İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNSAN İDRARINDAKİ AZOT VE FOSFORUN KİMYASAL ÇÖKTÜRME İLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak SERTAÇ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNSAN İDRARINDAKİ AZOT VE FOSFORUN KİMYASAL ÇÖKTÜRME İLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak SERTAÇ
(501091735)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091735 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burak SERTAÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"İNSAN İDRARINDAKİ AZOT VE FOSFORUN KİMYASAL ÇÖKTÜRME İLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Vedat UYAK İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **25 Ocak 2012**

Aileme ve tüm sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve tez çalışmam boyunca çok şey öğrendiğim, bende büyük emeği olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr N. Işık KABDAŞLI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Tez çalışmam boyunca desteğini ve üstün bilgisini benden hiç esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY' a ve her zaman bana yol gösteren tez çalışmamda büyük emeği olan sevgili hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ'e çok teşekkür ederim.
Tez süresince yaşadığımız bütün zorlukları beraber aştığımız, sıkıntılı ve mutlu günlerimizde hoş sesiyle eğlenmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan sevgili dostum Araş. Gör. Burçin COŞKUN' a ve zor zamanlarımda desteğini, boş zamanlarımda ise hoş sohbetini esirgemeyen Araş. Gör. Çisem ECER' e en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.
İlk aşamasından son aşamasına kadar tez çalışmasıyla ile ilgili zorlukları ve mutluluğumu paylaştığım Damla GÜLHAN' a çok teşekkür ederim.

Ocak 2012

Burak Sertaç
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Çalışmanın Amacı ve Önemi 1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı 2
2. EVSEL ATIKSULARDA AKIM AYIRIMLARI **3**
2.1 Akım Ayırımı 3
2.2 Evsel Kullanımlardan Kaynaklanan Akımların İçerdiği Kirleticilere Göre Sınıflandırılması 4
2.3 İnsan İdrarının Toplanması ve Değerlendirilmesi 7
2.4 İnsan İdrarının Ayrılması 8
2.4.1 Taşıma 9
2.4.2 Depolama 9
2.5 Ayrılmış Akımın (İnsan İdrarı) Karakteri 10
2.6 Ürenin Hidrolizi 13
2.7 Akım Ayırımı Uygulamaları 13
3. KİMYASAL ÇÖKTÜRME VE İYON DEĞİŞİMİ **15**
3.1 Kimyasal Çöktürme Esasları 15
3.1.1 Çözünme - çökelme 15
3.1.2 Çözünme ve çökelme kinetiği 15
3.1.3 Sıcaklığın çözünürlüğe etkisi 17
3.2 Kimyasal Çöktürme ile Fosfor Giderimi 17
3.2.1 Alüminyum tuzları ile fosfat çöktürmesi 17
3.2.2 Kalsiyum ile fosfat çöktürmesi 18
3.2.3 Demir tuzları ile çöktürme 19
3.3 MAP Çöktürmesi ile Azot ve Fosfor Giderimi 20
3.3.1 MAP çöktürmesine etki eden faktörler 21
3.3.1.1 pH 21
3.3.1.2 Sıcaklık 21
3.3.1.3 Mg:N oranı 22
3.3.1.4 N:P oranı 23
3.3.1.5 Farklı magnezyum kaynaklar 24
3.3.1.6 Yabancı iyonlar 25
3.3.1.7 Reaksiyon süresi 25
3.4 İyon Değişimi 26

4. FİZİKOKİMYASAL PROSESLER İLE NÜTRİENT GİDERİMİ KONUSUNDAKİ ÇALIŞMALAR 27
4.1 MAP Çöktürmesi 27
4.1.1 İnsan idrarı ile yapılmış MAP çöktürmesi çalışmaları 30
4.2 İnsan İdrarı ile Yapılmış İyon Değişimi Çalışmaları 32
5. DENEYSEL ÇALIŞMA 35
5.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması 35
5.2 Deneysel Çalışma Düzeni 35
5.2.1 Materyal ve metot 35
5.2.2 Deneylerin yürütülüşü 36
5.3 Deneysel Çalışmanın Sonuçları ve Değerlendirme 37
5.3.1 Kompozit insan idrarı karakteri 37
5.3.2 Kimyasal çöktürme ile ortofosfat giderimi 37
5.3.2.1 Kalsiyum tuzları ile kimyasal çöktürme 38
5.3.2.2 Alüminyum ile kimyasal çöktürme 45
5.3.2.3 Demir (III) tuzu ile kimyasal çöktürme 49
5.3.3 MAP çöktürmesi deney sonuçları 50
5.3.3.1 Hidroliz olmuş ham idrar üzerinde yürütülen deneyler 51
5.3.3.2 Ön işlemden geçirilmiş numuneler üzerinde yürütülmüş MAP çöktürmesi sonuçları 55
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 59
KAYNAKLAR 63

KISALTMALAR

AKM : Askıda Katı Madde
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAP : Magnezyum Amonyum Fosfat
TKN : Toplam Kjeldahl Azotu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Evsel atıksuların günlük kişi başına düşen hacim ve bileşimi (İsveç EPA 1995).....5
Çizelge 2.2 : İnsan idrarı karakterizasyonu 11
Çizelge 2.3 : İnsan idrarı karakterizasyonu (Çizelge 2.2 devamı) 12
Çizelge 3.1 : MAP öğelerinin zaman ile giderim yüzdeleri (Stratful ve diğ., 2001) 26
Çizelge 4.1 : Strüvit üretim tutarları ve satış fiyatları (Öztürk, 2006) 31
Çizelge 5.1 : Hidroliz olmuş kompozit insan idrarı numunelerinin karakterizasyonu 40
Çizelge 5.2 : Kireç ile $CaHPO_4$ çöktürmesi deney sonuçları.....41
Çizelge 5.3 : Kireç ile $Ca_3(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları 42
Çizelge 5.4 : Kireç ile $Ca_5(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları 42
Çizelge 5.5 : Kalsiyum klorür ile $CaHPO_4$, $Ca_5(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları.....43
Çizelge 5.6 : Kireç ile pH 5' te $CaHPO_4$ çöktürmesi deney sonuçları.....44
Çizelge 5.7 : Kalsiyum klorür ile pH 10' da $Ca_5(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları 44
Çizelge 5.8 : Kalsiyum klorür ile pH 11' de $Ca_5(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları.45
Çizelge 5.9 : Kalsiyum hidroksit ile pH ayarı yapılmış deney sonuçları.....46
Çizelge 5.10 : Kalsiyum tuzları ile ortofosfat giderim verimi 46
Çizelge 5.11 : Alum ile kimyasal çöktürme deney sonuçları (Al:P/1 mol:1 mol).....48
Çizelge 5.12 : Alum ile kimyasal çöktürme deney sonuçları (Al:P/1.3 mol:1 mol)..49
Çizelge 5.13 : Alüminyum tuzları ile ortofosfat giderim verimi 50
Çizelge 5.14 : Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme deney sonuçları (Fe:P/1 mol:1 mol).....51
Çizelge 5.15 : Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme deney sonuçları (Fe:P/2.5 mol:1 mol).....52
Çizelge 5.16 : Demir (III) tuzları ile ortofosfat giderim verimi.....52
Çizelge 5.17 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik altı kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP deneyleri 54
Çizelge 5.18 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP deneyleri 55
Çizelge 5.19 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik kimyasal madde dozlaması ile yürütülen hem MAP hem de K-strüvit deneyleri.....56
Çizelge 5.20 : 1/3 seyreltilmiş ve ön işlemden geçirilmiş insan idrarı üzerinde pH ayarlaması şeklinde yürütülen deney sonuçları.....57
Çizelge 5.21 : 1/3 seyreltilmiş ve ön işlemden geçirilmiş insan idrarı üzerinde MAP çöktürmesi şeklinde yürütülen deney sonuçları 58
Çizelge 5.22 : MAP çöktürmesi ile amonyak ve ortofosfat giderim verimi.....59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Akım ayırımı için tasarlanan tuvaletler.....4
Şekil 2.2 : Evsel atıksuyun kaynakta ayrılması ile ECOSAN yaklaşım sisteminde uygulanan arıtma ve kullanım örnekleri 7
Şekil 4.1 : Yan akıma MAP çöktürmesi uygulanmamış biyolojik arıtım (Münch ve Barr, 2000) 30
Şekil 4.2 : Yan akıma MAP çöktürmesi uygulanmış biyolojik arıtım (Münch ve Barr, 2000) 31

İNSAN İDRARINDAKİ AZOT VE FOSFORUN KİMYASAL ÇÖKTÜRME İLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

ÖZET

Günümüzde evsel atıksuların geri kazanımı ve bertarafı için uygulanan akım ayırımı yöntemi gün geçtikçe daha önemli hale gelmektedir çünkü evsel atıksularda bulunan idrar yüksek miktarda azot ve fosfor içerir. İnsan idrarında bulunan azot ve fosfor bileşikleri ayrılması halinde gübre olarak kullanılabilir. Nütrient ve tuzluluk yükü azalan idrarın ötrofikasyon özelliği de azaldığı için sulama suyu olarak da kullanılabilir. Bu sağladığı yararlardan dolayı akım ayırımı uygulaması önem kazanmış bir konudur. Evsel atıksular hacim olarak sadece % 1 oranında insan idrarı içermesine rağmen, evsel atıksulardaki azotun % 80-90'ı, fosforun ise % 50-60' ı insan idrarından gelmektedir. Bu sebeplerden dolayı insan idrarının evsel atıksuya karışmadan ayrı toplanıp değerlendirilmesi gerekmektedir. Ayrı toplanan idrardaki azot ve fosforun uzaklaştırılması için uygulanan biyolojik giderim yöntemlerinin maliyetleri yüksek ve geri kazanım için uygun olmadığı bilinmektedir. İnsan idrarında bulunan azot ve fosforun geri kazanımı için uygulanan kimyasal çöktürme yöntemleri özellikle MAP (magnezyum amonyum fosfat) çöktürmesi idrardaki azot ve fosforun giderimi ve geri kazanımında yüksek verim sağlamaktadır.

Çalışmanın amacı, kimyasal çöktürme yöntemleri uygulanarak insan idrarında yüksek miktarda bulunan azot ve fosforun en uygun koşullarda giderimi ve geri kazanımıdır. Bu doğrultuda evsel atıksularda bulunan fosforun giderimi için de yaygın olarak kullanılan kalsiyum, alüminyum ve demir tuzları ilave edilerek ortofosfatın çöktürülerek giderimi incelenmiştir. İnsan idrarında bulunan azot ve fosforun birlikte giderimi ve geri kazanımı için ise son yıllarda yaygın olarak kullanılan MAP çöktürmesi yöntemi incelenmiştir. Bu doğrultuda susuz pisuar yardımıyla toplanan kompozit insan idrarı önce depolama yoluyla bekletilerek ürenin hidroliz olarak amonyağa dönüşmesi sağlanmıştır. Daha sonra insan idrarında bulunan amonyak ve ortofosfatın giderimi ve geri kazanımına yönelik bahsedilen kimyasal çöktürme yöntemleri uygulanmıştır. Uygulanan kimyasal çöktürme yöntemlerinde pH, kimyasal madde dozajları gibi parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir.

Kompozit insan idrarı üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda fosforun giderimine yönelik uygulanan kimyasal çöktürme yöntemlerinin özellikle azot ve fosforun birlikte giderimi ve geri kazanımına yönelik uygulanan MAP çöktürmesinin uygulama açısından mümkün olduğu belirlenmiştir. Teknik olarak uygulanabilirliği doğrulanan MAP çöktürmesi ile elde edilen ürünlerin tarımda kullanilabilir özelliği bulunmaktadır.

REMOVAL AND RECOVERY OF NITROGEN AND PHOSPHORUS IN HUMAN URINE BY CHEMICAL PRECIPITATION

SUMMARY

Recently, the source-seperated method applied for recovery and disposal of domestic wastewater is becoming increasingly important for the fact the human urine in domestic wastewater contains high concentration of nitrogen and phosphorus. If the nitrogen and phosphorus compounds in human urine are separated, they can be used as fertilizer. Nutrient and salinity load decreased urine causes reduction of eutrophicaton feature of urine therefore irrigation water can be used. Because of this advantages, source seperation has gained importance. In the domestic wastewater, % 80-90 nitrogen and % 50-60 of phosphorus are due to human urine although human urine is % 1 of total domestic wastewater in terms of volume. Thus it is possible to collect a relatively concentrated fertilizer by separating urine from the wastewater. Because of this reasons, human urine must be seperated before combining to domestic wastewater. Faeces contribute a smaller amount of nutrients and involves greater health risks if reused due to the possible presence of enteric pathogens. Huma urine does not generally contain pathogens that can be transmitted through the environment. Source separation urine is possible by using urine- separating or urine-divering toilets, available as simple dry toilets or porcelain flush toilets with divided bowls.

Human urine is a liquid waste product of the human body secreted by the kidneys by a process of filtration from blood called urination and excreted through the urethra. As urine is produced after filtration of the blood in the kidneys, it contains low-molecular-weight compounds as proteins are not filtered.

Of the human excreta, urine contains the major part of the daily excretion of nitrogen, phosphorus and potassium contributing % 80-90, % 50-60 and % 65-75 respectively. However, the composition of human urine varies from person and from region depending on his/her feeding habits, the amount of drinking water consumed, phsyical activities, body size and environmental factors. In human urine about % 75-90 of nitrogen excreted is urea and the remainder being in the form of creatinine, amino acids and uric acid. Most of the nitrogen fractions in urine are taken up by plant and which is same as that of the urea or ammonium fertilizer with nitrogen efficiency approximately % 90 of that of mineral fertilizer. Human urine contains low concentration of heavy metals. Concentration of heavy metals in human urine is also lower than that of farmyard manure and have less cadmium than articial phosphorus fertilizer, making them clean fertilizers. Moreover it comprises of trace elements B, Cu, Zn, Mo, Fe, Co and Mn. Although human urine is not totally sterile, as it contains less amount of different enteric microorganisms and that can be easily disinficted by storage or adding urine to the soil can readily be accepted. On the other hand, according to another view human urine is considered as sterile, unless cross-contamination occurs from faeces leading to possible persistence of viruses and can be used as plant fertilizer without further treatment.

Nitrogen and phosphorus in source seperated urine can be removed by biological treatment processes. But these processes aren' t cost-effective and unsuitable for recovery. Chemical precipitation especially MAP (magnesium amonium phosphate) precipitation method provides high efficiency to remove and recover nitrogen and phosphorus in human urine.

The purpose of this study is to remove and recover high concentration of nitrogen and phosphorus in human urine under optimum conditions by chemical precipitation processes. By this approach, removal of orthophosphate in human urine by precipitation with addition of calsium, aluminum and iron salts was research. The same process is applied to domestic wastewater to remove the phosphorus. To remove and recover nitrogen and phosphorus together in human urine, MAP precipitation method has been applied that is widely used in recent years. Therefore, firstly human urine that was collected through waterless urinal, was awaited for a while to convert urea to ammonia in human urine. Then by, mentioned chemical precipitation processes were applied to human urine to remove and recover of nitrogen and phosphorus. In these applied chemical precipitation processes, parameters such as ph, dosages of chemicals effects were evaluated.

This study focuses on removal and recovery of nitrogen and phosphorus compounds, which are found in high amounts in human urine, using chemical precipitation method. The first phase of the study aims to remove the ortophosphate with the chemical materials used commonly in chemical precipitation process; in the second phase the removal and recovery of ortophosphate and amonia together are aimed. Calcium, iron and aliminum salts, which are commonly used in removal phosphorus by precipitation of wastewater, are chosen for the chemical precipitation experiments aims to removal of ortophosphate. In the second phase of the experiment, aiming removal and recovery of amonia and ortophosphate together, chemical precipitation applications are realized resulting the magnesium amonium phosohate hexahydrate (MAP) solid phase. Though experiments aiming removal of ortophosphate are performed only on human urine, MAP precipitation performed on both pure and processed human urine.

Calcium hydroxide and calcium chloride used in the studies aiming removal of ortophosphate from composite human urine as calcium salts. These studies performed in various pH spectrum. Experiments of ortophosphate removal from hydrolized human urine resulted the highest removal rate on pH 11 calibrated with calsium hydroxide. This experiment resulted with 98% removal rate, reducing of ortophosphate concentration from beginning value of 312 mg P/L to final value of 7.5 mg P/L. Conclusion of these results shows that the final ortophosphate conentrations with the pH values of 10.5 and 11 are close to each other. However, increasing pH value to 11 requires much more chemical materials, therefore it is concluded that optimum pH value for chemical precipitation experiments using calsium hydroxide is 10.5.

Chemical precipitation experiments using alum ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) as aluminium salt are performed in wide pH spectrum and two different aliminum dosage (stoichiometric and 30% more of stoichiometric). Chemical precipitation experiments performed stoichiometrically with pH values varied between 3.5 and 5, aiming removal of ortophsphate using aliminum salt, are resulted with minimum 85% ortophosphate removal rate. It is observed in the precipitation experiments performed with the spectrum of pH values 5 to 7.5 highest ortophosphate removal

rate was acquired with the pH value of 5. In this attempt the ortophosphate concentration rate was reduced with removal rate of 97%, from 312 mg P/L to 9 mg P/L . Chemical precipitation attempts for pH value 4 was resulted also with a high rate (95%). It might be said that increase in reaction pH has an negative effect on ortophosphate removal, according to the results acquired from the varied attempts performed in pH spectrum of 5 to 7.5 with aluminium rate of 30% more of stoichiometry. According to these results, it might be conlcuded that optimal reaction conditions for the removal of ortophosphate from hydrolized human urine using current is pH value 5 and aluminium rate of 30% more of stoichiometry to ortophosphate.

The chemical precipitation attempts on hydrolized human urine using ferro chloride as iron salt, stoichiometry to ortophosphate is used with taking precipitation potential of solid phase of iron phosphate ($FePO_4$) in consideration and aiming to precipitate solid phase of iron hydroxyphosphate ($Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$), stoichiometry to ortophosphate (Fe:P/2.5 mol:1 mol) iron rate had been used. Minimum 80% of ortophosphate removal rate had been acquired in the chemical precipitation experiments performed in the pH spectrum between 4.5 and 6, with iron addition taking $FePO_4$ precipitation potential in consideration. It is concluded that higher removal rate might be acquired when the formerly acquired 95% ortophosphate removal rates with the determined iron dosages formation potential of solid phase of ($Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$) taken in consideration.

Magnesium amonium phosphate (MAP) precipitation experiments has been applied to hydrolized human urine and processed human urine. Magnesium and orthophosphate dosages are practiced as stoichiometric and low of stoichiometric according to amonia concentration for hydrolized human urine experiments. At pH 7.55-8.81 values, the amonia removal rate is about % 96. This value shows that MAP precipitation especially which had been applied to hydrolized human urine as stoichiometric to amonia, is very effective for removal and recovery of nitrogen in human urine.

Ion exchange method has been used widely to recover nitrogen in human urine. With this approach, we observed MAP precipitation on human urine which was applied ion exchange method. MAP precipitation was applied to the samples in two different way. In first method chemical materials are not added and pH is adjusted with sodium hydroxide (NaOH) to interval of 8-9-3. The highest amonia and orthophosphate removal rate is created at pH 8 value. In the other method, MAP precipitation is created with addition of magnesium and orthophosphate materials. After the addition of materials, pH is adjusted with NaOH to 9 and 9.3. At these pH values, % 75 amonia and % 20 orthophosphate removal is occured.

The studies on composite human urine for removal of phosphorus by chemical precipitation processes especially MAP precipitation proces which is applied to human urine to remove and recover phosphorus and nitrogen together, is verified the practicability. MAP precipitation method is very effective for reuse and recovery of amonia and orthophosphate in human urine. But parameters such as pH and chemical material dosages must be selected accurately otherwise MAP precipitation cannot be realized. If the MAP precipitation is applied to hydrolised human urine under optimum conditions, high incidence of nitrogen and phosphorus can be recovered and nütrients which are obtained by MAP precipitation method, can be used as fertilizer.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Evsel atuksuların bertarafı ve bu atıksuların bünyesindeki azot ve fosforun geri kazanımı amacıyla uygulanan çeşitli yöntemler günümüzde bu konuya duyulan ilgiyi her geçen gün daha fazla arttırmaktadır. Bu yöntemlerin en öne çıkanı akım ayırımıdır. Akım ayırımı insan idrarının diğer evsel atıksulara karışmadan ayrı olarak toplanmasıdır. Akım ayırımı sayesinde toplanan insan idrarının değerlendirilmesi bu konunun önemini ortaya çıkarmaktadır. İnsan idrarının içerdiği yüksek oranlardaki azot ve fosfor içeriği insan idrarının farklı alanlarda değerlendirilebilmesi açısından çok önemlidir. İdrarda bulunan azot ve fosfor bileşiklerinin idrardan uygun bir yöntemle ayrılması hem ayrılan azot ve fosfor bileşiklerinin gübre olarak kullanılabilir olması hem de idrarın sulama suyu olarak kullanılabilir hale gelmesinden dolayı avantajlı bir yaklaşım olarak görülmektedir. İnsan idrarındaki azot ve fosfor bileşiklerinin idrardan ayrılmasının bir diğer avantajı ise, nütrient yükü azalan idrarın ötrofikasyon özelliğinin de azalmasıdır.

