:1:1 oranında elde edildiği; ancak 1,25:1:1 oranında magnezyum derişiminin iki katı az olmasına rağmen % 4 lük bir verim farkı görüldüğünden optimum Mg^{2+} : NH_4^+ molar oranının 1,25:1 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.21.). Ayrıca Şekil 4.22. de de görüldüğü gibi PO_4^{3-} derişiminin çok fazla değişmediği, Mg^{2+} konsantrasyonunun ise Mg^{2+} : NH_4^+ molar oranına bağlı olarak arttığı görülmüştür.



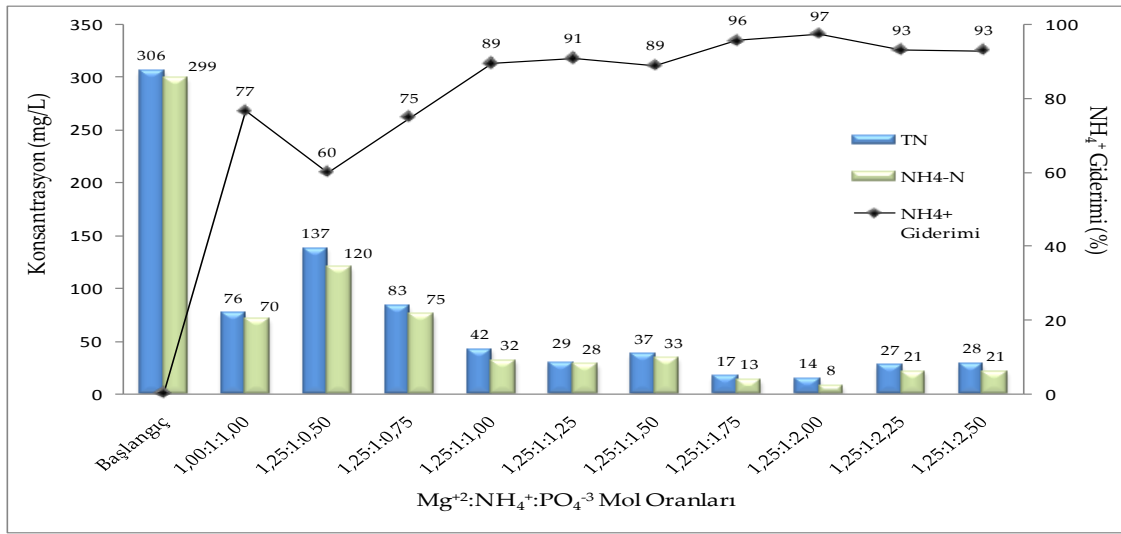
Şekil 4.21. Mg^{2+} : NH_4^+ Molar oranının çöktürme verimine etkisi



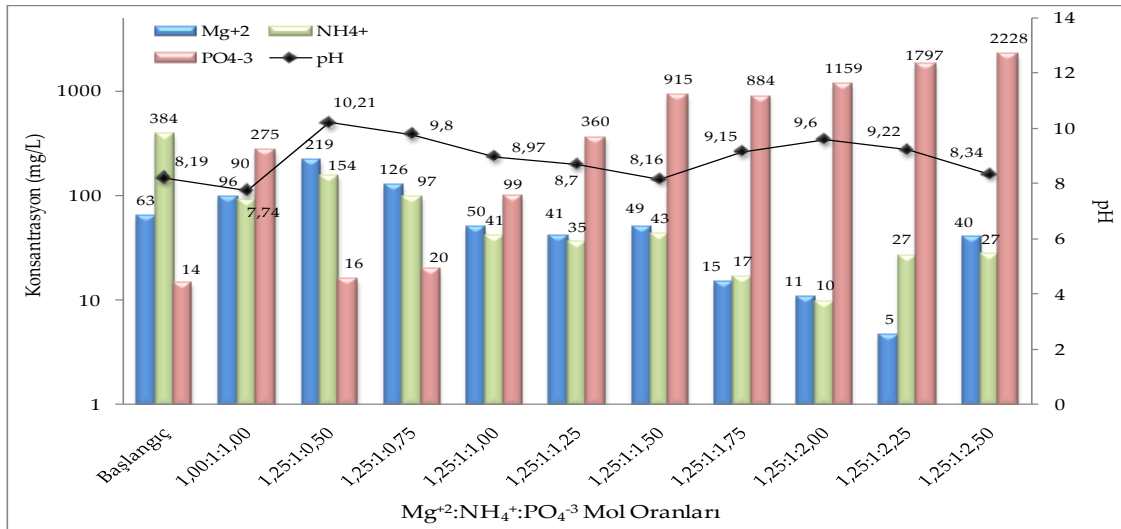
Şekil 4.22. Mg^{2+} : NH_4^+ Molar oranının iyon konsantrasyonuna etkisi

4.4. $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranının Çöktürmeye Etkisi

$\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar oranının çöktürmeye etkisi incelendiğinde ise Şekil 4.23.'ten de anlaşılacağı gibi PO_4^{3-} ün molar oranındaki artışa paralel olarak amonyum giderim veriminde de bir miktar artış göstermiştir. Ancak Şekil 4.24'e bakıldığında önemli bir nütrient olan PO_4^{3-} ün derişimindeki artış, verimdeki artışı geride bırakmaktadır. Bu sebeple optimum $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı 1,25:1:1 olarak seçilmiştir. Pakdil ve Filibeli (2007) ile Güney vd. (2008) yaptıkları çalışmalarda da $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı sırasıyla 1,5:1:1 ve 1,5:1,2:1 olacak şekilde çöktürme gerçekleştirmişlerdir