İnsan idrarı, evsel atıksuların hacim olarak yalnızca % 1' ini oluşturmaktadır. Fakat hacimce çok düşük olan bu akım nütrient içeriği bakımından oldukça zengindir. Evsel atuksuların içerdiği azotun % 80-90' ı, fosforun ise % 50-60' ı insan idrarından kaynaklanmaktadır. Nütrient içeriği bakımından bu kadar zengin olan insan idrarının diğer akımlar ile karışıp geri kazanılabilirliğinin azalmaması açısından ayrı toplanması ve ayrı toplanan bu akım içerisindeki azot ve fosfor bileşiklerinin kullanılabilir bir biçimde uzaklaştırılması gerekmektedir. Akım ayırımının önemi bu noktada ortaya çıkmaktadır. Akım ayırımı ile insan idrarının ayrı toplanmasına olanak sağlayan ayrık toplama sistemleri son yıllarda gündeme gelmekte ve bunların kullanımı özellikle Avrupa ülkelerinde gittikçe yaygınlaşmaktadır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın amacı; evsel atıksularda bulunan nütrientlerin önemli bir çoğunluğunu oluşturan insan idrarının ayrı toplanması ve ayrı toplanan ve hidroliz uygulamasına tabi tutlan insan idrarında yüksek miktarda bulunan azot ve fosfor bileşiklerinin kimyasal çöktürme yöntemleri ile arıtımı ve/veya geri kazanım potansiyellerinin araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmanın ilk aşamasında kimyasal çöktürmeyle fosfor gideriminde yaygın olarak kullanılan kalsiyum, alüminyum ve demir tuzlarıyla hidroliz olmuş insane idrarından ortofosfat giderim esaslarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise hem amonyak hem de ortofosfat giderimi ve geri kazanımının hedeflendiği MAP çöktürmesi uygulama esaslarının saptanması amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda ikinci bölümde evsel atıksulardaki insan idrarının akım ayırımı ile toplanıp değerlendirilmesi, ayrılmış akım olan insan idrarının karakterizasyonu, ürenin hidrolizi, akım ayırımı uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde kimyasal çöktürmenin esasları ve azot ve fosforun giderimi ve geri kazanılmasına yönelik kimyasal çöktürme yöntemlerinden bahsedilmiştir. Azot ve fosforun birlikte geri kazanılmasına yönelik kimyasal çöktürme yöntemlerinden MAP çöktürmesinin özellikleri ve MAP çöktürmesine etki eden faktörlerin etkileri hakkında literatürde yer alan çalışmalardan bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde ise azot ve fosforun giderimi ve geri kazanılmasına yönelik yapılan kimyasal çöktürme proseslerinin uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla yürütülen deney sonuçları verilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Son bölüm olan beşinci bölümde elde edilen sonuçların ardından öneri ve tavsiyelere yer verilmiştir.

.

2. EVSEL ATIKSULARDA AKIM AYIRIMLARI

2.1 Akım Ayırımı

Geleneksel arıtma sistemleri, evsel atıksuları kaynağından alarak arıtma uygulamasının yapılacağı tesise taşıyarak uygun olarak arıtılmasını takiben alıcı ortamlara deşarjının gerçekleşmesini sağlamaktadır. Atıksuyu taşımak ve arıtmak için yapılan kanalizasyon sistemleri ve arıtma tesislerine çok büyük miktarlarda yatırım yapılmasına rağmen günümüzdeki atıksu sistemleri sürdürülebilirlikten ve su, enerji, nütrientler gibi kaynakları yönetmekten çok uzaktırlar. Ayrıca atıksuyun doğru şekilde arıtılmamasına neden olabilen iyi planlanmamış bazı sistemler çevre kirlenmesi problemine yol açabilmektedir (Van Lier ve Lettinga, 1999; Berndtsson ve Hyvonen, 2002). İyi planlanmış ve uygun işletme koşullarında çalıştırılan bir arıtma tesisinde bile yaklaşık olarak azotun % 20' sinden, fosforun % 5' inden, potasyumun % 90' ından fazlası arıtılamamaktadır (Otterpohl ve diğ., 1997).

Evsel atıksularda akım ayırımı nütrientlerin ve atıksuyun geri kazanımı ve yönetimi için bir olanak sağlamaktadır (Hanaeus ve diğ., 1997). Yaklaşık olarak evsel atıksulardaki azotun %80' i, potasyumun % 68' i ve fosforun % 70' i insan idrarından kaynaklanmaktadır. İnsan idrarının ayrı olarak toplanması yani akım ayırımı potansiyel nütrient geri kazanımına imkan tanıyan bir uygulamadır (Adamsson, 2000; Wilsenach ve Loosdrecht, 2003).

Akım ayırımı, Avrupa ülkelerinde 1990' lı yıllardan beri araştırılmaktadır ve 3000' den fazla akım ayırımı yapan tuvalet kullanılmaktadır (Berndtsson, 2005). Akım ayırımı için özel tasarlanmış tuvaletler sayesinde idrar diğer akımlarla karıştırılmadan kolayca ayrı toplanabilmektedir (Şekil 2.1). Ayrı olarak toplanan idrar belli bir yerde depolandıktan sonra taşıma yoluyla istenilen yere götürülmekte ve doğaya geri kazandırılmaktadır (Rauch ve diğ., 2003). Nütrientlerin geri kazanımını mümkün kılan akım ayırımı yapılmış akımların depolanması ve taşınmasında çeşitli problemler ile karşılaşılmaktadır. Bu problemlere rağmen akım ayırımı sonucu elde edilen nütrientlerin toprak şartlandırıcısı olarak veya geri

kazanımını takiben gübre olarak kullanılabilirliği bu uygulamayı teşvik edici rol oynamaktadır (Tatlı, 2006).



Şekil 2.1 : Akım ayırımı için tasarlanan tuvaletler (Tatlı, 2006).

2.2 Evsel Kullanımlardan Kaynaklanan Akımların İçerdiği Kirleticilere Göre Sınıflandırılması

Evsel atıksular kirletici içeriğine göre gri su ve siyah su olmak üzere iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bir insanın evsel kullanım amaçlı günde yaklaşık olarak 200 L su tükettiği düşünülürse kişi başına yılda 73 m^3 atıksu tüketilmektedir (Hanaeus ve diğ., 1997). Bulaşık, çamaşır, duş ve evsel temizlik kaynaklı tüketilen sular gri suyu oluşturmakta, idrar ve fekal maddeler ise siyah su olarak sınıflandırılmaktadır. Evsel atıksulardaki toplam hacmin % 75' ini gri su meydana getirmektedir (Tatlı, 2006). Gelişmiş ülkelerde kişi başına düşen yıllık su üretimi ortalama olarak 55 m^3' tür. (Evsel atıksuların günlük kişi başına düşen hacim ve bileşimi Çizelge 2.1' de gösterilmektedir).

İdrar, dışkı ve gri sudaki nütrient miktarlarını belirlemek amacıyla Palmquist ve Jönsson (2003) tarafından yapılan bir çalışmada numuneler İsveç Stockholm' de 80 kişinin yaşadığı Geber yerleşim yerinden toplanmıştır. Bu yerleşim yerinde evsel atıksu sistemi üç akımdan ayrı toplanmaktadır. Bu akımlar; idrar karışımı (idrar + az miktarda sifon suyu), dışkı (dışkı + kuru toplanmış tuvalet kağıdı) ve gri su akımlarıdır. Evlerin altında buluna 3-6 m^3 lük tanklarda biriken idrar haftalık olarak

karıştırılarak alınıp; -20^{o} C' de saklanmış ve daha sonra deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda ayrı akımlardan alınan atıksularda N:P:K (azot, fosfor, potasyum) ilişkisi; miktar bazında idrarda 15:1:3, dışkıda 3:1:1, gri suda 2:1:2 olarak belirlenmiştir. Buna göre idrarın evsel atıksu akımları içerisinde zengin nütrient içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir

Çizelge 2.1 : Evsel atıksuların günlük kişi başına düşen hacim ve bileşimi (İsveç EPA 1995).

Parametre	Birim	İdrar	Dışkı	Gri su	Toplam
Hacim	kg/kişi.gün	1.5[a,b]	0.1[a]	150	200[c]
Kuru madde	g/kişi.gün	60	35	80	175
Azot	g/kişi.gün	11	1.5	1	13.5
Fosfor	g/kişi.gün	1	0.5	0.3[d]	1.8
Potasyum	g/kişi.gün	2.5	14	0.5	4

a:sifon suyu dahil değil, b:Hellström ve Karman (1996), c: sifon suyu dahil değil, birleşik akımlı tuvaletlerde, d:1998 yılı değeri (Jönsson ve diğ. 2000)

Ekolojik Evsel Atıksu Yönetimi (ECOSAN)

Sürdürülebilir bir atıksu yönetimi olan ekolojik evsel atıksu yönetimi, evsel atıksuları uzaklaştırılması gereken bir atık olarak değil değerlendirilmesi gereken bir kaynak olarak kabul etmektedir (Beler Baykal ve diğ., 2007). Bu yaklaşımda evsel atıksuların kaynakta farklı karakterlere sahip fraksiyonlar halinde ayrılarak toplanması ve her bir fraksiyonun farklı işlem aşamalarından geçirilerek yeniden kullanımı savunulmaktadır (Beler Baykal ve diğ., 2007). Bu fraksiyonlardan en yüksek nütrient içeriğine sahip sarı su yani insan idrarının tarımda kullanımı önerilmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere evsel atıksuyun yaklaşık % 1' ini oluşturan sarı su nütrient açısından evsel atıksuya çok büyük bir katkı sağlamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmaların tamamına yakını insan idrarının tarımda doğrudan kullanımına yöneliktir. Literatürde insan idrarının tarımda doğrudan kullanımıyla yapılan uygulamalarda başarılı sonuçlar elde edildiği rapor edilmekle birlikte (Jönsson, 2003; Simons ve Clemens, 2003; Vinneras ve diğ., 2003; Pinsem ve diğ., 2004) bazı çalışmalarda bu şekildeki uygulamalarda bu akımların bünyesinde bulunabilen özellikle ilaç ve hormon kalıntılarının insan sağlığı üzerine olası

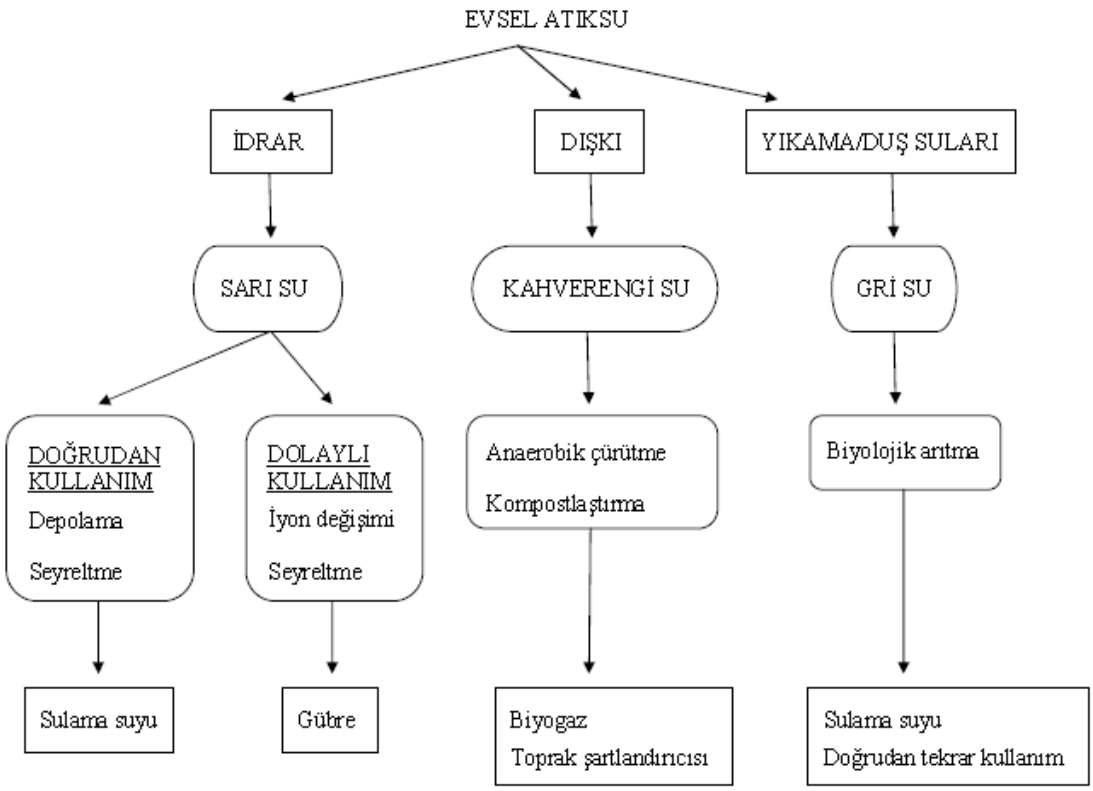
olumsuz etkilerine de işaret edilmektedir (Christiansen ve diğ., 2002; Jansen ve Koldby, 2003; Mes ve Zeeman, 2003). Bir grup çalışmada ise insan idrarının patojenik güvenilirliğinin sağlanması gereğine değinilerek (Höglund, 2001; Schönning ve Stenström, 2004) insan idrarının tarım alanlarında uygulanmadan önce aylar mertebesinde bekletilmesi önerilmektedir. Tarımda doğrudan kullanımın idrarın tuzluluk içeriğinin de önemli bir konu olduğuna Beler Baykal ve Bayram (2005) tarafından dikkat çekilmiş, bu görüşü destekleyen bazı veriler de Pinsem ve diğ., (2004) tarafından sunulmuştur.

Literatürde idrarın tarımda kullanımının dolaylı olarak yapılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Beler Baykal, 2004). Bu konuda, idrardaki gübre özelliği taşıyan bileşenlerin önce iyon değişimi ile doğal bir zeolit olan ve toprak şartlandırıcısı olarak da kullanılan klinoptilolit üzerinde toplanması, takiben ürünün tarım alanlarında gübre olarak kullanılmasının laboratuvar şartlarında başarılı olduğu rapor edilmiştir (Beler Baykal ve diğ., 2004).

Ekolojik evsel atıksu yönetim sisteminde evsel atıksu akımlarının kirletici içeriğine göre sınıflandırılması ve ayrı akımlardan gelen kirleticilerin arıtma teknikleri ile geri kazanılması Şekil 2.2' de görülmektedir (Werner ve diğ., 2003).

Sarı su, kahverengi suya göre daha az oranlarda patojen organizmalar içermektedir. Sarı su, zengin nütrient içeriğinden dolayı uygun teknikler kullanılarak kaynakta ayırma ile kullanılabilen potansiyel bir gübre kaynağı olarak görülmektedir.

Kahverengi su, hastalık yapıcı patojen mikroorganizmaların ana kaynağını oluşturmaktadır. Gri su evsel atıksu hacminin büyük kısmını oluşturmasına karşın nütrient içeriği bakımından oldukça fakirdir (Werner ve diğ., 2003).



Şekil 2.2 : Evsel atıksuyun kaynakta ayırılması ile ekolojik sağlıklı çevre yaklaşım sisteminde uygulanan arıtma ve kullanım örnekleri (Werner ve diğ. 2003).

2.3 İnsan İdrarının Toplanması ve Değerlendirilmesi

İnsanlar azot, fosfor, potasyum gibi nütrientler içeren organik maddeleri günlük yaşamda bolca tüketmektedirler. Üre ve dihidrojen fosfat gibi maddeler, boşaltım sisteminde toplanmakta ve insan metabolizmasının bir atık ürünü olan idrar şeklinde atılmaktadır (Larsen ve Gujer, 1996).

İdrarı temel olarak oluşturan bileşikler sodyum klorür (NaCl) ve üre [$CO(NH_2)_2$] olarak sıralanabilmektedir. Bunların yanı sıra idrarda potasyum (K^+), kalsiyum (Ca^{2+}), sülfat (SO_4^{2-}) ve fosfat bulunmaktadır. Fosfat, ortofosfat ($H_2PO_4^-$ ya da HPO_4^{2-}) formundadır. Evsel atıksularda nütrient geri kazanımı için çok önemli olan taze idrarda ki azotun % 80' i üre formunda bulunmaktadır. (Lind ve diğ., 2000).

Son yıllarda nütrient geri kazanımı ve bunun sürekliliğinin sağlanması gündemde yer alan araştırma konusudur. Dolayısıyla bu konu üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. İnsan idrarı % 80-90 N, % 50-60 P içerigi ile son derece önemli bir nütrient kaynağı olarak ele alınmaktadır. İnsan idrarının arıtımı ve içerdiği

nütrientlerin geri kazanımı için kaynağında ayrı toplama, taşıma ve depolama gerekmektedir. Daha sonraki aşama ise idrardaki bileşenlerin kullanılabilir forma dönüştürülmesidir. Bu proses iki kademeli olarak ifade edilebilmektedir. İlk kademe, idrarda üre içinde bulunan azot kaynağının amonyağa dönüşümü olan hidroliz prosesi olarak ifade edilirken ikinci aşama ise, MAP çöktürmesi ile amonyağın geri kazanımı prosesi olarak sıralanmaktadır (Kabdaşlı ve diğ., 2006).

Yapı itibariyle idrardaki nütrientlerin arıtma tesisinde kullanılabilir olması (Berndtsson, 2005) ve ayrı toplanan idrarın arıtılması arıtma tesislerini büyük bir yükten kurtarmaktadır (Wilsenach ve Loosdrecht, 2004). İdrarın atıksudan ayrı toplanması atıksuyun karakterinde önemli bir değişikliğe yol açmaktadır (Larsen ve Gujer, 1996). İdrarın ayrı toplanmasının avantajlarından bir diğeri ise biyolojik arıtma tesislerinde KOİ ve fosfor parametrelerinin düşmesidir ve böylece büyük yatırımlar gerektiren nitrifikasyon ve biyolojik nütrient giderimi proseslerine ihtiyaç duyulmayabilmektedir (Larsen ve Gujer, 1996). Bu da arıtma tesislerinin işletme maliyetlerinde önemli bir düşüş sağlamaktadır. Yüksek oranda nütrient içeren idrarın ayrı toplanması ile nütrientlerin sulara karışması engellenmekte olduğundan içme sularının da korunmasına büyük bir fayda sağlamaktadır (Berndtsson, 2005).

2.4 İnsan İdrarının Ayrılması

İnsan idrarının evsel atıksulardan ayrı bir akım olarak toplanması, nütrient geri kazanım uygulamalarının esasını oluşturmaktadır. Ayırma işleminin sadece kaynakta ayırma değil, ayırma, iletim, depolama, arıtma ve değerlendirme olarak bir bütün halinde ele alınması gerekmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Bu uygulama altyapı, alışkanlıklar ve ürünlerin kullanımı ile ilgili ciddi değişimleri öngörmektedir.

İnsan idrarının ayırımı için ilk aşamada halkın bilinçlendirilmesi ile bu uygulamanın yararları konusunda ikna edilmesidir. Bu yönde özellikle İsveç, İsviçre ve Almanya da yaygın çalışmalar yapılmıştır (Becker ve diğ., 1998). İkinci aşamada evlerde, işyerlerinde ve halka açık kullanım alanlarında ayırımı mümkün kılan altyapının hazırlanmasıdır. Bu alt yapının ilk elemanı ise tuvaletlerin ve sifonların amaca hizmet edecek bir şekilde tasarlanmasıdır. Bu tasarımlar iki farklı düzende ele alınabilmektedir. Bunlarda ilki sadece insan idrarının geri kazanılmasına yönelik tasarımlar diğeri ise insan idrarı ile birlikte dışkının ayrı ayrı değerlendirilebildiği düzenlerdir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

2.4.1 Taşıma

İnsan idrarının ayrı olarak toplanması ve değerlendirilmesi, esas olarak yerel atıksu yönetimi kavramı çerçevesinde ortaya konmuştur (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Bu çerçevede küçük yerleşim yerlerinde ve çoğunlukla da çevresinde tarım yapılan yerlerde ayırım-toplama işleminin büyük bir maliyeti gerektirmeden nispeten basit sistemler ile gerçekleştirilmesi ve ayırım ile elde edilen gübrenin de yine taşıma maliyeti minimum olacak şekilde kullanımı hedeflenmiştir. Ancak yapılan çalışmalar ayırımın teknik ve ekonomik açılardan avantajlarını ortaya koydukça, bu sistemin daha büyük yerleşim yerlerinde de uygulanması gündeme gelmiştir. Bu çerçevede önerilen sistemlerden biri de; ev, apartman veya evsel atıksuların üretildiği alışveriş merkezleri gibi diğer birimlerde insan idrarının ayrılarak küçük hacimli depolarda günlük olarak depolanması, daha sonra akımın minimum olduğu bir zamanda kanalizasyona aynı anda boşaltılması ve merkezi arıtma sistemine gelen bu akımın toplanması şeklindedir. Bu uygulamada depolardan deşarjın merkezi arıtma sisteminde akım özelliklerine bağlı olarak verilen bir sinyal ile yapılması ve işlemin gece saatlerinde gerçekleştirilmesi öngörülmüştür (Larsen ve Gujer, 1996).