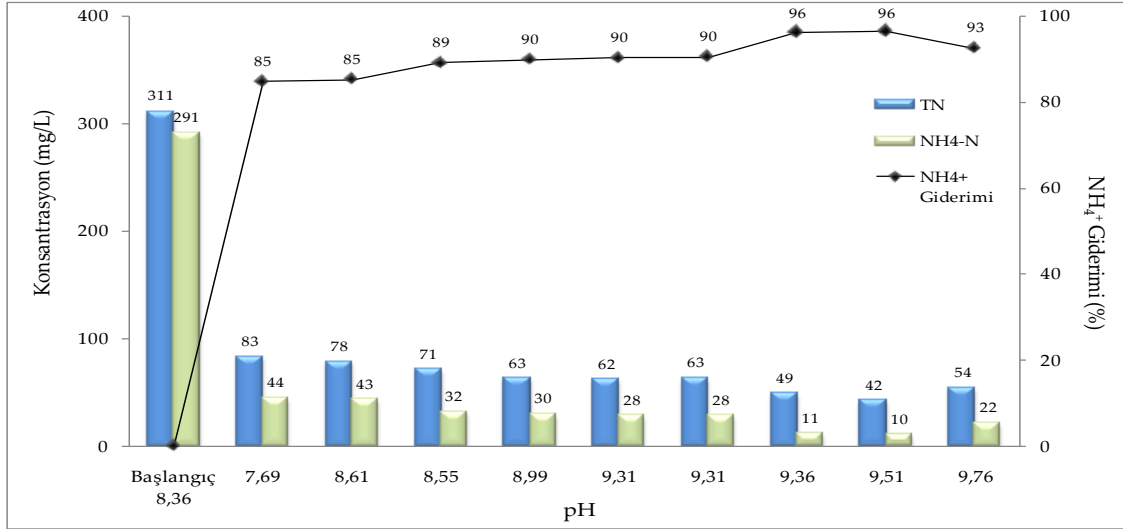
Şekil 4.23. $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar oranının çöktürme verimine etkisi



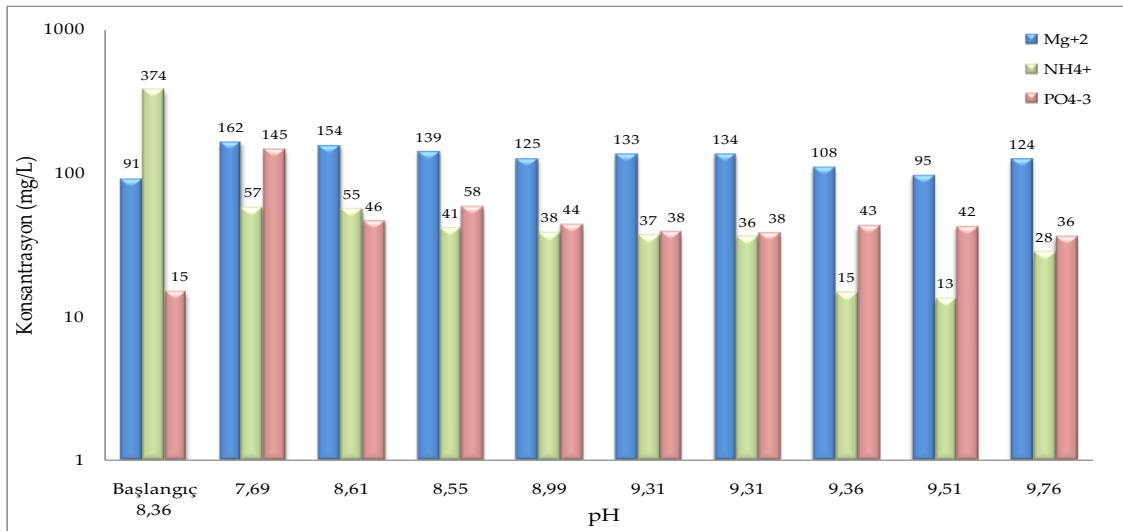
Şekil 4.24. $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar oranının iyon konsantrasyonuna etkisi

4.5. 1,25:1:1, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ Molar Oranında Yapılan Çöktürmeye pH' ın Etkisi

Önceki çalışmada 1,25:1:1, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranının optimum olduğunun belirlenmesi üzerine bu oranda yapılan çöktürmeye pH' ın etkisi araştırılarak pH 9,36 da % 96 lık maksimum amonyum giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.25.).



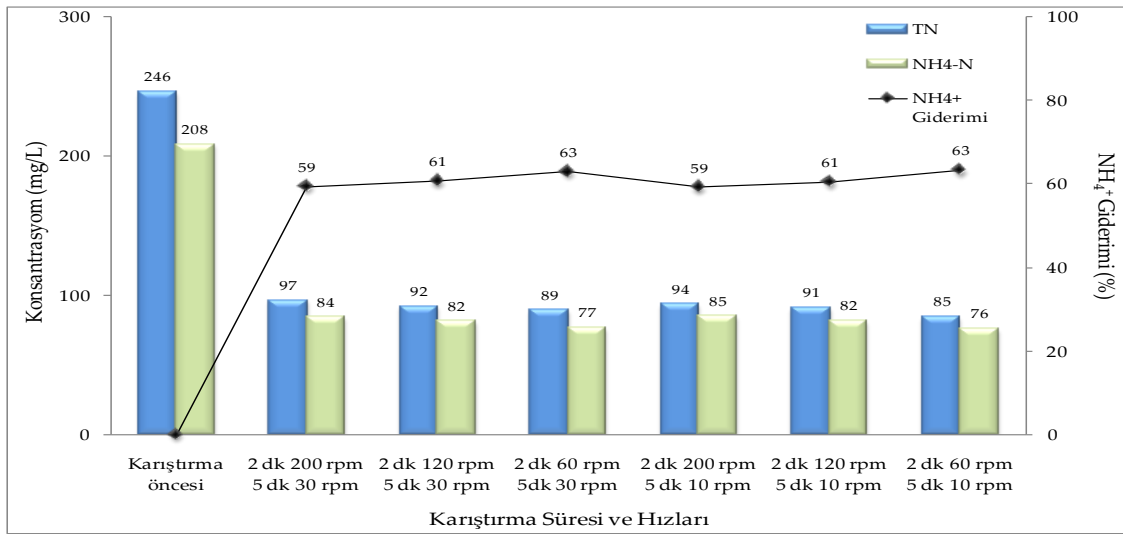
Şekil 4.25. 1,25:1:1, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ Molar oranında yapılan çöktürmede giderim verimine pH'ın etkisi