2.4.2 Depolama

İnsan idrarının depolanması bazı sorunları beraberinde getirmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Bu sorunlardan biri insan idrarı yapısında kendiliğinden gerçekleşen biyolojik ve kimyasal reaksiyonların neden olduğu sorunlardır. Bir diğer sorun ise insan idrarında biyolojik reaksiyonlar ile ürenin hidrolizi yoğun bir amonyak oluşumuna yol açmasıdır. Bu oluşum koku ve korozyon gibi çevrede istenmeyen etkilere yol açarken bir yandan da insan idrarının pH sını yükselterek çökelmelere neden olmaktadır. Oluşan çökelmeler boruların tıkanmasına ve depo hacminin zamanla azalmasına neden olmakla beraber temizlik işlemlerini de güçleştirmektedir. Daha önemli bir başka sorun da depolama hacminin minimize edilmesidir. Büyük hacimli depolama tankları hem ayırma işleminin maliyetini arttırmakta hem de estetik, çevreye zararlı etki ve çökelme gibi sorunların artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle insan idrarının ayrılarak depolanmasında en önemli işlemlerden biri toplanan insan idrarı miktarı ile bunun yerinde veya taşınarak değerlendirilmesi arasında ihtiyaç duyulan depolama hacminin optimize edilmesidir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

2.5 Ayrılmış Akımın (İnsan İdrarı) Karakteri

Daha öncede belirtildiği üzere insan idrarı (sarı su) vücuttan atılan günlük azot, fosfor ve potasyumun büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Buna göre boşaltım yoluyla vücuttan atılan azotun % 88' i, fosforun % 67' si, potasyumun %73' ü idrar ile birlikte atılmaktadır (Kirchmann ve Pettersson, 1995; Fittschen ve Hahn, 1998; Schönning, 2002; Maurer ve diğ., 2003).

Buna karşın insan idrarının yapısı ve içerdiği nütrient miktarları insandan insana, yaşadığı bölgeden bölgeye, yeme alışkanlıklarına, tükettiği su miktarına, vücut özelliklerine, yaptığı fiziksel aktivitelere ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir (Sullivan ve Grantham, 1982; Vinnerås ve Jönsson, 2003). Farklı literatür kaynaklarından alınmış farklı fiziksel ve kimyasal yapıdaki insan idrarının yapısı Çizelge 2.2' de yer almaktadır. İnsan idrarında atılan azotun % 75-90' ı üre formunda olup; geriye kalan kısmı ise kreatin, amino asitler ve ürik asit oluşturmaktadır (Lentner, 1981). İnsan idrarındaki azot fraksiyonlarının bitki tarafından alındığı takdirdeki bitki üzerinde gübre olarak yaptığı azot etkinliği mineral gübrenin bitki üzerinde yaptığı azot etkinliğinin yaklaşık olarak % 90' ına yakın olduğu sanılmaktadır (Jönsson ve diğ., 2004). Çizelge 2.2' te görüldüğü üzere insan idrarı çok düşük miktarda ağır metal içermektedir. İnsan idrarının içerdiği ağır metal miktarı çiftlik gübresinin içerdiği ağır metal miktarından daha az olmakla birlikte yine insan idrarının içerdiği kadminyum miktarı yapay fosfor gübresindeki kadminyum miktarından daha azdır. Bu da insan idrarının temiz bir gübre kaynağı olarak kullanılabileceğinin kanıtıdır (Jönsson ve diğ., 2005). Eser elementler olarak da insan idrarı B, Cu, Zn, Mo, Fe, Co ve Mn içermektedir (Rodushkin ve Odman, 2001).

İnsan idrarı steril olmamasına rağmen az miktarda farklı mikroorganizmalar içerdiği için depolama ile dezenfekte olabilmektedir (Schönning ve diğ., 2002). Bir başka bakış açısına göre insan idrarı steril olarak kabul edilmekte ve hiç bir arıtma uygulaması gerektirmeden bitki gübresi olarak kullanılabilmektedir.

Çizelge 2.2: İnsan idrarı karakterizasyonu (Karak ve Bhattacharyya, 2010).

Parametre	Değerler/Tanım	Referanslar
pH	5.6–6.8	Lind ve diğ. (2000)
	8.9–8.96	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	9–9.1	Vinneras ve diğ. (2008)
	9.2	Pradhan ve diğ. (2009)
	8.25–8.55	Golder ve diğ. (2009)
	6.32–8.55	Ban ve Dave (2004)
Değişim Aralığı	5.6-9.2	
TKN	1.79–2.610 g/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	8.36 g/L	Pradhan ve diğ. (2009)
	1.8–17.5 g/L	Meinzinger ve Oldenburg (2008)
	7 – 9 g/L	Guyton (1986)
	8 g/L	Ban ve Dave (2004)
	2.4–3.1 g/L	Heinonen – Tanski ve diğ.(2007)
Değişim Aralığı	1.795-17.5 g/L	
NH_3 - N	0.574–0.773 g/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	2.1 g/L	Vinneras ve diğ. (2008)
Üre	Toplam azotun % 85'i	Kirchmann ve Pettersson (1995)
Toplam Fosfor	0.2–0.21 g/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.7 g/L	Pradhan ve diğ. (2009)
	0.2–3.7 g/L	Meinzinger ve Oldenburg (2008)
	0.95 g/L	Yoshinaga ve diğ. (2000)
	1.8 g/L	Ban ve Dave (2004)
	0.703–0.714 g/L	Golder ve diğ. (2009)
	0.15–0.23 g/L	Heinonen – Tanski ve diğ.(2007)
Değişim Aralığı	0.15-3.7 g/L	
Potasyum (K)	0.875–1.150 g/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	2 g/L	Pradhan ve diğ. (2009)
	0.7–3.3 g/L	Meinzinger ve Oldenburg (2008)
	1.320 g/L	Yoshinaga ve diğ. (2000)
	0.59–1.3 g/L	Heinonen- Tanski (2007)
Değişim Aralığı	0.59-3.3 g/L	

Çizelge 2.3: İnsan idrarı karakterizasyonu (Karak ve Bhattacharyya, 2010) (Çizelge 2.2 devamı).

Parametre	Değerler/Tanım	Referanslar
S	0.175 – 0.225 g/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.817 mg/L	Yoshinaga ve diğ. (2000)
Cl^-	2.24 – 2.50	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	3.03 g/L	Pradhan ve diğ. (2009)
Al	0.185 – 0.210 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	2.33 – 14 mg/L	Campillo ve diğ. (1999)
Cd	0.2 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.32 – 2.00 mg/L	Yaman (1999)
	0.014 – 0.35 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
	0.32 – 0.76 mg/L	Husakova ve diğ. (2004)
Co	1.0 – 12.0 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.27 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
	0.03 – 2.1 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
Cr	2.0 – 4.0 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.15 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
	7 mg/L	Jönsson ve diğ. (2004)
Cu	155 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	67 mg/L	Jönsson ve diğ. (2004)
Fe	0.165 – 0.205 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
Hg	0.44 – 0.55 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	10 – 20 mg/L	Vil'pan ve diğ. (2005)
Mn	0.062 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
Ni	15 – 227 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.65 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
Pb	2.0 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	1 mg/L	Jönsson ve diğ. (2004)
	0.1 – 0.24 mg/L	Heitland ve Köster (2004)
	6.2 – 11.5 mg/L	Husakova ve diğ. (2004)
Zn	70 – 110 mg/L	Kirchmann ve Pettersson (1995)
	0.62 mg/L	Yoshinaga ve diğ. (2000)
	19 – 665 mg/L	Heitland ve Köster (2004)

2.6 Ürenin Hidrolizi

Taze insan idrarının pH' ı genelde 6 civarındadır. Depolanarak bekletilen insan idrarının ürenin amonyağa hidroliz olması ile birlikte pH' ı 9 civarına çıktığı görülmektedir Taze idrarda azotun büyük bir bölümü organik formda üre [$CO(NH_2)_2$] olarak bulunmaktadır. Üre hidrolizini üreaz enzimi katalizlemektedir. Üreaz enzimi (üre amidohidroliz) üreyi pH 7.5' te amonyum ve karbamata hidroliz etmektedir (Koizumi ve diğ., 1988). Amonyağın açığa çıkmasıyla hidroliz sırasında pH yükselmektedir (Udert ve diğ., 2003). Sonra bu bileşikler hemen karbonik asit ve amonyağın ikinci molekülüne ayrışmaktadır (Mobley ve Hausinger, 1989). Hidroliz mekanizması **(2.1)**;

$$NH_2(CO)NH_2 + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + NH_4^+HCO_3^- \qquad \textbf{(2.1)}$$

reaksiyonu ile gösterilmektedir. Üreaz, idrarda bulunan organizmalar tarafından üretilen ve nikel içeren bir enzimdir. Bu enzim bakteriler, mantarlar ve alglerde bulunmakta ancak en yaygın olarak bakterilerde görülmektedir. Toprakta, su çevrelerinde ve insan bağırsaklarında yaşayan bu bakteriler insanın idrar kanallarında taş oluşumuna sebep olmaktadır (Mobley, 1989). Ürenin amonyak ve karbondioksite ayrışması aerobik ve anaerobik şartlarda oluşmaktadır (Lema ve diğ., 2002). Bakteriyel üreaz enziminin insanlarda idrar yolları, kanser gibi hastalıklara karşı etkileri bulunmaktadır. Topraktaki çoğu üreaz aktivitesi hücre dışı enzimlere bağlıdır ve bu enzim ihtiyacını bitkiler, parçalanmış bakteriler karşılamaktadır (Mobley ve diğ., 1995).

2.7 Akım Ayırımı Uygulamaları

Başta İsveç ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde idrarı ayrı toplayan tuvaletler kullanılmaktadır. İsveç'te 1990'lı yılların başında porselenden yapılmış idrar ayıran (urine-diverting) tuvaletler kullanılmaya başlanmıştır (Schönning, 2002). Geleneksel olarak Çin' de idrar ve dışkının tarımda kullanılması daha eskiye dayanmaktadır. Burada idrarı ayıran tuvaletlerin yeni çeşitleri de kullanılmakta, depolanan idrarın taşınımı da büyük ölçekte gerçekleştirilmektedir (www.ecosanres.org). Vietnam'da idrarın uzaklaştırılması birleşik akım sistemiyle gerçekleştirilmekle birlikte son yıllarda pilot bölgelerde insan idrarını ayrı toplayan kuru tuvaletler (dry latrines) kullanılmaya başlanmıştır (Carlander ve Westrell, 1999; Esrey ve diğ., 1998).

Meksika' da 100000 civarında idrar ayıran tuvalet yapılmış ve halka dağıtılmış fakat gerekli bilgilendirme ve eğitim sağlıklı yapılmadığından sadece belirli bölgelerde idrar ayırımı verimli olmuştur (Clark, 1997). Orta Amerika'da akım ayırımı amacıyla idrar ayırma tuvaletleri kullanılmaktadır. Çoğunlukla ayırım bir idrar kabı ile sağlanmaktadır (Gough, 1997; Esrey ve diğ., 1998). İnsan idrarını ayrı toplamak için farklı tuvaletler tasarımları Afrika'da özellikle Zimbabve, Kenya, Etiyopya gibi ülkelerde uygulanmaktadır (Ahlgren ve Evjen, 1999; Faul ve Doyle, 1999; Mogan , 1999; Sundin, 1999; Sudea, 2000).

Akım ayırımı ile elde edilen gri su ve kahverengi suların karakterizasyonu ile ilgili literatürede bazı çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalarda akımların içerdiği tehlikeli parametrelerden dolayı kimyasal ve anaerobik biyolojik arıtma yöntemlerinin uygun olduğu belirtilmektedir (Palmquist ve Hanaeus., 2005; Pidou ve diğ., 2008; Hernandez Leal ve diğ., 2011).

3. KİMYASAL ÇÖKTÜRME VE İYON DEĞİŞİMİ

3.1 Kimyasal Çöktürme Esasları

3.1.1 Çözünme - çökelme

Aşağıdaki reaksiyon incelendiğinde A_z ve B_y katı halde, A^{y+} ve B^{z-} çözünmüş haldedir **(3.1)**.

$$A_z B_y(k) \longleftrightarrow z\,A^{y+} + y\,B^{z-} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Bu reaksiyon için denge durumu **(3.2)**;

$$K_ç = \{A^{y+}\}^z \{B^{z-}\}^y \qquad \textbf{(3.2)}$$

şeklinde tanımlanmaktadır ve burada $K_ç$ çözünürlük çarpımıdır.

3.1.2 Çözünme ve çökelme kinetiği

Çökelme olayı; çekirdek oluşumu, kristal gelişmesi ve olgunlaşma adımlarından oluşmaktadır (Tünay, 1996). Çözünürlük çarpımı aşıldığında çökelme olayı hemen meydana gelmemekte bazı hallerde çözelti aşırı doygun çözeltilerde katı faz oluşumu için uzun süreler gerekmektedir. Bu doğrultuda çökelme olayının kinetiği incelenmektedir.

Çekirdek oluşumu: Katı fazın oluşmaya başladığı çok küçük partiküller halinde olan çekirdek, çökelen maddenin molekül grupları veya iyon çiftlerinin biraraya gelmesinde oluşabileceği gibi, sudaki kimyasal yapı olarak çökelecek madde ile ilgisi olmayan ancak kristal yapısı olarak çökelecek maddeye benzerlik gösteren yabancı maddelerden oluşabilmektedir (Tünay, 1996). Çekirdek iki farklı şekilde oluşabilmektedir. Bunlardan biri homojen çekirdek oluşumu diğeri ise hetorojen çekirdek oluşumu olarak isimlendirilmektedir. Homojen çekirdek oluşumunda çekirdek çökelen maddeden oluşurken, heterojen çekirdek oluşumunda ise çekirdek diğer maddelerden meydana gelmektedir. Heterojen çekirdek oluşumu su ve atıksu arıtımında görülen çekirdek oluşum türüdür. Çekirdek oluşumu enerji gerektiren bir

prosestir. Heterojen çekirdek oluşumu için gerekli enerji, homojen çekirdek oluşumu için gereken enerjiye göre daha azdır (Tünay, 1996).

Kristal gelişmesi: Çekirdeğin oluşmasında sonra çekirdeğin üzerine çökelecek maddenin birikmesine kristal gelişimi olarak tanımlanmaktadır (Tünay, 1996). Su ve atıksularda genellikle denge haline erişilemediğinden kristal gelişme hızının belirlenmesi çok önemlidir. Kristal gelişme hızı **(3.3)**;

$$dc/dt = -k\ S\ (C - C^{*})^{n} \qquad \textbf{(3.3)}$$

bağınıtısıyla tanımlanmaktadır (Tünay, 1996). Burada

C* : doygunluk konsantrasyonu, mg/L,

C : çözeltideki konsantrasyon (t anında),

S :çökelmenin gerçekleşebileceği yüzey alanı, belirli bir partikül büyüklüğü için mg/L,

n : sabit;

k : hız sabiti;

olarak ifade edilmektedir. Kristal gelişiminde gelişme hızını kontrol eden faktör çökelti oluşturacak iyonların çekirdeklere difüzyon ile taşınımı işlemi ise n bire eşittir. Eğer kristal gelişimini kontrol eden faktör, kristalin büyüme hızı v.b. gibi farklı bir proses ise n birden farklı değer almaktadır. k, çökelecek madde yapısına ve çözeltinin özelliklerine bağlı bir sabittir (Tünay, 1996).

Olgunlaşma**:** Oluşan kristal, ilk safhada, termodinamik olarak en kararlı yapıda olan kristal değildir (Tünay 1996). Kristal yapısı maddelerin çözünürlüğünü de etkilemektedir. Örneğin belirli bir kristal düzenine sahip olmayan amorf yapıların çözünürlüğü daima kristal yapıdaki katıdan fazladır. Kristal yapısı kararlı hale geldikçe çözünürlüğü azalmaktadır. Bu nedenle kristal yapısı kararlı hale geldikçe çözeltide çökelme artmaktadır. Kristal yapının değişimi 'yaşlanma' olarak tanımlanmaktadır. Kristal büyüdükçe olgunlaşma olayı hız kazanmaktadır. Olgunlaşma, büyük partikül çapına sahip olan kristallerin yüzey enerjilerinin daha az olması ve çözeltide daha düşük kosantrasyon ile dengede bulunması sonucu oluşmaktadır. Büyük danelerin bulunduğu ortamda büyük daneler olgunlaşırken, küçük daneler çözeltide dengede bulunacakları konsantrasyona erişildikçe

çözünmektedir. Küçük partiküller ayrıca birbirleriyle birleşerek iri partiküllere dönüşmektedir.

Çözünme Kinetiği**:** Çözünme, çözünen maddenin katılardan uzaklaşması ile kontrol edilmektedir (Tünay, 1996). Çözünme için hız bağlantısı **(3.4)**

$$dc / dt = k S (C^* - C) \quad \textbf{(3.4)}$$

olarak verilmektedir. Denklem 3.3' deki terimler kristal gelişmesi hız denklemindekiler (3.4) ile aynıdır. Çözünme, ayrıca katı yüzeyinde oluşan yüzey komplekslerinden de etkilenebilmektedir.

3.1.3 Sıcaklığın çözünürlüğe etkisi

Sıcaklık hem katı faz oluşumunda çözünürlük çarpımını hemde çökelme reaksiyon hızını etkileyerek çözünürlüğü değiştirmektedir (Tünay, 1996). $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $FePO_4$ gibi belirli maddeler dışında çözünürlük sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın çözünürlüğe etkisi çözünürlük çarpımının sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak ifade edilmesi ile hesaplanabilmektedir (Tünay,1996).

3.2 Kimyasal Çöktürme ile Fosfor Giderimi

Fosforun giderilmesinde kullanılan en yaygın yöntem kimyasal çöktürme yöntemidir. Biyolojik arıtma ile sınırlı bir fosfor giderimi yapılabilmektedir. Kimyasal çöktürme ile fosfor giderilmesinde başlıca;

- alüminyum (III) tuzları
- kalsiyum tuzları
- demir tuzları

kullanılmaktadır (Tünay, 1996).

3.2.1 Alüminyum tuzları ile fosfat çöktürmesi

Alüminyum tuzları suya ilave edildiğinde Al^{3+} iyonu yanında su ile reaksiyonda çok sayıda hidroksokompleks oluşturmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Monomer türlerin yanında zamanla polimer yapıda alüminyum hidroksokompleksleri de oluşturmaktadır. Polimer yapıda oluşan alüminyum hidroksokomplekslere örnek olarak $AlOH^{2+}$, $Al(OH_4)^-$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^4$ gösterilebilmektedir. Oluşan bu komplekslerin yanında $Al(OH)_3$ amorf katı fazı çökmektedir **(3.5)**.

$$Al(OH)_{3\,(k)} \longleftrightarrow Al^{3+} + 3OH^- \quad K_ç = 10^{-32.2} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Amorf yapıda olan alüminyum hidroksitin çözünürlüğü kompleks oluşumu ile artarken, katı hidroksit fazı ile azalmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Kompleks oluşumu başta pH olmak üzere çözelti koşullarına bağlıdır. Alüminyum fosfat ile çözünürülüğü az olan alüminyum fosfat katı fazını oluşturmaktadır **(3.6)**.

$$AlPO_{4(k)} \longleftrightarrow Al^{3+} + PO_4^{3-} \quad K_ç = 10^{-18.2} \qquad \textbf{(3.6)}$$

Bu katı fazın oluşumu, kompleks oluşumu ve alüminyum hidroksit ile rekabeti nedeniyle düşük pH' larda gerçekleşmektedir. Bu nedenle pH 5' in üstünde yürütülen alüminyum ile fosfat çöktürülmesinde $AlPO_4$ katı fazının oluşumu rol oynamaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Fosfat giderilmesinde amorf yapıdaki $Al(OH)_3$ önemli bir etkendir. Alüminyum hidroksit orto ve kondanse fosfatları adsorplama özelliğine sahiptir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Fosfat bağlanmasının hidroksil grupları ile yer değiştirilmesiyle oluşan $Al_x(OH)_y(PO_4)_z$ yüzey kompleksleriyle katı $Al(OH)_3$ katı fazı üzerine bağlanma şeklinde olduğu saptanmıştır. Bu şekilde bağlanan fosfat $Al(OH)_3$ katı fazıyla birlikte çözeltiden uzaklaştırılmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı).
Orto ve kondanse fosfat giderimi aşırı doz (8 mol Al/ mol P) ile alüminyum hidroksit çözünürlüğünün en az olduğu pH 6 - 8.5 arasında yürütülebilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Suyun alkalinitesi pH ayarlaması ve organik fosfor giderimine girişimi açısından önem taşıyabilmektedir.

3.2.2 Kalsiyum ile fosfat çöktürmesi

Kalsiyum, fosfat ile çok sayıda çözünmeyen tuz oluşturmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Oluşan bu tuzlardan pH 7' nin üstünde termodinamik olarak kararlı yapıda olanı kalsiyum hidroksiapatitlerdir (HAP) **(3.7)**.

$$Ca_5(PO_4)_3(OH)_{(k)} \longleftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \quad K_ç = 10^{-55.9} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Kalsiyum hidroksiapatitin çözünürlüğü çok azdır. Bu yüzden su ve atıksularda bulunan fosfor konsantrasyonu hidroksiapatit ile pratik olarak kolayca uzaklaştırılması söz konusudur (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Fakat uygulamada kalsiyum ilavesi ile elde edilen fosfat konsantrasyonları beklenenin üzerinde elde

edilmektedir. Bunun çeşitli nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

Kalsiyum hidroksiapatit oluşumundan önce, çözeltinin aşırı doygunluğu, pH, sıcaklık, iyonik güç ve kristalizasyon sürecine bağlı olarak hidroksiapatitten daha az kararlı, dolayısıyla çözünürlüğü daha fazla olan çeşitli katı fazlar oluşabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Bunlara öncül katı fazlar denir. Öncül katı fazlara örnek olarak $CaHPO_4$ (susuz dikalsiyum fosfat), $CaHPO_4.2H_2O$ (bruşit), $Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$ oktakalsiyum fosfat (OCP), $Ca_9(PO_4)_6.nH_2O$ amorf kalsiyum fosfat (ACP), $Ca_3(PO_4)_2$ trikalsiyum fosfat (TCP) sayılabilmektedir.