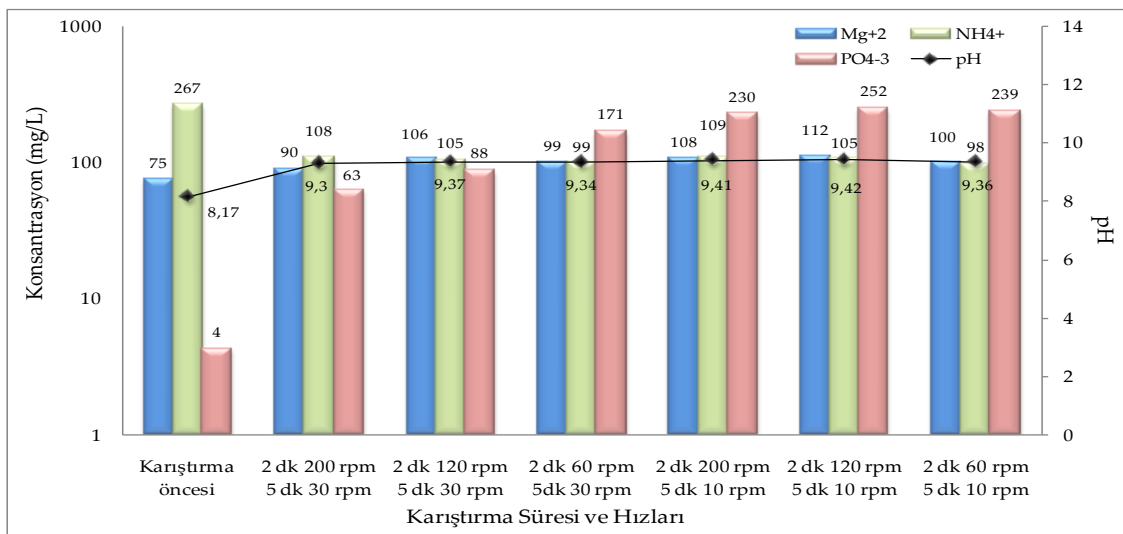
Şekil 4.26. 1,25:1:1, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ Molar oranında yapılan çöktürmede iyon konsantrasyonuna pH'ın etkisi

4.6. Karıştırma Hızları ve Sürelerinin Çöktürmeye Etkisi

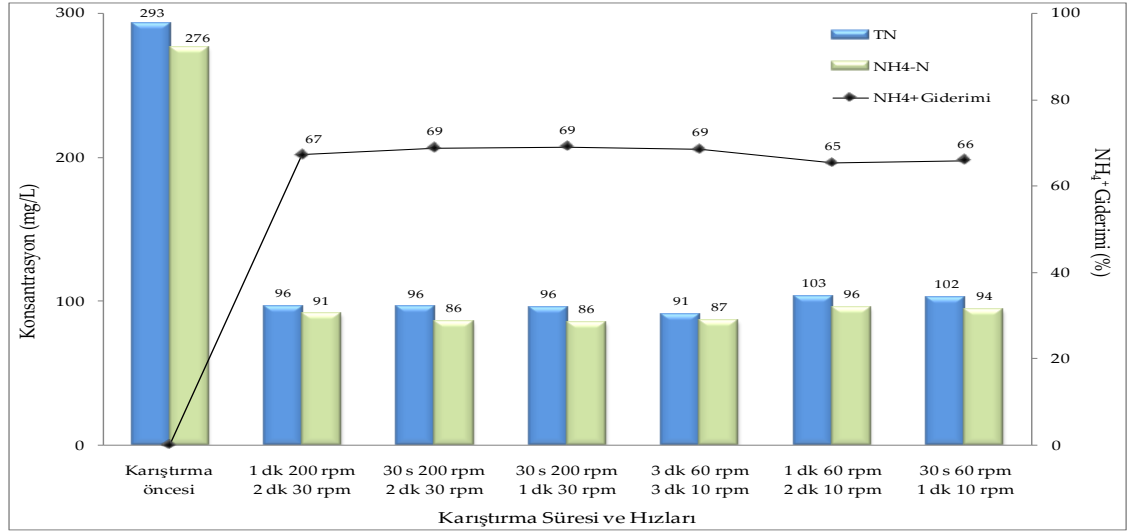
Farklı karıştırma süreleri ve karıştırma hızlarının çalışıldığı bu kısımda Şekil 4.27. ve Şekil 4.29. incelendiğinde maksimum giderim 30s 200rpm, 2dk 30rpm ; 30s 200rpm, 1dk 30rpm ve 3dk 60rpm, 3dk 10rpm de elde edilmiştir. Alıkonma sürelerindeki kısalığın ekonomik getirileri ve çöktürme sonrası PO_4^{3-} konsantrasyonları dikkate alındığında (Şekil 4.28.) optimum karıştırma hızları 30s 200rpm de hızlı ve 2dk 30rpm de yavaş karıştırma olduğu belirlenmiştir.