Su ve atıksularda bulunan çeşitli maddeler çökelen katı fazın oluşumunda inhibisyon yapabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Bu etkinin yüzey kompleksleri nedeniyle oluştuğu sanılmaktadır. Magnezyum iyonları, karbonat, suda bulunan çeşitli organik maddeler bu tür etki gösteren maddeler arasındadır.

Kalsiyumun fosfatla ($CaHPO_4^0$, $CaH_2PO_4^+$) ve çeşitli organik maddelerle yaptığı fosfatlar fosfat çözünürlüğünü artırmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

Suyun alkalinitesi, ilave edilen kalsiyumu kalsiyum karbonat olarak çöktürür ve kireç ihtiyacını artırabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

Bu oluşumlar fosfat çöktürmesinde dikkate alınması gereken oluşumlardır. Yüksek verim sağlanması için kalsiyum dozajının artırılarak aşırı doygunluğun artırılması ve yüksek pH' larda çalışılması (genelde pH 10 ve üzerinde) kullanılan yaygın uygulamalardır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011).

3.2.3 Demir tuzları ile çöktürme

Demir hem II hem III değerlikli tuzları fosfat çöktürmesi için kullanılabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Demir (III) tuzlarının kullanımı daha yaygındır. Demir (III) fosfat ile farklı katı fazlar oluşturmaktadır. Ayrıca kendisi yaklaşık pH 4' ten itibaren demir hidroksit olarak çökebilmektedir. Demir (III) halinde fosfor bağlanması alüminyuma göre daha etkin olduğundan, demirle çöktürme daha verimli kabul edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Oluşan katı faz pH ve demir dozajına bağlıdır. pH 3 – 8 arasında mol bazında Fe:P oranı 1:1 iken $FePO_4$ oluşumuna karşın Fe:P > 1 için $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının oluştuğu belirtilmiştir. Oranın 2.5' in üstüne çıkması ile verimin çok yüksek düzeylere çıkması söz konusudur.

Demir (III) hidroksitin çözünürlük çarpımı çok küçük olduğundan demirin hidroksokompleksleri önem taşımaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Demir hidroksofosfatın ($Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$) çözünürlük çarpımı 10^{-97} olarak verilmiştir. Demir fosfat için ise **(3.8)**;

$$FePO_{4(k)} \longleftrightarrow Fe^{3+} + PO_4^{3-} \quad pK_ç = 23 \qquad \textbf{(3.8)}$$

olarak verilmektedir. Demir II ile olan reaksiyonlar iyi bilinmemektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2011). Demir III için optimum pH 4.5-5 arasındadır. Ancak daha yüksek pH' larda da yeterli giderme verimi elde edilebilmektedir.

3.3 MAP Çöktürmesi ile Azot ve Fosfor Giderimi

Azot ve fosfor arıtımında biyolojik ve fiziksel-kimyasal yöntemlerin maliyetlerinin yüksek olmasının yanı sıra, güç işletme koşulları bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden endüstriyel atıksulardan yüksek azot ve fosfor konsantrasyonlarının arıtımında güvenilir ve ekonomik teknolojilerin kullanımı gerekmektedir (Öztürk, 2006).

Bu çerçevede, azot ve fosfor gideriminde diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek oranda amonyak azotu ve fosfat giderebilen magnezyum amonyum fosfat hekza hidrat kısaca MAP çöktürmesi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Schuilling ve Andrade. 1999).

Magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar konsantrasyonundan oluşan MAP ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) beyaz renkli, yavaş serbestleşen, kristal yapıda inorganik bir maddedir. MAP oluşumunu veren genel reaksiyon **(3.9)**;

$$Mg^{2+} + NH_4^{+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O \qquad \textbf{(3.9)}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Karmaşık olan MAP çöktürmesinin kimyasını bu denklem basit olarak gösterilebilmektedir (James ve Simon, 2002). MAP çöktürmesi çekirdek oluşumu ve büyüme aşamalarından oluşmaktadır.

Dikkat edilmesi gereken hususlardan biri çöktürme ile oluşan kristalin safiyetinin kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'ın bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosesdir (Özcan, 2001).

3.3.1 MAP çöktürmesine etki eden faktörler

MAP çöktürmesinde proses verimine etki eden birçok faktör vardır. MAP çöktürmesine etki eden faktörler;

- pH
- sıcaklık
- Mg:N oranı
- N:P oranı
- magnezyum kaynakları
- yabancı iyonların mevcudiyeti
- reaksiyon süresi

sıralanmaktadır. Bu parametreler ile ilgili bilgi aşağıda verilmiştir.

3.3.1.1 pH

Çöktürme prosesi verimini etkileyen önemli parametrelerden biri çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değeridir. Çöktürmede yüksek verim elde edebilmek için katı fazın çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır (Tünay, 1996).

MAP çöktürmesi için yürütülen çalışmalarda pH' ın proses verimi üzerine etkisi hem amonyum ve fosfat iyonlarının çözeltideki konsantrasyonlarındaki değişim nedeniyle hem de MAP dışındaki diğer katı fazların çöktürülme olasılığı şeklinde açıklanmaktadır (Kuşçuoğlu, 2008). Amonyum ve fosfat iyonları pH parametresinden farklı olarak etkilenmektedirler. Amonyum iyonunun konsantrasyonu pH' nın artmasıyla azalırken fosfat konsantrasyonu ise artmaktadır (Kuşçuoğlu). Diğer taraftan azalan pH ile $MgHPO_4$ (pH<5) ve artan pH ile de $Mg_3(PO)_2$ veya $Mg(OH)_2$ katı fazlarının MAP ile birlikte çöktürülme olasılığı söz konusu olabilmektedir (Kolçak, 1996). Bu etkiler nedeniyle MAP oluşumu için minimum pH'ın 7 olması gerekmekte (Burns ve Finlayson.,1982) ve MAP çöktürmesi için proses veriminin yüksek olduğu pH 9-9.5 aralığı optimum pH olarak verilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2004).

3.3.1.2 Sıcaklık

Sıcaklık çözünürlük sabitlerini, pH'ı ve denge reaksiyon sabitlerini etkileyerek MAP çöktürme verimini etkilemektedir (Durrant ve dig., 1999; Öztürk, 2006). MAP'ın çözünürlüğü, sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Öztürk, 2006). Sıcaklığın 0°C den

20°C'ye yükselmesi ile MAP çözünürlüğü de maksimum seviyeye çıkmaktadır (Schulze-Rettmer, 1991). Bununla beraber, sıcaklık, pH veya konsantrasyon gibi faktörlerle karşılaştırıldığında daha az etkili olan bir parametredir (Öztürk, 2006). Soğuk iklime sahip bölgelerde azot giderme yöntemlerinden nitrifikasyon prosesinin verimi azalırken MAP çöktürmesinin veriminin artması bu yöntemin önemli avantajlarından biridir. Zengin (2001) tarafından yürütülen çalışmada sıcaklık 10°C ile 45°C arasında değiştirilmiş ve sıcaklığın artmasıyla beraber amonyum ve fosfat gideriminin çok fazla değişmediği görülmüştür. Ancak düşük sıcaklıklarda verimin çok az arttığı anlaşılmıştır. MAP çöktürmesi uygulamalarında genelde optimum sıcaklık 25°C olarak verilmiştir. (Maekawa ve dig., 1995).

3.3.1.3 Mg:N oranı

MAP çöktürmesinde ilave edilen magnezyum ve fosfat oranı çok önemlidir. Genelde atıksulardaki amonyağı gidermek için uygulanan MAP çöktürmesinde yüksek verim elde edebilmek için birçok kriter önemlidir (Öztürk, 2006). Fakat içlerinden en önemlilerinden biri atıksudaki giderilmek istenilen amonyak oranına göre ilave edilecek magnezyum ve fosfat miktarıdır. MAP çöktürmesi yapılırken magnezyum, azot ve fosforun molar oranı çöktürme verimini belirlemektedir.

Kok endüstrisi atıksularında yürütülen bir çalışmada magnezyuma stokiyometrik dozda ve stokiyometrik dozun 2 katından fazla dozda MAP çöktürmesi uygulanmış ve en yüksek verim stokiyometrik dozun 1.5 katında elde edilmiştir (Shin ve Lee, 1997).

Bir atıksudaki çözünür formdaki amonyak yüksek ise iyonik güç çok yüksek düzeylere çıkmaktadır (Öztürk, 2006). Bu nedenle MAP çöktürmesinin uygulandığı atıksulardaki giriş amonyak konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda MAP çöktürmesi sonrası çıkış amonyak konsantrasyonu artmaktadır (Tünay ve dig., 1995).

Zydbiewska ve Kula (1991) tarafından yürütülen çalışmada farklı magnezyum dozlarında MAP çöktürmesi, azot ve kok endüstrisi atıksularına uygulanmıştır. Kok endüstrisi atıksularında stokiyometrik dozda magnezyum ve fosfat ilave edildiğinde verim %47 iken, stokiyometrik üstü doz kullanıldığında amonyak giderme verimi %85'e çıkmıştır. Azot endüstrisi atıksularında ise stokiyometrik dozda ve stokiyometrik üstü dozda amonyak giderme verimleri sırasıyla %63 ve %82 bulunmuştur. Schulze-Rettmer (1999) ise yürüttüğü çalışmada MAP çöktürmesi için

yüksek verimin, molar oranı; NH_4:Mg:PO_4/1:1:1 iken sağlandığı sonucuna varmıştır (Öztürk, 2006).

Anaerobik çürütücünün üst fazında Booker ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada stokiyometrik dozlama ile pH 9.2' de MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Dozlama sırasında fosfor kaynağı olarak fosforik asit ve magnezyum kaynağı olarak ta magnezyum klorür ilave edilmiştir. Stokiyometrik olarak uygulanan MAP çöktürmesinde % 97' nin üzerine fosfor giderimi ve yine % 97' nin üzerinde amonyak giderimi olduğu görülmüştür (Booker ve diğ., 1999). Yapılan aynı çalışmada anaerobik çürütücü üst fazında MAP çöktürmesi pH 9.2' de fosfor ilavesi olmadan maksimum fosfat giderimi için gereken miktarda magnezyum klorür eklenmiş ve fosforun % 97 oranında giderildiği görülmüştür (Booker ve diğ., 1999). Yine anaerobik çürütücü üst fazında uygulanan farklı bir MAP çalışmasında ise Mg:NH_4:PO_4 oranları 1.3:1:1 olacak şekilde pH 9' da dozlama yapılmıştır. Yapılan bu MAP çöktürmesi uygulamasında magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit, fosfor kaynağı olarak ta fosforik asit kullanılmıştır. Siegrist (1996) tarafından uygulanan bu çalışmada % 85 – 90 oranında amonyak giderimi elde edilmiştir.

3.3.1.4 N:P oranı

Mg:N:P oranı MAP çöktürmesinde nütrient giderme verimini etkilediği için önemli bir faktör olmasına karsın, bu konu üzerine yapılan çalışmalar genellikle Mg:N oranı ağırlıklıdır. N:P oranı çok fazla çalışmada incelenmemiştir ve ayrı bir konu olarak ele alınmamıştır (Öztürk, 2006).

Tünay ve diğ. (1995) tarafından sentetik olarak hazırlanmış numunelerde ve deri endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada öncelikle 200 mg/L giriş amonyak içerecek şekilde hazırlanmış numune üzerinde yürütülen stokiyometrik çöktürme deneylerinde pH 8.5, 9.3 ve 10 değerlerinde amonyak çıkış konsantrasyonları sırasıyla 25, 24 ve 67 mg/L olarak ölçülmüştür. MAP çöktürmesi, sülfür oksidasyonu uygulanmış deri endüstrisi atıksuyuna üç farklı durumda uygulanmıştır. Birinci durumda atıksuya amonyak konsantrasyonuna eşdeğer miktarlarda magnezyum ve fosfat ilave edilerek pH 7.82'de amonyak konsantrasyonu 1797 mg/L'den 312 mg/L'ye indirilmiş ve % 83 azot giderme verimi elde edilmiştir. İkinci durumda atıksuya amonyağa stokiyometrik dozaja ilave edilerek $Ca_3(PO4)_2$ katı fazında çökelebileceğinden hareketle kalsiyum konsantrasyonunun 2/3'ü kadar ortofosfat

dozlaması yapılmış, pH 8.08'de çıkış amonyak konsantrasyonu 244 mg/L olarak ölçülmüş ve giderme verimi ise % 86'ya yükselmiştir. Üçüncü durumda ise atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum molar konsantrasyonlarının toplamı kadar fosfat eklenmiştir. pH 7.96'da gerçekleştirilen bu denemede çıkış amonyak konsantrasyonu 150 mg/L'ye düşürülmüş ve giderme verimi ise % 92'ye çıkmıştır. Bu üç durumdan da görüleceği gibi kalsiyum MAP çöktürmesinde kalsiyum fosfat gibi katı fazlar oluşturarak girişim yapmaktadır. Sisteme ilave edilen fosfat miktarı arttıkça amonyak giderime verimi yükselmektedir. Tünay ve diğ. (1995) tarafından yürütülen stokiyometrik doz altı kalan deneylerde ise pH 6.49 ile 7.30 arasında çıkış amonyak konsantrasyonunun 3290 mg/L'den 596-727 mg/L arasına düştüğü gözlenmiştir. Amonyak giderme veriminin düşük olmasına magnezyum ve fosfatın stokiyometrik altı dozlarda ilave edilmesi yol açmıştır. Son olarak stokiyometrik üstü dozlama ile yürütülen çöktürme uygulamasında magnezyumun, amonyak konsantrasyonunun 1.3 katı kadar ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiş ve amonyak giderme verimi yaklaşık olarak % 96 gibi bir değer bulunmuştur.

3.3.1.5 Farklı magnezyum kaynaklar

MAP çöktürmesi için magnezyum kaynağı olarak farklı alternatifler mevcuttur. Bunların içinden seçim yapılırken dikkate alınması gereken hususlar magnezyum kaynağının veriminin yüksek ve maliyetinin düşük olmasıdır (Öztürk, 2006). Sistemin verimini ve maliyetini doğrudan etkileyen bu faktörler önem taşımaktadır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak genelde magnezyum oksit ve magnezyum klorür tercih edilmektedir. Zydbiewska ve Kula (1991), tarafından azot ve kok endüstrisi ile birlikte evsel atıksularda yürütülen bir MAP çöktürmesi çalışmasında magnezyum kaynağı olarak hem magnezyum oksit hem de magnezyum klorür kullanılmıştır. Uygulamanın sonucunda magnezyum klorür atıksularda daha yüksek bir amonyak giderimi sağlarken, evsel atıksularda verimin aynı olduğu görülmüştür.

Shin ve Lee (1997), tarafından yapılan farklı bir çalışmada ise kok endüstrisi atıksularında uygulanacak MAP çöktürmesinde magnezyum klorür, kuş gübresi ve deniz suyu kullanılmıştır. Magnezyum kaynağı olarak kullanılan bu üç farklı madde ile elde edilen sonuçlar; sırasıyla % 83, %72, % 62 amonyak giderimi ve % 97, %

99, % 95 fosfor giderimidir. Deniz suyunun verimi düşük olmasında dolayı kuş gübresi ve magnezyum klorür üzerinde durulmuş ve maliyetinden dolayı kuş gübresi tercih edilmiştir.

3.3.1.6 Yabancı iyonlar

Ortamda yabancı iyonların mevcudiyeti ya kristalizasyon kinetiğini ya da MAP içinde bulunan iyonların çöktürme verimini etkilemektedir. Bu tür iyonlara örnek olarak Ca^{2+} iyonu verilebilmektedir. Ortamda bulunan Ca^{2+} iyonu PO_4^{3-} iyonuyla reaksiyona girerek $Ca_3(PO_4)_2$ oluşumuna neden olabilmekte ve verimin düşmesine sebep olmaktadır (Tünay ve diğ., 1999).

Schulze-Rettmer (1991) yaptığı bir çalışmada, MAP çözünürlüğünün, atıksuda bulunan kompleks yapıcılar ve sitrik asit gibi maddelerden etkilenerek arttığını gözlemlemiştir. Bu, reaksiyona giren maddelerden bir veya diğerinin fazla dozlanmasıyla önlenebilmektedir.

MAP çöktürmesinde dikkate alınması gereken diğer iki önemli unsur ise komplekslerin oluşumu ve iyonik güçtür. Komplekslerin oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. MAP'ın çözünürlüğünü artırıcı yönde rol oynayan iyonik güç, ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak proses verimini olumsuz yönde etkilemektedir (Tünay ve diğ., 1999).

3.3.1.7 Reaksiyon süresi

Kok endüstrisi atıksularında Shin ve Lee (1997) tarafından yürütülen MAP çöktürmesi çalışmasında reaksiyon süresi 1-60 dakika arasında seçilmiş ve 10 dakikalık reaksiyon süresinin nütrientlerin giderilmesi için yeterli olduğu görülmüştür. Yapılan farklı bir çalışmada 10-40 dakika arasında bir süre MAP çöktürmesi için yeterli görülmüştür (Schulze ve Rettmer, 1991). MAP çöktürmesinin

kok ve azot endüstrisi atıksularında uygulandığı bir diğer çalışmada optimum reaksiyon süresinin 25 dakika olduğu belirlenmiştir (Zydbiewska ve Kula, 1991). Maekawa ve diğ. (1995) tarafında domuz çiftliği atıksularında yürütülen çalışmada ise reaksiyon süresi 1 saat seçilmiştir. Bir diğer çalışmada ise reaksiyon süresinin 1 dakikadan 180 dakikaya çıkartılması ile maksimum kristal büyüklüğünün 0,1 mm' den 3 mm' ye yükseldiği sonucuna varılmıştır (Straful ve diğ., 2001). Straful ve diğ., tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyon süresinin giderime etkisi incelenmiştir. Bu

çalışmada Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 1 dakikadan 180 dakikaya çıkarılması ile verimde önemli bir artış olmamıştır.

Çizelge 3.1: MAP katı fazını oluşturan bileşenlerin zaman ile giderim yüzdeleri (Stratful ve diğ., 2001).

Zaman	Mg^{2+} Giderimi (%)	NH_4^+ Giderimi (%)	PO_4^{3-} Giderimi (%)
1 dakika	91	49	87
60 dakika	96	55	95
180 dakika	95	51	91

3.4 İyon Değişimi

Bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonların sıvı fazdaki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmıştır. Bu proses bir denge olayıdır.

İyon değişimi, su ve atıksu arıtımında, su kaynaklarından sertlik giderimi. Yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderimii endüstriyel atıklarda gümüş, altın ve uranyum gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımı gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer reaktör, hastane ve laboratuvar atıklarından radyoaktif maddelerin gideriminde ve geri kazanımında uygulanmaktadır (Allar, 2006).

İyon değişimi prosesi katı ve sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşana kadar devam etmektedir. Katyon değişimi sırasında gerçekleşen reaksiyon Denklem 3.10' da verilmektedir.

$$A^{n+} + n(R^-)B^+ \longleftrightarrow nB^+ + (R^-)nA^{n+} \quad \textbf{(3.10)}$$

(çözelti) (iyon değiştirici) (çözelti) (iyon değiştirici)

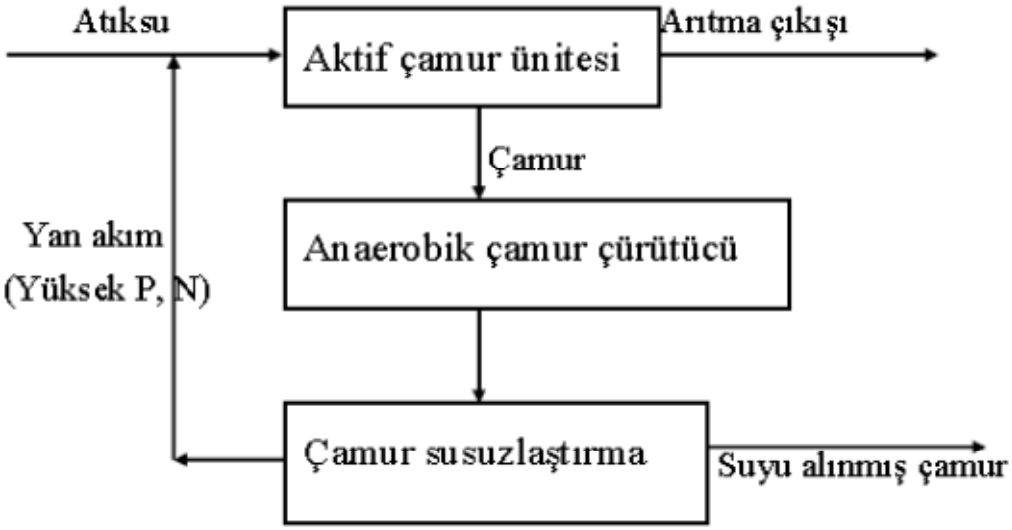
(R^-) iyon değiştiricideki sabit yükü, A^{n+} ve B^+ iyon değişimi sırasında değişen iyonları göstermektedir. Denklem 3.10' da görüldüğü gibi, iyon değişimi tersinir bir reaksiyondur. Sistemde reaksiyona bağlı net değişim, denge durumuna kadar devam etmektedir (Allar, 2006).