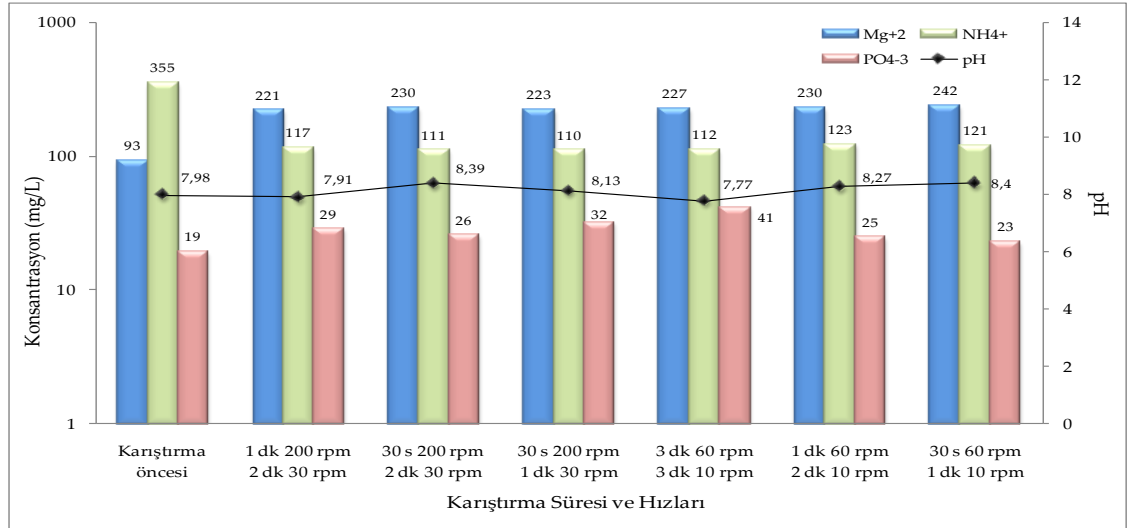
Şekil 4.27. Karıştırma süresi ve hızlarını NH_4^+ giderim verimine etkisi



Şekil 4.28. Karıştırma süresi ve hızlarının iyon konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.29. Karıştırma süresi ve hızlarının NH_4^+ giderim verimine etkisi



Şekil 4.30. Karıştırma süresi ve hızlarının iyon konsantrasyonuna etkisi

4.7. Çöktürmeye Etki Eden Diğer Faktörler

Çalışmanın bu kısmında sıcaklık farkları ve struvit kristallerinin meydana gelebilmesi için doğal materyaller kullanılarak çekirdek oluşumundaki artışın MAP çöktürmesine etkileri incelenmiştir. Ortam ve su sıcaklıklarının eşit olduğu 20-28°C de yapılan çalışmada amonyum giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak sıcaklığın artmasıyla fosfat konsantrasyonunda da bir artışın meydana geldiği görülmektedir (Çizelge 4.1.). Bu durum da amonyum giderimi açısından sıcaklığın çok etkili olmadığını ortaya koymaktadır.

Çekirdek oluşumunu artırmak amacıyla toz halinde pomza, zeolit ve tuf kullanılarak yapılan çöktürmedeki amonyum giderim veriminin (Çizelge 4.1.), doğal materyal katılmadan yapılan çöktürmedeki elde edilen verimine oldukça yakın oluşu çöktürmeye fazla bir etkisinin olmadığını ancak farklı dozlarda ve sürelerde daha detaylı bir çalışmanın yapılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Sıcaklık ve çekirdek oluşumunun amonyum giderim verimine etkisi

Etki	Açıklama	pH	TN (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ Giderimi (%)
Sıcaklık	Başlangıç	8,53	262	255	92	328	16	0
	20°C de yapılan çöktürme	9,30	78	74	112	96	42	70,7
	28°C de yapılan çöktürme	9,03	75	73	105	94	71	71,3
Çekirdek oluşumu	Başlangıç	8,54	266	244	94	313	17	0
	Normal çöktürme	9,11	91	82	98	105	69	66
	Pomza (1g/L) eklenerek yapılan çöktürme	8,93	78	67	85	87	84	72
	Zeolit (1g/L) eklenerek yapılan çöktürme	9,13	90	82	106	105	67	66
	Tuf (1g/L) eklenerek yapılan çöktürme	9,08	85	79	102	101	61	68

4.8. Çöktürme Sonrası Sudaki Fosfat Konsantrasyonunun Düşürülmesi

MAP çöktürmesi sonrasında sudaki meydana gelen fosfat konsantrasyonundaki artışı ortadan kaldırarak alıcı ortamlarda meydana gelebilecek ötrofikasyonu engellemek amacıyla yapılan bu çalışmada öncelikle karıştırma sırasında suya demir ve alüminyum tuzları eklenmiş ancak bunların MAP çöktürmesinin gerçekleştiği pH 9 civarında etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 4.2.). Sönmüş kireç kullanılarak yapılan diğer çalışmada ise çöktürme sonrasında elde edilen üst faza farklı dozlarda Ca(OH)₂ ilave edilmiş ve farklı sürelerdeki karışımlar sonrasında BCR çıkışındaki fosfat konsantrasyonundan (17mg/L) daha düşük fosfat konsantrasyonu (10mg/L) elde edilmiştir (Çizelge 4.2.).

Çizelge 4.2. Demir ve alüminyum tuzları ile kirecin çöktürme sonrası sudaki fosfat konsantrasyonuna etkisi