4. FİZİKOKİMYASAL PROSESLER İLE NÜTRİENT GİDERİMİ KONUSUNDAKİ ÇALIŞMALAR

4.1 MAP Çöktürmesi

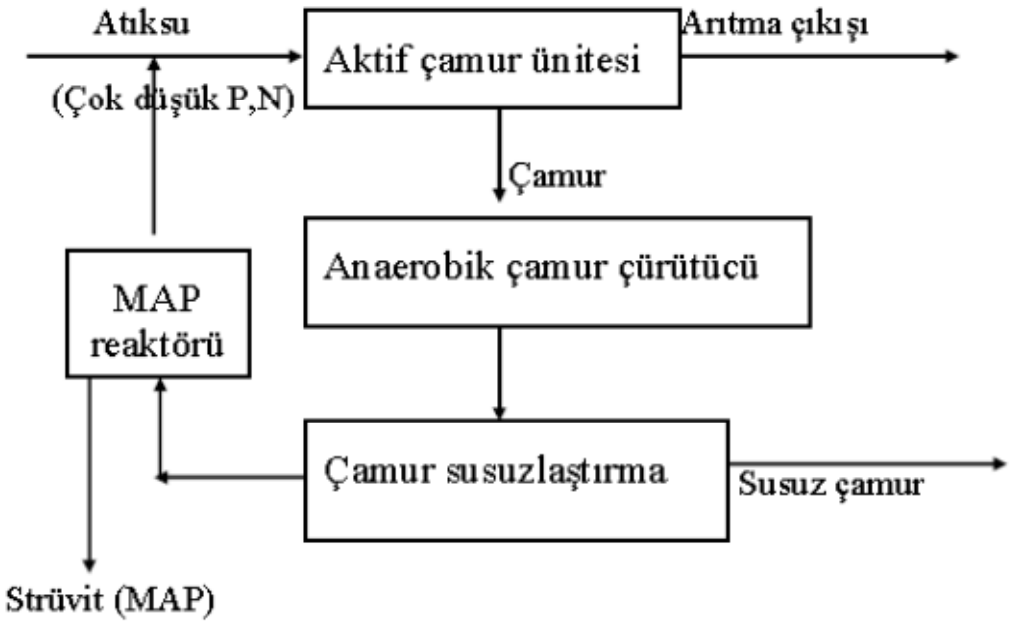
Magnezyum amonyum fosfat hekzahidrat ilk olarak 1960' lı yıllarda Los Angeles Hyperion atıksu arıtma tesisinde görülmüştür. İşletme problemlerine yol açmasıyla fark edilen beyaz, katı kristalin gözlenmesinde itibaren MAP ile çalışmalar devam etmiştir. MAP arıtma tesislerinde meydana gelerek tıkanmalara sebep olmakta ve mekanik ekipmanların, boruların kullanılmasını engellemektedir. Türbülansın fazla olduğu bölgelerde çökelme daha fazla olmaktadır. Bunun sebebi türbülansın yüksek olduğu bölgelerde karbondioksit serbestleşmesi nedeniyle pH' da meydana gelen artıştır (Borgerding, 1972). Bu nedenle MAP çökelmesi arıtma tesislerinde türbülansın yüksek olduğu pompalarda, havalandırıcılarda ve boru kıvrımlarında meydana gelmektedir. Nütrient giderimi yapan arıtma tesislerinin çamur çürütücülerinin üst sıvılarında yüksek konsantrasyonlarda azot ve fosfor bulunduğundan ve bu arıtılmış sular genellikle tesis başına geri döndürüldüklerinden, işletme problemleriyle, çamur çürütücü ile tesis girişi arasındaki bölgede daha sık karşılaşılmaktadır. Çamur transferinin gerçekleştiği boru hatlarında da bu durum söz konusu olabilmektedir. MAP katı fazının oluşumu nedeniyle çeperi daralan boruların çamuru transfer etmesi için daha fazla enerji harcanmakta ve bu da ciddi bir masraf oluşturmaktadır. Birçok probleme yol açan MAP çökeltileri asitle yıkama yoluyla temizlenebilmektedir. Ancak bu yöntem oldukça karışık ve zaman alan bir temizleme yöntemidir. MAP çökelmesinin oluşmasını engellemek mümkündür. Bu oluşumu engellemek için çamur çürütme ünitelerinden önce ve sonra su yumuşatma ünitelerinin kullanılması (Williams, 1999), demir klorür ilavesi ile sudaki fosforun bağlanması (Mamais ve diğ., 1994), çürütücüdeki çamurun ikincil arıtmadan çıkan su ile seyreltilmesi (Borgerding, 1972) ve nadir olarak da arıtma tesisinin bazı bölümlerinin yeniden dizaynı (Williams, 1999) gibi yöntemler mevcuttur. Fakat bu yöntemler ilk yatırım ve işletme maliyetlerini ciddi şekilde arttırmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde MAP oluşumunun sebep olduğu problemleri engellemek için

alternatif bir yaklaşım, onun ayrı bir reaktörde çöktürülmesini sağlamaktır. Bu sadece pahalıya mal olan işletme problemlerini önlemek ve nütrient (N, P) giderimi sağlamakla kalmayacak aynı zamanda potansiyel olarak faydalı bir yan ürün de elde edilmiş olacaktır. Günümüzde MAP'tan faydalanan birkaç potansiyel pazar tanımlanmaktadır. Bunlar; yavaş çözünen gübre olarak, fosfat sanayisi için bir ham madde olarak, yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanım içindir (Stratful ve dig., 2001).



Şekil 4.1 : Yan akıma MAP çöktürmesi uygulanmamış biyolojik arıtım (Münch ve Barr, 2000).

MAP çöktürmesi için ayrı bir reaktörü bulunmayan Şekil 4.1' deki arıtma tesisinin başına çamur susuzlaştırma ünitesinden geri devirle yüksek miktarda fosfor ve azot gelmektedir.Yüksek miktardaki azot ve fosfor arıtma tesisinin çeşitli ünitelerinde MAP katı fazının oluşumuna çökelmesine neden olmakta ve bundan dolayı arıtma tesisinin verimini düşürerek işletme maliyetlerinin artmasına sebebiyet vermektedir. Yan akıma MAP reaktörü konularak uygulanan Şekil 4.2' deki biyolojik arıtımda ise azot ve fosfor giderimi yüksek oranda gerçekleşmektedir. Yüksek oranda giderilen azot ve fosfor MAP oluşumuna sebebiyet vermediği için bu arıtma tesisine verim daha yüksektir. MAP reaktörü konularak yüksek işletme maliyetlerini önlemekle beraber bir de yan ürün elde edilmektedir. Elde edilen yan ürün gübre sanayi, fosfat sanayi, yangına dayanıklı panel üretimi ve çimento sektöründe ham madde olarak kullanılabilmektedir (Schuilling ve Andrade, 1999).



Şekil 4.2 : Yan akıma MAP çöktürmesi uygulanmış biyolojik arıtım (Münch ve Barr, 2000).

MAP reaktöründen verim alınabilmesi için doğru arıtma tesisine ve arıtma tesisinin doğru ünitesine yerleştirilmesi gerekmektedir. Azot ve fosfor içeriği yüksek olmayan bir arıtma tesisine yerleştirilen MAP reaktöründe verim elde edilememektedir. Bu nedenle MAP reaktörü azot ve fosfor içeriği yüksek olan nütrient gideriminde gerçekleştirildiği arıtma tesislerinde uygulanmasına ve bu tesislerin genellikle anaerobik çürütücüleri çamur susuzlaştırma ekipmanlarından alınan suyun tesis başına döndürüldüğü hattın üzerinde olması tavsiye edilmektedir. Uygulanabilirlik açısından zor olmayan bu sistem sağladığı faydalar da göz önüne alınırsa sebep olduğu maliyetler gözardı edilmektedir. MAP' ın gübre olarak eldesi ve satış fiyatları Çizelge 4.1' de görülmektedir.

Çizelge 4.1: Strüvit (MAP) üretim tutarları ve satış fiyatları (James ve Simon, 2002).

Ülke	Tanım	Fiyat (dolar/ton)
Avustralya	1 ton strüvit (MAP)üretim fiyatı	140
Avustralya	Strüvit (MAP) için önerilen satış değeri	877
Japonya	1 ton strüvit (MAP) üretim fiyatı	460
Japonya	1 ton strüvitin (MAP) satış değeri	250
İngiltere	Srüvitin (MAP) satış değeri	283

MAP çöktürmesinin en büyük avantajlarından biri aynı anda amonyak ve fosfat giderebiliyor olmasıdır. Yüksek verime sahip olması ve sistemin biyolojik yöntemlerden farklı olarak atıksudaki mevcut zehirli maddelerden etkilenmemesi MAP çöktürmesinin diğer nütrient giderme yöntemleri ile kıyaslandığında en önemli özellikleridir. Bir diğer özelliği ise işlem sonucunda oluşan çökeltinin nütrientlerce zengin olması ve zararsız bileşen içermemesi durumunda bu atığın gübre olarak kullanılabilmesidir (Tünay ve diğ., 1999).

Yüksek amonyum içeren evsel katı atık depolama sahalarından sızan sularda ve deri, gübre, inorganik kimya endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulanabilmektedir.

4.1.1 İnsan idrarı ile yapılmış MAP çöktürmesi çalışmaları

Son yıllarda MAP çöktürmesi hem azot hem de fosforun insan idrarından geri kazanılması için en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2006). İnsan idrarındaki azot ve fosforun MAP çöktürmesi ile geri kazanılması sırasıyla iki yaklaşımla değerledirilebilmektedir. İlk yaklaşımda asıl amaç toplanan taze insan idrarındaki fosforun tamamıyla birlikte azotun bir kısmının geri kazanılmasıdır (Kabdaşlı, 2012). Bu yaklaşımda yaklaşık olarak azotun % 5' i, fosforun ise % 96-98' i geri kazanılabilmektedir (Liu ve diğ., 2008). İkinci yaklaşımda ise fosfor ile birlikte azotun tamamının geri kazanılmasına yöneliktir. Bu uygulama için ön arıtma ile insan idrarında yüksek miktarda bulunan ürenin hidroliz ile amonyağa dönüştürülmesi ve amonyak miktarına bağlı olarak dışarıdan fosfor ve magnezyum kaynaklarının ilave edilmesi gerekmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2006).
Hidroliz olmuş idrarda ve taze idrarda bulunan amonyak ve ortofosfat uygun işletme koşullarında magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4$)' a dönüştürülebilmektedir. Strüvit olarak bilinen bu katı faz magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar konsantrasyonlarında oluşan kristal beyaz bir bileşiktir. Strüvitin çözünürlük çarpımı $10^{-12.6}$ (Bube, 1910) ve $10^{-13.26}$ (Babic- Ivancic ve diğ., 2006) arasnda değişen değerlerdedir. İnsan idrarı için bu değer $10^{-13.26\pm0.057}$ olarak hesaplanmaktadır. MAP çöktürmesi için pH 8-9.5 aralığı uygun olduğu ve bu değerler arasında pH yükseldikçe proses veriminin arttığı belirtilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2006; Tünay ve diğ., 2009). pH 9.5' ten büyük değerlerde çalışılması halinde amonyak sıyrılması meydana gelmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda pH 8-9 aralığında yürütülen

MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyağın % 90' dan fazlası ve fosfatın tamamına yakınının giderildiği belirtilmiştir. Bu nedenle MAP çöktürmesi için optimum pH aralığı 8-9.5 olarak kabul edilmektedir.

Hidroliz olmuş insan idrarında yüksek miktarda amonyak bulunmaktadır. MAP çöktürmesinde amonyağın tamamen giderilmesi için eksik kalan fosfat ve magnezyum miktarlarının dışardan fosfat ve magnezyum kaynakları ile tamamlanması gerekmektedir. Taze insan idrarındaki fosfatın MAP çöktürmesi ile geri kazanılmasında sadece magnezyum ilavesi yeterli olmaktadır. Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ ve MgO kullanılabilmektedir (Etter ve diğ., 2011). Magnezyum kaynağı olarak MgO kullanıldığında uygun karıştırma koşulları ve yeterli reaksiyon süresi sağlandığında tamamen çözünme elde edilebilmektedir. MgO ile birlikte fosforik asit ilave edilmesi halinde çözünme problemleri giderilerek amonyağın tamamının geri kazanılması sağlanabilmektedir. $MgCl_2$' ün çözünme problemi olmamasına karşın kullanımı sırasında işletme problemleri ile karşılaşılabilmektedir. Bu problemlerden biri $MgCl_2$ ilave edilirken aşırı CO_2 salınımından dolayı köpürme meydana gelmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2006). Bu yüzden kimyasal ilave edilirken pH' ın 7.5 seviyelerinde tutularak köpürmeye engel olunmalıdır. $MgCl_2$ ilavesi için bir diğer problem de idrardaki klor konsantrasyonun yükselmesidir. Buda çözeltinin iyonik gücünün artmasına sebep olmaktadır.

MAP çöktürmesinde fosfat kaynağı olarak H_3PO_4, Na_3PO_4 ve Na_2HPO_4 kullanılabilmektedir. Çöktürme için ilave edilecek kaynaklar stokiyometrik dozajda veya aşırı dozajda ilave edilebilmektedir. Hidroliz olmuş insan idrarına stokiyometrik oranda (N/P/Mg:1/1/1) optimum koşullar altında uygulanan MAP çöktürmesinde % 95' in üzerinde amonyak ve fosfat geri kazanımı sağlanmaktadır (Kabdaşlı ve diğ., 2006;Tünay ve diğ., 2009;Liu ve diğ., 2008). Aşırı dozlama ise MAP çöktürmesinin performansının geliştirilmesinde çok etkili değildir (Tünay ve diğ., 2009).

Nepal' de yapılan bir araştırmada insan idrarında ki fosforun tarımda gübre olarak kullanımı incelenmiştir. İnsan idrarının kaynağında ayrı olarak topanabilmesi için tasarlanmış tuvaletlerin kullanımı Nepal' deki Siddhipur halkı tarafından kabul görmesinden dolayı bu araştırma Siddhipur' da yapılmıştır. Önemli tarım ülkeleri pahalı gübreler ithal etmeye mahkum kalmışlardır. Ayrılmış akım olan idrardan MAP çöktürmesiyle fosfor gübresi üretimi bu bakımdan da önem taşımaktadır.

Yapılan hesaplamalarda en ucuz magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit (MgO)' e karar verilmiş ve Hindistan' dan getirtilmiştir. Hindistan' dan getirilen MgO' in maliyeti ucuz olmasına rağmen nakliye giderleri ciddi bir yük oluşturmaktadır. Yapılan bir araştırmada insan idrarından MAP üretiminin maliyetli olduğu, bu maliyeti düşürmenin yollarından birinin de magnezyum dozlamasının en doğru şekilde yapılması gerektiği belirtilmiştir. 1 mol P için 1.1 mol Mg dozlaması bu araştırmada % 90 oranında fosforun geri kazanılmasını sağlamıştır (Udert, 2010).

Kabdaşlı ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada 20 ve 50 yaşları arasında değişen 20 farklı insandan idrar numuneleri toplanmıştır. Toplanan bu numuneler üzerinde MAP çöktürmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Toplanan kompozit insan idrarı önce üreaz enzimi ilave edilerek idrardaki ürenin hidroliz olması sağlanmıştır. Daha sonra hidroliz olmuş kompozit insan idrarına kimyasal madde dozlamaları yapılarak farklı pH aralıklarında MAP çöktürmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MAP çöktürmeleri için amonyağa stokiyometrik (Mg:N:P/1 mol:1 mol:1 mol) olacak şekilde ortofosfat kaynağı olarak $NaH_2PO_4.2H_2O$, magnezyum kaynağı olarak da $MgCl_2.6H_2O$ ilave edilmiş ve NaOH ile pH 7.5-9.5 aralığındaki farklı değerlere ayarlanmıştır. Kimyasal madde dozajı ve pH ayarı yapılan numuneler karıştırıcıya bırakılarak reaksiyon dengeye gelene kadar bekletilmiştir. Daha sonra membran filtreden süzülen numunelerde MAP çöktürmesi sonuçları incelenmiştir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen çalışmalarda % 93-96 oranında amonyak giderimi ve % 89-99 oranında ortofosfat giderimi elde edilmiştir. pH yükseldikçe amonyak ve ortofosfat giderim veriminin de fazla olmasa da arttığı gözlenmiş, en yüksek giderim verimi pH 9.5' te elde edilmiştir.

4.2 İnsan İdrarı ile Yapılmış İyon Değişimi Çalışmaları

İyon değişimi, evsel atıksulardan nütrientlerin giderilmesinde kullanılan ilk yöntemlerden olma özelliğindedir. İyon değişimi için kullanılan doğal maddeler olan zeolitler, evsel atıksularda bulunan amonyağın ve fosfatın giderimi için kullanılmaktadır. Dünyanın çeşitli bölgelerinde farklı özelliklerde çok sayıda zeolit bulunabilmektedir (Cincotti ve diğ., 2001; Wang ve Peng., 2010). Zeolitler iyon değiştirme yöntemi ile katyonları gidermektedir. Bu yöntem ile Cu, Cd, Pb, Zn, Cr gibi ağır metaller etkili bir şekilde giderilebilmektedir (Cincotti ve diğ., 2001; Inglezakis ve diğ., 2004). Fakat yine de zeolitler daha çok amonyak giderimi için

kullanılmaktadır. Kanalizasyon, endüstriyel atıksu ve sentetik çözeltilerde bulunan amonyağın giderilmesine yönelik olarak kullanılan zeolitlerin karakterizasyonuna ve işletme özelliklerine dayanan birçok çalışma mevcuttur (Cintoli ve diğ., 1995; Booker ve diğ., 1996; Cincotti ve diğ., 2001; Jorgensen ve Weatherley 2003; Saltalı ve diğ., 2007).

Zeolitler ile iyon değişiminde sıcaklık çok önemli bir işletme parametresi değildir. Zeolit kullanımında pH' nın etkisi önemlidir. Maksimum amonyak giderimi pH 6 ve 8 arasında elde edilmektedir (Hedström., 2001; Saltalı ve diğ., 2007). Katyonların klinoptilolite olan eğilimi literatürde yer almaktadır (Hedström., 2001). Genelde amonyum adsorpsiyonu girişteki amonyak konsantrasyonuna paralel olarak artmaktadır (Kithome ve diğ., 1999; Wang ve Peng., 2010). Girişteki yüksek amonyak konsantrasyonu kolon işletmesinde daha hızlı kırılma eğrisine sebep olmaktadır. Amonyum adsorpsiyonu hızlı bir prosestir ve 10 dakika içinde tamamlanmaktadır. 3-5 dakikadan daha az tutma süreleri tavsiye edilmez (Wang ve Peng., 2010). Verimli kolon işletmeleri için tavsiye edilen zeolit boyutları 0.5-1 mm' dir (Wang ve Peng., 2010). Zeolitlerin değişim kapasiteleri ve seçiciliği ön arıtma ile değiştirilebilmektedir. Ön arıtma uygulamaları su ile yıkamayı ve asit ile arıtımı içermektedir. Zeolitler ayrıca yüzey aktif maddelerdeki anyonları giderebilmektedir (Wang ve Peng., 2010). Amonyak gideriminde en yaygın olarak kullanılan ön arıtma yöntemi sodyum iyonları ile zeoliti doygunluk derecesine getirmektir (Booker ve diğ., 1996; Hedström., 2001).

Akım ayırımı ile elde edilmiş insan idrarındaki amonyağın zeolitler ile giderimine yönelik çalışma miktarı çok fazla yoktur. Ban ve Dave (2004) insan idrarı ile MgO (0.5-3 gr/L) ve zeolit (30-960 gr/L) kullanarak bir takım laboratuvar çalışmaları gerçekleştirmiştir. Amonyak gideriminde katyon değiştirici olarak önemli bir rol oynayan zeolit, pH 8.5' in altındaki değerlerde verimli olmaktadır. Lind ve diğ. (2000) bazı minerallerin adsorpsiyon karakterini belirlemek için 0.02-1 M NH_4Cl çözelti kullanmıştır. 20 gr/L yapılan dozda klinoptilolit ve zeolit sırasıyla amonyağın % 70-80 ve % 50-60 gidermektedir. Ganrot ve diğ. (2007) insan idrarında fosfat ve amonyak giderimi için zeolit, MgO ve aktif karbon karışımını kullanmıştır. Beler-Baykal ve diğ. (2004) sürekli yukarı akıışlı kolonlarda insan idrarında iyon değişimi ile amonyum giderimi deneyleri yapmıştır. 1-2 mm boyut aralığındaki doğal klinoptilolitlerin konsantre NaCl kullanılarak ön işlemleri gerçekleştirilmiştir. 3 mg

NH_4^+/g klinoptilolit yüklemesi ile % 85' in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Beler-Baykal ve diğ. (2009) insan idrarında bulunan amonyak ve potasyumun klinoptilolit kullanılarak giderimi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Deneyler pH 6.5-7.5 aralığında gerçekleştirilmiştir. 5.2-33.6 mg NH_4^+/g aralığında klinoptilolit yüklemesi yapılmıştır. 10 mg NH_4^+/g klinoptilolit yüklemesinde % 94 amonyak ve % 99 potasyum giderimi elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda günde kişi başına 600-900 gr klinoptilolit, amonyumun % 84-94' ünün, potasyumun ise % 91-99' unun insan idrarıdan klinoptilolite transferi için yeterli olmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Deneysel çalışma, akım ayırımı yapılarak toplanmış insan idrarı bünyesinde bulunan nütrientlerin kimyasal çöktürme yöntemi ile giderim ve geri kazanım potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ortofosfat giderimi hedeflenirken ikinci aşamada hem ortofosfatın hem de amonyağın giderimi ve geri kazanımı amaçlanmıştır. Sadece ortofosfat gideriminin hedeflendiği kimyasal çöktürme denemelerinde evsel atıksulardan fosfor gideriminde yaygın olarak kullanılan kalsiyum, demir ve alüminyum tuzları seçilmiştir. Hem amonyak azot hem de ortofosfat giderimi ve geri kazanımının hedeflendiği deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise magnezyum amonyum fosfat hekzahidrat (strüvit, MAP) katı fazının oluşturulduğu kimyasal çöktürme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalar hem hidroliz aşamasından geçirilmiş ham insan idrarı üzerinde hem de ön işlemden geçirilmiş numuneler üzerinde yürütülmüştür. Ön işlem olarak yine nütrient giderimi ve geri kazanımı için potansiyel bir yöntem olarak belirtilen klinoptilolit ile iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır.