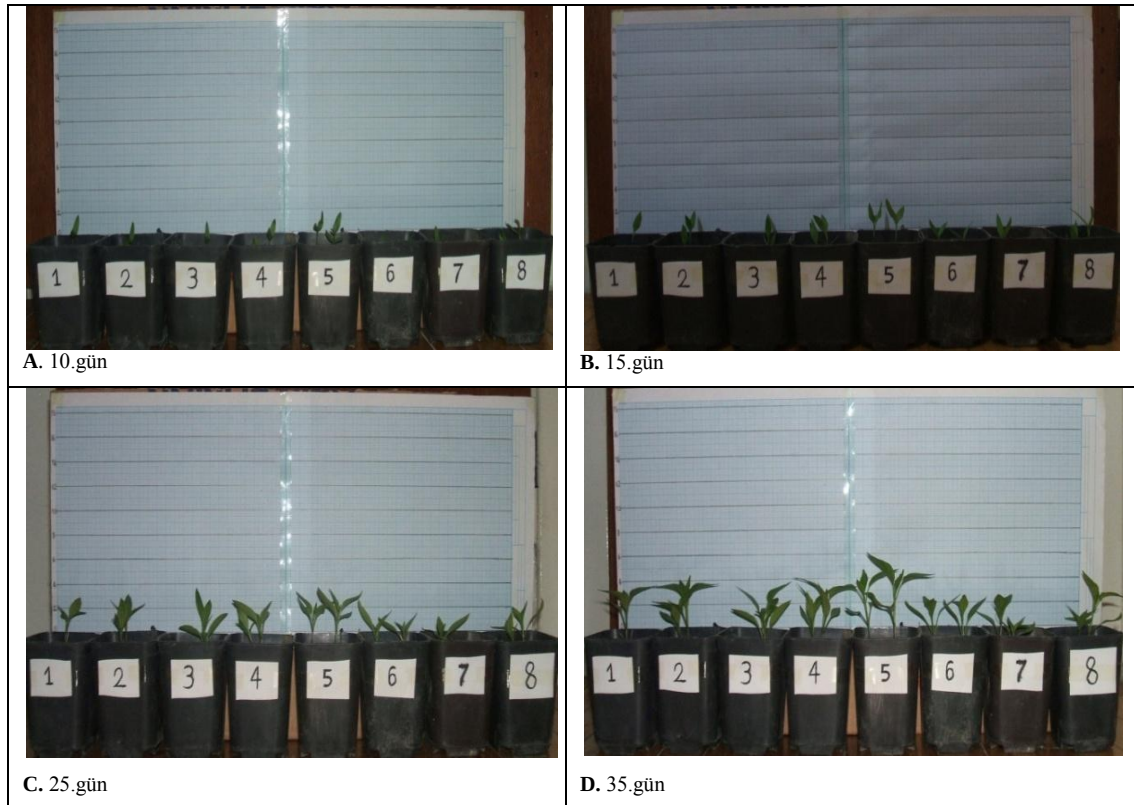
Kimyasal	Açıklama	pH	TN (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ Giderimi (%)
Demir ve Alüminyum tuzları	Başlangıç	8,46	270	264	99	340	14	0
	Alüminyum sülfat (5mg Al ³⁺ /L)	8,96	83	73	303	93	42	73
	Demir (3) klorür (5mg Fe ³⁺ /L)	8,77	73	69	334	88	43	74
Kireç (Ca(OH) ₂)	Başlangıç	8,43	244	238	94	306	17	0
	Normal çöktürme	8,71	86	81	97	104	64	66
	45mg Ca ²⁺ /L eklenerek (1dk 200rpm; 2dk 30rpm) yapılan çöktürme	8,86	84	79	91	102	44	67
	90mg Ca ²⁺ /L eklenerek (1dk 200rpm; 2dk 30rpm) yapılan çöktürme	8,91	83	77	90	99	41	68
	90mg Ca ²⁺ /L eklenerek (5dk 200rpm; 10dk 30rpm) yapılan çöktürme	9,23	65	62	84	79	10	74

4.9. Struvitin Kimyasal Analizi

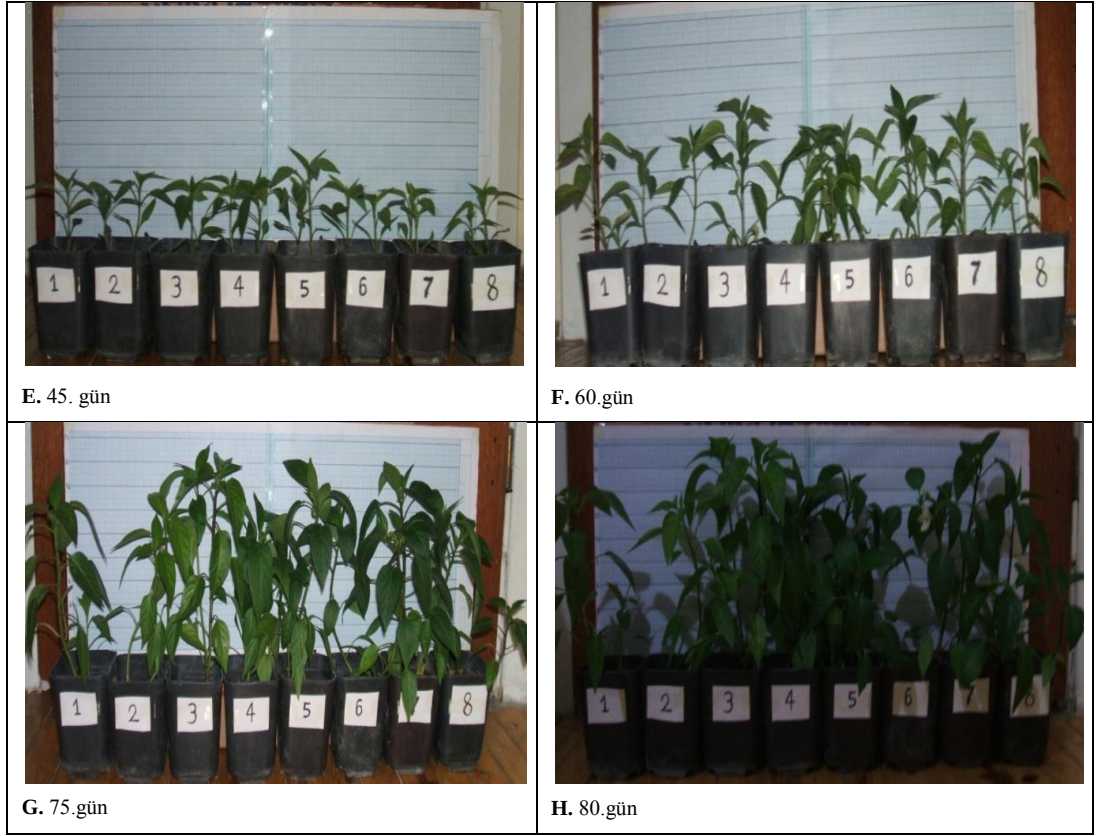
50°C de kurutulan struvitten 0,5 g alınarak 50 mL %37 lik HCl asit içinde çözünmüş ve gerekli analizler sudaki gibi yapılmıştır. Analiz sonucunda TN: 433 mg/L , Mg^{2+} : 904 mg/L, $PO_4\text{-P}$:1073 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre magnezyum azot ve fosforun molariteleri hesaplandığında 0,03 mol/L çıkarak eşit molar konsantrasyonda çıkmıştır. Ayrıca $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ in stokiometrik Mg, N, ve P nin % içeriklerinin analiz sonuçlarından hesaplanan % içeriklere yakın olması çökeleğin MAP olduğunu göstermektedir.

4.10. Struvitin Bitki Gelişimine Etkisi

Şekil 4.31. de görüldüğü gibi 200g bahçe toprağı içeren kaplara biber bitkisi (*capsicum*) ekilerek çimlenme sonrasında sekiz adet bitkinin ilk iki tanesine struvit verilmeyerek geri kalanlara artan oranlarda (0; 0; 0,5g; 1g; 2,5g; 5g; 7,5g; 10g) struvit eklenmiştir.



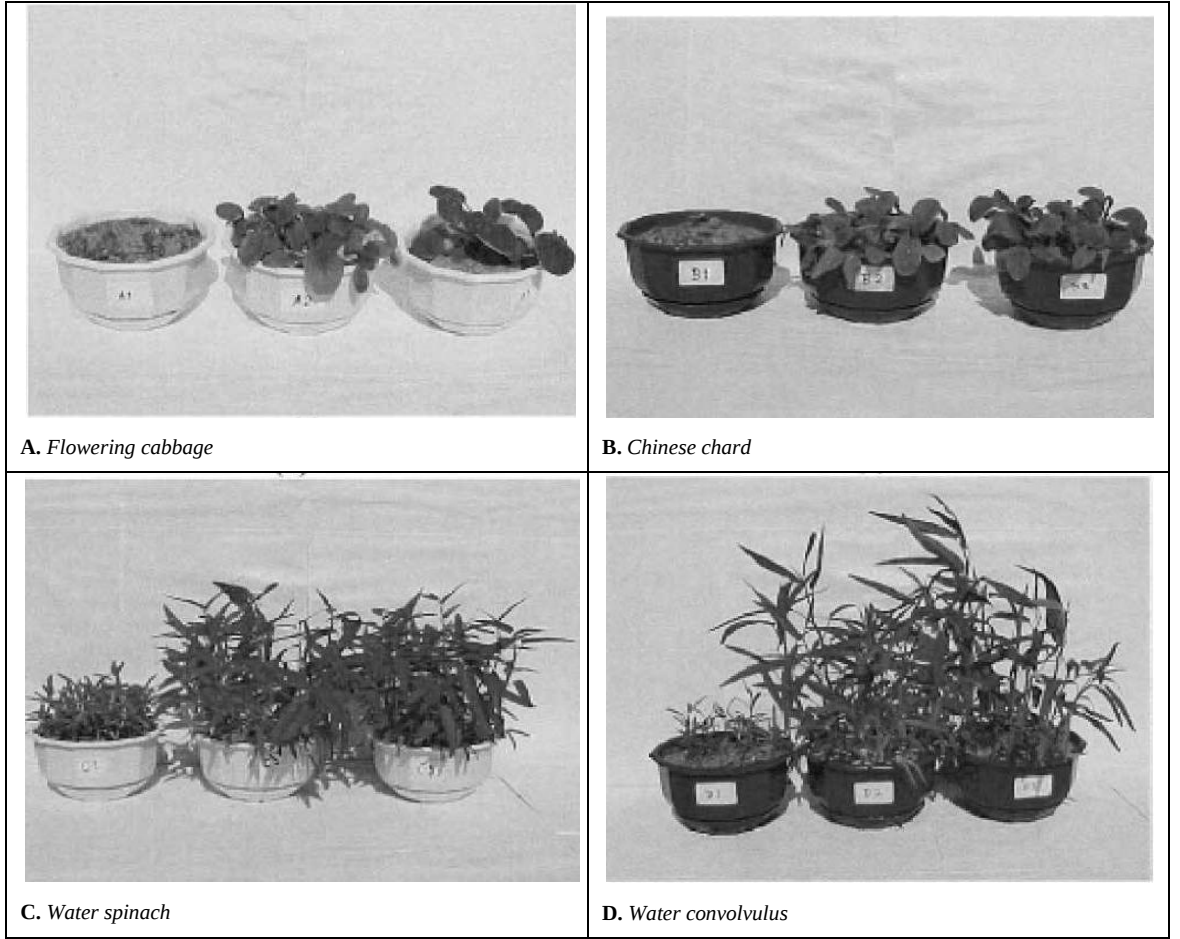
Şekil 4.31. Struvitin bitki gelişimine etkisi



Şekil 4.31.Devam

Farklı zaman periyotlarında çekilen fotoğraflardan da görüldüğü gibi (Şekil 4.31.) 4, 5 ve 6 numaralı kaptaki bitkiler daha hızlı büyümüş ve erken çiçek oluşumu gözlenmiştir. Böylece uygun miktarda kullanıldığında struvitin gübre etkisi yaptığı görülmüştür.