5.2 Deneysel Çalışma Düzeni

5.2.1 Materyal ve metot

Tüm deneyler laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiş olup; deneysel çalışmalar akım ayırımı yapılarak ayrık olarak toplanmış kompozit insan idrarı numuneleri üzerinde yürütülmüştür. Söz konusu numuneler erkekler tuvaletine numune toplamak amacıyla bağlanmış olan susuz bir pisuar yardımıyla toplanmıştır. Bu susuz pisuar bir iletim borusu vasıtasıyla tuvaletin hemen altında bulunan bodrum katına yerleştirilen 300 L hacmindeki bir toplama tankına bağlanmış ve bu sayede kompozit numunelerin bu tankta birikmesi sağlanmıştır. İnsan idrarının hidroliz olması için tankta toplanan idrarın belli bir miktarı da ayrı bir bidona alınıp en az iki hafta

bekletilmiştir. Bu yöntemle depolanarak hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde kimyasal çöktürme deneyleri yürütülmüştür.

Deneylerin yürütülüşünde pH ayarı için NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kalsiyum fosfat çöktürmesi için kalsiyum kaynağı olarak $Ca(OH)_2$ ve $CaCl_2.2H_2O$ tuzları kullanılmıştır. Alüminyum kaynağı olarak $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ve demir tuzu olarak $FeCl_3.6H_2O$ kullanılmıştır.

Toplam Kjeldahl azotu analizi Standart Yöntemlerdeki (1998) ''4500-N_{org} Azot (Organik) B Makro-Kjeldahl Metodu'' esas alınarak Gerhardt marka parçalama ve distilasyon setinde, amonyak azot analizi ise ''4500-NH_3 Azot (Amonyak) C-Titrimetrik Metodu'' temel alınarak Gerhardt marka distilasyon setinde yapılmıştır.

Toplam fosfor ve ortofosfat tayinleri Standart Yöntemlerdeki (1998) ''4600-P Fosfor D. Kalay Klorür'' yöntemine göre Pharmacia LKB-Novaspec II marka spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Toplam sertlik ve kalsiyum analizleri EDTA Titrimetrik Metodu kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1998). Klorür konsantrasyonları ise Civa Nitrat Titrasyon Metodu ile ölçülmüştür (APHA, 1998). KOİ parametresi ISO 6060 Metodu baz alınarak ölçülmüştür (ISO, 1986).

Potasyum ve magnezyum ölçümleri Analytik Jena marka ContrAA®700 model atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atomik absorpsiyon ile gerçekleştirilen ölçümlerde, ölçüm alt limiti magnezyum için 1 mg/L; potasyum için ise 0.2 mg/L' dir. pH ölçümleri 0,001 duyarlıklı Orion 720 marka pH metre ile yapılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

5.2.2 Deneylerin yürütülüşü

Bu deneysel çalışmada kimyasal çöktürme denemeleri akım ayırımı yapılarak ayrık olarak toplanmış hidroliz aşamasından geçirilmiş kompozit insan idrarı numuneleri üzerinde yürütülmüştür. Kimyasal çöktürme deneyleri 250 mL' lik şilifli cam erlenlerde karışıtırılarak gerçekleştirilmiştir. Homojenliğin sağlanması için kimyasal çöktürme denemelerinde numuneler manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmışıtr. Çöktürme prosesinin gerçekleştiği erlenler karıştırılmaya bırakılmış ve düzenli olarak pH kontrolü yapılmıştır. pH değişiminin gerçeklenmediği durum sistemin dengeye gelmesi hali olarak kabul edilmiş ve kimyasal çöktürme uygulaması bu

zaman dilimi sonunda tamamlanmıştır. Bu aşamayı takiben numuneler süzme işlemine tabii tutulmuş ve bu amaçla 0.45 μm Satorious membran filtre ve Millipore süzme düzeneği kullanılmıştır. Proses verimleri süzüntüler üzerinde yürütülen analizler ile belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında sadece bir ön işlem olarak kullanılan iyon değişimi yöntemi aynı dönemde yüksek lisans tez çalışmasını yürüten Coşkun (2012)‘ un deneysel çalışmasında elde edilen optimum koşullar dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada Rota Madencilik A.Ş.’ den sağlanan klinoptilolit dane boyutu 1-1.68 mm kalacak şekilde elenmiş ve 3M NaCl kullanılarak 24 saat boyunca ön arıtma uygulamasına tabi tutulmuştur. Ön arıtmadan geçirilmiş klinoptilolitin 1440 gramı kullanılarak çapı 4.4 cm, yüksekliği 100 cm kolona doldurulmuştur. Debi, θ, 5BV/sa olacak şekilde seçilmiştir. Besleme debisi 126.7 mm/dk olacak şekilde 1/3 oranında seyreltilmiş hidroliz olmuş insan idrarı ile söz konusu kolon 30 dakika yüklenmiştir. Bu çıkışta elde edilen numune kimyasal çöktürme uygulamalarına tabi tutulmuştur.

5.3 Deneysel Çalışmanın Sonuçları ve Değerlendirme

5.3.1 Kompozit insan idrarı karakteri

Bölüm 5.2.1’ de tanımlandığı üzere toplanıp; hidroliz uygulamasına tabii tutulmuş kompozit insan idrarı numunelerinin karakteri Çizelge 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1’ den görüldüğü üzere numunelerin bünyesindeki üre formundaki organik azotun tamamına yakın kısmı hidroliz ile amonyak azotuna dönüşmüştür. Ürenin amonyağa hidrolizi ile numunenin pH’ ı 9.37 değerine ulaşmıştır. pH’ daki bu artış ise numunelerde hidroliz adımının tamamlandığına işaret etmektedir.

Hidroliz olmuş numunelerdeki ortofosfat konsantrasyonları 294-354 mg/L arasında değişim göstermiştir. Ölçülen bu değerler literatür ile uyum içersindedir (Kabdaşlı ve diğ., 2006). Ölçülen diğer parametrelerin konsantrasyonları da literatür ile oldukça uyumlu değerler olarak belirlenmiştir (Kabdaşlı ve diğ., 2006; Tünay ve diğ., 2006).

5.3.2 Kimyasal çöktürme ile ortofosfat giderimi

Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde ortofosfat giderimi amacı ile gerçekleştirilen kimyasal çöktürme denemelerinde kalsiyum, alüminyum ve demir tuzları kullanılmış

ve numunenin bünyesinde bulunan ortofosfatın çözünürlüğü az olan bir tuza dönüştürülerek giderimi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Hidroliz olmuş kompozit insan idrarı numunelerinin karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Depolanmış İdrar
pH	-	9.1-9.37
TP	(mg/L)	310-381
PO_4-P	(mg P/L)	294-354
TKN	(mg/L)	7150-7455
NH_4-N	(mg N/L)	6776-7238
Toplam Sertlik	(mg $CaCO_3$/L)	130-160
Ca	(mg/L)	32-36
Mg	(mg/L)	12-17
KOİ	(mg/L)	5500
Cl	(mg/L)	5600-5800
K	(mg/L)	1841-2279

5.3.2.1 Kalsiyum tuzları ile kimyasal çöktürme

Kireç ($CaOH_2$) kullanılarak yürütülen kimyasal çöktürme uygulamalarında kalsiyum dozajları ortofosfatın kalsiyum ile oluşturabileceği potansiyel katı fazlar dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu katı fazlar $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ ve $Ca_5(PO_4)_3OH$ olarak seçilmiştir. Her bir çöktürme deneyi iki numune üzerinde yürütülmüştür.

Ortofosfatın kireç ilavesi ile $CaHPO_4$ katı fazı olarak çöktürülmesi için gerekli olan Ca:P molar bazdaki stokiyometrik oranı 1-1' dir. Bu kalsiyum dozajı kullanılarak

yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2' de verilmiştir. Bu denemelerde pH ayarı yapılmamıştır.

Çizelge 5.2 : Kireç ile $CaHPO_4$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
PO_4-P	mg P/L	312	285	280
NH_3-N	mg N/L	7000	6664	6535
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	14	14
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	60	60
K	mg/L	2279	1718	1841
pH	-	9.37	9.37	9.37
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	1244	1506

Ö.L:ölçüm limiti

Çizelge 5.2' den de görüldüğü üzere kireç kullanılarak ortofosfata 1-1 stokiyometrik kalsiyum dozajında yürütülen denemelerde ortofosfat giderimi % 10 ile sınırlı kalmıştır. Bu uygulamada karşılaşılan ortofosfat çöktürmesindeki başarısızlık kalsiyum kaynağı olarak ilave edilen kirecin çözünme problemi olarak düşünülmektedir. Zira askıda katı madde olarak ölçülen çöken katı miktarı ortofosfatta sınırlı giderim olması nedeniyle çözünmeden çözeltide kalan kireç miktarına yakın bir değer olarak belirlenmiştir.

Ortofosfatın trikalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) katı fazı olarak çöktürülmesi için gerekli olan Ca:P molar bazdaki stokiyometrik oranı 3-2' dir. Bu oranda kireç ilavesi ile yürütülen kimyasal çöktürme deney sonuçları Çizelge 5.3' de verilmiştir. Bu denemelerde de yine oldukça düşük fosfor giderme verimleri elde edilmiş ve kalsiyum kaynağı olarak ilave edilen kirecin çözünme problemi ile karşılaşılmıştır.

Ortofosfatın kalsiyum hidroksiapatit olarak çöktürülmesi için gerekli olan kalsiyum miktarı Ca:P molar bazdaki stokiyometrik oranı 5-3' tür. Bu kireç dozajı kullanılarak yürütülen çöktürme deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4' te verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere bu çöktürme denemelerinde de kirecin çözünme problemi ile karşılaşılmış ve % 10 civarında ortofosfat çöktürme verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 : Kireç ile $Ca_3(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
PO_4-P	mg P/L	312	275	264
NH_3-N	mg N/L	7000	6587	6630
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	14	14
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	60	60
K	mg/L	2279	1728	1555
pH	-	9.37	9.37	9.37
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	1840	2200

Ö.L:ölçüm limiti

Çizelge 5.4 : Kireç ile $Ca_5(PO_4)_3$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
PO_4-P	mg P/L	312	265	277
NH_3-N	mg N/L	7000	6573	6597
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	14	14
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	60	60
K	mg/L	2279	1688	1696
pH	-	9.37	9.36	9.38
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	2206	2075

Ö.L:ölçüm limiti

Kireç kullanılarak yürütülen kimyasal çöktürme denemelerindeki başarısızlığın nedeni kirecin çözünme problemi olarak değerlendirildiği için çözünen bir kalsiyum tuzu olarak kalsiyum klorür ($CaCl_2.2H_2O$) kullanılarak denemeler tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5' te verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Kalsiyum klorür ile kimyasal çöktürme deneyleri.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış		
			Ca:P/1:1	Ca:P/3:2	Ca:P/5:3
PO_4-P	mg P/L	312	281	270	279
NH_3-N	mg N/L	7000	6468	6649	6664
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	14	14	14
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	60	60	60
K	mg/L	2279	1747	1530	1716
pH	-	9.37	9.25	9.16	9.23
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	1708	1838	1878

Ö.L:ölçüm limiti

Kalsiyum klorür kullanılarak yürütülen ve sonuçları Çizelge 5.5' te verilen denemeler esnasında da pH kontrolü yapılmamıştır. Bu denemelerde de ortofosfat giderim verimleri % 10 ile sınırlı kalmıştır. Kalsiyum klorürün çözünen bir kalsiyum tuzu olduğu düşünüldüğünde prosesteki bu başarısızlık çöktürme uygulamasının yürütüldüğü pH değerlerinin söz konusu katı fazların çöktürülmesi için uygun olmaması şeklinde değerlendirilmiştir. Bu nedenle $CaHPO_4$ katı fazının çöktürülmesinin amacıyla yürütülen denemede HCl çözeltisi kullanılarak pH 5' e ayarlanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6' da verilmiştir. Ancak pH kontrolü olarak yürütülen bu çalışmada da pH 9.3' tekine (Çizelge 5.2' tekine) yakın çıkış ortofosfat konsantrasyonu elde edilmiştir.

Kalsiyum klorür kullanılarak Ca:P molar bazdaki stokiyometrik oranı 3-2' de pH 10' da yürütülen kimyasal çöktürme sonuçları Çizelge 5.7' de verilmiştir. Bu çöktürme denemesinde de pH ayarı yapılmadan yürütülen deneye benzer ortofosfat çöktürme verimleri elde edilmiştir. Söz konusu denemelerde pH ayarı NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 5.6 : Kireç ile pH 5'te $CaHPO_4$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış
pH	-	9.37	5.11
PO_4-P	mg P/L	312	298
NH_3-N	mg N/L	7000	6642
Ca	mg/L	32	26
Mg	mg/L	12	247
K	mg/L	2279	1525
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	1080

Çizelge 5.7 : Kalsiyum klorür ile pH 10' da $Ca_3(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
pH	-	9.37	10.06	10.10
PO_4-P	mg P/L	312	283	293
NH_3-N	mg N/L	7000	6202	6288
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	16	16
K	mg/L	2279	1339	1423
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	71	71
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	1650	1305

Ö.L:ölçüm limiti

Ortofosfatın kalsiyum hidroksiapatit olarak çöktürülmesi amacıyla kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum klorürün kullanıldığı ve pH 11' de gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8' de verilmiştir. Söz konusu denemelerde pH ayarı NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 5.8 : Kalsiyum klorür ile pH 11' de $Ca_3(PO_4)_2$ çöktürmesi deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
pH	-	9.37	11.10	11.11
PO_4-P	mg P/L	312	200	182
NH_3-N	mg N/L	7000	6235	6410
Ca	mg/L	32	<Ö.L	<Ö.L
Mg	mg/L	12	16	16
K	mg/L	2279	1535	1536
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	71	71
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	2150	2130

Ö.L:ölçüm limiti

Çizelge 5.8' de görüldüğü üzere pH 11' de yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde % 35 civarında ortofosfat giderimi elde edilmiştir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlardan hareketle kireç kullanımı ile bir seri çöktürme deneyinin yapılması planlanmıştır. Bu denemelerin kalsiyum tuzları kullanılarak yürütülen diğer çöktürme uygulamalarından farkı pH ayarının kalsiyum hidroksit ile yapılmasıdır. Çizelge 5.9' dan da görüldüğü üzere ortofosfatın kalsiyum ile çöktürülmesi için çözelti pH değerlerinin, ilgili literatürde optimum pH aralığı olarak belirtilen 10-11' e yükseltilmesi için gerekli olan kireç miktarları oldukça yüksek değerler olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.9 incelendiğinde en yüksek ortofosfat gideriminin pH' ın kireç ile 11' e ayarlandığı denemeden elde edildiği görünmektedir. Bu uygulamada ortofosfat çıkış konsantrasyonu 7.5 mg P/L olarak ölçülmüştür. pH 10.5' da yürütülen denemede ise ölçülen çıkış ortofosfat konsantrasyonu 12.5 mg P/L' dir. pH 10' da yürütülen kimyasal çöktürme denemesinde ise ortofosfat % 57 verimle ancak 126 mg P/L' ye düşürülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, pH 10.5 ve 11' de ölçülen çıkış ortofosfat konsantrasyonlarının birbirine çok yakın olduğu söylenebilmektedir. Bu noktadan hareketle, hidroliz olmuş insan idrar üzerinde kireç ile yürütülecek kimyasal çöktürme denemelerinde optimum pH değerinin pH 10.5

olduğu sonucuna varılabilmektedir. Bununla birlikte bu uygulamada hem gerekli olan kireç miktarı (19.4 gr $CaOH_2$) çok fazla hem de çöktürme sonucu oluşan katı madde miktarı (~27 gr AKM/L) çok yüksektir. Bu nedenle insan idrarından kireç kullanılarak ortofosfat giderimi ekonomik bir uygulama olarak görülmemektedir.

Çizelge 5.9 : Kalsiyum hidroksit ile pH ayarı yapılmış deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış		
			Deneme I	Deneme II	Deneme III
pH	-	9.37	10.02	10.5	10.96
PO_4-P	mg P/L	312	126	12.5	7.5
NH_3-N	mg N/L	7000	6434	6628	5840
Ca	mg/L	32	16	16	464
Mg	mg/L	12	9.6	9.6	48
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	80	80	1360
K	mg/L	2279	1576	1542	1551
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	20671	26660	28895
İlave edilen $CaOH_2$ miktarı	mg/L	-	15284	19408	12156

Kalsiyum tuzları ile ortofosfat giderimine yönelik yapılan çalışmalar kıyaslandığında en yüksek verimin elde edildiği uygulamalar Çizelge 5.10' da verilmiştir.

Çizelge 5.10 : Kalsiyum tuzları ile ortofosfat giderim verimleri.

Uygulama	pH	Ortofosfat Giderim Yüzdesi
Kalsiyum hidroksit ile pH ayarı	11	% 98
Kalsiyum hidroksit ile pH ayarı	10.5	%96

5.3.2.2 Alüminyum ile kimyasal çöktürme

Bölüm 3.2.1' de bahsedildiği üzere alüminyum tuzları ile gerçekleştirilen kimyasal çöktürme uygulamalarında ortofosfat reaksiyon pH' sına bağlı olarak iki farklı mekanizma ile giderilmektedir. pH 5' in altındaki değerlerde yürütülen ortofosfat arıtma uygulamalarında $AlPO_4$ katı fazı oluşmakta ve ortofosfat kimyasal çöktürme prosesi çerçevesinde giderilmektedir. pH 5' in üzerinde alüminyum kullanılarak gerçekleştirilen arıtma uygulamalarında ise ortofosfat taze oluşturulmuş $Al(OH)_3$ flokları üzerine $Al_x(PO_4)_y(OH)_z$ yüzey kompleksi olarak bağlanmakta ve adsorpsiyon prosesiyle ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu uygulamada oluşturulan $Al(OH)_3$ floklarının miktarının fazla olması söz konusu kompleksin bağlanacağı alanda artışa neden olmaktadır. Dolayısıyla bu uygulamada alüminyum dozajı ortofosfata stokiyometriğin üzerinde kullanılmaktadır. Bu bilgiler ışığında alüminyum tuzu olarak alumun ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) kullanıldığı kimyasal çöktürme denemeleri hem geniş bir pH aralığında hem de iki farklı alüminyum dozajında (stokiyometrik ve stokiyometriğin % 30 fazlası) yürütülmüştür. Ortofosfatın kimyasal çöktürme prosesiyle gideriminin amaçlandığı denemelerde 3.5-5 arasında değişen pH değerlerinde ve Al:P/1:1 (mol/mol) dozajında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11' de verilmiştir. Söz konusu kimyasal çöktürme denemelerinde pH ayarı HCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.11' den de görüleceği üzere, en düşük ortofosfat konsantrasyonu pH 4.5' te gerçekleştirilen kimyasal çöktürme uygulamasında ortofosfat % 91 verimle 27 mg P/L' ye düşürülmüştür. Kimyasal çöktürme uygulamalarının gerçekleştirildiği diğer pH değerlerinde de % 85 ve üzerinde ortofosfat giderim verimleri elde edilmiştir.

Ortofosfatın hem kimyasal çöktürme hem de adsorpsiyon prosesleri çerçevesinde gideriminin hedeflendiği stokiyometrik dozajın % 30 aşırısıyla alum kullanılarak gerçekleştirilen ikinci seri denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12' de verilmiştir. Bu çizelge sonuçları verilen Deneme I-III ile ortofosfatın kimyasal çöktürme prosesi ile giderildiği durumsa, Deneme IV-VII ise adsorpsiyon prosesiyle giderildiği duruma karşı gelmektedir.

Çizelge 5.11 : Alum ile kimyasal çöktürme deney sonuçları (Al:P/1 mol:1 mol).

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış				
			Deneme I	Deneme II	Deneme III	Deneme IV	Deneme V
pH	-	9.37	3.5	4	4.3	4.5	5
PO_4-P	mg P/L	312	40	44	53	27	36
NH_3-N	mg N/L	7000	6934	6839	6394	6836	6525
Ca	mg/L	32	17	17	17	34	34
Mg	mg/L	12	11	11	11	<Ö.L	<Ö.L
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	86	86	86	86	86
K	mg/L	2279	1710	1516	1596	1542	1523
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	2130	2175	2140	2000	2170

Ö.L: ölçüm limiti

Çizelge 5.12 : Alum ile kimyasal çöktürme deney sonuçları (Al:P/1.3 mol:1 mol).