Struvit verimini kontrol etmek amacıyla Li vd. (2003) yaptıkları çalışmada da kontrol saksısı (N ve P ilavesi yapılmayan), Struvit ilaveli saksı ve N-P ilaveli saksı olmak üzere üç durum için *Flowering cabbage*, *Chinese chard*, *Water spinach* ve *Water convolvulus* bitkileri kullanılmıştır. Bitki tohumları ekimden 5 gün sonra filizlenmeye başlamıştır. Şekil 4.32.'de struvit ve N-P gübresi ilaveli bitkilerin büyüme oranları birbirine çok yakın olduğu ve kontrol saksısı bitkisinden çok yüksek olduğu görülmüştür (Tatlı, 2006).



Şekil 4.32. Bitkilerin tohum ekiminden 33 gün sonraki görünüşleri. Soldan sağa doğru; kontrol saksısı, Struvit gübreli saksı ve N-P gübreli saksı (Li vd., 2003; Tatlı, 2006)

5. SONUÇ

Gravimetrik magnezyum tayin yöntemi de olan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesinin gerçekleşebilmesi için amonyum konsantrasyonu yüksek BCR çıkış suyuna magnezyum ve fosfat kaynağı olarak Magnezyum Klorür Hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Magnezyum Oksit (MgO), Magnezyum Sülfat Heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85) ve Kalsiyum Hidrojen Fosfat Dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tan farklı kombinasyonlarda kullanılarak en yüksek amonyum giderim verimine sahip ve ekonomik olarak Magnezyum Klorür Hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve Orto Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85) belirlenmiştir. Çalışmanın diğer aşamalarında da bu kaynaklar kullanılmıştır.

Maksimum amonyum giderim verimi elde edebilmek için önemli bir diğer parametre olan $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranını belirlemek amacıyla 0,5-2,5 aralığında $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$ oranları ve 0,5-2,5 aralığında $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ oranları 0,25 lik artışlarla denenerek optimum $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranının 1,25:1:1 olduğu tespit edilmiştir ve optimum pH ve karıştırma hızlarıyla sürelerinin belirlenmesinde de bu orana bağlı kalınarak çalışılmıştır.

Optimum pH değerinin belirlenmesi aşamasında ise pH 7 ile 10 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve pH 9,36 değerinde % 96 'lık bir amonyum giderim verimi elde edilmiştir. Ancak fosfat kaynağı olarak fosforik asitin dışarıdan eklenmesiyle birlikte çöktürme sonrası sudaki fosfat konsantrasyonun az da olsa artışı alıcı ortamlarda besi maddesi olarak kullanılabileceği ve ötrofikasyon gibi istenmeyen durumlara yol açacağından bu konuya dikkat edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Karıştırma hızları ve süreleri incelendiğinde en iyi giderim 30 s 200 rpm, 2 dk 30 rpm ; 30 s 200 rpm, 1 dk 30 rpm ve 3 dk 60 rpm, 3 dk 10 rpm de elde edilmiştir. Ancak alıkonma sürelerindeki kısalığın ekonomik getirileri ve çöktürme sonrası PO_4^{3-} konsantrasyonları dikkate alındığında optimum karıştırma hızları 30 s 200 rpm de hızlı ve 2 dk 30 rpm de yavaş karıştırma olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen çökeleğin HCl içerisinde sindirilerek yapılan analizlerinde çıkan sonuçların MAP'ın stokiyometrik % içerikleriyle yakın değerlere sahip olması bu çökeleğin struvit olduğunu göstermektedir.

Bitkilere farklı dozlarda struvit verilerek yapılan çalışmada ise uygun dozlarda kullanıldığında bitki gelişimi ve çiçeklenmesine olumlu etki sağladığı böylece ağır metal ve toksik madde içermediği takdirde gübre olarak kullanılabileceği görülmüştür.

MAP çöktürmesi ile sulardan amonyum giderimi, biyolojik nütrient giderim yöntemlerine göre daha kolay uygulanabilirliği, çevresel koşullardan az etkilenmesi ve diğer yöntemlerle kıyaslandığında ise ekonomik getirisinin oluşu rahatlıkla tercih edilebilecek bir metot olduğunu ortaya koymaktadır.

BCR çıkışındaki PO_4^{3-} derişiminin MAP çöktürmesi sonucunda bir miktar artsa da $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ molar oranını elde etmek için ($1500\text{-}1600 \text{ mg/L } \text{PO}_4^{3-}$) eklenen fosfatın %99 luk kısmı struvitle geri kazanılabilmektedir.

Çöktürme sonrası süpernatantın PO_4^{3-} derişimi düşürölmek istenildiğinde alüminyum ve demir tuzlarıyla giderimde pH ın yüksek seviyelerde (8-9) olduğundan istenilen sonuçlar alınamamıştır. Ancak uygun dozlarda kireç ilavesiyle BCR çıkışındakinden daha düşük PO_4^{3-} konsantrasyonu elde etmek mümkündür.

Kullanılan kimyasal maliyetlerini azatlamak amacıyla MAP çöktürmesinin hem amonyum hem de fosfat içeriğı yüksek kaynaklarda gerçekleştirilmesi veya yüksek amonyum içeriğine sahip endüstriyel atıksularla yüksek konsantrasyonda fosfat içeren atıksular bir arada kullanılarak daha düşük maliyetlerde giderim gerçekleştirilebilir ve elde edilen struvitten ek bir gelir sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Altundoğan, H., S., 1998. Boksit kullanılarak sulardan fosfat giderilmesi, Doktora tezi, F.Ü. Fen bilimleri enstitüsü, Elazığ
- Anrade, A., Schulling, O., 1999. Literature search, digest and assessment concerning struvite recovery for recycling from waste waters, Final Report for Ceep Following Contract dated 14.1.1999.
- Atalay, Z., 2006, Yabancı iyonların struvit çöktürmesi kinetiği üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Borgerding, J., 1972. Phosphate deposits in digestion systems. J. Water Pollut Control Fed., 105:93-132.
- Burns, J. R., Finlayson, B., 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. The Journal of Urology, 128:426-428.
- Chapra, C.S.,1997. *Surface Water Quality Modelling*, The McGraw-Hill Companies Inc
- Çelen, İ., Türker, M. 2001. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents, Second Phosphate Recovery Conference, Holland *Environmental Technology*, 1 November, 22, 1263-1272(10).
- Doyle, J. D., Parsons, A., 2002. Struvite formation, control and recovery, *Wat. Res.*, 36, 3925-3940.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, T. and Lester, J.N., 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as ammonia raw material by the phosphate industry, *Environmental Technology*, 20, 749758.
- Göncü, S.,2001. Seydi suyunda azot ve fosfor döngüsünün modellenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Greenwood, N., N., Earnshaw, A, 1993. Chemistry of the elements, pergamon press ltd, 546-636, Oxford.
- Güney, K., Weideler, A., Krampe, J., 2008. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation, *Water Research*,42/4692-4698.
- Hammes F., Seka A., Knijf S., Verstraete W., 2003. A Novel Approach To Calcium Removal From Calcium-Rich Industrial Wastewater. *Water Research* 37:699–704.
- Hem, J.,D.,1992. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, Third Edition, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper.
- James, D., D. and Simon A.P. ,2002. Struvite Formation, Control and Recovery, *Water Research*, No: 36, s. 3925-3940.

- Kabdaşlı, I., Özcan, P., Tünay, O., 2003. Mezbaha endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi, SKKD Cilt 13 Sayı 2 s. 13-18.
- Kang, S., J., Olmstea, K., Takacs, K., Collins, J., 2008. Municipal nutrient removal technologies reference document, EPA ,832-R-08-006.
- Liu, Z., Zhao, Q., Lee, D.-J., Yang, N., 2008. Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor, *Bioresource Technology*, 99/6488-6493.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L., 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. Elsevier, *Ecological Engineering*, vol. 20, 171-181.
- Maekawa, T., Liao, C., Freng, X., 1995. Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Research*, 12:2643-2650.
- Manav, N., 2006. Ardışık kesikli reaktör ile evsel atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek lisans tezi, Y.T.Ü. Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.
- Marti, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J., Seco, A., 2010. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation, *Water Research*, 44/2371-2379.
- Massey, M., S., Ippolito, J., A., Davis, J., G., Sheffield, R., E., 2010. Macroscopic and microscopic variation in recovered magnesium phosphate materials: Implications for phosphorus removal processes and product re-use, *Bioresource Technology*, 101/877-885.
- Metcalf ve Eddy, (2003), *Wastewater engineering treatment and reuse*, Tata Mcgraw-Hill, New Delhi.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., Hesterberg, D. L., 2003. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Biosource Technology*, 89, 229-236.
- Öztürk, M., 2006. Magnezyum amonyum fosfat (map) çöktürmesi ile atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Pakdil, N., B., Filibeli, A., 2007, Kentsel nitelikli arıtma çamurundan fosfor geri kazanılması için örnek bir çalışma, 7. Ulusal çevre mühendisliği kongresi, İzmir.
- Parsons, S.A., Wall, F., Doyle, J., Oldring, K. and Churchley, J., 2001. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment Works. *Environmental Technology* 22, 1279-1286.
- Reddy, M., vd., 1998, *Biological and chemical systems for nutrient removal*, A special publication, Water environment federation.
- Samsunlu, A., 1999. Çevre mühendisliği kimyası, Bizim büro basımevi, Ankara.

- Schuiling, R. D., Andrade, A., 1999. Recovery of struvite from calf manure. *Environmental Technology*, 20:767-768.
- Schulze-Rettmer, R., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Water Science and Technology*, 659-667.
- Shepherd, T., A., Burns, R., T., Moody, L., B., 2006. Investigation of a magnesium injection system to determine amendment requirements for phosphate precipitation, 2006 Asabe annual international meeting, P.N: 064109.
- Shin, H. S., Lee, S. M., 1997. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental Technology*, 19:283-290.
- Shulze-Rettmer, R., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat.Sci.Tech.*21, 659-667.
- Stratful, I., 2001. Conditions Influencing the Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate, Second Phosphate Recovery Conference, Holland.
- Stratful, I., Scrimshaw, M., D., Lester, J., 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 35:4191-4199.
- Tatlı, M., B., 2006. Sıvı insan atıklarında struvit çöktürmesi ile azot geri kazanımının uygulama esasları, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uslu, O., ve Türkman, A., 1987. *Su Kirliliği ve Kontrolü*, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınlan Eğitim Dizisi-1.
- Uysal, A., Yılmazel, Y., D., Demirel, G., N., 2010. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester, *Journal of Hazardous Materials*, 181/248-254.
- Wang, J., Burken, J.G. Zhang, X.J. and Surampalli, R., 2005. Engineered struvite precipitation: Impacts of molar ratios and pH, *J. Environmental Engineering*, 131, 1433-1440.
- Weiner, E., R., 2007. Applications of environmental aquatic chemistry, A practical guide, Second edition, CRC pres.
- Ye, Z.-L., Chen, S.-H., Wang, S.-M., Lin, L.-F., Yan, Y.-J., Zhang, Z.-J., Chen, J.-S., 2010. Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 176/1083-1088.
- Zengin, G., E., 2001. Deri Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesinin Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zydbiewska, M. W., Kula, B., 1991. Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected wastewaters. *Water Science Technology*, 24(7):229-234.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İsmail ŞİMŞEK

Doğum Yılı : 1983

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü ; 2007

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği ABD.

Haberleşme Bilgileri

Adres : Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Çevre Mühendisliği bölümü, 68100

Merkez Kampüs /AKSARAY

Telefon : 0382 2882310

E-posta : ismailsimsek83@hotmail.com

: ismailsimsek@aksaray.edu.tr