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış						
			Deneme I	Deneme II	Deneme III	Deneme IV	Deneme V	Deneme VI	Deneme VII
pH	-	9.37	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7.5
PO_4-P	mg P/L	312	15	31	9	15	22	23	107
NH_3-N	mg N/L	7000	6592	6521	6752	6190	6442	6473	6185
Ca	mg/L	32	17	26	30	17	17	17	34
Mg	mg/L	12	<Ö.L	5	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	43	86	75	43	43	43	86
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	2825	2413	2594	2722	2634	2902	6580

Ö.L: ölçüm limiti

Çizelge 5.12 incelendiğinde, stokiyometriğin % 30 fazlası alum dozajıyla yürütülen kimyasal çöktürme uygulamalarında (Deneme I-III) en yüksek ortofosfat gideriminin pH 5' te gerçekleştirilen çöktürme deneyinde elde edildiği görülmektedir. Bu denemede ortofosfat konsantrasyonu % 97' lik bir giderme verimiyle 9 mg P/L' ye düşürülmüştür. pH 4' te yürütülen kimyasal çöktürme denemesinde yine yüksek bir ortofosfat giderimi (% 95) elde edilmiştir. Çizelge 5.10 ve 5.11' de verilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldığında % 30' luk aşırı alüminyum dozajı pH 4.5' te yürütülen denemede ilave bir ortofosfat giderimi sağlamıyor iken, pH 4 ve 5' te aşırı alüminyum dozlamasının ortofosfat gideriminde ilave % 9' luk iyileşme sağladığı söylenebilmektedir. 5.5 ile 7.5 arasında değişen pH değerlerinde stokiyometriğin % 30 fazlası alüminyum dozajı ile gerçekleştirilen ikinci seri denemede elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, pH' daki artışın ortofosfat giderimi üzerinde olumsuz rol oynadığı söylenebilmektedir. Bu olumsuz etki pH' nın 6.5 değerinin üzerine çıkartılmasıyla daha belirgin olarak gözlenmektedir. pH 6.5' te yürütülen denemede çıkış ortofosfat konsantrasyonu 23 mg P/L olarak ve pH 7.5' te gerçekleştirilende ise 107 mg/L olarak ölçülmüştür. pH' nın 6.5' ten 7.5 değerine artırılması çıkış ortofosfat konsantrasyonunda 84 mg P/L' lik bir yükselmeye ve giderme veriminde ise % 27' lik bir düşüşe neden olmuştur. Verimdeki bu düşüş ise ortofosfat gideriminin adsorpsiyon mekanizmasıyla sağlandığı koşullarda $Al(OH)_3$ floklarının miktarının azalmasıyla izah edilebilmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında hidroliz olmuş insan idrarından akım kullanılarak ortofosfat giderimi için optimum reaksiyon koşullarının pH 5 ve ortofosfata stokiyometriğin % 30 fazlası alüminyum dozajı olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Alüminyum tuzları ile ortofosfat giderimine yönelik yapılan çalışmalar kıyaslandığında en yüksek verimin elde edildiği uygulamalar Çizelge 5.13' de verilmiştir.

Çizelge 5.13 : Alüminyum tuzları ile ortofosfat giderim verimleri.

	Dozaj	pH	Ortofosfat Giderim Yüzdesi
Alum ile kimyasal çöktürme	(Al:P/1.3 mol:1 mol)	5	% 97
Alum ile kimyasal çöktürme	(Al:P/1.3 mol:1 mol)	4.5	%95
Alum ile kimyasal çöktürme	(Al:P/1.3 mol:1 mol)	5.5	%95

5.3.2.3 Demir (III) tuzu ile kimyasal çöktürme

Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde demir (III) tuzu olarak demir klorür ($FeCl_3.6H_2O$) kullanılarak yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde $FePO_4$ katı fazının çöktürülme potansiyeli dikkate alınarak ortofosfata stokiyometrik (Fe:P/1 mol:1 mol) ve $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının çöktürülmesi amacıyla ortofosfata stokiyometrik (Fe:P/2.5 mol:1 mol) demir (III) dozajı kullanılmıştır. Bu denemelerde pH ayarında HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. $FePO_4$ katı fazının çöktürülme potansiyeli dikkate alınarak belirlenen demir (III) ilavesiyle 4.5 ile 6 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleştirilen kimyasal çöktürme deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14' te verilmiştir.

Çizelge 5.14 : Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme deney sonuçları (Fe:P/1 mol:1 mol).

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış		
			Deneme I	Deneme II	Deneme III
pH	-	9.37	4.5	5	6
PO_4-P	mg P/L	312	46	45	61
NH_3-N	mg N/L	7000	6200	6395	6317
Ca	mg/L	32	17	25	17
Mg	mg/L	12	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	43	64	43
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	2395	2390	2395

Ö.L: ölçüm limiti

Çizelge 5.14' te verilen deney sonuçları değerlendirildiğinde, pH 4.5 ve 5' te yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde birbirine çok yakın çıkış ortofosfat konsantrasyonlarına ulaşıldığı görülmektedir. Ancak kimyasal çöktürmenin yürütüldüğü pH değeri 6' ya çıkarıldığında verimde % 6' lık bir azalma meydana gelmiş ve çıkış ortofosfat konsantrasyonunda 16 mg P/L' lik bir artış söz konusu olmuştur. $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının oluşma potansiyeli dikkate alınarak belirlenen demir (III) dozajında % 95' lik ortofosfat giderimleri, Çizelge 5.15' ten de görüldüğü üzere, elde edilebilmektedir. Demir (III) dozajının 2.5 kat artırılması pH 6' da ilave % 9' luk ortofosfat giderimi sağlamaktadır. Verim olarak değerlendirildiğinde bu iyileşme yüksek bir değer olarak görünmemekle birlikte ulaşılan çıkış ortofosfat konsantrasyonları olarak bir karşılaştırma yapıldığında $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının

oluşturulma potansiyeli için belirlenen demir dozajıyla yürütülen denemede ulaşılan çıkış ortofosfat konsatrasyonunun 7 mg P/L olduğu düşünüldüğünde bu iyileşmenin ihmal edilemeyecek bir seviyede olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 5.15 : Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme deney sonuçları (Fe:P/2.5 mol:1 mol).

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış		
			Deneme I	Deneme II	Deneme III
pH	-	9.37	5.5	6	6.5
PO_4-P	mg P/L	312	15	7	9
NH_3-N	mg N/L	7000	6150	6293	6002
Ca	mg/L	32	26	35	17
Mg	mg/L	12	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	130	65	88	42
Çöken katı miktarı	mg AKM/L	-	4470	4160	3730

Ö.L: ölçüm limiti

Demir (III) tuzları ile ortofosfat giderimine yönelik yapılan çalışmalar kıyaslandığında en yüksek verimin elde edildiği uygulamalar Çizelge 5.16' da verilmiştir.

Çizelge 5.16 : Demir (III) tuzları ile ortofosfat giderim verimleri.

	Dozaj	pH	Ortofosfat Giderim Yüzdesi
Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme	(Fe:P/2.5 mol:1 mol)	6	% 98
Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme	(Fe:P/2.5 mol:1 mol)	6.5	%97
Demir (III) tuzuyla kimyasal çöktürme	(Fe:P/2.5 mol:1 mol)	5.5	%95

5.3.3 MAP çöktürmesi deney sonuçları

Deneysel çalışmanın ikinci aşaması olarak planlanan hem amonyak hem de ortofosfat giderimi ve geri kazanımının hedeflendiği MAP çöktürme deneyleri iki farklı tipteki numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerden ilki hidroliz aşamasını tamamlanmış insan idrarıdır. İkinci numune ise ön işlemden geçirilmiş insan idrarı örnekleridir. Bu çalışma kapsamında ön işlem olarak klinoptilolit ile gerçekleştirilen iyon değişimi metodu kullanılmıştır. Ancak bu tez çalışmasında ön işlem olarak iyon değişim yöntemi kullanılmakla birlikte bu metotla insan idrarından nütrient gideriminin ve geri kazanımının işletme koşullarının belirlenmesi aynı

dönemde deneysel çalışmasını yürüten Coşkun (2012)' un tez konusunu kapsamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada Coşkun (2012) tarafından belirlenen ve Bölüm 5.2.2' de verilen koşullar dikkate alınmış ve ön işlem olarak gerçekleştirilen iyon değişimi uygulaması söz konusu optimum işletme koşullarında yürütülmüştür.

5.3.3.1 Hidroliz olmuş ham idrar üzerinde yürütülen deneyler

Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde yürütülen MAP çöktürme deneylerinde magnezyum ve ortofosfat dozajları amonyağa stokiyometrik olarak gereken amonyak azotu ve ortofosfat miktarının altında dozajlarla gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deney sonuçları Çizelge 5.17' de verilmiştir. Bu kimyasal çöktürme uygulamalarında Deneme I-IV' de N:P:Mg/1 mol:0.85 mol:0.85 mol oranında, Deneme V' de ise N:P:Mg/1 mol:0.86 mol:0.86 mol dozajında kimyasal madde beslemesi yapılmıştır.

Çizelge 5.17 incelendiğinde kimyasal çöktürme denemelerinin gerçekleştirildiği pH değerlerinde amonyak 7238 mg N/L' den 270 mg N/L' ye düşürüldüğü görülmektedir. Bu uygulamalarda % 96 gibi oldukça yüksek amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar Kabdaşlı ve diğ, (2006) tarafından daha düşük başlangıç amonyak konsantrasyonu ile (5870 mg N/L) kompozit insan idrarı üzerinde yürütülen MAP çöktürmelerinde elde edilen çıkış konsantrasyonları ile oldukça uyum sağlamaktadır. Kabdaşlı ve diğ, (2006) tarafından yürütülen çalışmada amonyağın stokiyometrik magnezyum ve ortofosfat dozajları kullanılmıştır. Bu çalışmada hem daha düşük dozlamalarda hem de daha konsantre numune üzerinde yürütülen MAP çöktürme deneylerinde daha yüksek amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. İlgili literatürde MAP çöktürmesinde proses veriminin artan pH ile iyileştiği rapor edilmekle birlikte Çizelge 5.17' den de görüleceği üzere 7.55' in üzerindeki pH değerlerinde neredeyse birbirine eşit çıkış amonyak konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu durum ise kimyasal çöktürmenin gerçekleştirildiği pH' ın (7.9-8.81) amonyak giderme verimleri üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonucunu ortaya koymaktadır. Ulaşılan çıkış ortofosfat konsantrasyonları açısından bir değerlendirme yapıldığında çıkış akımında ölçülen ortofosfat konsantrasyonları ile pH arasında bir ilişki kurulamamaktadır. Benzer durum potasyum için de söz konusudur. Zira Deneme I, II ve IV' de daha düşük potasyum giderme verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.17 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik altı kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP deneyleri.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış				
			Deneme I	Deneme II	Deneme III	Deneme IV	Deneme V
pH	-	9.1	7.55	8.35	8.75	8.81	7.9
PO_4-P	mg P/L	352	239	100	70	140	185
TKN	mg N/L	7455	352	358	364	384	367
NH_3-N	mg N/L	7238	295	271	272	272	261
Mg	mg/L	<Ö.L	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3
K	mg/L	2279	1706	1761	2063	1815	2163

Ö.L:ölçüm limiti

Amonyağa stokiyometrik (N:P:Mg/1:1:1) magnezyum ve ortofosfat dozajlarında hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde yürütülen MAP çöktürme sonuçları Çizelge 5.18' de verilmiştir.

Çizelge 5.18 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP deneyleri.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
pH	-	9.1	8.96	9.25
PO_4-P	mg P/L	352	174	191
TKN	mg N/L	7455	392	384
NH_3-N	mg N/L	7238	323	338
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	60	89	90
Ca	mg/L	24	36	36
Mg	mg/L	<Ö.L	<Ö.L	<Ö.L
K	mg/L	2279	214	234

Ö.L:Ölçüm limiti

pH 8.96 ve 9.25' te yürütülen bu denemelerde amonyak 7238 mg N/L' den sırasıyla 323 ve 338 mg N/L' ye düşürülmüştür. Ulaşılan bu çıkış konsantrasyonları Çizelge 5.17' de verilen stokiyometrik altı kimyasal madde dozajlarıyla daha düşük pH' larda gerçekleştirilen denemelerde elde edilenlerden daha yüksek değerlerdedir. Benzer durum çıkış ortofosfat konsantrasyonları için de söz konusudur. Buna karşın potasyum için beklenmedik çıkış konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu uygulamalarda % 90 civarındaki giderme verimleriyle potasyum konsantrasyonu 2279 mg/L' den 200 mg/L civarına düşürülmüştür. Çıkış amonyak konsantrasyonundaki yüksek değerler ortama ilave edilen magnezyum veortofosfatun bir kısmının K-strüvit ($KMgPO_4$) olarak çökmesiyle izah edilebilmektedir. Bu noktadan hareketle ilave bir denge gerçekleştirilmiş K-strüvit katı fazının çöktürülme potansiyeli dikkate alınarak magnezyum ve ortofosfat dozajlarının hem MAP hem de K-strüvit için gerekenin toplamı olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.19' da verilmiştir.

Çizelge 5.19 : Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik kimyasal madde dozlaması ile yürütülen hem MAP hem de K-strüvit deneyleri.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış
pH	-	9.1	8.97
PO_4-P	mg P/L	352	295
TKN	mg N/L	7455	391
NH_3-N	mg N/L	7238	356
Toplam Sertlik	mg $CaCO_3$/L	60	90
Ca	mg/L	24	36
Mg	mg/L	<Ö.L	<Ö.L
K	mg/L	2279	267

Ö.L:Ölçüm limiti

Çizelge 5.16' dan da görüldüğü üzere MAP ve K-strüvit katı fazlarının birlikte çöktürmeleri dikkate alınarak gerçekleştirilen denemede çıkış amonyak konsantrasyonu 356 mg N/L potasyum konsantrasyonu ise 267 mg/L olarak bulunmuştur. Bu çıkış konsantrasyonları Çizelge 5.19' da verilen Deneme I' den elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, ilave magnezyum ve ortofosfat dozajına rağmen çıkış su kalitesinin kötüleştiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte her iki uygulamada da % 90 civarında potasyum giderimleri elde edildiğinden hareketle gerçekleştirilen kimyasal çöktürme denemelerinde sadece MAP katı fazının değil aynı zamanda K-strüvit katı fazının da çöktürüldüğü sonucuna varılmaktadır. Bu katı fazın mevcudiyeti elde edilen ürünün gübre olarak kullanılabilirliği üzerine olumsuz bir etki yaratmamaktadır. Bu bilgiler ışığında hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde magnezyum ve fosfor tuzları kullanılarak gerçekleştirilen çöktürmelerde katı fazın muhtevasının belirlenmesi açısından uygulanan dozajların rol oynadığı düşünülmektedir. Zira dozajdaki artış K-strüvit katı fazının da çökelme potansiyelini artırıcı yönde rol oynayabilmektedir.

5.3.3.2 Ön işlemden geçirilmiş numuneler üzerinde yürütülmüş MAP çöktürmesi sonuçları

Bölüm 5.2.2' de tanımlandığı şeklinde iyon değiştirme uygulamasına tabi tutulmuş numuneler üzerinde yürütülen MAP çöktürmeleri iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan magnezyum ve ortofosfat dozlaması yapılmadan gerçekleştirilen ilk set denemeden elde edilen 8 ile 9.3 arasında değişen pH değerlerinde çöktürme uygulamaları gerçekleştirilmiş ve pH ayarlamaları HCl çözeltisi ile yapılmıştır.

Çizelge 5.20 : 1/3 seyreltilmiş ve ön işlemden geçirilmiş insan idrarı üzerinde pH ayarlaması şeklinde yürütülen deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış			
			Deneme I	Deneme II	Deneme III	Deneme IV
pH	-	7.95	8	8.5	9	9.3
PO_4-P	mg P/L	54	53	53	56	52
TKN	mg N/L	215	207	225	218	212
NH_3-N	mg N/L	181	98	106	108	105
K	mg/L	104	278	246	272	254

Çizelge 5.20 incelendiğinde en düşük amonyak çıkış konsantrasyonun pH 8' de gerçekleştirilen denemeden elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte diğer pH denemelerinde de elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonlarının aynı mertebelerde olduğu söylenebilmektedir. Dışardan kimyasal madde ilave edilmeden yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde % 40 mertebesinde amonyak giderim verimleri elde edilmiş olmakla birlikte çıkış ortofosfat konsantrasyonlarının değişmediği görülmektedir. Ortofosfat çıkış konsantrasyonlarında amonyakta elde edilen bu giderimlere karşı gelen bir azalma beklenirken çıkış ortofosfat konsantrasyonlarının

neredeyse giriş değerine eşit olması hiçbir şekilde izah edilememektedir. Benzer tutarsızlık giriş ve çıkış potasyum değerlerinde söz konusudur.

Amonyağa stokiyometrik ortofosfat ve magnezyum dozlamalarıyla pH 9 ve 9.3' de yürütülen MAP çöktürme sonuçları Çizelge 5.21' de verilmiştir.

Çizelge 5.21 : 1/3 seyreltilmiş ve ön işlemden geçirilmiş insan idrarı üzerinde MAP çöktürmesi şeklinde yürütülen deney sonuçları.

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	
			Deneme I	Deneme II
pH	-	7.95	9	9.3
TP	mg P/L	58	49	54
PO_4-P	mg P/L	54	40	43
TKN	mg N/L	215	62	68
NH_3-N	mg N/L	181	40	46
Mg	mg/L	61	89	90
K	mg/L	104	107	101

1/3 seyreltilerek ön işlemden geçirilmiş numune üzerinde pH 9' da yürütülen MAP çöktürme deneylerinde amonyak % 75 verimle giderilmiş ve çıkış amonyak konsantrasyonu 40 mg N/L' ye düşürülmüştür. pH 9.3' te gerçekleştirilen deneme de ise çıkış amonyak konsantrasyonu 46 mg N/L olarak ölçülmüştür. Bu denemelerde giriş ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları ile bunların çıkış konsantrasyonları birbirine çok yakın değerler olarak elde edilmiştir. Bu uygulamada K-strüvit katı fazının çökmediği sonucuna varılmaktadır. Dolayısıyla elde edilen katı fazının sadece MAP olduğu söylenebilmektedir.

MAP çöktürmesi ile amonyak ve ortofosfat giderimine yönelik yapılan çalışmalar kıyaslandığında en yüksek verimin elde edildiği uygulamalar Çizelge 5.22' de verilmiştir.

Çizelge 5.22 : MAP çöktürmesi ile amonyak ve ortofosfat giderim verimleri.

Uygulama	pH	Amonyak Giderim Yüzdesi	Ortofosfat Giderim Yüzdesi
Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik altı kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP çöktürmesi	8.75	% 96	% 80
Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik altı kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP çöktürmesi	8.35	% 96	% 72
Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde amonyağa stokiyometrik altı kimyasal madde dozlaması ile yürütülen MAP çöktürmesi	8.81	% 96	% 60

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

İnsan idrarı, evsel atıksuların hacim olarak yalnızca % 1' ini oluşturmaktadır. Fakat hacimce çok düşük olan bu akım nütrient içeriği bakımından oldukça zengindir. Evsel atıksuların içerdiği azotun % 80-90' ı, fosforun ise % 50-60' ı insan idrarından kaynaklanmaktadır. Nütrient içeriği bakımından bu kadar zengin olan insan idrarının diğer akımlar ile karışıp geri kazanılabilirliğinin azalmaması açısından ayrı toplanması ve ayrı toplanan bu akım içerisindeki azot ve fosfor bileşiklerinin kullanılabilir bir biçimde uzaklaştırılması gerekmektedir. Akım ayırımının önemi bu noktada ortaya çıkmaktadır. Akım ayırımı için özel tasarlanmış tuvaletler sayesinde insan idrarı diğer akımlarla karıştırılmadan kolayca ayrı toplanabilmekte ve toplanan idrar belli bir yerde depolandıktan sonra taşıma yoluyla istenilen yere götürülüp, doğaya geri kazandırılabilmektedir. Nütrientlerin geri kazanımını mümkün kılan akım ayırımı yapılmış akımların depolanması ve taşınmasında çeşitli problemler ile karşılaşılsa bile bu problemlere rağmen akım ayırımı sonucu elde edilen nütrientlerin toprak şartlandırıcısı olarak veya geri kazanımını takiben gübre olarak kullanılabilirliği bu uygulamayı teşvik edici rol oynamaktadır. Ayrıca insan idrarının evsel atıksuya karışmadan ayrı bir akım olarak toplanması, nütrient yükü azalan evsel atıksuları arıtımı üzerinde olumlu rol oynamaktadır. Bahsedilen bu özellikler akım ayırımının önemini ortaya koymaktadır.

Evsel atıksularda bulunan nütrientlerin önemli bir çoğunluğunu bünyesinde bulunduran insan idrarının ayrı toplanması ve ayrı toplanan bu akımda yüksek miktarda bulunan azot ve fosfor bileşiklerinin kimyasal çöktürme yöntemleri ile arıtımı ve geri kazanılmasına yönelik yapılan bu çalışmada ilk aşamada kimyasal çöktürme prosesinde yaygın olarak kullanılan kimyasal maddeler vasıtalarıyla ortofosfatın giderimi hedeflenirken; ikinci aşamada hem ortofosfatın hem de amonyağın giderimi ve geri kazanımı amaçlanmıştır. Sadece ortofosfat gideriminin hedeflendiği kimyasal çöktürme denemelerinde evsel atıksulardan fosfor gideriminde yaygın olarak kullanılan kalsiyum, demir ve alüminyum tuzları seçilmiştir. Hem amonyak azot hem de ortofosfat giderimi ve geri kazanımının hedeflendiği deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise magnezyum amonyum fosfat hekzahidrat (strüvit,

MAP) katı fazının oluşturulduğu kimyasal çöktürme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Hem ham insan idrarı üzerinde hem de seyreltilmiş ve ön işlemden geçirilmiş numuneler üzerinde yürütülen deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Kalsiyum tuzları olarak kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorür kullanılmış ve farklı pH değerlerinde yürütülen deneysel çalışmalarda ortofosfatın çöktürülmesi hedeflenmiştir. Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları en yüksek ortofosfat gideriminin pH' ın kireç ile 11' e ayarlandığında elde edilebileceğini göstermiştir. Bu uygulamada girişte 312 mg P/L olan ortofosfat konsantrasyonu çıkışta 7.5 mg P/L olarak ölçülmüştür. pH 10.5' da yürütülen denemede ise ölçülen çıkış ortofosfat konsantrasyonu 12.5 mg P/L' dir. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, pH 10.5 ve 11' de ulaşılan çıkış ortofosfat konsantrasyonlarının birbirine çok yakın olduğu söylenebilmektedir. Buna karşılık pH değerini 11' e çıkarmak için çok daha fazla kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada da dikkate alındığında, hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde kireç ile yürütülecek kimyasal çöktürme denemelerinde optimum pH değerinin pH 10.5 olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Alüminyum tuzu olarak alumun ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) kullanıldığı kimyasal çöktürme denemeleri hem geniş bir pH aralığında hem de iki farklı alüminyum dozajında (stokiyometrik ve stokiyometriğin % 30 fazlası) yürütülmüştür. Alüminyum tuzu kullanılarak ortofosfatın giderilmesine yönelik yapılan kimyasal çöktürme uygulamalarında stokiyometrik olarak yürütülen çalışmalarda 3.5-5 arasında değişen farklı pH' larda çalışılmış ve bütün denemelerde % 85 ve üzerinde ortofosfat giderim verimi elde edilmiştir. Stokiyometriğin % 30 fazlası olarak 5-7.5 arasında yürütülen çalışmalarda ise en yüksek ortofosfat gideriminin pH 5' te gerçekleştirilen çöktürme deneyinde elde edildiği görülmektedir. Bu denemede 312 mg P/L olan ortofosfat konsantrasyonu % 97' lik bir giderme verimiyle 9 mg P/L' ye düşürülmüştür. pH 4' te yürütülen kimyasal çöktürme denemesinde yine yüksek bir ortofosfat giderimi (% 95) elde edilmiştir. 5.5 ile 7.5 arasında değişen pH değerlerinde stokiyometriğin % 30 fazlası alüminyum dozajı ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen sonuçlardan hareketle, reaksiyon pH' sındaki artışın ortofosfat giderimi üzerinde olumsuz rol oynadığı söylenebilmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında hidroliz olmuş insan idrarından alum kullanılarak ortofosfat giderimi için optimum reaksiyon koşullarının

pH 5 ve ortofosfata stokiyometriğin % 30 fazlası alüminyum dozajı olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde demir (III) tuzu olarak demir klorür ($FeCl_3.6H_2O$) kullanılarak yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde $FePO_4$ katı fazının çöktürülme potansiyeli dikkate alınarak ortofosfata stokiyometrik (Fe:P/1 mol:1 mol) ve $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının çöktürülmesi amacıyla ortofosfata stokiyometrik (Fe:P/2.5 mol:1 mol) demir (III) dozajı kullanılmıştır. $FePO_4$ katı fazının çöktürülme potansiyeli dikkate alınarak belirlenen demir (III) ilavesiyle 4.5 ile 6 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleştirilen kimyasal çöktürme deneylerinde % 80 ve üzerinde ortofosfat giderimi elde edilmiştir. $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ katı fazının oluşma potansiyeli dikkate alınarak belirlenen demir (III) dozajında % 95' lik ortofosfat giderimleri elde edildiği düşünüldüğünde bu uygulamayla daha yüksek giderme verimleri sağlanabileceği sonucuna varılmaktadır.

Hidroliz olmuş insan idrarı üzerinde yürütülen MAP çöktürme deneylerinde magnezyum ve ortofosfat dozajları amonyağa stokiyometrik olarak gereken amonyak azotu ve ortofosfat miktarının altında dozajlarla gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasal çöktürme uygulamalarında N:P:Mg/1 mol:0.85 mol:0.85 oranında ve N:P:Mg/1 mol:0.86 mol:0.86 mol dozajında kimyasal madde beslemesi yapılmıştır. Bu uygulamalarda, pH 7.55-8.81 değerlerinde, % 96 gibi oldukça yüksek amonyak giderim verimleri elde edilmiş ve söz konusu reaksiyon koşullarının optimum olduğu sonucuna varılmıştır.

İyon değiştirme uygulamasına tabi tutulmuş numuneler üzerinde yürütülen dışarıdan magnezyum ve ortofosfat dozlaması yapılmadan, 8 ile 9.3 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi denemelerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde en düşük amonyak çıkış konsantrasyonun pH 8' de gerçekleştirilen denemeden elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte diğer pH denemelerinde de elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonlarının aynı mertebelerde olduğu söylenebilmektedir. Dışarıdan kimyasal madde ilave edilmeden yürütülen kimyasal çöktürme denemelerinde % 40 mertebesinde amonyak giderim verimleri elde edilmiş olmakla birlikte çıkış ortofosfat konsantrasyonlarının değişmediği görülmektedir. Amonyağa stokiyometrik ortofosfat ve magnezyum dozlamalarıyla pH 9 ve 9.3' de yürütülen MAP çöktürme deneylerinde % 75 civarında verim elde edilmiştir. Bu

denemelerde giriş ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları ile bunların çıkış konsantrasyonları birbirine çok yakın değerler olarak elde edilmiştir.

Akım ayırımı ile elde edilmiş yüksek nütrient içeren insan idrarına uygulanan kimyasal çöktürme prosesi ile insan idrarında bulunan amonyak ve ortofosfatın geri kazanılarak gübre olarak kullanılması önerilmektedir. Gerek doğrudan gerekse iyon değişimi uygulamasına tabi tutulmuş insan idrarı üzerinde yürütülen deneysel çalışma söz konusu akımlardan amonyak ve ortofosfatın MAP çöktürmesi ile geri kazanımının uygulama açısından mümkün olduğunu ispat etmektedir. Teknik olarak uygulanabilirliği doğrulanan bu yöntem sonucu elde edilen ürünlerin tarımda kullanılabilirliğinin araştırılıma ihtiyacı bulunmaktadır. Bir diğer araştırma konusu ise önerilen uygulamaların ekonomik açısından irdelenme ihtiyacıdır. Gerek maliyet analizi yapıldıktan sonra gerekse elde edilen ürünler kullanılabilirlik açısından değerlendirildikten sonra en uygun yöntemin seçilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Adamsson, M. (2000). Potential use of human urine by greenhouse culturing of Microalgea (*Scenedesmus acuminatus*), Zooplankton (*Daphnia magna*) and Tomatoes (*Lycopersicon*), Ecological engineering, **16**, 243-254.

Ahlgren, K., Evjen, L. (1999). Comparison of sanitation systems in Ethiopia. Report 1999:016 CIV*, Department of Environmental Engineering, Division of Sanitary Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden*.

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

Altınbaş, M., Yangin, C., Ozturk, I. (2002). Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters. *Water Science and Technology,* **46,** *271-8*.

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

APHA, (1996). Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, USA.

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

Babić-Ivančič, V., Kontrec, J., Brečević, L. ve Kralj, D. (2006). Kinetics of struvite to newberyite transformation in the precipitation system $MgCl_2$–$NH_4H_2PO_4$–NaOH–H_2O. *Water Res.,* **40**, 3447-3455.

Ban, Zs., Dave, G. (2004). Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallization and zeolite adsorption. *Environmental Technology* **25***,* 111-121.

Becker K., Schulz C., Kaus S., Seiwert M., Seifer B. (1998). German Environmental Survey 1998: Environmental Pollutants in the Urine of German Population in the Urine of German Population, *Int. J. Hyg. Environ. Health, 206, 203,* 15-24.

Beler-Baykal, B., Bayram, S. (2005). An appraisal of the use of human urine in agricultural, *IWA/IWWA 9th International Conference-ECOSAN India, Conferebce Documantation,* 138-144*, 25-26 Kasım, Bombay, India.*

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

Beler-Baykal, B., Allar, A. D., D. Bozkır E. (2007). ECOSAN yaklaşımı, kaynakta ayrılmış idrarın tarımda uygulanması ve halkın kabulu üzerine bir ön çalışma, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 2007.*

Beler-Baykal, B., Kocatürk, N. P., Allar, A. D., Sarı, B. (2009). The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source-seperated human urine vie clinoptilolite. *Water Sci. Technol.* **60**, 2515-2520.

Berndtsson, J. C. (2005). Experiences from the implementation of a urine separation system: *Goals, planning, building and environment,* 1-11.

Berndtsson, J. C., Hyvönen I. (2002). Are there sustainable alternative to water-based sanitation system? Practical illustration and policy issue. *Water policy issue. Water policy,* 515-530.

Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestley, A.J. (1996) Ammonia removal from sewage using natural australian zeolite. *Water Sci. Technol.* **34**, 17-24.

Booker, N. A., Priestly, A. J., Frase, I. H. (1999). Struvite formation in wastewater treatment plaants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology,* **20***,* 777-782.

Borgerding, J., (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *J. Water Pollut Control Fed.,* 105:93-132.

Bube, K. (1910). Ueber Magnesium amonium phosphate. *Z. Anal. Chem. 49, 525-596*.

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

Carlender, A. ve Westrell, T. (1999). A microbiological and sociological evaluation of urine-diverting, double-vault latrines in Cam Duc, Vietnam. *Report no . 91, International Office, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden*.

Christansen, (2002). Feminisation of fish – The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature, *Danish Environmental Protection Agency, Denmark.*

Cincotti, A., Lai, N., Orrù, R., Cao, G. (2001). Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modelling. *Chem. Eng. J. 84*, 275-282.

Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L., Bruno, G. (1995). Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* **32**, 72-81.

Clark, G. A. (1997). Dry sanitation in Morelos, Mexico. In: Drangert, J.-O., Bew, J. and Winblad, U. *Ecological alternativess in sanitation. Proceedings from Sida Sanitation Workshop,Balingsholm, Sweden*.

Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I., Lester, J. N., (1999). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology, No: 20,* s. 749-758

Esrey, S. A., Gough, J., Rapaport, D., Sawyer, R., Simpson-Hebert, M., Vargas, J. ve Winbald, U. (1998). Ecological Sanitation Swedish International Development Cooperation Agency, Stockholm, Sweden.

Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., Udert K.M. (2010). Low-cost strüvite production using source-separated urine in Nepal, *ScienceDirect, Water Research.*

Faul-Doyle, R. (1999). Ecological Sanitation- Exploring options for a beter future. *Workshop Report, Ekim 2-6, 1999, Harare, Zimbabve.*

Fittschen I. ve Hahn H. (1998). Characterization of the municipal wastewater part human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion. *Water Sci. Technol. 1998:* **38** *(6):* 9-16.

Ganrot, Z., Dave, G. ve Nilsson E. (2007). Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Biores. Technol.,* 98, 3112-3121.

Gough, J. (1997). El Salvador experience with dry sanitation. In: Drangert, J.-O., Bew, J. and Winblad, U. (eds.) *Ecological Alternatives in Sanitation. Proceedings from Sida Sanitation Workshop. 6-9 August 1997, Balingsholm, Sweden. Swedish International Development Cooperation Agency, Stockholm, Sweden*. p. 53-57.

Hanaeus, J., Hellstrom, D., Johansson, E. (1997) A study of a urine separation in an ecoogical village in northern Sweden. *Water Sci. Technol.,* 153-160

Hedström, A. (2001). Ion Exchange of ammonium in zeolites: A literature review. *J. Environ. Eng-Asce.* 127(8), 673-681.

Hernàndez Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G. and Buisman, C. J. N. (2011). Characterization and anaerobic biodegradability of grey water. *Desalination Technol.,* 210, 111–115.

Höglund, C. (2001). Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source separated human urine. Doktora *Tezi, Department of Biotechnology*, *Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.*

Höglund C, Stenström T, Ashbolt N. (2002). Microbial risk assessment of source-separated urine used in agriculture. *Waste Manage Res. 2002b: 20*: 150-161.

Inglezakis, V. J., Loizidou, M. M. ve Grgoropoulou, H. P. (2004). Ion Exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of Exchange site accessibility. *J-Collid Interf. Sci*. 275, 570-576.

James, D., D. ve Simon A.P. (2002). Struvite formation, control and recovery, *Water Research, No: 36, s.* 3925-3940.

Jansen, J., Kolby, E. (2003). Problems and potentials for urine separation in a small village with a wastewater treatment plant operated with extended nütrient removal, Proceedings of the *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 381-388*, 7-11 Nisan, Luebeck, Germany*.

Jorgensen, T. C. ve Weatherley, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence organic contaminants. *Water Res.,* **37**, 1723-1728.

Jönsson, H. (2003). The role of ECOSAN in achieving sustainable nütrient cycles, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 381-388*, 7-11 Nisan, Luebeck, Germany.*

Jönsson, H., Stenström, T.A., Svensson J. ve Sundin A. (1997). Source seperated urine-nutrient and heavy metal content, water saving and faecal contamination, *Water Science and Technology,* **35***,* 145-152.

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

Kabdaşlı, I., Tünay, O., Özcan, P. (2009). Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaugtherhouse wastewaters, *Environmental Engineering Department,30:10,* 1095-1101*, Maslak, İstanbul, Turkey.*

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

Karak, T., Bhattacharyya, P. (2010). Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture:A flight of fancy or an achievable reality, *Resources, Conservation and Recycling.*

Kirchmann, H. ve Pettersson, S., (1995). Human urine-chemical composition and fertilizer use efficiency. *Fertilizer Res.* **40**, 149-154.

Kithome, M., Paul, J. W. ve Kannangara, T. (1999b). Adsorption isotherms of ammonium on coir. *Commun. Soil. Sci. Plan.,* 30(1), 83-95.

Koizumi M., Tachibana A. ve Yamabe T., (1988). Reaction Ergodography fort he Hydolysis of urea, *Journal of Molecular Structure, 164,* 37-47.

Kolçak, S. (1999). Atıksulardan kimyasal çöktürme ile azot giderimi ve deri endüstrisinde bir uygulama. *Yüksek Lisans Tezi, İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Kuşçuoğlu, S. (2008) K-strüvit çöktürmesinin uygulama esaslarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Larsen, T.A., Gujer, W. (1996). Seperate management of anthropogenic nutrient solutions (Human urine). *Wat.Sci.Tech.,* **34** *,* 87-94.

Lema, J. M., Mendez R., Sanchez, M. ve Campos J. L. (2002). Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater, *Water Research* **37***,* 3445-3451.

Lentner C. (1981). Geigy scientific tables. *8th ed. Nj: Ciba-Geigy Corp***.**

Lind, B. B., Ban, Z., Byden, S., (2000). Nütrient recovery from human urine by strüvit cyrstallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technol. 73(2),* 169-174.

Liu, Z. G., Zhao, Q. L., Wang, K., Qui, W., Li, W. ve Wang, J. F. (2008) Comparison between complete and partial recovery of N and P from stale human urine with MAP crystallization. *J. Environ. Eng. Sci.,* **7**, 223-228.

Maekawa, T., Liao, C., Freng, X. (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium cyrstallization process. *Water Research, 12*:2643-2650.

Mamais, D., Pitt, P., Cheng, Y., Loiacono, J., Jenkis, D., (1994). Determination offerric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water Environ. Res., 66*:912-918.

Maurer, M., Schwegler, P., Larsen T. A., (2003). Nütrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. *Water Sci. Technol.* **48(1)**, 37-46.

Mes, T., Zeeman, G. (2003). Fate of estrogens in wastewater treatment systmes for decetralised sanitation and re-use concepts, Proceedings of the *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 425-429*, 7-11 Nisan, Luebeck, Germany*.

Mobley, H. L., M. D. Island ve R. P. Hausinger. (1995). Molecular biology of microbial ureases. *Microbiol. Rev.* **59***:* 451-480.

Mobley, H. L. ve Hausinger R. P. (1989). Microbial ureases: Significance, regulation and molecular characterization. *Microbiol. Rev.* **53***:* 85-108.

Morgan, P. (1999) Ecological sanitation in Zimbabve- A compilation of manuals and experiences. *Conlon Printers, Harare, Zimbabwe.*

Münch, E., V., Barr, K. (2000). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research,* **35***:*151-159.

Özcan, P. (2001). Mezbaha endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*,53.

Öztürk, M. (2006). Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.*

Palmquist, H., ve Hanæus, J. (2005). ‘’Hazardous substances in separately collected grey and blackwater from ordinary Swedish households.’’ *Sci. Total Environ., 348(1-3),* 151-163.

Palmquist H. ve Jönsson H. (2003) Urine, faeces, greywater and biodegradable solid waste as potential fertilizers. Proc. 2nd International Symposium on ecological sanitation *‘’Ecosan – Closing the loop’’*, *Luebeck, Germany.*

Pidou, M., Avery, L., Stephenson, T., Jeffrey, P., Parsons, S.A., Liu, S., Memon, F.A., Bruce Jefferson, B., (2008). Chemical solutions for greywater recycling. *Chemosphere 2008*;**71(1)***:*147–55.

Pinsem, W., Sathreanranon, K., Petpudpong, K. (2004). Human urine as plant fertilizer: Trial on pot basil, *Proceedings of the International IWA Conference on Wastwater Treatment for Nütrient Removal and Reuse,* 174-178*, 26-29 Ocak, Bangkok, Tayland.*

Pinsem, W., Vinneras, B. (2003). Composting with human urine: plant fertilizer approach. *Second International Sysposium on Ecological Sanitation*.

Rauch W., Brockmann D., Peters I., Larsan T. A. Ve Gujer W. (2003). Combining urine separation with waste design: An analysis using a stochastic model for urine production. *Water Research*, **37**(3), 681-689

Rodushkin I. ve Odman F. (2001) Application of inductively coupled mass spectrometry for elemental plasma sector field analysis of urine. Trace Elem Med Biol.

Saltalı, K., Sarı, A. ve Aydın, M. (2007). Removal of ammonium from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *J. Hazard. Mater*, 141, 258-263.

Schöning, C., Leeming, R., Stenström, T. A. (2002). Faecal contamination of source-separated human urine based on the content of faecal sterols. *Water Res.* **36***,* 1965-1972.

Schönning C., Stenström, T. (2004). Guidelines fort he safe use of urine and faeces, Lübeck, Germany in ecological sanitation systems, *EcoSanRes Programme & Stockholm Environment Institute, İsviçre.*

Schuiling R.D. ve Andrade A. (1999). Recovery of struvite from calf canure. *Environmental Technology 20(7)*, 765-768.

Shin, H. S., ve Lee, S. M. (1997). Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts*. Environmental Tech.,* **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.*

Siegrist, H. (1996). Nitrogen removal from digester supernatant comparison of chemical and biological methods. *Water Science Technology,* **34(1-2)**:399-406.

Simons, J., Clemens, J., (2003) The use of seperated human urine as fertilizer, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 595-600*, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.*

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 theprecipitation of magnesium ammonium phoshate. *Water Research,* **35***:*4191-4199

SUDEA. (2000). ECOSAN-economy, ecology, sanitation. *Society for Urban Development in East Africa. 11 Mart 2000.*

Sullivan L. ve Grantham J. (1982). Physiology of the kidney. *2nd ed. Philadelphia: Lea & Febiger*

Sundin, A. (1999). Human urine improves the growth of Swiss chard and soil fertility in Ethopian urban agriculture. Department of Soil Sciences, Swedish University of A Agricultural Sciences, Uppsala, İsveç.

Tatlı, M. B. (2006). Sıvı insan atıklarında strüvit çöktürmesi ile azot geri kazanımının uygulama esasları, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Topçuoğlu, S. (2006). Sıvı insan atıklarında üre hidrolizine etki eden faktörlerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Tünay, O. (1996). Çevre mühendisliğinde kimyasal prosesler, *İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I. (2011). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler Ders Notları, *İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I. Evsel atıksulardan insan idrarının ayırımı ve nütrient geri kazanımı uygulamaları, *İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I. (2009). Nitrogen removal and recovery from human urine by struvite precipitation, *Int. J. Environment and Waste Management, Vol.3, Nos.3/4.*

Tünay, O., Kabdaslı, I., Orhon, D., Ates, E., (1995). Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey, *Water Science Technology, Vol:32, No. 12, s.1-9.*

Tünay, O., Kabdaslı, I., Orhon, D., Kolçak, S. (1999). Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, **36(2-3)**:225-228.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Topçuoğlu, S., Tatli, M.B. (2006). Urea hydrolysis in anthropogenic nütrient solution,*Fresenius Environmental Bulletin,15,* 715-719.

Udert, K. M., Khadka R., Tilley, E., Etter B., (2010). Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Research, 1-11.*

Udert, K. M., Larsen, T.A., Biebow, M., Gujer, W. (2003). Urea hydrolsis and precipitation Dynamics in a urine-collecting system. *Pergamon; Water Research, 37,* 2571-2582.

Van Lier, J. B. ve Lettinga, G. (1999). Appropriate Technologies for effective management of industrial and domestic sewage treatment. *Wat. Sci. Technol., 18(12):* 109-121.

Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon, E., Stintzing, A. R. (2003). Tentative guidelines for agricultural use of urine and feaces, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 101-108*, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.*

Wang, S. ve Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.,* **156**, 11-24.

Werner, C., Fall, P. A., Schlick, J., Mang, H. P. (2003). Reasons for and principles of ecological sanitation, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation,* 23-30*, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.*

Williams, S., (1999). Struvite precipitation in the sludge stream at slough wastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery. *Environmental Technology, 20*:743-747.

Wilsenach, J. A., Van Loosdrecht M.C.M. (2004). Effects of separate urine collection on advanced nütrient removal processes, *Environmental Science&Technology,* **38**, 1208-1215.

Zengin, G. E. (2001). Deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ve bunun biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Zdybiewska, M. W. ve Kula, B. (1991). Removal of ammonia nitrogen by precipitation method, on the example of some selected wastewater, *Wat. Sci. Tech.,* **24 (7)***,* 229-234.

Ad Soyad: Burak Sertaç

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 16/10/1985

E-Posta: burak_sertac@hotmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi