İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI İNSAN ATIKLARINDA STRUVİT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GERİ KAZANIMININ UYGULAMA ESASLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Mehmet Bali TATLI

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Programı : ÇEVRE BİLMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI İNSAN ATIKLARINDA STRUVİT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GERİ KAZANIMININ UYGULAMA ESASLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Mehmet Bali TATLI
(501031709)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Olcay TÜNAY
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Gülay KOCASOY (Boğaziçi Ü.)

Haziran 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince danışmanlığımı yürüten, engin bilgi ve deneyimi ile bana rehber olan, gösterdiği ilgi ve teşvik ile eğitimime büyük katkıları bulunan , maddi manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, tanımaktan ve birlikte çalışmaktan her zaman onur duyacağım değerli hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında çok değerli bilgilerinden istifade ettiğim, deneysel çalışmalarımda hem fikirlerini paylaşan hem de vaktini ayırıp sorularımı ve sorunlarıma sonuna dek cevap veren, bana yol gösteren, her zaman beni sabırla karşılayan Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya çok teşekkür ederim.

Güler yüzlülüğü ve samimiyetiyle maddi manevi yardımını benden esirgemeyen, deneysel çalışmalarımda bana destek olan Araş. Gör. Tuğba ÖLMEZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım; Burcu VARDAR, Selin TOPÇUOĞLU ve Zeynep ATALAY'a teşekkür ederim.

Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuarlarındaki çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları yakın ilgi, nezaket ve hoşgörü nedeniyle Dr. Nursen Öz ELDEM'e, Kimya Müh. Ayşegül ÜNAL'a ve Sefa SÖZBİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olup bana maddi ve manevi açıdan çok büyük destek veren, sevgi ve sabır ile bugünlere gelmemi sağlayan biricik aileme teşekkürü borç biliyorum.

Bu tezi;
Hayatın baharında elim bir hastalığa yakalanan ve o halinde dahi bana duasıyla destek olan ve şu anda aramızdan ayrılan çok sevdiğim biricik yeğenim
Mustafa PARMAKSIZ'a ithaf ediyorum.

Haziran 2006 **Mehmet Bali TATLI**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vı
ŞEKİL LİSTESİ vıı
ÖZET ıx
SUMMARY x

1. GİRİŞ 1

1.1. **Çalışmanın Anlam ve Önemi** 1

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 3

2. NÜTRİENT İÇERİĞİ BAKIMINDAN EVSEL ATISULARDA AKIM 4

2.1. Evsel Kullanımlardan Kaynaklanan Akımların İçerdiği Kirleticilere Göre Sınıflandırılması 4

2.2. Akımların Nütrient Bakımından Değerlendirilmesi 7

2.3. İnsan Kaynaklı Nütrient Çözeltisi (İdrar) 9

2.3.1. Miktar, Yapı ve Özellikleri 9
2.3.2. Ağır Metal İçeriği 11
2.3.3. Patojen Mikroorganizmalar 12
2.3.4. Hormon ve İlaç Kalıntıları 14

2.4. Akım Ayırım Uygulamaları 15

2.4.1. İdrar Ayırımı 15
2.4.2. İdrarın Taşınımı ve Depolanması 16
2.4.3. Ürenin Hidrolizi 17

2.5. Akım Ayırımının Yapıldığı Ülkeler ve Buralardaki Uygulamaları 23

2.6. İdrarın Tarımda Kullanımı ile İlgili Çalışmalar 24

3. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ **31**

3.1. Temel Kavramlar **31**

3.1.1. MAP Katı Fazı Tanımı 31
3.1.2. MAP Katı Fazı Yapısı ve Özellikleri 33
3.1.3. MAP Çöktürmesine Etki Eden Faktörler 34

3.2. MAP Çöktürmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar **40**

3.3. İdrarda MAP Çöktürmesi Çalışmaları **51**

4. DENEYSEL ÇALIŞMA **57**

4.1. Materyal ve Metot **57**

4.2. Deneylerin Yürütülüşü **58**

4.3. Deney Sonuçları **59**

4.3.1. İnsan İdrarı Karekterizasyonu 59
4.3.2. Sentetik Numune ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 60

4.3.3. Gerçek Numune ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 64

4.3.3.1 $MgCl_2$ Kullanılarak Gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi 64
4.3.3.2 MgO Kullanılarak Gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi 67
4.3.3.3 Fosfat İlavesi Olmadan Gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi 69
4.3.3.4 Struvit Çöktürmesinin Çözünme Karekterinin Belirlenmesi 70

5.SONUÇ VE ÖNERİLER **72**

KAYNAKLAR **75**

ÖZGEÇMİŞ **80**

KISALTMALAR

SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
FAO	: Food and Agriculture Organization
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
$BOİ_5$	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
ANS	: Anthropogenic Nutrient Solution

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Evsel atıksuların günlük kişi başına düşen hacim ve bileşimi……. 4
Tablo 2.2. Evsel atıksu akımlarının karekteristik özellikleri……. 7
Tablo 2.3. Kişi başına yılda evsel atıksu ve biyolojik ayrışabilen katı atıkların farklı fraksiyonlarının bileşimleri için standartlar……. 9
Tablo 2.4. insan idrarı ile büyükbaş hayvan idrarı karekterlerinin karşılaştırılması…… 10
Tablo 2.5. Kaynakta akım ayırımı ile toplanan idrarda kilogram başına düşen ağır metal miktarı……. 12
Tablo 2.6. Farklı depolama koşullarında idrardaki patojenlerin durumu ve idrar kullanımı için tavsiyeler……... 13
Tablo 2.7. İdrarda üre hidrolizi sonucu ölçülen parametreler ve literatür değerleri…… 22
Tablo 2.8. Food and Agriculture Organisation Sulama Suyu Standartları…… 29
Tablo 2.9 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri……... 30
Tablo 3.1 Literatürde yer alan MAP çöktürmesi uygulamaları…… ..
Tablo 3.2 Farklı MgO miktarları kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi giderim verimleri……... 51
Tablo 3.3 Farklı zaman aralıklarında MAP+adsorpsiyon uygulaması…… 51
Tablo 3.4 Ham toprak ve MAP gübresinin ağır metal miktarları…… 55
Tablo 3.5 Kuru bitkide ağır metal miktarı……... 56
Tablo 4.1 Ham ve hidroliz olmuş insan idrar Karekterizasyonu……. 59
Tablo 4.2 A ve B sentetik deneyleri MAP öncesi ve sonrası parametre değerleri…… 60
Tablo 4.3 C ve D sentetik deneyleri MAP öncesi ve sonrası parametre değerleri…… 61
Tablo 4.4 E ve F sentetik deneyleri MAP öncesi ve sonrası parametre değerleri…… 62
Tablo 4.5 ANS numunesi için MAP çöktürme öncesi giriş konsantrasyonları…….. 64
Tablo 4.6 ANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları……..... 64
Tablo 4.7 DANS numunesi için MAP çöktürme öncesi giriş konsantrasyonları…….. 65
Tablo 4.8 DANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları……..... 66
Tablo 4.9 MANS numunesi için MAP çöktürme öncesi giriş konsantrasyonları……..... 67
Tablo 4.10 MANS numunesi için MAP çöktürme sonrası çıkış konsantrasyonları…… 67
Tablo 4.11 MEANS numunesi için MAP çöktürme öncesi giriş konsantrasyonları……..... 68
Tablo 4.12 MEANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları…… 68
Tablo 4.13 ANSA numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyon 69

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.14 ANSA numunesi için MAP çöktürme sonrası çıkış konsantrasyonları…….. 69

Tablo 4.15 KANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları…….. 70

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1.	Evsel atıksuyun kaynakta ayrılması ile ECOSAN sisteminde uygulanan arıtma ve kullanım örnekleri……..	6
Şekil 2.2.	Farklı evsel atıksu fraksiyonlarında azot, fosfor, potasyum ve kuru madde kütlelerinin miktarları……..	8
Şekil 2.3.	Evsel atıksu akımlarında ağır metal dağılımı……...	11
Şekil 2.4.	Akım ayırımını gerçekleştiren tuvaletler……..	16
Şekil 2.5.	Büyük ölçekte bir idrar ayırma atıksu sistemi……..	17
Şekil 2.6.	Ürenin kapalı şartlar altında depolanması esnasında ayrışması	19
Şekil 2.7.	Üreaz konsantrasyonunun üre hidrolizine etkisi……..	20
Şekil 2.8.	Farklı pH ve sıcaklık değerlerinde deneysel hidroliz hızları……	20
Şekil 2.9.	Gübre denemesi yapılmış bitkide verim……	24
Şekil 2.10.	Uygulanan gübrenin kullanılabilir azot oranı……	25
Şekil 2.11.	Arpa bitkisinde insan idrarı ve mineral gübre kullanımı sonucu ürün veriminindeki karşılaştırma…….	26
Şekil 2.12.	Amonyumun zamanla değişimi……..	27
Şekil 2.13.	Farklı miktarlarda kullanılan klinopitilolit ile kısa ve uzun süreli amonyum giderme çalışması……	27
Şekil 3.1.	Borularda MAP katısı oluşumu……..	32
Şekil 3.2.	pH 9'da oluşan MAP kristalleri……..	33
Şekil 3.3.	Değişik $Mg:NH_4:PO_4$ oranlarında pH'a bağlı olarak amonyak giderim %'sindeki değişimler…….	35
Şekil 3.4.	Amonyak giderimin de sıcaklığın etkisi…….	36
Şekil 3.5.	Farklı stokiyometrik oranlarda amonyak giderimi…….	37
Şekil 3.6.	Farklı Mg^{2+} kaynağının amonyak giderimi üzerine	39
Şekil 3.7.	etkisi……..	40
Şekil 3.8.	Reaksiyon sürelerinin MAP çöktürmesine etkisi……...	
Şekil 3.9.	Farklı kimyasal reaktanların MAP çöktürmesinde amonyak giderimine etkisi…….	44
	a ve b uzun yapraklı, c ve d uzun saplı bitkilerin tohum	53
Şekil 3.10.	ekiminden 33 gün sonraki görünümleri……..	53
Şekil 3.11.	Bitkilerin yükseklik olarak büyüme oranları……..	54
Şekil 3.12.	Bitkilerin ağırlık büyüme oranları……..	54
Şekil 3.13	MAP katı gübresinin farklı miktarlarda bitkide kullanılması…. Farklı miktarlarda kullanılan MAP katısının 25. ve 35.gün sonunda büyüme miktarları……...	55

SIVI İNSAN ATIKLARINDA STRUVİT ÇÖKTÜRMESİ İLE AZOT GERİ KAZANIMININ UYGULAMA ESASLARI

ÖZET

Günümüzde evsel atıksuların arıtımında en önemli sorun nutrient gidermedir. Biyolojik yöntemler ile nütrient giderilmesi hem maliyeti artırmakta hem de geri kazanmayı güçleştirmekte veya imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle insan atıklarının ayırımı uygulaması önem kazanmıştır. Bu çerçevede potansiyeli en yüksek uygulama insan idrarının diğer atıklardan ayırımıdır. İnsan idrarı ayrı bir akım halinde toplandığında , kalan atıkların arıtımı da kolaylaşmakta , idrar akımında ise geri kazanma mümkün hale gelmektedir. İdrar akımı insan kaynaklı nutrient çözeltisi (anthropogenic nutrient solution (ANS)) olarak adlandırılmakta ve insan atıklarındaki azotun % 80 ini içermektedir. ANS'de azot esas olarak üre şeklinde bulunmaktadır. Ürenin toplama ve depolama sisteminde biyolojik olarak hidrolizi ve amonyağa dönüşmesi söz konusudur. Bu hali ile ANS'nin doğrudan gübre olarak kullanımı mümkün olsa da , mikrobiyal bulaşma, tuzlanma ve yüksek amonyak çözünürlüğü nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu çerçevede ANS'den geri kazanma potansiyeli daha yüksek nütrient içeren ayırımı günümüzde araştırılan başlıca konular arasındadır. Bu amaçla denenen çeşitli proseslerden henüz uygulama aşamasına gelen olmamıştır. Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi konsantre amonyak içeren bileşiklerin atıksulara uygulanabilen ve ANS'ye uygulanma potansiyeli bulunan bir arıtma prosesidir.

Bu çalışmanın amacı MAP çöktürmesinin ANS'ye uygulanabilirliğinin araştırılması ve uygulama esaslarının belirlenmesidir.

Çalışmada ilk aşamada mevcut literatür bilgileri derlenmiştir ve teorik çalışmalarla birleştirilerek deneysel çalışma programı ortaya konulmuştur. Deneysel çalışma sentetik, gerçek ve 1:1 seyreltilmiş numuneler üzerinde yürütülmüştür. Gerçek numuneler erkek ve kadın ağırlıkları eşit olmak üzere yaklaşık 30 kişilik bir gruptan temsil edici örnekler olarak toplanmıştır. Taze numuneler, prosesi hızlandırmak ve gerçek duruma paralellik sağlamak üzere bir hidroliz aşamasından geçirilerek, üre amonyağa dönüştürülmüştür. Hidroliz, üreaz kullanılarak enzimatik olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu numuneler üzerinde MAP çöktürmesi deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde çöktürme performansı yanında proses veriminde belirleyici olan, pH, iyonik güç, kimyasal madde dozları, seyrelme, çeşitli magnezyum kaynakları gibi değişkenlerin etkileri değerlendirilmiştir.

Çalışma sonuçları değerlendirilerek MAP prosesinin uygulanabilirliği çeşitli açılardan irdelenmiş ve prosesin uygulama esasları belirlenmiştir.

DETERMINE OF CONDITIONS INFLUENCING IN NITROGEN RECYCLING FROM HUMAN URINE BY STRUVITE PRECIPITATION

SUMMARY

One of the incentives for the segregation of human waste is nutrient recovery. Segregated human urine which is also termed anthropogenic nutrient solution (ANS) is rich in terms of nitrogen and phosphorus.

Segregation of ANS makes the remaining household wastewater easy-to-treat, avoiding the expensive and complex systems of nitrogen and phosphorus treatment. ANS contains more than 80 % of nitrogen of the total human waste. Practically the whole nitrogen is in the form of urea which is converted into ammonia in the sewer and retention tanks by biologically mediated hydrolysis. In this form the ANS can be used as a fertilizer, however this application is considered impractical due to high salinity, high solubility and the potential of the microbial contamination of the solution.

Therefore, separation of the nutrients from the ANS in a more usable form is currently the focus of investigations in the environmental engineering. Several methods of treatment to separate the nutrients from the ANS have been considered although none has been found full scale application. Magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation is a method that can be applied to concentrated ammonia solutions. The method is suitable for the ANS as far as its application and operating conditions are concerned.

The aim of this study is to search the applicability of MAP precipitation to the ANS and to assess the basis of operation for the recovery of nutrients.

Planning of the study was based on theoretical evaluations and results of literature data as well. Experimental study was conducted on synthetic, real and 1:1 diluted samples. Real samples were collected from an average 30 people evenly distributed between sexes to make up a representative mixture. Samples were undergone a hydrolysis step to convert the urea into ammonia. Hydrolysis reaction was fastened using the enzyme, urease, to simulate the actual process. In actual conditions the samples, then , were subjected to MAP precipitation to assess the process performance and to find out the basis of application. The main variables determining the system performance, pH, ionic strenght, dilution, dose of chemicals, use of different sources of magnesium were assessed experimentally.

Results of the experiments were evaluated and interpreted to determine basic characteristies and application criteria of the process.

I. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Evsel atıksulardan azot geri kazanıldığı takdirde, bu gübre olarak kullanılabilecek potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Evsel atıksulardaki azot yükünün yaklaşık % 80 si insan idrarının önemli bileşenlerinden biri olan üreden kaynaklanmaktadır. Ancak evsel atıksu niteliğindeki diğer akımlar da insan idrarına karışmaktadır. Bunun sonucu olarak hem evsel atıksudaki azot konsantrasyonu düşmekte hem de evsel atıksuyun sulama amaçlı kullanımını kısıtlayabilecek bazı bileşenler akıma karışmaktadır. İstenmeyen bu gibi durumların ortadan kaldırılması için son yıllarda insan idrarının ayrı olarak toplanması esasına dayanan ayrık toplama sistemleri gündeme gelmekte ve bunların kullanımı özellikle Avrupa ülkelerinde gittikçe yaygınlaşmaktadır. İnsan idrarının ayrı toplanmasının avantajları ise; atıksu arıtma tesislerine giden azot yükü azaltılması, günlük azot konsantrasyonlarındaki salınımların önlenmesi, alıcı ortamlarda oluşan etkilerin (ötrifikasyon vs.) minimize edilmesi, idrardaki tuz içeriğinin evsel atıksulara karışmasının önlenmesi ve evsel atıksu arıtımı için daha az arıtma hacmi ve alana ihtiyaç duyulması şeklinde sıralanabilmektedir. Sistem, idrarın, tuvaletlerde, fekal maddeden ayrılarak toplama tanklarında biriktirilmesi ve daha sonra depolama tanklarına iletilmesi şeklinde tasarlanmaktadır. Ayrılmış idrar, insan kaynaklı nütrient çözeltisi (Anthropogenic Nutrient Solution- ANS) olarak tanımlanmaktadır. ANS'nin toplanması ve depolanması sürecinde gerekli koşullar sağlandığı takdirde ürenin tamamına yakın kısmı amonyağa hidroliz olmaktadır. Ürenin hidrolizi ile oluşan amonyak bileşeni nedeniyle belirli süre bekletilmiş ANS tarım alanlarında potansiyel bir toprak şartlandırıcısı olarak değerlendirilebilmektedir. Ancak bu akımın hiçbir işlemden geçirilmeden doğrudan gübre amaçlı kullanımında başta yüksek çözünmüş madde içeriğinden dolayı toprakta tuzlanmalara yol açması gibi bazı kısıtlamalar söz konusudur. Bu nedenle amonyağın ANS den ayrılarak geri kazanımı söz konusu kısıtlamaların aşılmasında önem taşımaktadır. Son yıllarda magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi özellikle yüksek konsantrasyonlarda amonyak içeren atıksulardan azot gideriminde oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu özelliği nedeniyle hidroliz adımını takiben MAP çöktürmesi uygulaması ANS deki

amonyağın toprakta yavaş çözünen bir katı faza dönüştürülmesinde önemli bir yöntem olarak görünmektedir.

Günümüzde azot giderme için kullanılan biyolojik yöntemlerde işletme problemleri ve yüksek maliyet sorunları yaşanabilmektedir. Bununla birlikte söz konusu yöntemlerin çoğu azot geri kazanımına değil, sadece azot giderimine yöneliktir. Bu hususlar dikkate alındığında, son yıllarda amonyak giderimi için kullanılan MAP çöktürmesi, yukarıda da sözü edildiği üzere, uygulama kolaylığı, elde edilen verimin yüksek oluşu ve oluşan çökeleğinin ekonomik açıdan değer taşıması sebebiyle gelecek vaat eden bir yöntem olarak gündeme gelmektedir. MAP çöktürmesi sonucunda oluşan katı faz içerdiği yüksek azot konsantrasyonu sebebiyle toprak şartlandırıcısı olarak kullanım alanı bulabilmektedir. Bu durum oluşan katı fazın gübre olarak oldukça yüksek ekonomik değere sahip olması nedeniyle MAP çöktürmesini ekonomik açıdan daha avantajlı kılmaktadır.

MAP çöktürmesi sonucu oluşan katı fazın gübre olarak kullanılabilmesi için sağlık ve çevre kirliliği açısından risk taşıyan zehirli bileşenler içermemesi gerekmektedir. Bu riskleri yaratmayacak bir akımda MAP çöktürmesi yapıldığında oluşan katı faz gübre olarak kullanım alanı bulabilmektedir. Yüksek azot konsantrasyonu içeren atıksular genelde deri ve bunun gibi endüstriyel faaliyetler sonucu oluşmaktadır. Bu karakterdeki atıksuların sağlık ve çevre açısından risk taşıyan bileşenleri bulundurma ihtimali yüksektir. Bugüne değin yapılan gerek bilimsel çalışmalarda gerekse pratikteki uygulamalarda insan idrarındaki üre amonyağa hidrolizi edilerek ve elde edilen çözelti toprağa beslenerek, bunun gübre özelliklerinden faydalanılmıştır. Ancak insan idrarı, alınan besin ve ilaçlara bağlı olarak gübre amaçlı kullanım için uygun olmayan bazı kalıntı maddeleri ve sodyum klorür başta olmak üzere çeşitli tuzları bünyesinde bulundurabilmektedir. Bu gibi durumlarda insan idrarının hidrolize uğratılmasından hemen sonra toprağa beslenmesi bu maddelerin de toprağa karışmasına neden olmaktadır. MAP çöktürmesi uygulaması oluşan katı fazın saf olması diğer bir ifadeyle sözü edilen bu bileşenleri içermemesi nedeniyle bu dezavantajları ortadan kaldırmakta ve insan idrarından azot geri kazanımını sağlayan potansiyel bir arıtma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu konuda literatürde yapılmış bir çalışmaya rastlanmamaktadır ve insan idrarından MAP çöktürmesi yöntemiyle azot geri kazanımı araştırılması gereken bir konu olarak gündeme gelmektedir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın amacı; evsel atıksularda önemli bir azot kaynağı olan insan idrarından amonyağın magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile azot geri kazanım prosesinin uygulama esaslarının belirlenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda 2. bölümde evsel atıksularda akım ayırımı uygulamaları ile ilgili genel bilgiler, idrarın yapısı ve tarımda kullanılması üzerine literatür taramasının sonuçları verilmiştir.

3. bölümde MAP katısının yapısı, oluşumu, ortam koşulları ve uygulaması ile ilgili literatür taraması verilmiştir.

Deneysel çalışmanın yer aldığı 4. bölümde deneysel çalışma planı yapılmış, materyal ve metot anlatılmıştır. Deney sonuçlarında ise sentetik ve gerçek numuneler ile gerçekleştirilen deneylerde MAP çöktürme proses verimine etki eden faktörlerin etkileri açıklanmıştır.

‘‘Sonuç ve Öneriler’’ bölümünde ise deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve konu ile ilgili öneriler sunulmuştur.

II NÜTRİENT İÇERİĞİ BAKIMINDAN EVSEL ATIKSULARDA AKIM AYIRIMLARI

2.1 Evsel Kullanımlardan Kaynaklanan Akımların İçerdiği Kirleticilere Göre Sınıflandırılması

Geleneksel kanalizasyon sistemlerine sahip evsel atıksular kirletici içeriğine göre ; gri su ve siyah su olmak üzere başlıca iki ana bileşenden oluşmaktadır. Evsel kullanım amaçlı fert başına 200 l/N-gün ortalama değerinden hareketle yılda 73 m^3 atıksu tüketilmektedir (Hanaeus ve diğ., 1997). Gri su bulaşık ve çamaşır,duş ve evsel temizlik sularını içermektedir. Bu sistemlere sahip evsel atıksularda toplam hacmin %75'i gri sulardan kaynaklanmaktadır. Gelişmiş toplumlarda kişi başına düşen gri su üretimi yılda ortalama 55 m^3 tür. Siyah su akımı ise idrar ve fekal maddelerden oluşmaktadır. Evsel atıksuların günlük kişi başına düşen hacim ve bileşimi tablo 2.1'de gösterilmektedir.

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

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	11.0	1.5	1.0	13.5
Fosfor	g/kişi.gün	1.0	0.5	0.3[d]	1.8
Potasyum	g/kişi.gün	2.5	1.0	0.5	4.0
BOİ	g/kişi.gün	6[e]	14	28	48

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

Palmquist ve Jönsson (2003) tarafından idrar, fekal ve gri su içeriğinde nütrient miktarlarını belirlemek amacıyla bir çalışma yürütülmüştür. Numuneler İsveç Stockholm'de 80 kişinin yaşadığı Geber yerleşim yerinden alınmıştır. Bu yerleşim yerinde evsel atıksu sistemi üç akımdan ayrı toplanmakta olup bu akımlar; İdrar karışımı (idrar + az miktarda sifon suyu), dışkı(dışkı+kuru toplanmış tuvalet kağıdı) ve gri su (banyo, duş, çamaşırhane, bulaşık atıksuyu) akımlarıdır. İdrar numuneleri evlerin altında (bodrum katında) bulunan 3-6 m^3'lük idrar toplama tanklarından

alınarak analizler yapılmıştır. Bütün numuneler toplama tankında haftalık olarak karıştırılarak alınmış ve ölçüm yapılana kadar -20 ^{o} C'de saklanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda ayrı akımlardan alınan atıksularda NPK (azot fosfor potasyum) ilişkisi; miktar bazında idrarda 15:1:3, fekalde 3:1:1, gri suda 2:1:2 olarak belirtilmiştir. Buna göre idrarın evsel atıksu akımları içerisinde zengin nütrient içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir.

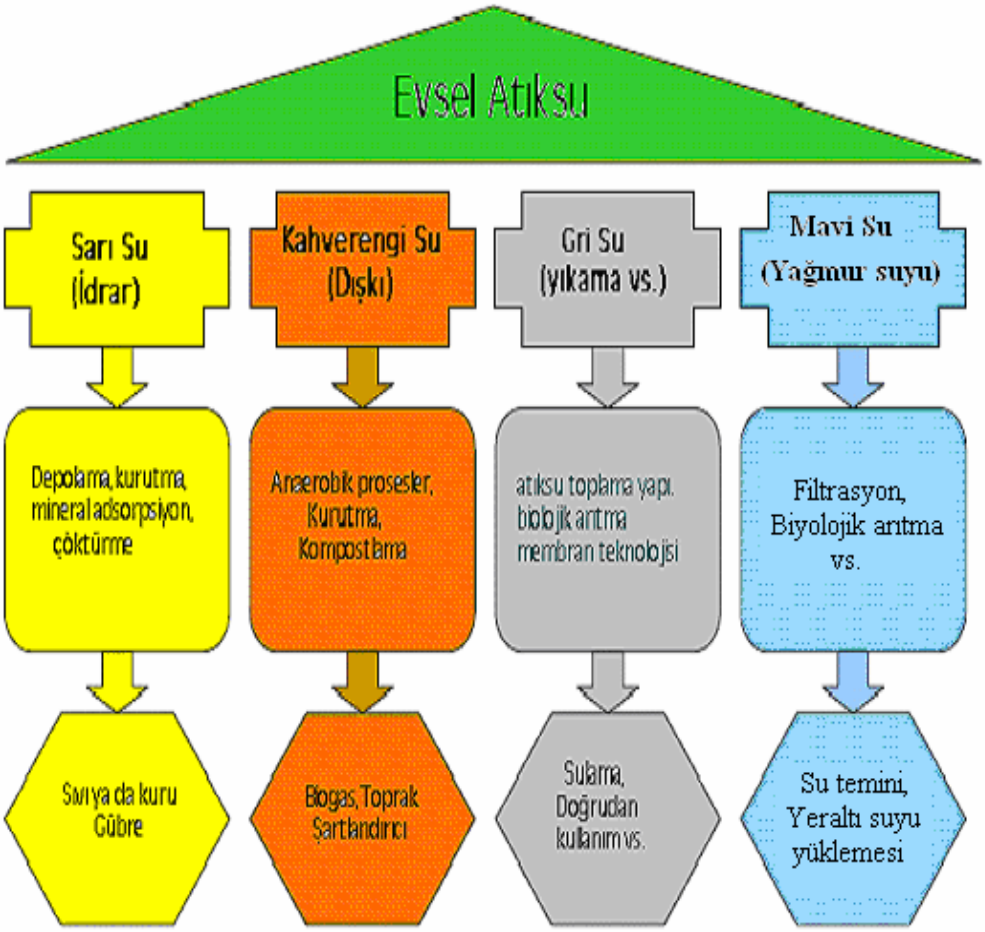
Ecological Sanitation (ECOSAN) Yaklaşımı

Kaynakta ayırım sistemlerine sahip evsel atıksular; Sarı su, kahverengi su, gri su ve mavi su olmak üzere 4 bileşenden oluşmaktadır (Otterpohl, 2003 ; Werner ve diğ., 2003). ECOSAN yaklaşımı, evsel atıksuların bir atık değil değerlendirilmesi gereken zengin içerikli nütrient kaynağı olarak görmektedir (Otterpohl, 2002; Jönsson, 2003). İsveç Ulusal Kalkınma birliği tarafından desteklenen ecological sanitation (ECOSAN) (Larsen ve Gujer, 1996) idrar, fekal ve gri su dan bütün nütrientlerin tamamının geri kazanılması ile su kirliliğini minimize etmek ve tarımda kullanılmasını kabul etmekle birlikte suyun ekonomik kullanımı ve azami geri kazanımına izin vermektedir. ECOSAN yaklaşımı çerçevesinde yağmur suyunun süzülmesi ve depolanması, katı atıkların arıtımı ve yeniden kullanılması, katı ve sıvı atıkların enerji içeriğinin kullanılması gibi konular üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Werner ve diğ., 2003). ECOSAN sisteminin dizaynı için belirlenen temel prensipler aşağıda belirtilmiştir. Bu prensiplerin bir kısmı Kyoto konvarsiyonu ile örtüşmektedir.

- Su kirliliğini önlemek ve suyun kullanımını verimli kılmak
- Fekal maddeleri uzaklaştırmak ve kontrol altında tutmak
- İdrar ve fekal maddelerin uygun arıtmadan sonra biyolojik atık olarak kullanılması, genellikle tarımsal arazilerdeki toprakların mineral bakımından zenginleştirilmesi, verimliliğin artırılması ve su kaynaklarının korunması amaçlanmaktadır.
- İdrarın tarımda kullanımı için kişi başına 50-400 m^2 civarında geniş araziler gerekmekle birlikte ürünün cinsine bağlı olarak verim miktarı değişmektedir.
- Gri suyun ayrı toplanarak arıtılması, eğer gerekiyorsa yeniden kullanılması arıtmada enerjiyi tasarruflu bir biçimde verimli olarak kullanmak,

endüstriyel gübre kimyasallarından kaçınılması, eğer mümkünse biyoürün tercih edilmesi.

ECOSAN sisteminde evsel atıksu akımlarının kirletici içeriğine göre sınıflandırılması ve ayrı akımlardan gelen kirleticilerin arıtma teknikleri ile geri kazanılması şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 Evsel atıksuyun kaynakta ayrılması ile ECOSAN sisteminde uygulanan arıtma ve kullanım örnekleri (Werner ve diğ., 2003)

Sarı su , diğer akımlara göre daha az oranlarda patojen organizmalar içermektedir. 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 çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Werner ve diğ., 2003)

Evsel atıksu akımlarının karekteristik özellikleri tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 Evsel atıksu akımlarının karekteristik özellikleri (Werner ve diğ., 2003)

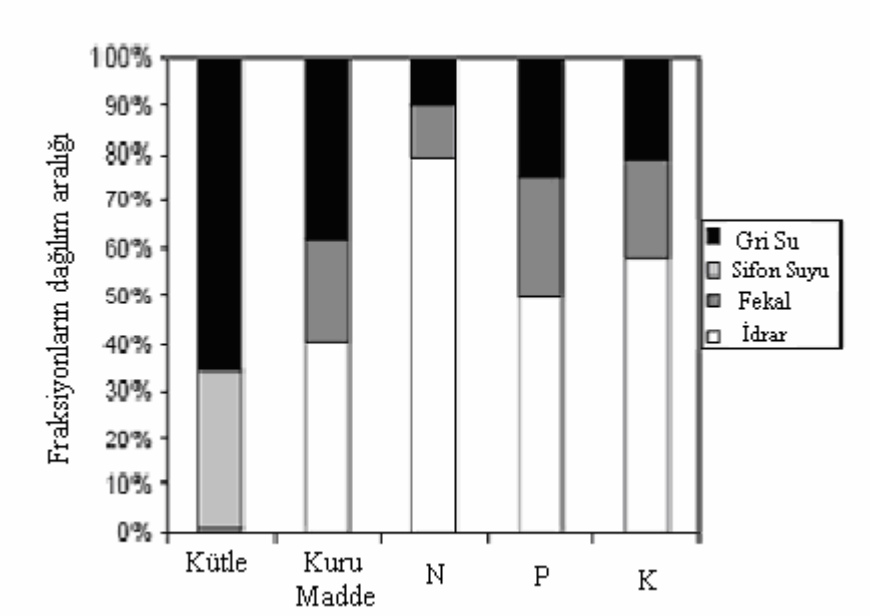
Fraksiyon	Karekteristik
Sarı su	• Daha düşük hijyenik tehlikeye sahip • Nütrient bakımından zengin içerik • Hormon ve ilaç kalıntıları içerebilir
Kahverengi su	• Hijyenik açıdan kritik • Organikler, nütrientler ve iz elementlerden meydana gelmektedir. • Toprak kalitesini ve su tutma kapasitesini arttırmakta
Gri su	• Hijyenik açıdan riski yok • Evsel atıksuyun hacimce büyük bölümünü oluşturmaktadır • Hemen hemen hiç nütrient içermez • Yıkama suları, banyo suları vs.içermekte
Mavi su	• Hijyenik açıdan riski yok • Hemen hemen hiç nütrient içermez

2.2 Akımların Nütrient Bakımından Değerlendirilmesi

Nütrientlerin atıksudaki miktarları beslenme koşullarına göre farklılıklar göstermektedir. Bitkilerin temel besi kaynağı olarak bilinen azot, fosfor ve potasyum evsel atıksularda yüksek oranlarda bulanmaktadır. İnsan idrarı evsel atıksuların hacim olarak sadece % 1'ini içermesine rağmen azot'un yaklaşık %80'i (Vinneras, 2002)., fosforun %55'i ve potasyumun %60'ını bileşiminde bulundurmaktadır (Jönsson ve diğ., 2000 ; Otterpohl, 2003).

Evsel atıksu akımlarında nütrient değerlerini belirlemek amacıyla Vinneras ve Jönsson (2002) tarafından 35 kişinin yaşadığı 18 dairelik bir yerleşim biriminde çalışmalar yapılmıştır. Evsel atıksu akımları; gri su (mutfak, banyo atıkları), fekal atığa ait su (fekal, tuvalet kağıdı, sifon suyu) ve idrar olmak üzere 3'e ayrılmıştır. Bütün evlere idrarı ayrı toplayan tuvaletler konulmuştur. İki adet toplama tankı

kullanılmıştır. Tanklar doldukları zaman yakında bulunan saklama depolarına pompalanmaktadır. Çalışmanın sonucunda doğal su kaynaklarında ötrofikasyona sebep olan nütrientlerin tarımda gübre olarak kullanılması gerektiği ve idrarın evsel atıksu akımları içerisinde nütrientin ana kaynağı olduğu belirtilmiştir. İdrarın ayrı toplanması nütrientlerin geri kazanımına önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu çalışma sonucunda azotun % 60'ı, fosforun % 46'sı ve potasyumun % 43'ünün atıksudan uzaklaştırılarak geri kazanılabileceği vurgulanmıştır. Şekil 2.22'de görüldüğü gibi evsel atıksu akımlarında idrar nütrient içeriği bakımından büyük bir oranı oluşturmaktadır.



Şekil 2.2 Farklı evsel atıksu fraksiyonlarında azot, fosfor, potasyum ve kuru madde kütlelerinin miktarları (Vinneras ve diğ., 2001)

Nütrient değerlerine bakıldığında idrarın kaynağında ayrı toplanması ve işlenmesi küçük hacimlerde çok büyük avantajlar sağlamaktadır. İdrarın evsel atıksulardan ayrılarak toplanması ve bitkilerde gübre olarak kullanılması ekonomi ve çevreye ekstra kazanç sağlamaktadır. Tablo 2.3 incelendiğinde ortalama kişi başı yılda 550 kg idrar için; 4.0 kg azot, 0.365 kg fosfor ve 1.0 kg potasyum nütrientleri üretilmektedir. Pratik olarak 14000 nüfuslu bir kasabada akım ayırımı ile idrar toplandığında yılda 56 ton azot, 5.1 ton fosfor ve 14 ton potasyum geri kazanılarak tarımda kullanılmış olacaktır. Kirchmann ve Pettersson (1995) tarafından evsel atıksuda nütrientlerin kimyasal kompozisyonu ve gübre etkinliklerini belirlemek amacıyla ekolojik yaşam alanlarında ayrı toplanan idrarlar 3 ay depolanarak

bekletilmiş ve sonra analizler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda biriktirme tankındaki idrarda bulunan azotun asıl kaynağının amonyak azotu olduğu ve idrarın beklemesiyle pH'ın yükseldiği ve ürenin zamanla amonyuma dönüştüğü belirtilmiştir. İdrar, potasyum gübresi olarak tarımda kullanıldığında azot gübresinden daha yüksek verimler elde edilmiştir. İdrarın azot gübresi olarak kullanılmasında verimliliğin artması için pH'in 7 civarında tutulması önerilmektedir.

Tablo 2.3 Kişi başına yılda evsel atıksu ve biyolojik ayrışabilen katı atıkların farklı fraksiyonlarının bileşimleri ve miktarları (Vinneras, 2002)

Parametre	Birim	İdrar	Fekal	Tuv.kağıdı	Gri su	Biyolojik ayrış.atık
Yaş madde	Kg	550	51.5	8.9	36500	80.3
Kuru madde	Kg	21	11	8.5	20	27.5
BOI_7	g	-	-	-	9500	-
KOI	g	-	-	-	19000	-
N	g	4000	550		500	550
P	g	365	183		190	104
K	g	1000	365		365	82
Cu	mg	37	400		2900	549
Cr	mg	3.7	7.3		365	137
Ni	mg	2.6	27		450	82.3
Zn	mg	16.4	3900		3650	700
Pb	mg	0.73	7.3		350	275
Cd	mg	0.25	3.7		15	2.7
Hg	mg	0.30	3.3		1.5	0.25

2.3 İnsan Kaynaklı Nütrient Çözeltisi (İdrar)

2.3.1 Miktar, Yapı ve özellikleri

Günlük tüketilen besinlerin çoğu nütrientleri içermektedir. Besinlerin %80-90'ı azot, %50-80'i fosfor ve %80-90'ı potasyum içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir (Berger, 1960; Schroeder ve Nason, 1971; Lentner ve diğ., 1981; Guyton, 1992; Frausto da silva ve Williams, 1997). Bundan dolayı idrar ve insan atığı bitkinin ihtiyacı olan nütrientlerin temel kaynağını oluşturmaktadır (Esrey ve diğ., 1998; Jönsson ve diğ., 1999; Larsen ve diğ., 1999; Otterpohl, 2001; Vinneras ve Jönsson, 2003). İnsan idrarı

diğer atıksu akımlarına nazaran kısmen steril olması ve nütrient kaynağı olarak kullanılmasından dolayı akım ayırımı ile toplanmalıdır (Wolgast, 1993). İdrarın miktarı insanın vücut ağırlığına göre kişiden kişiye ve günden güne değişiklik göstermektedir. Bu farklılığın sebebi genellikle içilen sıvı ve terle vücuttan atılan sıvı miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde ortalama günlük idrar miktarı yetişkin bir kişi için yaklaşık 1.51 litredir. Bu değer kullanılan ilaçlar ve vücut faaliyetleri neticesinde 1.0-2.51 litre arasında değişmektedir (Rauch ve diğ., 2002). Tablo 2.4'de farklı iki idrar karekterizasyonu görülmektedir.

Tablo 2.4 insan idrarı ile büyükbaş hayvan idrarı karekterlerinin karşılaştırılması (Fittschen ve Hahn, 1998)

	İnsan İdrarı		**Büyükbaş hayvan idrarı**	
	Ocak (19 kişi)	Mart (27 kişi)	Ocak (2,5 l)	Mart (20 l)
pH	6,4	6,2	8,8	8,5
İletkenlik (mS/cm)	14,6	17,3	39,00	31,5
TKN (g/l)	6,9	6,6	5,4	5,1
Üre-N (g/l)	5,7	6,1	1,9	2,5
Amonyum-N (g/l)	0,33	0,34	0,03	0,05
P (g/l)	0,54	0,53	0,06	0,05
K (g/l)	1,76	1,90	17,16	15,25
BOI_5 (g/l)	ö.y	3,5	ö.y	2,4
KOI (g/l)	7,8	7,8	14,2	35,5
Cl (g/l)	3,5	3,7	1,5	0,3
Pb (µg/l)	ö.y	<5	ö.y	<5
Cd (µg/l)	ö.y	<0,5	ö.y	<0,5
Zn (µg/l)	ö.y	0,45	ö.y	0,24
N:P:K	100:8:26	100:8:29	100:1:318	100:1:299
KOI:N	1,1	1,2	2,6	7,0

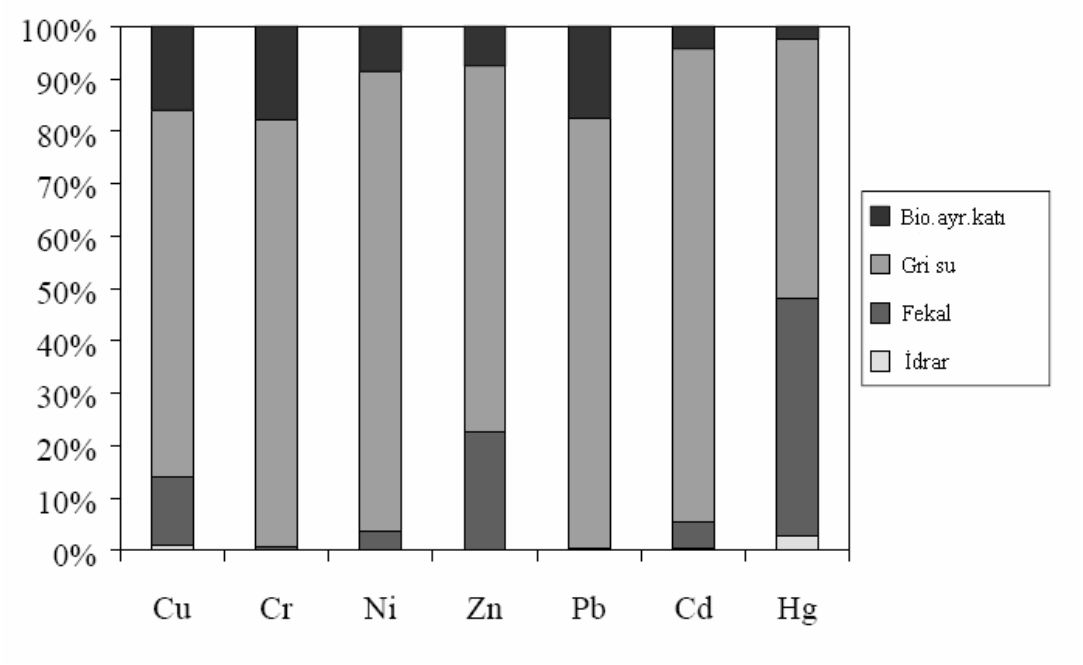
ö.y:ölçüm yapılmadı

İnsan idrarı suda çözünmüş yüksek oranlarda seyreltilmiş kompleks nütrient bileşiklerini içermektedir. Sodyum klorür (NaCl) ve üre [$CO(NH_2)_2$] ana bileşikler olmakla beraber idrarda potasyum (K) , kalsiyum (Ca), sülfat (SO_4) ve fosfor bileşikleri de mevcuttur. Fosfor, orto fosfat ($H_2PO_4^-$ yada HPO_4^-) ve potasyum iyonik (K^+) formda bulunmaktadır. Taze idrarda genellikle toplam azotun %80'i organik formda üre[$CO(NH_2)_2$] olarak bulunmaktadır (Altman ve Dittmer, 1994). İdrarda azot içeren bileşikler; % 80 üre, % 7 amonyum, % 6 kreatin ve %7 inorganik azot

bileşikleri ve diğer organik azot bileşikleri olarak bulunmaktadır (Johnston ve McMillan, 1952; Lentner ve diğ., 1981; Guyton, 1992; Kirchmann ve Pettersson, 1995; Fittschen ve Hermann, 1998; Almeida ve diğ., 1999). Günlük yetişkin bir insanda ortalama 11.8-23.8 g üre azotu atılmaktadır (Fittschen ve Hahn, 1998).
İnsan idrarının pH değeri sabit olmayıp kişiden kişiye değişiklik göstermektedir. Sağlıklı bir insanda pH yaklaşık 6,2 civarında olup hafif asidiktir (Fittschen ve Hahn, 1998).

2.3.2 Ağır Metal İçeriği

İdrarda ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır(Kirchmann ve Pettersson,1995; Jönsson ve diğ., 1997; Vinneras, 2001; Jönsson, 2002; Palmquist ve Jönsson, 2003). Şekil 2.3 incelendiğinde evsel atıksu akımlarında ağır metal içeriği büyük oranlarda gri su'dan kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 2.3 Evsel atıksu akımlarında ağır metal dağılımı (Vinneras ve diğ., 2001)

Gri su akımında ağır metal içeriği farklı kaynaklardan oluşmaktadır. Birinci ana kaynağı toz şeklinde küçük partiküllerin evsel temizlik suları ile akıma karışmasıdır (Moriyama ve diğ., 1989; Mansson, 1992; Kim ve Fergusson, 1993; Comber ve

Gunn, 1996; Koch ve Rotard, 2000). Bazı ağır metaller evde kullanılan kimyasallardan kaynaklanabilmektedir. Mesela fosfor içerikli deterjanlar kadmiyum ve bazı antibakteriyel şampuanlar çinko içermektedir. Tablo 2.5'de idrarın metal, ağır metal, organik ve inorganik içerikleri ve miktarları gösterilmektedir.

Tablo 2.5 Kaynakta akım ayırımı ile toplanan idrarda kilogram başına düşen ağır metal miktarı (mg)

Parametre	Jönsson vd.1998	Jönsson vd.1998	Vinneras, 1998	Vinneras, 2001
Hg	0.00044	<0.0004	<0.001	0.00043
Cd	<0.001	<0.0013	<0.001	<0.00058
Pb	<0.01	<0.027	<0.02	<0.019
Cr	0.019	0.02	<0.006	0.013
Co	<0.005	<0.0025	<0.003	
Ni	0.061	<0.022	<0.010	0.040
Mn	0.037	<0.0045	<0.005	
Cu	2.5	3.00	0.25	1.82
Zn	0.2	0.52	0.16	0.18
Mo	0.036	0.02	0.01	
Fe	0.39	0.40	0.05	
B	0.61	0.53	0.24	

2.3.3 Patojen Mikroorganizmalar

Sağlıklı bir bireyde idrar kısmen sterildir (Wolgast, 1993). İdrar vücut dışına taşındığı sırada farklı çeşitlerde bakteriler toplanır ve taze idrar dışarıya atılırken litrede yaklaşık 10000 bakteri bulunmaktadır (Tortora ve diğ., 1992). İdrar yolları enfeksiyonunun % 80'i *E.Koli* bakteriler tarafından gerçekleştirildiğinden idrar çıkışında önemli miktarda bakteri atılır (Murray ve diğ., 1990). Fakat bu bakterilerin çevrede yaşayan insanlara bulaşıcı hastalık taşıyıp taşımadığı bilinmemektedir. İdrardan çıkan patojenler ara sıra zührevi hastalığa sebep olabilir, fakat bu kanıtlanmamıştır (Feachem ve diğ., 1983). İdrarla birlikte vücuttan atılan patojenler ''*Leptospira interrogans, Salmonella typhi, Salmonella paratyphi* ve *Schistosoma haematobium''* dur (Feachem ve diğ., 1983). Hönglund (2001) tarafından yapılan çalışmada idrarın doğrudan tarımda kullanımının insan sağlığı üzerine etkilerini incelemiştir. Çalışmada 12 değişik ayrı akım ile toplanan idrar numuneleri incelenmiştir. Toplanan idrar numuneleri yer altında idrar toplama tanklarında biriktirilmiştir. Numuneler toplama tankının en üst tabakası ve en alt tabakasından

alınarak analizler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda idrar toplama tankında toplam koliformun değişik miktarlarda bulunduğu fakat ortalama olarak 260 CFU / ml olduğu hesaplanmıştır. E.koli bakterilerine çok az raslanılmıştır. Fekal streptokok yüksek miktarlarda ve 1000-100000 CFU/ml arasında farklı konsantrasyonlarda bulunmuştur. Ayrıca idrar toplama tankının tabanındaki çamur bölgesinde üste tabakaya oranla daha fazla koliform içerdiği görülmüştür. Dalsgaard ve Tarnow (2001) Yaptıkları bir deneysel çalışmada farklı depolama koşullarında mikroorganizmaların giderimi ve idrarın kullanılacağı ürünler hakkında tavsiyelerde bulunulmuştur. Tablo 2.6'da idrarın 20 ^{0}C sıcaklıkta 6 ay depolanmasıyla patojen mikroorganizmalara rastlanmadığı görülmektedir.

Tablo 2.6 Farklı depolama koşullarında idrardaki patojenlerin durumu ve idrar kullanımı için tavsiyeler (Dalsgaard ve Tarnow, 2001)

Depolama sıcaklığı	***Depolama süresi***	***Olması muhtemel patojenler***	***Tavsiye edilen ürün***
4 ^{0}C	≥ 1 ay	Virüsler ve protozoa	Gıda ve yem ürünlerinde işlemden geçirildikten sonra kullanılmalıdır
4 ^{0}C	≥ 6 ay	Virüsler	
20 ^{0}C	≥ 1 ay	Virüsler	
20 ^{0}C	≥ 6 ay	Rastlanmamakta	Bütün ürünlerde kullanılabilir

Höglund ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada idrar toplama tankında *Rhesus rotavirüs* (RRV) ile *Salmonella typhimurium* phage 28B adlı virüslerin aktivasyonu 6 ay boyunca incelenmiştir. Numuneler Stockholm dışında Understenshöjden yerleşim biriminde 44 dairelik 160 kişinin yaşadığı bir ekolojik köyde toplanmış ve depolanmıştır. İdrar tankında pH 9'dur. Deneylerde kullanılan idrar 1:1 seyreltilmiştir. *Rotavirüs* 120 gün boyunca 20 ^{0}C sıcaklıkta ve 170 gün boyunca 5 ^{0} C sıcaklıkta gözlenmiştir. *Salmonella typhimurium* virüsü ise 183 gün boyunca 20 ^{0} C , 176 gün boyunca 5 ^{0} C sıcaklıkta gözlenmiştir. Fekal atık ile idrarın karışmasından dolayı idrarın tarımda kullanılması sırasında virüslerin neden olduğu hastalıkların en önemli mikrobiyal risk olduğu belirtilmiştir. İdrar biriktirme tankında amonyak konsantrasyonu artmasından dolayı pH yükselmekte ve yükselen pH'ta virüslerin aktivasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bağırsak hastalıklarına sebep olan virüsler

bakteri ve protozoa patojenlerine kıyasla uzun süre yaşamakta ve idrarın taşınması ve yeniden kullanılmasında daha yüksek risk taşımaktadır. İdrar toplama tankında uygun tekniklerde ve yüksek sıcaklıkta (20 ^{0} C) depolandığı taktirde mikrobiyal enfeksiyonlar minumum seviyede olmakta ve tarımda gübre olarak kullanılabilmektedir.

Leptospirosis hayvan idrarından bulaşmakla bakteriyel enfeksiyonlara neden olur ve belirtileri gribe benzer. Salmonella typhi, Salmonella paratyphi bakterileri kanda yayılarak tifo ve paratifo hastalığına neden olmaktadır (Feachem ve diğ., 1983). Gelişmiş ülkelerde bu hastalıklara nadir rastlanmaktadır (Lewis ve diğ., 1991).

İdrarın depolanmasında, taşınmasında ve kullanılmasında gerekli sağlık önlemlerinin alınması çok önemlidir. İnsan fekali ve idrarın yanlışlıkla karışması ile fekal kontaminasyon olması büyük risklere sebep olmaktadır (Schönning ve diğ., 2002). Bunun için idrarın taşınmasında ve tarımda kullanılmasında meydana gelecek sağlık riskleri tespit edilmeli ve fekal kontaminasyon seviyesinin belirlenmesi gerektiği vurgulanmaktadır (Höglund, 2001). İdrarın tarımsal amaçlı direkt kullanılmasının insan sağlığına etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalara göre arıtılmamış atıksu ve insan atığının tarımsal amaçlı kullanılması esnasında bağırsak enfeksiyonuna neden olan bakteriler ve nematodlar insan sağlığı için risk taşımakta ancak virüsler çok düşük yada hiç risk içermemektedir (Strauss, 1994).

2.3.4 Hormon Ve İlaç Kalıntıları

Kaynağında ayrı toplanmış idrarda bulunan hormonlar ve ilaç kalıntıları ekolojik yaşam açısından önemlidir. Danimarka'da yapılan bir çalışmada idrar ayırım sistemiyle toplanan bir litre idrarda 4 mikrogram östrojen hormonu bulunmuştur (Kolby ve Jansen, 2001). Hormonların miktarı depolama esnasında sabittir ve depolama tankında ayrışmazlar (Tidaker, 2003). Yüzeysel sulara deşarj edilen kanalizasyon suları çıkışından yayılan östrojen hormonunun balıkları dişileştirdiği gözlenmiştir (Christiansen ve diğ., 2002). Vücuda alınan ilaçlar metabolizma tarafından kullanıldıktan sonra idrar ve fekal atıklar ile birlikte dışarı atılmaktadır. İlaç atığının önemli bir bölümü idrar vasıtasıyla çevreye yayılmaktadır (Strauss, 2000).

2.4 Akım Ayırım Uygulamaları

2.4.1 İdrar Ayırımı

Birleşik kanalizasyon sisteminde değerli nütrient kaynakları içeren atıksular aynı sistem içerisinde karışarak büyük hacimler oluşturmaktadır. Bu atıksu akımlarının birbiriyle karışmasından dolayı idrardan kaynaklanan azot, fosfor ve potasyum gibi bitki için önemli olan nütrientler seyrelmekte ve kullanılmamaktadır. Bu nütrientlerin değerlendirilip yeniden ekosisteme katılamamalarından dolayı azot döngüsü tamamlanmamaktadır (Otterpohl ve diğ., 2004).

19. yüzyılın sonlarına doğru idrarı ayrı toplamak amacıyla idrarı ayrı toplayan tuvaletler geliştirilmiştir. İdrarı ayrı toplayan bu tuvaletler vasıtasıyla evsel atıksularda idrardan kaynaklanan yüksek konsantrasyonlarda bulunan nütrientleri geri kazanmak mümkün olmaktadır. Farklı atıksu arıtım alternatifleri kullanılarak analizler yapılmış ve neticesinde idrarın ayrı toplanmasının su alıcı ortamı, enerji kullanımı ve nütrient geri kazanımı için iyi bir alternatif olduğu belirtilmiştir (Jönsson ve diğ., 1998, 2000; Karman ve diğ., 1999; Karman, 2000). Evsel atıksulardan azot geri kazanıldığı takdirde bu akımlar gübre olarak kullanılabilecek potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Evsel atıksulardaki azot yükünün yaklaşık % 80' i insan idrarının önemli bileşenlerinden biri olan üreden kaynaklanmaktadır. Ancak evsel atıksu niteliğindeki diğer akımlar da insan idrarına karışmaktadır. Bunun sonucu olarak hem evsel atıksudaki azot konsantrasyonu düşmekte hem de evsel atıksuyun sulama amaçlı kullanımını kısıtlayabilecek bazı bileşenler akıma karışmaktadır. İstenmeyen bu gibi durumların ortadan kaldırılması için son yıllarda insan idrarının ayrı olarak toplanması esasına dayanan ayrık toplama sistemleri gündeme gelmekte ve bunların kullanımı özellikle Avrupa ülkelerinde gittikçe yaygınlaşmaktadır. İnsan idrarının ayrı toplanmasının avantajları ise; atıksu arıtma tesislerine giden azot yükünün azaltılması, günlük azot konsantrasyonlarındaki salınımların önlenmesi, alıcı ortamlarda oluşan etkilerin (ötrofikasyon vs.) minimize edilmesi, daha az hacim ve alana ihtiyaç duyulması şeklinde sıralanabilmektedir. Sistem, idrarın Anthropogenic Nütrient Solution (ANS), tuvaletlerde, fekal maddeden ayrılarak toplama tanklarında biriktirilmesi ve daha sonra depolama tanklarına iletilmesi şeklinde tasarlanmaktadır. Evsel atıksularda akım ayırımı amacıyla tasarlanan ayrık toplama sistemleri iki bölümden

oluşan tuvaletlerde başlamaktadır. Bu tuvaletlerin ön kısımlarında idrar ve arka kısımlarında fekal madde toplanmaktadır. İdrarın ayrı toplanması ve yeniden kullanılması amacıyla şekil 2.4'te görülen idrarı ve fekal maddeyi ayrı toplayan tuvaletler (urine-diverting toilets) geliştirilmiştir.

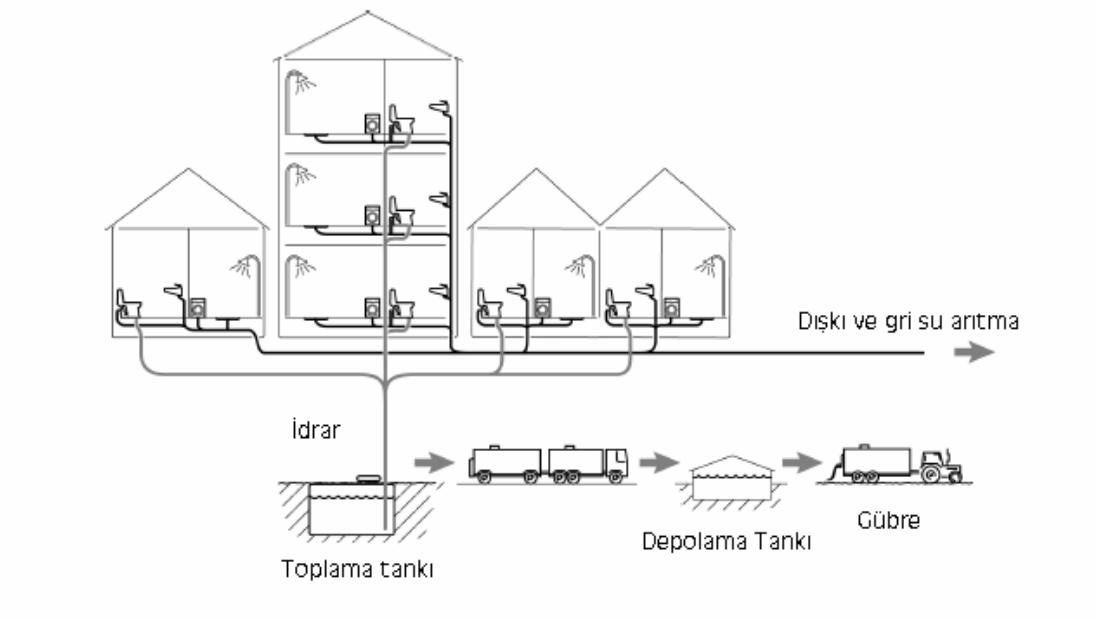


Şekil 2.4. Akım ayırımını gerçekleştiren tuvaletler

2.4.2 İdrarın Taşınımı ve Depolanması

Ayrı toplanan idrar ve fekal maddenin taşınması da iki ayrı sistemle gerçekleştirilmektedir. Birinde ön kısımdan toplanan idrar ve sifon suyu toplama tankına gönderilirken, diğerinde arka kısımdan toplanan fekal madde ve su karışımı arıtma tesislerine iletilmektedir. Sifon suyu idrarı seyreltmekte ve dolayısıyla nütrient konsantrasyonunu azaltırken toplam hacmi artırmaktadır. Toplama tankı dolduktan sonra idrar genellikle yer altına gömülü olan depolama tankına iletilmekte ve tarım alanlarında kullanılmaktadır (Höglund ve diğ., 1998). İdrarın toplanmasında, taşınmasında ve boruların içinden toplama tankına iletilmesi esnasında bazı kimyasal, biyokimyasal ve biyolojik aktiviteler meydana gelmektedir (Höglund ve diğ., 1999; Vinneras ve diğ., 1999; Jönsson ve diğ., 2000). İdrarın yapısında bulunan üre ve diğer organik bileşikler toprak borular ve toplama tankında enzimatik aktivite ve mikroorganizmalar ile ayrışmaktadır (Hanaeus ve diğ., 1996;

Jönsson ve diğ., 2000). Bu aktivite sonucunda amonyak oluşumundan dolayı pH artmaktadır. Toplama tankındaki diğer kimyasal aktivite idrar ve sifon suyundan gelen metal iyonları ile fosfatın çökmesidir (Vinneras ve diğ., 1999). Toplama ve depolama tanklarında bulunduğu süre içerisinde idrarın bünyesinde bulunan bileşenleri etkileyen en önemli parametreler seyrelme oranı, sıcaklık ve pH'dır. Bunlardan önemli olanlarından biri seyrelme idrar toplanırken kullanılan suyun miktarı ile orantılıdır veya eğer sisteme bir sızıntı suyu karışıyorsa bu sebepten dolayı da meydana gelmektedir. Sıcaklık mevsimlere göre ve tankın toprağa gömülü olup olmamasına göre değişiklik göstermektedir. Taze idrarın pH'ı genelde 6 civarında olmakla birlikte uzun bekletme süreleri sonunda toplama ve depolama tanklarında idrarın en önemli bileşenlerinden biri olan ürenin amonyağa hidrolizi ile pH'ın yükselip 9 civarına çıktığı görülmektedir. Şekil 2.5'de akım ayırımı ile toplanan idrar, fekal ve gri suları toplama, depolama ve taşınımı görülmektedir.



Şekil 2.5. Büyük ölçekte bir idrar ayırma atıksu sistemi (Jönsson ve diğ., 2000)

2.4.3 Ürenin Hidrolizi

Taze idrarın pH'ı genelde 6 civarında olmakla birlikte uzun bekletme süreleri sonunda toplama ve depolama tanklarında idrarın en önemli bileşenlerinden biri olan ürenin amonyağa hidrolizi ile pH'ın yükselip 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 amonyak ve karbamata hidroliz etmektedir.Sonra bu bileşikler hemen karbonik asit ve amonyağın ikinci molekülüne ayrışmaktadır (Mobley ve Hausinger, 1989). Hidroliz mekanizması;

$$NH_2(CO)NH_2 + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + NH_4^+ HCO_3^-$$

reaksiyonu ile gösterilmektedir. Ürenin hidrolizi ortam şartları bakımından asidik ve bazik çözeltilerde gerçekleşmektedir. Eğer asidik çözeltili bir ortamda üre hidrolizi yapılıyor ise kararlı olmayan karbonik asit oluşacaktır (H_2CO_3). Oluşan karbonik asit hızlı bir şekilde karbondioksit ve suya ayrışmaktadır.

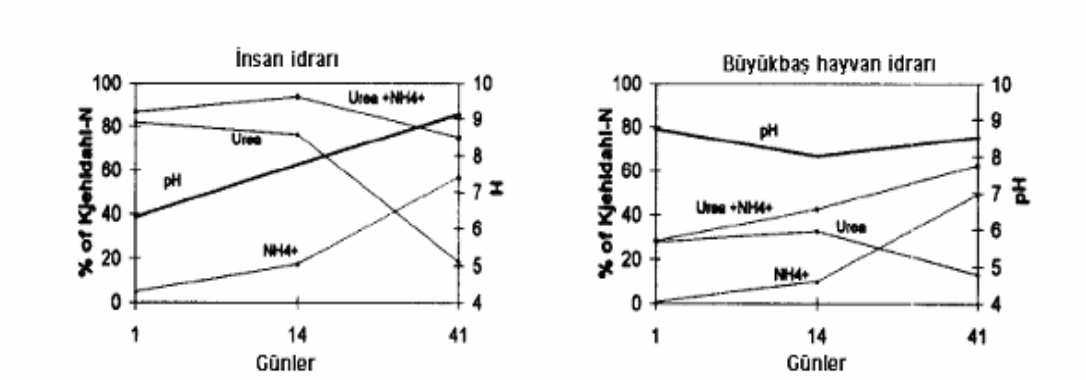
Ürenin hidrolizi esnasında amonyağın açığa çıkmasından dolayı pH da artış meydana gelmektedir. Üreaz, ürenin amonyak ve karbondioksite hidroliz olmasını sağlayan nikel içeren bir enzimdir. Bu enzim bakteriler,mantarlar,yüksek bitkilerde ve alglerde bulunmaktadır.Ancak en yaygın görülen tür bakterilerdir. Bu bakteriler toprakta, su çevrelerinde ve insan bağırsaklarında yaşarlar ve insan idrar kanallarında taş oluşumuna sebep olurlar (Mobley,1989 Hasan,1995). Bu bakteriler geniş bir alana yayılmalarından dolayı her yerde bulunabilirler ve idrar toplama sistemlerinde de oluşabilirler. Ürenin amonyak ve karbondioksite ayrışması aerobik ve anaerobik şartlarda oluşmaktadır (Lema ve diğ.,2002). Bakteriyel hidrolizde Michaelis-Menten kinetikleri kabul edilmiştir. Bununla birlikte kinetik sabitleri cinsten cinse hatta türden türe kapsamlı değişiklik gösterebilir. İnsanlarda bakteriyel üreaz enziminin idrar yolları,kanser gibi hastalıklara karşı etkileri bulunmaktadır. Topraktaki çoğu üreaz aktivitesi hücre dışı enzimlere bağlıdır, bu enzim ihtiyacını bitkiler ve parçalanmış bakteriler karşılamaktadırlar (Mobley,1995). Üre hidrolizine üreaz enzimine ilave olarak alglerden ve mayalardan üretilen üre amidolyaz enzimi de etkilidir.

Üre hidrolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Höglund ve diğ., 1998 tarafından yapılan bir çalışmada, idrar toplama ve depolama tanklarındaki atıksuyun kareterine etki eden faktörler araştırılmış, çalışma neticesinde; seyrelme oranı, sıcaklık ve pH'in önemi vurgulanmıştır. Seyrelme oranı idrar toplanırken kullanılan suyun miktarı ile ve sisteme sızıntı suyu karışmasıyla

orantılı olarak artmaktadır. Sıcaklık depolama tankının toprağa gömülü olup olmaması ve mevsimlere göre farklılık göstermektedir. Taze idrarın pH'ı yaklaşık olarak 6 civarındadır ancak biriktirme tankında bekletilen idrarın zamanla pH'ının arttığı ve 9 civarına çıktığı görülmüş ve pH daki bu artış üre hidrolizi ile izah edilmiştir.

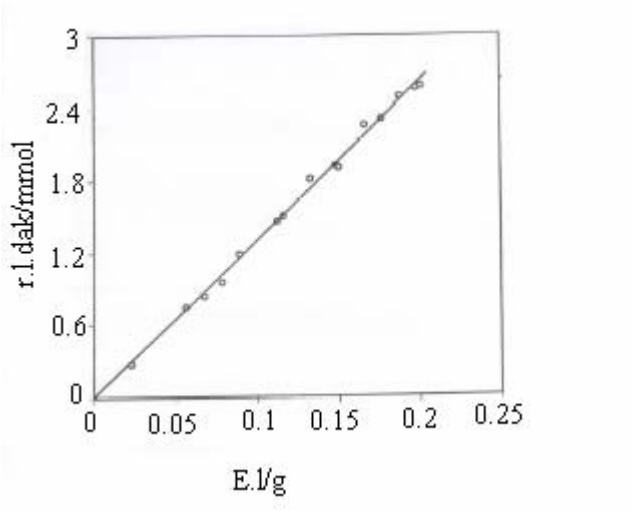
Fittschen ve Hahn, (1998) tarafından yürütülen çalışmada insan idrarı bekletilerek amonyak içeriğinin artırılmasından sonra toprağa verilmesinin daha avantajlı olduğunu ifade edilmektedir. Bu çalışmada farklı zamanlarda numuneler alınmış ve insan idrarının karekterindeki değişim incelenmiştir. Birinci set deney için toplanan idrar numunesi idrar toplama tanklarındaki şartların sağlanması amacıyla 1:1 oranında seyreltilmiş ve 41 gün boyunca kapalı ortam şartları altında gaz transferi olacak şekilde bekletilmiştir. Bu süre içerisinde pH,üre ve amonyak miktarındaki değişimler zamana bağlı olarak şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Ürenin kapalı şartlar altında depolanması esnasında ayrışması (Fittschen ve Hahn, 1998)

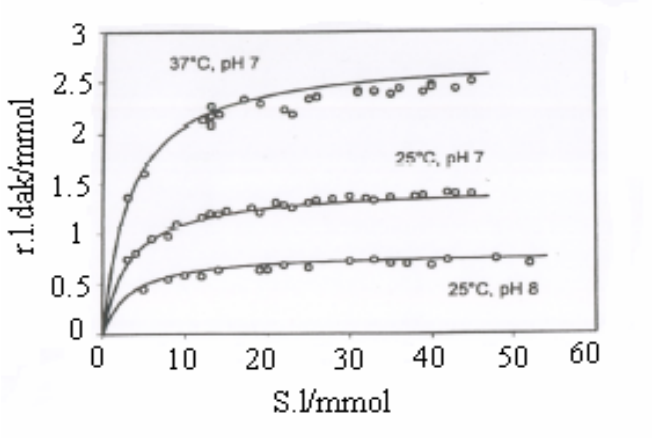
Fidaleo ve Lavecchia (2003) tarafından sentetik numunelerde enzimatik üre hidrolizine etki eden faktörleri belirlemek amacıyla deneysel bir çalışma yürütmüştür. Yapılan bu çalışmada; Üreaz enzimi konsanrasyonu,pH ve sıcaklığın üre hidrolizine etkileri incelenmiştir. Üreaz enzimi konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 25 ^{0}C sabit sıcaklıkta pH 7 de 25 mmol/l üre konsantrasyonunda 0,02-0,2 g/l arasında değişen üreaz enzimi konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Şekil 2.7 verildiği gibi artan üreaz enzim miktarı ile üre hidroliz hızının arttığı görülmüştür. Aynı çalışmada pH'ın etkisini belirlemek amacıyla 25 ^{0}C sıcaklıkta pH 4-9 aralığında 0,1 g/l üreaz konsantrasyonu içeren numunelerde deneysel çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şekil 2.7'de verilmiştir. Şekil 2.7'ye göre pH'ın maksimum reaksiyon hızı (v_{max}) üzerindeki etkisinin kinetik sabitler olan michael

sabiti (K_m) üzerine olan etkisinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Maksimum reaksiyon hızı pH 7 civarında elde edilmektedir.



Şekil 2.7 Üreaz konsantrasyonunun üre hidrolizine etkisi
(Fidaleo ve Lavecchia, 2003)

Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 25 ^{0}C ve 37 ^{0}C sıcaklıkta pH 7'de 0,1 g/l üreaz konsantrasyonu içeren numunelerde deneysel çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şekil 2.8'de verilmiştir. Buna göre artan sıcaklık ile hidroliz hızının arttığı söylenebilmektedir (Fidaleo ve Lavecchia, 2003).



Şekil 2.8 Farklı pH ve sıcaklık değerlerinde deneysel hidroliz hızları
(Fidaleo ve Lavecchia, 2003)

Udert ve diğerleri (2003) yaptıkları çalışmada idrar toplama tanklarındaki üre hidroliz hızını ve üreyi hidroliz eden bakterilerin etkisini incelemişlerdir. İki set deney çalışması yürütmüşlerdir. Birinci set deney çalışmasında biri referans olmak üzere

dört reaktör kullanılmıştır. Referans reaktörün dışındaki üç reaktör 250 ml taze idrar ve 750 ml bekletilmiş ve farklı işlemlere tâbi tutulmuş idrarla doldurulmuştur. Birinci reaktörde bekletilmiş idrar numunesi hiçbir ön işlemden geçirilmeden doğrudan beslenmiştir. İkinci reaktörde bekletilmiş idrar numunesi 10 dakika 7000 rpm santrifüj edildikten sonra 0,45 μm filtreden geçirilerek beslenmiştir. Üçüncü reaktörde bekletilmiş idrarın santrifüj ve filtreden geçirilmiş numune örneğine idrar çamuru karıştırılması ile elde edilen numune ile beslenmiştir. Birinci set deney reaktörlerindeki pH'ın artması, üreyi amonyağa hidroliz eden bakterilere bağlanmıştır. Birinci set deney reaktörlerinin tamamında amonyak oluşmuştur. Bu çalışmada hiçbir ön işlemden geçirilmemiş bekletilmiş idrarın hidroliz hızı 1820 g N m^{-3} d^{-1}(standart sapma ±110 g N m^{-3} d^{-1}), Santrifüj edilmiş ve filtreden geçirilmiş idrarın üre hidroliz hızı 260±30 g N m^{-3} d^{-1} ve santrifüj edilmiş , filtreden geçirilmiş ve idrar çamuru eklenmiş idrarın hidroliz hızı 230±40 g N m^{-3} d^{-1} olarak bulunmuştur. Santrifüj edilen ve filtreden geçirilen bekletilmiş idrar numunesinde amonyak oluşması serbest üreaz olduğunun bir göstergesidir. Serbest üreaz enzimi üre hidrolizinin ancak %14'ünü gerçekleştirmiştir.Bu nedenle askıdaki bakterilerin üre hidrolizinin asıl sebebi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın ardından Udert ve diğerleri (2003) birinci set deney çalışmasının sonuçlarını doğrulamak amacıyla ikinci bir set deney daha yürütmüşlerdir. Bu çalışmada iki reaktör kullanılmıştır. Birinci reaktöre hiçbir ön işlemden geçirilmeyen bekletilmiş idrara 20 g N 1^{-1} lik üre çözeltisi eklenilmiştir. İkinci reaktördeki bekletilmiş idrar numunesine santrifüj işlemi yerine tüm bakterilerin ayrıştığına emin olmak için 0,2 μm'lik filtreden geçirilerek 20 g N 1^{-1} lik üre çözeltisi eklenilmiştir. Hiçbir ön işlemden geçirilmemiş bekletilmiş idrardaki bakterilerin üre hidroliz hızı 2770 ± 230 g N m^{-3} d^{-1} ve filtre edilmiş idrardaki üre hidroliz hızı 630 ± 200 g N m^{-3} d^{-1} olarak ölçülmüştür.

Udert ve diğerleri (2003) yürüttükleri bir diğer deneysel çalışmada karışma olmayan borularda üre hidrolizini incelemişlerdir. Bu çalışma neticesinde düşey ve yatay borulardan alınan numunelerin hidroliz hızları sırasıyla 4610 ± 180 gN/m^3.gün ve 9860 ± 330 gN/m^3.gün olarak bulunmuştur. Hidroliz hızları arasındaki farkın boruların nemli yüzeylerinden numune alındığında azaldığı görülmüştür. İdrarın borulardan hızlı bir şekilde geçmesinden dolayı ürenin hidrolizi en fazla toplama tankında oluşmaktadır. Tablo 2.7'de idrarın toplama tankı ve borularda üre hidrolizi sonucu konsantrasyon değişimleri görülmektedir.

Tablo 2.7 İdrarda üre hidrolizi sonucu ölçülen parametreler ve literatür değerleri (Udert ve diğ., 2003)

Parametre	Birim	Toplama tankında üre hidrolizi		Borularda üre hidrolizi	Literatürdeki değerleri
		Taze idrar	Bekletilmiş idrar	Taze idrar	İdrar
Amonyak	mg N/l	254	1270	386	480
Üre	mg N/l	5810	73	8750	7700
Fosfat	mg P/l	367	76	559	740
Kalsiyum	mg/l	129	28	168	190
Magnezyum	mg/l	77	1	121	100
Sodyum	mg/l	2670	837	3730	2800
Potasyum	mg/l	2170	770	2250	2200
Sülfat	mg SO_4/l	748	292	1350	1500
Klorür	mg/l	3830	1400	5230	3800
Karbonat	mg C/l	-	966	<5	-
Toplam KOİ	mg O_2/l	8150	1650	9700	-
pH		7,2	9,0	6,0	6,2

İşlek (2004) İnsan idrarında üre hidrolizi uygulama esaslarını belirlemek amacıyla gerçek ve sentetik idrar numunelerinde asit ve alkali ortam koşullarında enzimatik olarak incelemek için bir deneysel çalışma yürütmüştür. İnsan idrarındaki ürenin asidik koşullarda kimyasal hidrolizinin gerçekleşip gerçekleşmediğini kontrol etmek amacıyla 6000 mg/l üre ile hazırlanan sentetik numunede pH 1-4 aralığında yapılan çalışmada amonyağa dönüşüm elde edilmemiştir. Yapılan diğer bir çalışmada ise 20-40 yaş aralığındaki 20 kişiden alınan idrar örnekleriyle hazırlanan gerçek numune üzerinde alkali, nötr ve asidik pH'larda yürütülen hidroliz denemelerinde amonyağa dönüşümün sınırlı olmasından dolayı yüksek verimler elde edilememiştir. Bu nedenden dolayı üreaz enziminin kullanıldığı bir başka çalışma yürütülmüş organik azot 116 saat sonunda 7930 mg/l'den 2400 mg/l'ye düşürülmüş ve % 70 amonyak dönüşüm verimi elde edilmiş, 169 uncu saatte ise organik azotun % 85'in amonyağa dönüştüğü belirtilmiştir. Üre hidrolizinden yüksek verimler elde edebilmek için prosesin başlangıçtan itibaren pH'ın kontrollü olarak yürütülmesi gerektiği belirlenmiştir. Üreaz enziminin daha etkin kullanılabilmesi ve hidrolizi gerçekleştiren bakterilerin aktif olabilmesi için optimum pH'ın 7 olması gerektiği ifade edilmiştir.

Hüskalar (2005) insan idrarında, farklı üreaz konsantrasyonlarının üre hidrolizi üzerine etkisinin incelenmesi için 20-45 yaş aralığında 8 kişiden alınan idrar örneklerinin birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit numune üzerinde üç set deney yürütmüştür. Bunlardan ilki (Set I) ham numuneye dışarıdan üreaz enzimi ilavesi yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Diğer iki deney ise ham numuneye 25 mg/l üreaz (Set II) ve 49 mg/l üreaz (Set III) enziminin ilave edilmesi şeklinde yürütülmüştür. Kompozit idrar numunesi (Set I) ile yürütülen üre hidrolizi deney sonuçlarından organik azotun amonyağa hidrolizi için bekletme süresinin oldukça uzun olduğu söylenebilmektedir. Deney çalışmasının başlatılmasından bir hafta sonra (168 saat) numunedeki organik azotun % 85'i amonyağa dönüşmüş, bu dönüşüm sırasında pH 7,8' den 9,2' ye yükselmiştir. 11.gün sonunda ise amonyak konsantrasyonu 560 mg/l den 5847 mg/l' ye yükselmiş ve organik azotun % 93' ü amonyağa hidroliz olmuştur. Kompozit idrar numunesine 25 mg/l üreaz enzimi ilave edilmesiyle (Set II) oluşturulan üre hidroliz deneyinde 1,5 saat sonunda organik azotun tamamına yakın kısmının amonyağa dönüştüğü görülmüştür. Bu zaman içerisinde amonyak konsantrasyonunda görülen azalmanın sebebi , amonyağın sıyrılması ve magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesinin oluşması gibi farklı iki mekanizma ile izah edilmektedir. Kompozit idrar numunesine 49 mg/l üreaz enzimi ilavesiyle (Set III) yürütülen üre hidrolizi çalışmasında da 25 mg/l üreaz ilaveli yürütülen çalışmaya benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneysel çalışmada da 1,5 saat sonunda organik azotun tamamının amonyağa hidroliz olduğu görülmüştür.

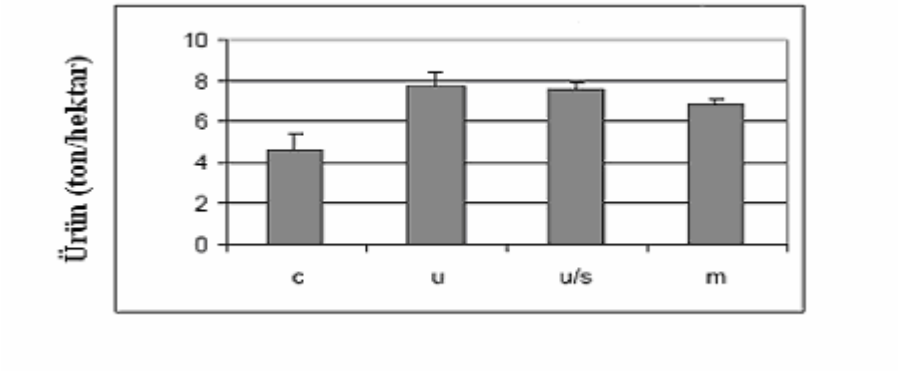
2.5 Akım Ayırımının Yapıldığı Ülkeler Ve Buralardaki Uygulamaları

Başta İsveç ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde ve Amerika'da bazı ekolojik tarımsal alanlarda idrarı ayrı toplayan tuvaletler kullanılmaktadır. İsveç'te 1990'lı yılların başında porselenden yapılmış idrar ayıran (urine-diverting) tuvaletler kullanılmaya başlanmıştır (Schönning, 2001). Geleneksel olarak Çin de idrar ve fekalin tarımda kullanılması daha eskiye dayanır. 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 idrarı ayrı toplayan kuru tuvaletler (dry latrines) kullanılmaya başlanmıştır (Carlander ve Westrell, 1998; Esrey ve diğ., 1998). Hindistan'ın Kerala şehrinde bir

bataklığın kurutulması amacıyla ile idrar ve fekali ayrı toplayan sistemler kullanılmıştır (Esrey ve diğ., 1998; Calvert, 1999). Meksika da 100 000 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 kuru idrar ayırma tuvaletleri kullanılmaktadır, çoğunlukla ayırım bir idrar kabı ile sağlanmaktadır (Gough, 1997; Esrey ve diğ., 1998). Birkaç tasarım Afrika'da özellikle Zimbabve, Kenya, Etiyopya gibi ülkelerde uygulanmaktadır (Ahlgren ve Evjen, 1999; Faul ve Doyle, 1999; Mogan , 1999; Sundin, 1999; Sudea, 2000).

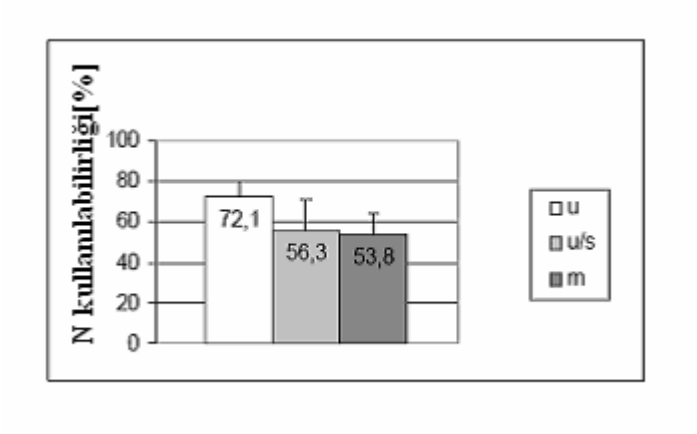
2.6 İdrarın Tarımda Kullanımı İle İlgili Çalışmalar

Simons ve Clemens (2003) tarafından insan idrarının tarımda kullanılması konusunda bir çalışma yapılmıştır. Almanya'nın Lambertsmühle adlı deneysel bölgeden alınan ayrık toplanmış insan idrarı ile çalışmalar yürütülmüştür. Deneylerde insan idrarı, büyükbaş hayvan fekali, büyükbaş hayvan fekali idrar karışımı ve mineral gübre kullanılarak pilot alanlar 60 kg NH_4^+-N/ha ve 50 kg NH_4^+-N/ha dozajlarda iki defa gübrelenmiştir. Kontrol alanlarına ise gübre uygulanmamıştır. İdrar toprağa pH 4.8'de verilmiştir. Uygulamalar neticesinde bitkinin verimliliği ile N giderimi karşılaştırılmıştır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi yapılan çalışmalarda aralarında çok fark olmadığı ancak en fazla verimin insan idrarında daha sonra büyükbaş hayvan dışkısı insan idrarı karışımında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 2.9 Gübre denemesi yapılmış bitkide verim(ton/hektar). c:kontrol, u:idrar, u/s:idrar + büyükbaş fekal karışımı,m:mineral gübre.

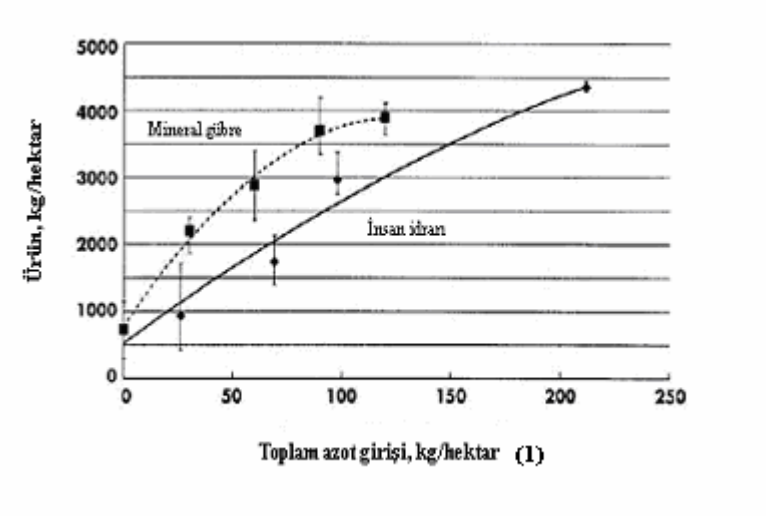
Şekil 2.10'da kullanılabilir azot miktarı % 72 ile en fazla insan idrarında bulunmaktadır ve sonra büyükbaş hayvan fekali insan idrarı karışımı izlemektedir.

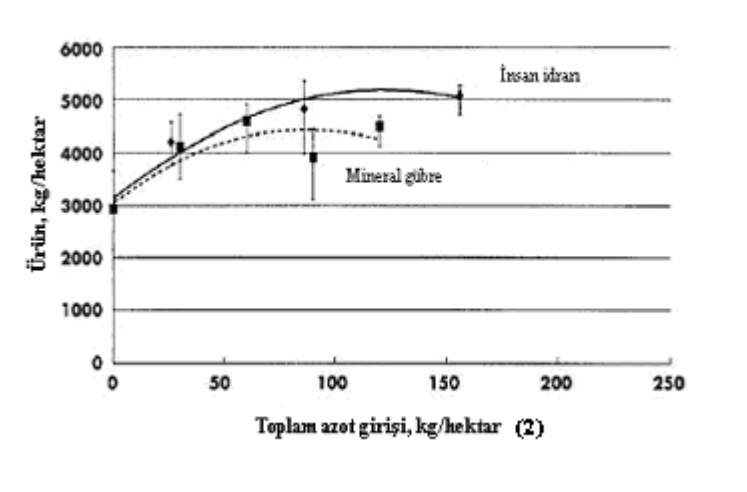


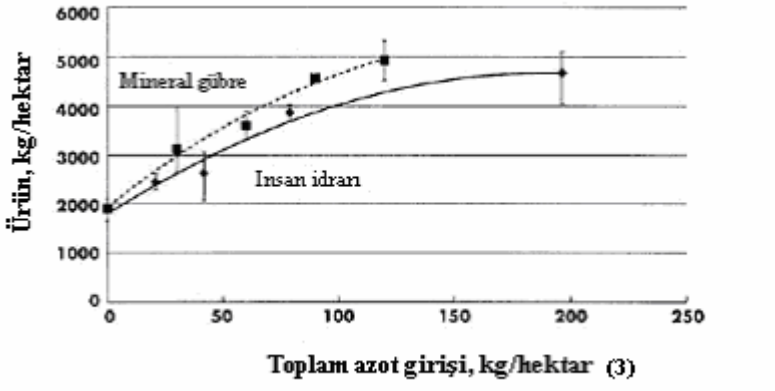
Şekil 2.10 Uygulanan gübrenin kullanılabilir azot oranı. u:idrar, u/s:idrar büyükbaş fekal karışımı, m:mineral gübre

Vinneras ve diğ. (2003) tarafından insan idrarının tarımsal alanda gübre olarak kullanılması ve ürün verimi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Mısır bitkisine insan fekali, insan fekali ve idrar birleşimi ve idrar gübre olarak ayrı ayrı uygulanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda insan idrarı kullanılan mısır bitkisinin daha iyi geliştiği gözlemlenmiştir. Çalışmada gübre olarak kullanılacak idrarın araziye nasıl uygulanması gerektiği de açıklanmaktadır. Buna göre gübre olarak kullanılacak idrarın alana uygulanır uygulanmaz toprak ile karıştırılması ve idrarın toprağa uygulanmasından hemen sonra nütrientlerin toprağa geçmesini sağlamak için su uygulanmalıdır. Gübre olarak kullanılacak idrarın seyreltilmesi gerektiği vurgulanmaktadır.

Şekil 2.11'de arpa bitkisi için insan idrarı ve mineral gübre kullanılmış ve ürün verimleri karşılaştırılmıştır. İnsan idrarı ve mineral gübre kullanılan arpa bitkisinde üretim miktarları birbirine çok yakın olduğu görülmekte ve insan idrarın gübre olarak kullanılabileceği tavsiye edilmektedir (Johansson ve diğ., 2001). .



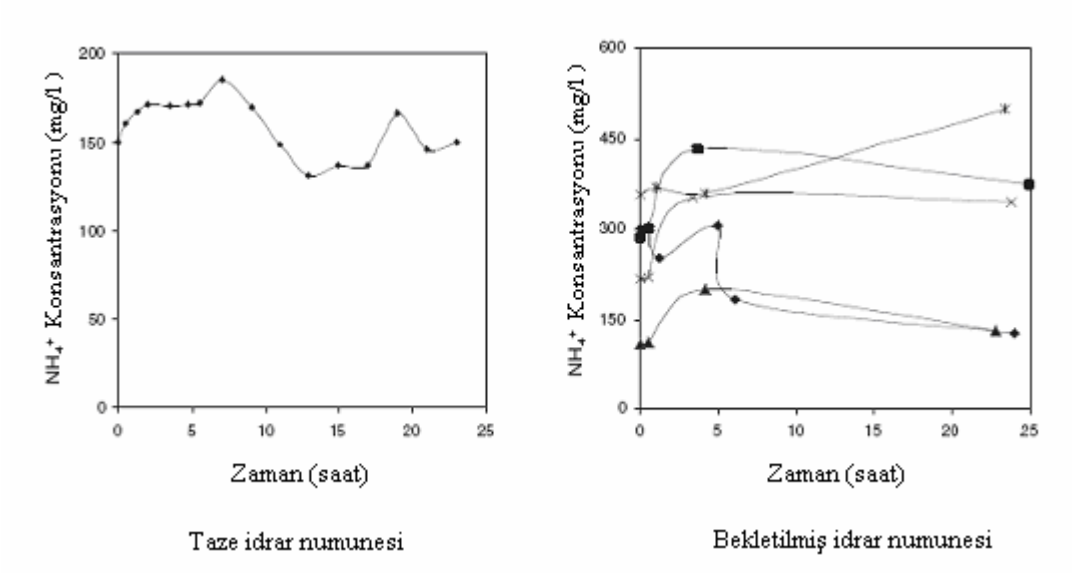




Şekil 2.11 Arpa bitkisinde insan idrarı ve mineral gübre kullanımı sonucu ürün veriminindeki karşılaştırma; (şekil 1: 1997, şekil 2: 1998, şekil 3: 1999 yılları için) (Johansson ve diğ., 2001).

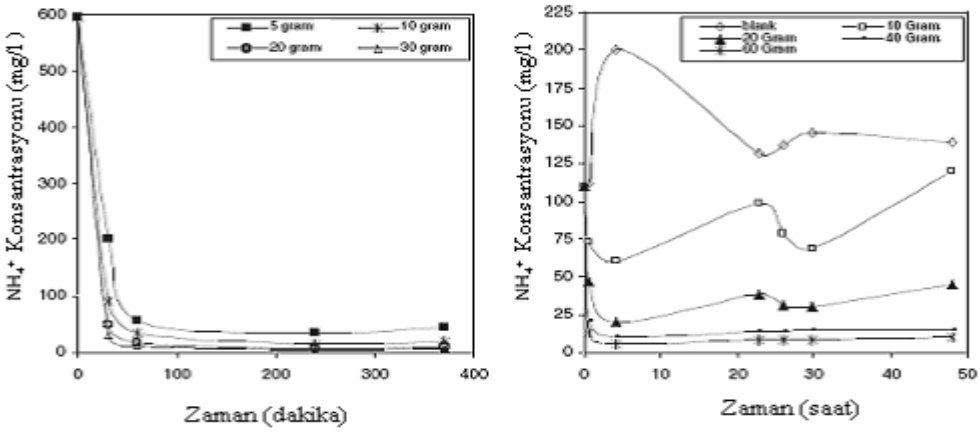
Beler Baykal ve diğ. (2004) tarafından insan idrarından iyon değişimi yöntemiyle klinoptilolit kullanarak amonyum giderilmesi ve geri kazanılması konusunda bir

deneysel çalışma yürütülmüştür. Çalışmada ilk önce amonyum konsantrasyonunun zamanla değişimi taze ve 1 gün bekletilmiş idrar numunelerinde incelenmiş ve bu incelemeler süresince amonyum konsantrasyonunun sabit kalmayıp sürekli değiştiği görülmüştür (şekil 2.12).



Şekil 2.12 Amonyumun zamanla değişimi

Sıvı fazdaki amonyum konsantrasyonu değişimi incelemesinden sonra farklı miktarlarda klinopitilolit kullanılmasıyla amonyum giderim verimleri kısa (6saat) ve uzun (24 saat) zaman aralıklarında incelenmiştir (şekil 2.13). Klinopitilolit'in 6 saat süreli uygulanması neticesinde % 93 (şekil 2.13a), 24 saat sonunda % 98 amonyum konsantrasyonunda giderim gerçekleştirilmiştir (şekil 2.13b). Ayrıca klinopitilolit miktarı arttıkça amonyum giderim veriminin arttığı belirtilmiştir.



Şekil 2.13 Farklı miktarlarda kullanılan klinopitilolit ile kısa ve uzun süreli amonyum giderme çalışması

Bu çalışmaların ardından değişik pH'larda musluk suyu ile klinopitilolit üzerinde tutulan amonyum yıkanarak desorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda insan idrarında uygun şartlarda klinopitilolit kullanılarak % 98'e varan oranlarda amonyumun giderildiği ve giderilen amonyumun % 63'e varan oranlarda geri kazanılabildiği bulunmuştur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda akım ayırım sistemiyle toplanan insan idrarı doğrudan sıvı gübre olarak kullanılabileceği vurgulanmaktadır (Kirshmann ve diğ., 1995; Kirshmann, 1998; Jönsson ve diğ., 2000). İnsan idrarının tarım alanlarında özellikle tahıl üretiminde kullanılabileceği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Simon ve diğ., 2003; Tidaker, 2003; Vinneras ve diğ., 2003). Yukarıda belirtildiği gibi Çin'de uzun zamandır insan idrarı tarımda belirli bölgelerde kullanılmaktadır. İşveç'de insan idrarının tarımda kullanılması konusunda son yıllarda ciddi çalışmalar gerçekleştirmiştir. Burada ekolojik yerleşkeler kurularak akım ayırımı ile idrarı toplayıp doğrudan tarımda kullanmaya başlamışlardır. Almanya'da seçilen pilot bölgelerde halen çalışmalar ciddi bir biçimde devam etmektedir.

Sulama Suyu Standartları

Dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta idrar içeriğinin sulama suyu standartları ile karşılaştırılmasıdır.Bir çok ülkede sulama suyuna ilişkin yasal sınırlama ve standartlar getirilmiştir. Tablo 2.8'de Food and Agriculture Organization (FAO, 1985) tarafından yayınlanan sulama suyu standartları görülmektedir.

Tablo 2.8. Food and Agriculture Organisation Sulama Suyu Standartları (FAO)

Potansiyel sulama problemi	**Birim**	**Kullanımda sınır değerler**		
		Hiç	**Dikkat edilmeli**	**Çok ciddi**
Tuzluluk				
EC_w	Mikromho/cm	700	700-3000	>3000
ya da				
TDS	mg/l	<450	450-2000	>2000
Sızıntı				
SAR=0-3 ve EC_w		>0.7	0.7-0.2	<0.2
3-6		>1.2	1.2-0.3	<0.3
6-12		>1.9	1.9-0.5	<0.5
12-20		>2.9	2.9-1.3	<1.3
20-40		>5.0	5.0-2.9	<2.9
Zehirlilik				
Sodyum (Na)				
Yüzey sulama	SAR	<3	3-9	>9
Püskürterek sulama	mek/l	<3	>3	
Klor (Cl)				
Yüzey sulama	mek/l	<4	4-10	
Püskürterek sulama	m^3/l	<3	>3	
Bor (B)	mg/l	<0.7	0.7-3.0	>3.0
Çeşitli etkiler				
Azot (NO_3-N)	mg/l	<5	5-30	>30
Bikarbonat (HCO_3)	mek/l	<1.5	1.5-8.5	>8.5
pH	Normal aralık 6.5-8			

Ülkemizde ise sulama suyunda dikkat edilmesi gereken parametreler ve sınırlamalar 7 ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği'nin 7.bölümde "Arıtılmış Atıksuların Sulamada Kullanılması" başlığı altında toplanmıştır. Tablo 2.9'da sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri görülmektedir. Literatürde idrar içeriğinin ortalama değerleri [pH'sı 6,2 (Larsen ve diğ., 1996), amonyum konsantrasyonu 400 mg/l (Simons ve Clemens, 2003), iletkenlik 9000-14000 mikrohmos/cm (Beler Baykal ve diğ., 2005), $BOİ_5$ 2400-3500 mg/l (Fittschen ve Hahn, 1998)] Sulama suyu kalite parametreleri ile karşılaştırıldığında; pH'nın I.sınıf su, amonyum konsantrasyonu kullanılabilir su limitlerinin çok üzerinde olduğu, iletkenliğin V.sınıf su limitlerinin yaklaşık 3 katına yakın değerlere sahip olduğu, $BOİ_5$'in de müsaade edilebilir değerlerin çok üzerinde olduğu görülmektedir. Bu karşılaştırma neticesinde idrarın doğrudan sulama suyu olarak kullanılmasının sulama suyu kalite parametrelerine uygun olmadığı görülmektedir.

Tablo 2.9 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri (SKKY, 1991).

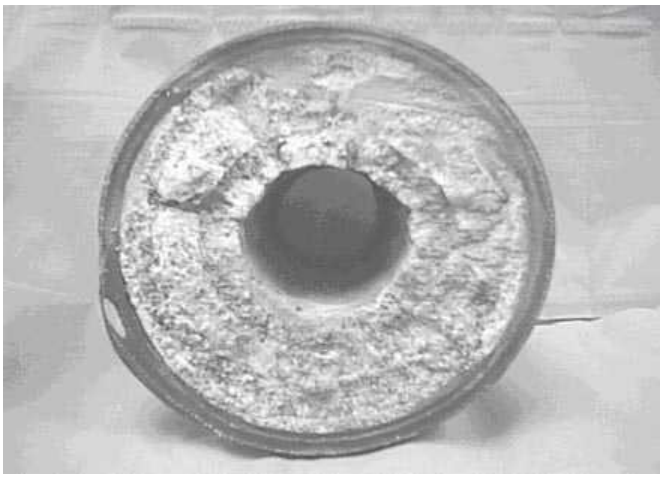
Kalite kriterleri	**I. Sınıf su** (çok iyi)	**II. Sınıf su** (iyi)	**III. Sınıf su** (Kullanılabilir)	**IV. Sınıf su** (ihtiyatla kullanılmalı)	**V. Sınıf su** (zararlı uygun değil)
$EC_{25}x10^6$ (microhmos/cm	0-250	250-750	750-2000	2000-3000	>3000
Fekal koliform /100 ml	0-2	2-20	20-100	100-1000	>1000
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-9	>9
$BOİ_5$ (mg/l)	0-25	25-50	50-100	100-200	>200
NH_4^+	0-5	5-10	10-30	30-50	>50

III Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi

Azot, alıcı ortama deşarj edildiğinde ötrofikasyona ve bunun sonucu olarak su kalitesinin bozulmasına neden olduğundan dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Bu nedenle, azot gideriminde kullanılan diğer yöntemlere (İyon değişimi, kırılma noktası klorlaması, hava ile sıyırma gibi fiziksel –kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntem olan nitrifikasyon-denitrifikasyon) göre uygulama kolaylığı olan, yüksek verimde azotu giderebilen ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanılmasından dolayı MAP çöktürmesi azot arıtımında önem taşıyan bir proses olarak öne çıkmaktadır.

3.1.1 MAP Katı Fazının Tanımı

Magnezyum amonyum fosfat (MAP) katısı, ilk olarak Rawn ve diğ. (1939) tarafından atıksu arıtma tesisi çamur üst fazı çıkış borularında görülmüştür (Parsons ve Doyle, 2004). MAP oluşumu ile ilgili problemlere karşı 1963 yılında atıksu arıtma tesisi yapılarında yüksek derecede dikkat edilmesi gerektiği belirtilmiştir (Borgerding, 1972; Boram ve diğ., 1975; Ohlinger ve diğ., 1998; Doyle ve diğ., 2000). MAP oluşumu, atıksu arıtma tesisisleri işletim ekipmanlarında özellikle borularda, pompalarda , havalandırıcılarda ve ızgaralarda çeşitli problemlere neden olmaktadır (Ohlinger ve diğ., 1998). Bu tür problemler arıtma tesisinin sağlıklı bir biçimde çalışmasını kısıtlamakta ve verimi düşürmektedir. Aynı zamanda sorunların giderilmesi pratik olmamakta ve yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamasıyla böyle tesis içi işletme problemleri de ortadan kalkmış olmaktadır. Şekil 3.1'de görülen atıksu borusunda zamanla oluşan MAP katısı borunun çeperini daraltmakta ve suyun akışını engellemektedir.



Şekil 3.1 Borularda MAP katısı oluşumu

İlk çalışmalar MAP'ın anaerobik sistemlerde boru çeperi ve teçhizatlarda birikmesi sonucu oluşan problemlerin çözümü amacı ile gerçekleştirilmiştir. Fakat daha sonraları nütrient bakımından zengin içeriğe sahip atıksulara magnezyum ilavesi ile amonyak ve fosforun MAP çöktürmesi ile ortamdan uzaklaştırılması biyolojik arıtma ile nütrient giderimine alternatif bir arıtma yöntemi olarak önerilmiş ve çeşitli endüstriyel atıksulardan yüksek konsantrasyonlardaki amonyağın giderimi için etkin bir arıtma yöntemi olarak gösterilmiştir (Kabdaşlı ve diğ., 1999). Yüksek verimler ile amonyak gideriminin gerçekleştirilebildiği bu yöntemin avantajları uygulama kolaylığı, azot ve fosforun birlikte giderimi ve ayrıca askıda katı madde, organik azot, krom ve KOİ parametreleri MAP çöktürmesi ile etkili bir biçimde giderilmesi ve çöktürme sonrası elde edilen çökeltinin yüksek nütrient içeriği nedeniyle gübre olarak ekonomik değerinin olması şeklinde sıralanabilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 2001).

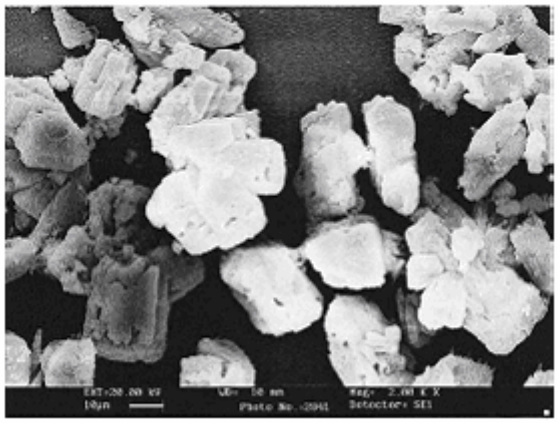
Son yıllarda amonyak konsantrasyonu yüksek bir çok endüstriyel atıksuda özellikle; deri, mezbaha, baskı ve boyama işlemleri içeren tekstil endüstrilerinde ve çöp sızıntı sularında (Kabdaşlı ve diğ., 1999; Kabdaşlı ve diğ., 2000a; Kabdaşlı ve diğ., 2000b; Zengin, 2001; Kabdaşlı ve diğ., 2002; Zengin ve diğ., 2002; Tünay ve diğ., 2004) , kok fabrikası atıksuyunda (Zdybiewska ve Kula, 1991) ve anaerobik farklı proses atıksuları çıkış sularında (Fujimoto ve diğ., 1991; Momberg ve Oellermann, 1992; Münch ve Barr, 2001; Loewenthal ve diğ., 1994; Maqueda ve diğ., 1994; Miles ve Ellis, 2001; Perez Rodriguez ve diğ., 1992; Ohlinger ve diğ., 1998; Battistoni ve diğ., 2001; Çelen ve Türker, 2001) MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 MAP Katı Fazı Yapısı Ve Özellikleri

MAP katısı; Mg^{2+} , NH_4^+, PO_4^{3-} iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi sonucunda meydana gelmektedir (Nelson *ve diğerleri*, 2003). MAP'ın yapısına göre genel reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow Mg\,NH_4\,PO_4.\,6H_2O$$

MAP hekza hidrat kristal halinde bulunan bir mineraldir (Kotsoukos ve diğ., 2000). Magnezyum amonyum fosfat beyaz bir kristaldir ve Ortorombik kristal yapıya sahiptir (Parsons ve Doyle, 2001). Bir mol MAP 245 gram olup; 1 gram NH_4-N 18 gram MAP oluşturmaktadır (Shin ve Lee., 1997). Magnezyum amonyum fosfat katısının yüzde ağırlık bakımından teorik içeriği: % 9,8 Mg, % 7,3 NH_4 , % 38,8 PO_4 ve % 44,1 su ve organik maddelerdir (Durrant ve diğ., 1999). Şekil 3.2'de pH 9'da çökeltilen MAP kristalleri görülmektedir.



Şekil 3.2 pH 9'da oluşan MAP kristalleri

Arnold ve Wolfram (1975) MAP çöktürmesi sonucu elde edilen katı faza santrifüj işlemi uygulamış ve bu işlem sonucunda 3 faz oluşmuştur.Yürütülen bu deneysel çalışmalar MAP katısının orta tabakada oluştuğunu göstermiştir. Bu çalışmada saf MAP katısının teorik olarak % 5.7'si N, % 28.5'i P_2O_5 ve % 9.7'si Mg'den oluştuğu belirlenmiştir. Ohlinger ve diğ. (1998) yaptıkları çalışmalarda MAP'ın çözünürlük çarpımını 13,26 olarak belirlemişlerdir.

3.1.3 MAP Çöktürmesine Etki Eden Faktörler

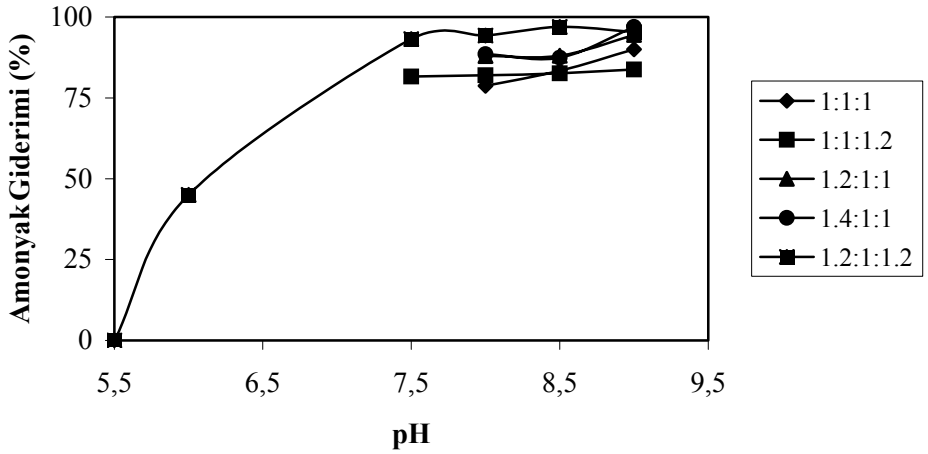
MAP çöktürmesi sonrası ulaşılan çıkış amonyak konsantrasyonuna diğer bir ifade ile proses verimine etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir;

- pH
- iyonik güç
- kompleks türlerin mevcudiyeti
- sıcaklık
- dozaj
- giriş amonyak konsantrasyonu
- kullanılan magnezyum kaynağının cinsi
- Reaksiyon süresi

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değeridir. MAP çözünürlüğü büyük oranda pH'a bağlıdır. MAP katı fazı alkali ortamda gerçekleşmekte ve asidik ortamda ise çözünmektedir.

MAP oluşumu için minimum pH'ın 7 olması gerekmektedir (Burns ve Finlayson., 1982). Zira pH'taki artış amonyum iyonlarının konsantrasyonunu azaltırken fosfat iyonu konsantrasyonunu artırmaktadır. Bu uygulamada yüksek azot ve fosfor giderme verimleri elde edebilmek için $MgNH_4PO_4.6H_2O$ katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu diğer bir ifade ile amonyak ve fosfat iyonlarının çöktürme sonrası ulaşılan çıkış konsantrasyonlarının minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır. Bu pH aralığı ortamın şartlarına göre değişebilmektedir. Ancak genel olarak 8-10 arasındadır (Tünay ve diğ., 1999). Booker ve diğ. (1999) anaerobik çamur çürütücü üst fazı üzerinde yürüttükleri deneysel çalışmada minimum MAP katı fazı çözünürlüğünün elde edildiği pH aralığını 9.0-9.4 olarak belirlemişlerdir. Çöp sızıntı suyu üzerinde yürütülen bir deneysel çalışmada ise MAP çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı 8.5-9.0 olarak saptanmıştır (Lin ve diğ., 1999). Dempsey (1997) in yürüttüğü deneysel çalışmada pH ayarı sodyum hidroksit (NaOH) ve magnezyum oksit (MgO) çözeltileri ile yapılmaktadır. Bu çalışmada % 90 'ın üzerinde amonyak giderimi elde edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkış suyunda gerçekleştirilen MAP

çöktürmesinde pH 8.5-9.5 aralığında maksimum amonyak gideriminin gerçekleştiği Şekil 3.3'de görülmektedir (Çelen ve Türker, 2001).



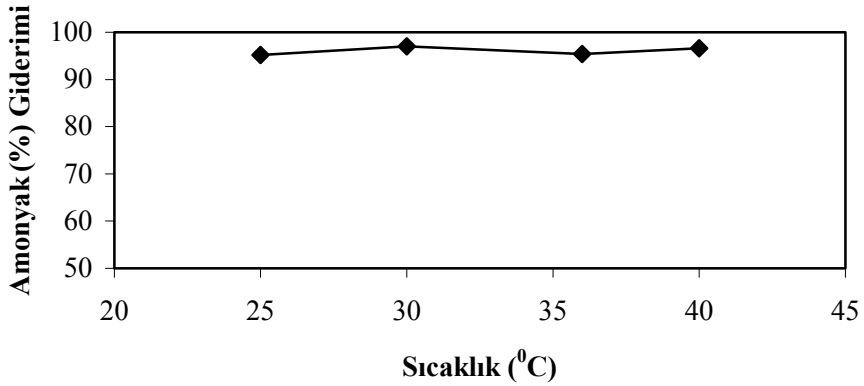
Şekil 3.3 Değişik $Mg:NH_4:PO_4$ oranlarında pH'a bağlı olarak amonyak giderim %'sindeki değişimler (Çelen ve Türker, 2001)

Shin ve Lee (1997) kok endüstrisi atıksularında yaptıkları çalışmada, amonyak ve fosfor giderimi için farklı pH değerlerinde MAP çöktürmesi gerçekleştirmiş ve en yüksek verim pH 10.5'ta % 98 ile %82.6 arasında bulmuşlardır. Schulze ve Rettmer (1991), evsel atıksuda yaptığı deneysel çalışmada minimum MAP çözünürlüğünün pH 8-10 aralığında gerçekleştiğini göstermişlerdir. pH'ın artması ile MAP katısının çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla MAP çöktürme verimi artmaktadır.

MAP çöktürmesinde diğer önemli bir faktör ise iyonik güç ve kompleks türlerin oluşumudur. Kompleks oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. Buna benzer olarak iyonik güç de MAP'ın çözünürlüğünü artırmakta ve ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak verimi olumsuz yönde etkilemektedir (Özcan , 2001).

MAP'ın çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Schulze ve Rettmer, 1991). Soğuk iklime sahip bölgelerde nitrifikasyon prosesi ile azot giderme verimi azalırken MAP çöktürmesi ile azot giderme verimi artmaktadır. MAP çöktürmesinde genellikle optimum sıcaklık 25^0C olarak verilmektedir (Maekawa ve diğ., 1995). Sıcaklık; proses verimine etki eden diğer faktörlerle karşılaştırıldığında daha az etkili

olan bir parametredir. MAP çözünürlüğü, sıcaklığın 0 ^{0}C den 20 ^{0}C ye yükselmesi ile maksimum seviyeye yükselmektedir. Sıcaklık; pH, denge reaksiyon sabitleri ve çözünürlük sabitlerini etkileyerek çöktürme verimini etkilemektedir (Durrant ve diğ.,1999). Sıcaklığın artmasıyla çözünürlük sabiti artış göstermektedir ve MAP katısının çözünürlüğü artmakla verim düşmektedir (Burns ve Finlayson,1982). Çelen ve Türker, (2001) yürüttükleri çalışmada 25-40 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda amonyak giderme veriminin önemli ölçüde etkilenmediğini belirtmişlerdir (şekil 3.4).

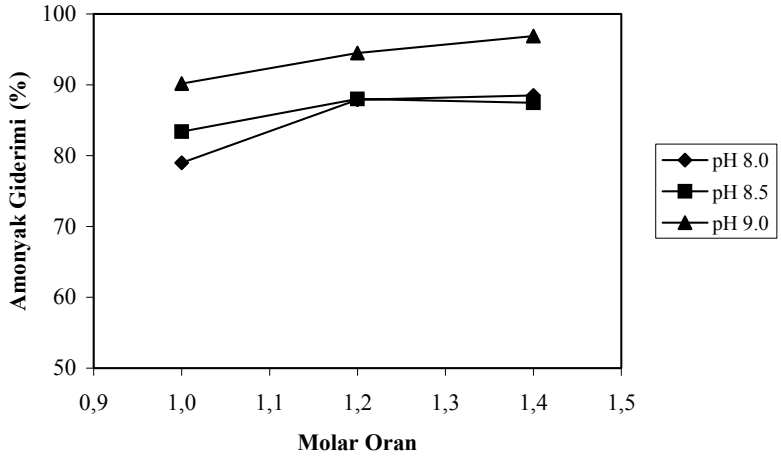


Şekil 3.4 Amonyak giderimin de sıcaklığın etkisi (Çelen ve Türker, 2001)

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamasının proses verimini etkileyen bir diğer faktör kullanılan kimyasalların dozajıdır. MAP çöktürmesinde amonyağın giderilmesi için atıksulara Mg^{2+} ve PO_4^{3-} tuzları ilave edilmelidir. Amonyak giderme verimi açısından ilave edilen bu tuzların dozajları önem taşımaktadır. MAP katı fazı için stokiyometri N/Mg/P:1/1/1 dir. Ancak bazı durumlarda amonyak giderim verimini artırmak amacıyla stokiyometrik üstü magnezyum ve fosfat dozajlarına başvurulmaktadır. Bu gibi durumlarda dozaj seçimi dikkatli yapılmadığında arıtma çıkışında yüksek fosfor konsantrasyonlarına rastlanabilmektedir. Diğer taraftan stokiyometrik üstü magnezyum dozlamaları ise MAP ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2$ katı fazının oluşumuna dolayısıyla amonyak giderme verimlerinde düşüşe neden olmaktadır (Durrant ve diğ., 1999).

Tünay ve diğ. (1997) deri endüstrisi atıksularında yapılan çalışmada stokiyometrik dozun %20 üzerinde magnezyum ve fosfor ilavesinin amonyak gideriminde önemli bir artış göstermediği, ancak diğer bir numunede magnezyumun %30 daha fazla ilavesi ile amonyak giderimin de %96 verime ulaşıldığı belirtilmiştir. Pace ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada magnezyum ve fosfat konsantrasyonlarının

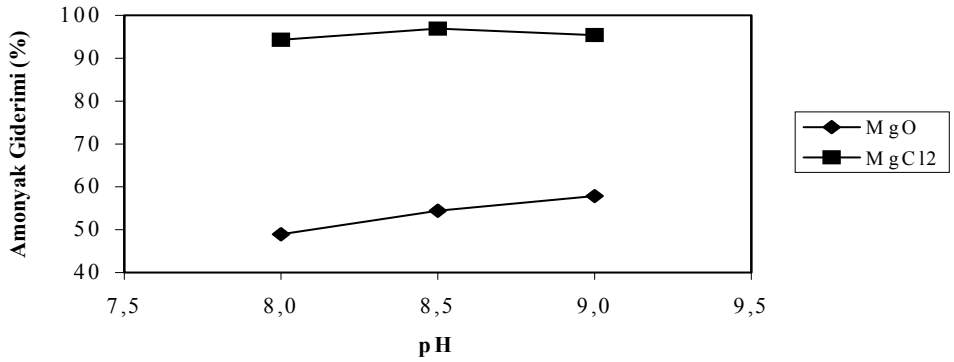
Mg/N/P molar oranlarının 2.4/1/2.4 olarak artırılması ile verimin %60'tan %80'e çıktığı belirtilmiştir. Stokiyometrik üstü dozlama başlangıç NH_4^+ konsantrasyonlarının düşük olduğu durumlarda kullanıldığında yüksek giderme verimleri sağlamaktadır. Ancak giriş NH_4^+ konsantrasyonlarının yüksek olduğu durumlarda Mg/N/P molar oranlarının 1.2/1/1.2 olacak şekilde artırılması ile daha iyi amonyak ve fosfor giderimi elde edilmiştir. Zdybiewska ve Kula (1991) kok endüstrisi atıksularında yürüttükleri deneysel çalışmada stokiyometrik ve stokiyometrik üstü dozlamanın MAP çöktürmesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.Bu çalışma sonucunda stokiyometrik dozda amonyak giderimi %47 iken stokiyometrinin 2 katı magnezyum ve fosfor ilavesiyle %85 verim elde edilmiştir. MAP çöktürmesinde %95 oranında NH_4^+ giderimi için ancak stokiyometrik üstü Mg ve PO_4^{3-} ilavesi ile mümkün olduğu belirtilmiştir (Dempsey,1997). Anaerobik ardışık kesikli reaktör çıkış sularında yapılan çalışmada Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} molar oranlarının 1.25 / 1 / 1 olarak artırılması ile pH 9.5'ta maksimum % 88 amonyak giderimi sağlanmıştır (Miles ve Ellis,2001). Siegrist (1996) tarafından anaerobik çürütücü üst fazında MAP çöktürmesinin uygulanması incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} oranları 1.3: 1: 1 olacak şekilde magnezyum oksit ve fosforik asit kullanılmıştır. pH 9'da yürütülen bu çalışma neticesinde %85-90 oranlarında amonyak giderilmiştir. Şekil 3.5'de pH 9'da artan stokiyometrik dozlama ile %90 ve üzeri amonyak giderimi elde edilmiştir (Çelen ve Türker, 2001).



Şekil 3.5 Farklı stokiyometrik oranlarda amonyak giderimi (Çelen ve Türker, 2001)

MAP çöktürmesinde kullanılan magnezyum kaynağının cinsi de azot giderme verimi üzerinde rol oynayan faktörler arasında sıralanmaktadır. Uygulamanın yüksek pH larda yürütülme ihtiyacı nedeniyle hem pH yı artırmak hem de magnezyum ihtiyacını karşılamak amacıyla çözünürlüğü yüksek olan $MgCl_2$ gibi tuzlar yerine MgO kullanımı söz konusu olabilmektedir. Bu durumda MgO in yavaş çözünme özelliği nedeniyle MAP çöktürmesi uygulamaları için daha uzun reaksiyon sürelerine gerek duyulmakta ve yeterli süre tanınmadığı takdirde sistem veriminde düşüşler gözlenmektedir. Son yıllarda MAP çöktürmesinde iletimi dışında herhangi bir maliyeti olmayan denizsuyu alternatif bir magnezyum kaynağı olarak zikredilmekle birlikte bu kaynağın kullanımında da uygun seyrelmenin seçilmemesi durumunda verimde düşüşlerin meydana gelmesi gibi kısıtlamalar söz konusudur (Kabdaşlı ve diğ., 2004). Rettmer, (1991) MAP çöktürmesinde genellikle alkali fosfat ve magnezyum tuzları kullanıldığını, ancak bu durumda atıksuyun tuzluluk oranında artış meydana geldiğini belirterek bu durumu önlemek için H_3PO_4 ve MgO'i alternatif kaynaklar olarak önermiştir. Bu çalışmada MgO yavaş çözündüğü için pH'daki yükselmenin daha uzun zaman aldığı çökeleğin saflığı ve susuzlaştırılabilme özelliklerinin iyileştiği; ayrıca MgO'in pH tamponlama kapasitesini artırdığı ve MAP çöktürmesi için gerekli magnezyum ihtiyacını karşıladığı rapor edilmiştir. (Arnold ve Wolfram, 1975). Bir başka çalışmada, MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak potasyum magnezyum sülfat kullanıldığı zaman yüksek amonyak giderme verimleri elde edilmekle birlikte atıksuyun potasyum bakımından kirlendiği belirtilmiş ve bu nedenle $MgSO_4$ kullanımı tavsiye edilmiştir.

Zdybiewska ve Kula (1991) tarafından evsel atıksu ile kok ve azot endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ ve MgO kullanılmıştır. Çalışma sonucunda $MgCl_2$ yerine MgO kullanıldığında endüstriyel atıksularda proses veriminde azalma görülürken evsel atıksularda herhangi bir değişim görülmemiştir. Bunun için Na_2HPO_4 ve $MgCl_2$ gibi alkali tuzlar kullanılmaktadır. Ancak bu kimyasalların ilave edilmesi ile yüksek konsantrasyonlarda tuzlar oluşmakta ve bu oluşum suyun tuzluluğunu artırmaktadır. Bu durumu önlemek için Mg ve PO_4 kaynağı olarak H_3PO_4 ve MgO kullanılmalıdır (Schulze-Rettmer, 1991). Çelen ve Türker, (2001) yaptıkları çalışmada magnezyum kaynağı olarak MgO kullanıldığında amonyak giderme verimi %60-70 iken $MgCl_2$ kullanıldığında verimin %95'e çıktığını sonucuna varılmıştır (şekil 3.6) .

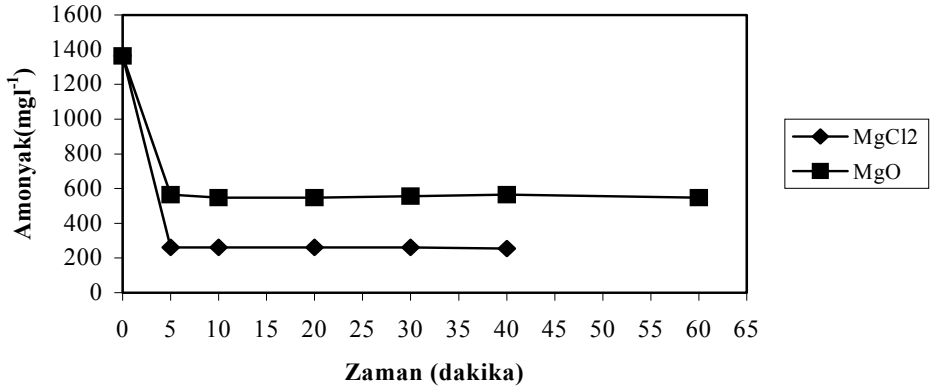


Şekil 3.6 Farklı Mg^{2+} kaynağının amonyak gideri üzerine etkisi (Çelen ve Türker, 2001)

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi sonucu elde edilen çökeleğin gübre olarak kullanılması veya bazı işlemlerden geçirilerek tekrar MAP çöktürmesinde kullanılması prosesin maliyetini azalttığından oldukça önemlidir. Rettmer (1991) evsel atıksularda amonyak ve fosfor gidermek için MAP çöktürmesi uygulamıştır. Yapılan deneysel çalışmada prosesin maliyeti nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi ile karşılaştırılmıştır. Magnezyum ve fosfor kaynağı olarak MgO ve H_3PO_4 kullanıldığı taktirde arıtma maliyeti her iki proses için 42 DM/m^3 atıksu olarak hesaplanmıştır. MAP çöktürmesi ile elde edilen gübre satılabildiği için proses maliyetini yarı yarıya azaltmaktadır. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde Mg kaynağı olarak bittern, deniz suyu ve $MgCl_2$ kullanıldığında sırasıyla %62, %72, %83 amonyak giderimi sağlanmıştır. Fosfor gideriminde ise bittern %99 ile en yüksek verime sahiptir. Deniz suyunun taşıma maliyeti yüksek olduğundan bittern'in en uygun Mg kaynağı olduğu belirtilmiştir (Shin ve Lee,1997).

MAP çöktürme prosesinde etkili diğer bir parametre reaksiyon süresidir. Zdybiewska ve Kula (1991) evsel, kok endüstrisi ve azot endüstrisi atıksularında reaksiyon süresinin MAP çöktürmesine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada 5-30 dakika arasında farklı sürelerde magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulanmış ve optimum reaksiyon süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir. Shin ve Lee (1997) tarafından yapılan çalışma da amonyak ve fosfor giderimi için minimum 10 dakika reaksiyon süresine ihtiyaç olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte 60 dakikayı geçen reaksiyon sürelerinde çıkış fosfor konsantrasyonu arttığı görülmüştür. Çelen ve Türker (2001) tarafından yapılan çalışmada MAP

çöktürme reaksiyonun dengeye ulaşması için 40 dakika süreye ihtiyaç olduğunu belirtilmiştir (şekil 3.7).



Şekil 3.7 Reaksiyon sürelerinin MAP çöktürmesine etkisi (Çelen ve Türker, 2001).

3.2 Azot Geri Kazanımında Ve Gideriminde MAP Çöktürmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Kabdaşlı ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmada deri endüstrisi atıksuyunda MAP çöktürmesini incelemişlerdir. Bu çalışmada dört farklı alternatif durum için MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Öncelikle ham numuneye iki farklı durumda MAP çöktürmesi uygulanmıştır (alternatif A). Numune I üzerinde pH 8'de amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesiyle MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Bu deneyde atıksudaki kalsiyum fosfat çökelebileceği dikkate alınarak kalsiyum ve amonyak stokiyometrisine eşdeğer fosfat ilave edilmiştir. Numune 2 de ise amonyağa %22 fazla magnezyum ilave edilerek deneyler yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda pH 9'da giderme verimleri NH_3^+-N, KOİ ve TKN için sırasıyla %75 , % 50-65 , %77 olarak ölçülmüştür. KOİ ve TKN için önemli giderim verimleri elde edilmiştir. Her iki numune için giriş toplam krom konsantrasyonu 86 mg/l ve 54 mg/l'den MAP çöktürmesi sonrası 12 mg/l ve 9 mg/l'ye indirilmiştir. Deri endüstrisine uygulanan bir diğer proses basit çöktürme ve polielektrolit ilaveli çöktürme sonrası MAP çöktürmesi uygulaması olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir (alternatif B ve B^*). Prosesler pH 8,5-9,0 aralığında gerçekleştirilmiştir. Basit çöktürme uygulamasında; askıda katılar,Çözünmüş TKN, krom ve sülfür gideriminin ham suya uygulanan MAP çöktürmesi sonucundan iyi

olmadığı görülmüştür. Polielektrolit eklenerek gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde alınan sonuçlar basit çöktürme ile alınan sonuçlara yakın olduğu görülmüştür. Her iki uygulamada KOİ giderimi çok düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. MAP çöktürmesi sonucunda; birinci ve ikinci durumda fosfat konsantrasyonları sırasıyla 41 mg/l ve 228 mg/l bulunmuştur. Ortamda alkalinite bulunmaması durumunda MAP çöktürmesiyle amonyak giderimindeki azalmayı belirlemek amacıyla basit çöktürme uygulamasına tâbi tutulmuş numune III'ün pH'sı 3,5'e düşürülmüş ve havalandırılmış, pH 9'da amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Fosfor dozu atıksudaki kalsiyumun, kalsiyum fosfat olarak çökelek oluşturacağı kabul edilerek belirlenmiştir. Başlangıçta 251 mg/l olan amonyak konsantrasyonu MAP çöktürmesi sonucunda 93 mg/l'ye indirilmiştir. Amonyak giderme veriminin düşme sebebi ortamda alkalinitenin bulunmaması olarak açıklanmıştır. Diğer bir çalışma da kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamasında koagülan olarak $FeCl_3$ kullanılmıştır (Alternatif C). Deneyler sonucunda kalsiyum fosfat katı fazı oluşmayacağı kabulü ile stokiyometrik oranda fosfor ilaveli numuneye $FeCl_3$ eklenmesiyle fosfor gideriminde önemli bir artış görülmüştür. Diğer bir uygulama ise biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulamasıdır (alternatif D). Atıksudaki magnezyumun dikkate alındığı ve amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi ile pH 8-9,5 arasında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ham numunede 86 mg/l bulunan amonyak konsantrasyonu pH 9'da 60 mg/l'ye indirilmesine karşın fosfor konsantrasyonunun arttığı görülmüştür.

Demirer ve diğ. (2005) anaerobik reaktör çıkış suyunda, MAP çöktürmesi anında Mg^{+2} konsantrasyonunun dengedeki pH'a ve amonyak giderimine etkisini incelenmiştir. Anaerobik reaktör hazırlamak için Washington State üniversitesi mandıra merkezinden taze mandıra gübresi toplanmış ve 4 ^{0}C sıcaklıkta saklanmıştır. Reaktörde anaerobik kültür tohumu kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı organik yük ve hidrolik bekleme zamanına sahip iki reaktör (R_1 ve R_2) kullanılmıştır. Bu reaktörlerin amonyak, toplam fosfor ve toplam çözünmüş madde konsantrasyonları birbirinden farklı değerlere sahiptir. MAP çöktürmesinde Mg^{+2} kaynağı olarak $Mg(OH)_2$ ve $MgCl_2.6\ H_2O$, fosfat kaynağı olarak da Na_2HPO_4 kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında , pH 8,50 (kontrollü) ve 7,45-7,93 (kontrolsüz) aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma neticesinde artan molar konsantrasyonlarda

$Mg(OH)_2$'ın pH'ı yükseltmesine karşılık $MgCl_2.6\ H_2O$ ise pH'ı düşürdüğü görülmüştür. Düşük molar konsantrasyonlarda $Mg(OH)_2$ kullanımının pH'ı yüksek değerlere çıkarttığı için dezavantajlı olduğu belirtilmiştir. Reaktör çıkışından alınan numunenin başlangıç pH'sındaki değişmenin amonyak giderim verimini etkilemediği görülmüştür. Her iki reaktörde %90'ın üzerinde amonyak giderimi elde edilmiştir. Mg^{2+} kaynağı olarak $MgCl_2.6\ H_2O$'nın daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Tünay ve diğ. (2004) deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin performansını ve biyolojik arıtılabilirliğe etkisini incelemişlerdir. Ham deri atıksuyuna biyolojik arıtma uygulanmadan önce iki kısımdan oluşan kimyasal arıtım prosesleri uygulanmıştır. Birinci kısım arıtım, atıksuya havalandırma ile sülfür oksidasyonu uygulanmış ancak su kalitesinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. İkinci kısım arıtmada ise atıksuya çökelme ve MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Çökelmenin hızlı ve verimli gerçekleşmesi için 10 mg/l anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Çökelme neticesinde %35 askıda katı madde ve % 21 KOİ giderimi sağlanmıştır. MAP çöktürmesinde farklı kimyasal madde dozajlarında geniş pH aralığında çalışılmıştır. Optimum MAP çöktürmesi verimi pH 9'da magnezyum ve fosfat dozajları amonyağa ve amonyak artı kalsiyuma sırayla stokiyometrik olarak dozlanması ile elde edilmiştir. MAP çöktürmesinde ise %80 askıda katı madde ve % 60'a yakın KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. MAP'ın % 75 toplam azot giderimi ile biyolojik arıtmada gerekli azot kontrolünü minimize edebileceği belirtilmiştir. Biyolojik arıtmada daha ekonomik bir verim sağlamak için atıksu karekterlerine magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulanması gerekliliği vurgulanmaktadır.

Li ve diğ. (1999) tarafından ham çöp sızıntı sularında amonyum giderimi sağlamak amacıyla MAP çöktürmesi uygulamışlardır. Numuneler Hong Kong'da düzenli depolama alanlarından toplanmış ve soğuk odalarda deneysel çalışma süresince bekletilmiştir. Bu çalışmada 5618 mg/l ve 5325 mg/l NH_4^+-N konsantrasyonlarına sahip iki farklı numune toplanmıştır. Verimli bir biçimde MAP çöktürmesini uygulamak için değişik stokiyometrik dozajlarda kimyasal maddeler için üç farklı kombinasyon ($MgCl_2\ .6\ H_2O$ + $Na_2HPO_4.2H_2O$, MgO + %85'lik H_3PO_4 ve $Ca(H_2PO_4).{}_2H_2O$ + $MgSO_4.7H_2O$) kullanılmıştır. MAP çöktürmesi için başlıca kimyasal reaksiyon denklemleri;

$MgCl_2.6H_2O + Na_2HPO_4.12H_2O + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O\downarrow + 2NaCl$

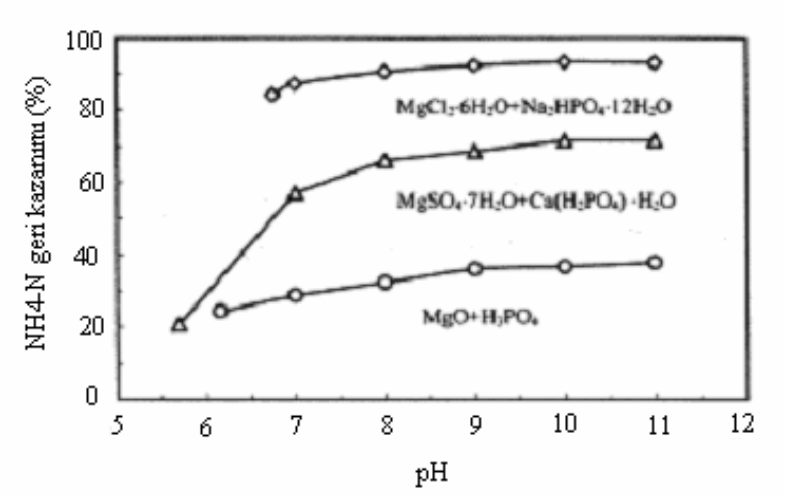
$MgSO_4.7H_2O + Ca(H_2PO_4).H_2O + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O\downarrow + CaSO_4\downarrow$

$MgO + \%85\ H_3PO_4 + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O\downarrow + H_2O$

Şeklinde gösterilmektedir.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi çalışma sonucunda ; $MgCl_2$ .6 H_2O ve $Na_2HPO_4.2H_2O$ kimyasal bileşikleri 1 Mg^{2+}: 1NH_4: 1PO_4^{3-} stokiyometrik oranında ve pH 8,5-9 aralığında ham çöp sızıntı suyu giriş NH_4^+-N değeri 5618 mg/l den 112 mg/l'ye düşürülerek yüksek amonyak giderim verimi elde edilmiştir.

$MgCl_2$ .6 H_2O ve $Na_2HPO_4.2H_2O$ kimyasalları kullanılmasıyla yüksek NH_4^+-N giderim verimi elde edilmesine karşılık arıtılmış çöp sızıntı suyunda yüksek tuz konsantrasyonu , toplam çözünmüş katı (TÇM) ve sabit çözünmüş katı (SÇKM) miktarlarının arttığı görülmüştür. Bu durum MAP çöktürmesi sonrası biyolojik arıtma prosesinde mikrobiyal aktiviteyi etkileyeceğinden dikkat edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Diğer iki kombinasyon (MgO + %85'lik H_3PO_4 ve $Ca(H_2PO_4)_2$ H2O + $MgSO_4.7H_2O$) çöktürme sonrasında tuzluluğu minimize edebilmekte ancak daha düşük amonyak giderimi elde edilmektedir.



Şekil 3.8 Farklı kimyasal reaktanların MAP çöktürmesinde amonyak giderimine etkisi (Li ve diğ., 1999)

Kabdaşlı ve diğ. (2003) tarafından protein geri kazanımı ile deri endüstrisi atıksuyundan azot giderimi için deneysel çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada farklı arıtma proseslerinin protein giderimi üzerindeki verimleri belirlenmiştir. Bu amaçla protein çöktürmesi için ; asidifikasyon, metal ilavesi, polielektrolit ilavesi ve MAP çöktürmesi uygulamaları yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda pH 2,5-3 arasında asidifikasyon uygulaması ile %60 protein giderimi gerçekleştirilmiştir. Metal ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürmede $ZnSO_4$ ve $FeCl_3$ kullanılmıştır. Bu uygulamada en yüksek protein giderimi pH 3,28'de 1,000 mg/l $FeCl_3$ çözeltisinde %70 olarak bulunmuştur. Polielektrolit ile gerçekleştirilen deneyde protein verimi oldukça düşük değerlerde bulunmuştur. MAP çöktürmesi uygulamasında partiküler azotun tamamı ve amonyağın %85'i etkili bir biçimde giderilmiştir. Protein çöktürmesi ile MAP çöktürmesinin birlikte uygulandığı durumda çok yüksek azot giderimi elde edilmiştir.

Miles ve Ellis (2001) tarafından anaerobik olarak arıtılmış atıksulardan nütrient giderimi için MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Domuz üretme çiftliği anaerobik ardışık kesikli reaktör çıkış suyunda deneyler yürütülmüştür. Magnesyum amonyum fosfat çöktürmesindeki optimum koşulların belirlemek amacıyla GESM (Geochemical Equilibrium Speciation Modelling) kullanılmıştır. MAP çöktürmesi deneylerinde magnezyum kaynağı olarak MgO ve fosfat kaynağı olarak KH_2PO_4 bileşikleri kullanılmıştır ve Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} oranları 1.25: 1:1 olacak şekilde dozlanmıştır. Bu çalışmada pH 9-9,5 aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesi sonucunda 1500 mg/l başlangıç azot konsantrasyonundan 10 mg/l 'den daha düşük değerlere inilerek % 88 amonyak giderim verimi elde edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğ. (2000) tarafından yapılan deneysel çalışmada organik madde ve amonyak bakımından zengin içeriğe sahip düzenli depolama sızıntı suyu ve anaerobik olarak arıtılmış çöp sızıntı suyunda magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile amonyak giderim verimi incelenmiştir. MAP çöktürmesi pH 6-9 aralığında gerçekleştirilmiştir ve magnezyum klorür ve sodyum hidrojen fosfat kimyasal maddeleri stokiyometrik dozda uygulanmıştır. Anaerobik arıtılmış çöp sızıntı suyuna ayrıca $FeCl_3$ ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda 2365 mg/l NH_3-N konsantrasyonuna sahip ham numune pH 8'de gerçekleştirilen çöktürme sonrasında 217 mg/l NH_3-N konsantrasyonuna indirilerek

% 91 amonyak giderim verimi elde edilmiştir. Aynı ham numunede pH 8,53'te gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde %81 KOİ giderimi sağlanmıştır. Anaerobik arıtılmış ve $FeCl_3$ ilave edilmiş 2170 mg/l NH_4-N konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyuna pH 7,49'da MAP çöktürmesi uygulaması sonucunda 185 mg/l konsantrasyona indirilerek % 91 amonyak giderim verimine ulaşılmıştır. Ayrıca amonyak giderimi için 24 saat havalandırma uygulanarak 6, 12 ve 17 saatleri sonunda % 45, % 80 ve %85 giderim elde edilmiştir.

Arnold ve Wolfram (1975) gübre endüstrisi atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmada MAP çöktürmesi ile amonyak giderimini ve MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörleri incelemişlerdir. Bu çalışmada magnezyum ve fosfor kaynağı olarak potasyum magnezyum fosfat ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Söz konusu deneysel çalışmada stokiyometrik doz çöktürme vasıtaları ve pH ayarı için kireç kullanıldığı durumda istenen verimler elde edilememiş, pH 8.5-11.2 arasında elde edilen amonyak giderim verimleri % 33-50 arasında bulunmuştur. Diğer deneyde ise önce H_3PO_4 ve kireç dozu sabit tutularak farklı magnezyum dozları uygulanmış daha sonra magnezyum ve kireç dozları sabit tutulup farklı H_3PO_4 dozları kullanılmış ancak amonyak gideriminde yine istenilen verim artışı elde edilememiştir. Atıksudaki kirecin fosfat ile reaksiyona girdiği ve MAP oluşumunu engellediği düşüncesi ile pH ayarında NaOH kullanıldığı durumda en yüksek amonyak giderimi veriminin elde edildiği görülmüştür. Mg/N/P oranının 1/1/0.92 olduğu ve pH ayarının NaOH ile yapıldığı durumda amonyak giderme verimi % 96 olarak elde edilmiş ve çıkış akımında ise amonyak konsantrasyonu 25 mg/l 'nin altına düşmüştür.

Tünay ve diğ. (1997) tarafından deri endüstrisi atıksularından MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi incelenmiştir. Sentetik numuneler üzerinde yürütülen bu çalışmada amonyağın 8 ile 10 pH aralığında çözünürlüğünün en düşük değerde olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada 200 mg/l giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde pH 8.5 ve 9.3 de gerçekleştirilen MAP çöktürmesi neticesinde çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 mg/l ve 24 mg/l olarak bulunmuştur. pH 10 da yapılan deney sonucunda ise MAP ile birlikte magnezyum fosfat katı fazının da çökmesi sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonu 67 mg/l olarak bulunmuştur. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi, sülfür oksidasyonu uygulanan deri endüstrisi atıksuyuna 3 farklı durumda uygulanmıştır. Birinci durumda atıksu

numunesine amonyak konsantrasyonuna eşit miktarda magnezyum ve fosfat ilave edilmiştir.Çöktürme reaksiyonları pH 7.82'de gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda 1797 mg/l giriş amonyak konsantrasyonuna sahip atıksu 312 mg/l'ye düşürülmüştür ve %83 azot giderme verimi sağlanmıştır. İkinci durumda atıksu numunesine birinci durumdaki stokiyometrik dozlama kalsiyum konsantrasyonunun 2/3'ü kadar fosfat eklenmiştir. $Ca_3(PO_4)_2$ katı fazının çökelebileceği varsayılmıştır. Çöktürme pH 8.08'de gerçekleştirilmiştir ve çıkış amonyak konsantrasyonu 244 mg/l bulunarak %86 giderme verimine ulaşılmıştır. Üçüncü durumda ise giriş amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum konsantrasyonu toplamı kadar fosfat ilave edilmiştir. pH 7.96'da MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiş ve çıkış amonyak konsantrasyonu 150 mg/l'ye düşürülerek %92 giderme verimi elde edilmiştir. Bu üç durum neticesinde kalsiyum'un, MAP çöktürmesinde kalsiyum fosfat gibi çökelekler oluşturarak girişim yaptığı vurgulanmaktadır.

Shin ve Lee (1997) 100 mg/l amonyak ve 550 mg/l fosfor içeren kok endüstrisi atıksuyu üzerinde yürüttükleri MAP çöktürmesi uygulamalarında magnezyum kaynağı olarak denizsuyu, bittern ve $MgCl_2$ kullanmış ve sırasıyla % 72; % 62 ve % 83 amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. Bu deneysel sonuçlardan hareketle yapılan çalışmada, deniz kıyısında yerleşmiş olan tesislerde deniz suyunu taşıma maliyeti de sınırlayıcı bir faktör olmayacağından deniz suyu MAP çöktürmesi için alternatif bir magnezyum kaynağı olarak önerilmiştir.

Zengin (2001) yaptığı çalışmada deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkisini incelemiştir. Deneysel çalışmada bir büyükbaş hayvan deri işleme endüstrisinin atıksuları kullanılmıştır. Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın birinci kısmında MAP çöktürmesine etki eden faktörler değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda MAP çöktürmesinin uygulandığı deri endüstrisi atıksuları için süreden fazla etkilenmediği, kısa sürelerde dahi yüksek verimlerde amonyak giderimleri elde edildiği belirlenmiştir. MAP çöktürmesinin 15 dakikadan 1 güne kadar değişen reaksiyon sürelerinde amonyak giderme veriminde belirgin bir değişim olmadığı; aynı mertebelerde verimlerin elde edildiği görülmüştür. Deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulamasında reaksiyon süresinin, amonyak giderme verimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. pH 7,5 ile 9,5 aralığında

yürütülen deneysel çalışmada pH 9-9,5 aralığında en yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edildiği saptanmıştır. Bu koşullarda %90 giderme verimiyle amonyak konsantrasyonu 575 mg/l'den 63 mg/l mertebesine düşürülmüştür. Deri endüstrisinde bulunan magnezyumun bazı durumlarda yüksek değerler almasına karşın MAP çöktürmesi çerçevesinde, magnezyum kaynağı olarak tamamının fonksiyon görmediği dolayısıyla doz saptaması uygulaması yapılırken magnezyumun atıksu içindeki dağılımının ve kullanılabilirliğini belirlemek uygulanmasının gerektiği saptanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında MAP çöktürmesinin atıksu karakterine ve biyolojik arıtılabilirliğine etkisi değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda MAP çöktürmesinin basit çöktürmeye oranla çok daha yüksek düzeyde askıda madde ve organik madde giderdiği; bu gidermenin kimyasal çöktürme performansına yakın olduğu belirtilmiştir. MAP çöktürmesi sonucunda KOİ giderimi yaklaşık olarak %60 bulunmuştur. Deri endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürme yerine MAP çöktürmesi uygulaması yapılması ile hem amonyak giderilerek azot parametresine çözüm getirilmekte hem de ön arıtma performansı ve biyolojik arıtılabilirliği açısından kimyasal çöktürme ile eşdeğer avantajlar sağladığı ifade edilmektedir.

Şafak (2001) ham çöp sızıntı suyu numunesinde MAP çöktürmesi ile amonyak gideriminin incelenmesi amacıyla iki farklı deneysel çalışma yürütmüştür. İlk çalışmada atıksudaki magnezyum konsantrasyonu dikkate alınarak amonyak molar konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum, atıksuda bulunan kalsiyum'un fosfatla $Ca_3(PO_4)_2$ olarak çökeceği dikkate alınarak amonyak ve kalsiyum toplamlarına eşdeğer stokiyometrik dozda fosfat ilave edilerek, ikinci çalışmada ise atıksudaki mevcut magnezyum dikkate alınarak %10 stokiyometri fazlası magnezyum ve atıksudaki kalsiyum ile fosfatın $Ca_3(PO_4)_2$ olarak çökeceği dikkate alınarak stokiyometrik dozda fosfat ilave edilerek farklı pH'larda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Her iki çalışmada %90'ın üzerinde amonyak giderimleri elde edilmiş, stokiyometrik üstü MAP çöktürmesinde amonyak gideriminin %3 daha fazla gerçekleştiği belirtilmiştir. İki uygulama sonucunda MAP çöktürmesinin KOİ açısından önemli bir giderme sağlamadığı ifade edilmiştir.

Demirdilek (2002), magnezyum amonyum fosfat çöktürmesiyle azot gideriminde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğini teorik ve uygulama

esasları açısından araştırmıştır. Sentetik numuneler ile yapılan deneylerde iyonik gücün ve kalsiyum girişiminin sistem üzerindeki etkisi ve bu etkinin nasıl giderilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışma sonucunda, iyonik gücün çıkış amonyak konsantrasyonlarında 2-3 mg/l'lik bir artışa neden olduğu belirtilmiştir. Kalsiyum girişimi ise yüksek olduğu ve giderime ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir. Kalsiyum ilavesiyle çıkış amonyak konsantrasyonunun %30 arttığı gözlenmiştir. Kalsiyum girişimini engellemek için $CaCO_3$ şeklinde çöktürülüp giderilmesinde istenilen verime ulaşılamamıştır. Kalsiyum, $Ca_3(PO_4)_2$ şeklinde çöktürüldüğünde amonyak çıkış konsantrasyonunda 4-5 mg/l'lik bir iyileşme elde edildiği görülmüştür. Deri endüstrisi atıksuyunda amonyak konsantrasyonuna stokiyometrik oranda magnezyum içerecek kadar deniz suyu ilavesiyle gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde pH 9'da 98 mg/l olan giriş amonyak konsantrasyonu 55 mg/l'ye düşürülmüştür.

Özcan (2001) yürüttüğü çalışmada mezbaha endüstrisi atıksularında azotun geri kazanımı için MAP çöktürmesi uygulamıştır. Biyolojik olarak arıtılmış atıksuya amonyağa stokiyometrik oranda $MgCl_2.6H_2O$ ve $Na_2HPO_4.2H_2O$ ilavesi yapıldığında amonyak giderme veriminin pH yükselmesine bağlı olarak arttığı görülmüştür. Kimyasal madde dozajının, amonyak giderme verimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla stokiyometrinin %10 fazlası magnezyum ve fosfor dozları kullanıldığında verimde ilave artışların meydana gelmediği belirlenmiştir. Bu uygulama ile amonyak çıkış konsantrasyonları 24-30 mg/l arasında elde edilmiştir. KOİ giderimi stokiyometrik uygulamada %40 civarında elde edilmiştir. Stokiyometrik uygulamada fosfor konsantrasyonu MAP çöktürmesi sonrası 40 mg/l iken stokiyometrinin %10 fazlası magnezyum dozlamasında 30 mg/l konsantrasyonlarında ölçülmüştür. MAP çöktürmesinde klorür ve sodyum ilavesinden dolayı iyonik güçteki artışlar nedeni ile $MgCl_2.6H_2O$ yerine MgO kullanılarak proses verimi karşılaştırılmıştır. Bunun neticesinde $MgCl_2.6H_2O$ kullanıldığında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bundan dolayı iyonik gücün amonyak giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı görüşüne varılmıştır. MgO nun çözünme probleminin olabileceği göz önüne alınarak MAP çöktürmesi deneylerinde karıştırma sürelerinin 1,5 günden 2 haftaya kadar çıkarılmasının sistemin verimini etkilemediği görülmüştür. MAP çöktürmesi ham atıksuya da uygulanmış ve biyolojik arıtma sonrası uygulan MAP çöktürmesinde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar alınmıştır. Biyolojik arıtma

sonrasında uygulanan MAP çöktürmesinde çıkış KOİ değerleri deşarj limitlerini sağlasa da fosfor ve azot bakımından bu uygulamanın yeterli olmadığı görülmüştür. Buna karşılık, ham atıksuya MAP çöktürmesi uygulandığında ve ardından biyolojik arıtma gerçekleştirildiğinde, MAP sonrası çıkış azot konsantrasyonu nütrient ihtiyacını karşılamakta, fosfor ise biyolojik arıtmada kimyasal ilavesiyle giderilebilecek düzeylere düşmektedir. Yukarıda anılmayan bazı literatür çalışmaları Tablo3.1'deözetlenmiştir.

Tablo 3.1 Literatürde yer alan MAP çöktürmesi uygulamaları

Atıksu kaynağı	Kullanılan Reaktanlar	Stokiyometrik oran	Giriş konsantrasyonları (mg/l)		Giderim (%)		Optimum pH	Referans
			NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}		
Sentetik numune	Na_2HPO_4 $MgCl_2.6H_2O$	Mg:N:P=1:1:1	1800		95		9.6	Tünay ve diğ., 1997
Çöp sızıntı suyu	Na_2HPO_4 $MgCl_2.6H_2O$	Mg:N:P=1:1:1	2365		91		8.0	Kabdaşlı ve diğ., 2000
Anaerobik arıtma Çamuru	$Mg(OH)_2$	Mg:P=1:1.3	790	61	6	94	8.5 $Mg(OH)_2$	Munch ve Barr, 2001
Domuz üretme çifliği atıksuyunda	$MgCl_2.6H_2O$	Mg:P=1.6:1		572		91	9.0 (1M NaOH)	Burns ve diğ., 2001
Anaerobik arıtma çamur üst fazı	Kimyasal İlavesi yok	-	1090	58.2		80	8.78 (havalandırma)	Battistoni ve diğ., 2001
Anaerobik arıtma çamur üst fazı	$MgSO_4.7H_2O$	Mg:P=1.1:1	441-602	198-242		92	8.4-8.5	Yoshino ve diğ., 2003
Maya endüstrisi atıksuyunda anaerobik arıtma çıkış suyu	Na_2HPO_4 $MgCl_2.6H_2O$	Mg:N:P=1:1:1	735	5.8	84		9.2	Altinbas ve diğ., 2002a
Evsel +%2 sızıntı atıksularında anaerobik arıtma çıkışında	Na_2HPO_4 $MgCl_2.6H_2O$	Mg:N:P=1:1:1	60-92	8.2	77		9.2	Altinbas ve diğ., 2002b

3.3 İdrarda MAP Çöktürmesi Çalışmaları

Lind ve diğ. (1999) idrardan nütrient geri kazanılması için MAP çöktürmesi ile adsorpsiyonun birlikte uygulandığı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Sentetik idrar ile gerçekleştirilen çalışmada MAP çöktürmesi için 1,71 Mg: 2,21 P stokiyometrik oranında MgO dozlanmıştır . Deneyler pH 8,55-10,4 aralığında gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2'de 25 ml sentetik idrar numunesine farklı MgO miktarları kullanılarak giderme verimleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.2 Farklı MgO miktarları kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi giderim verimleri (Lind ve diğ., 1999)

MgO (g)	pH	Çökelti (g)	Giderim (%)		
			P (%)	K (%)	Ca (%)
0.04	8.55	0.1186	100	22	2
0.06	9.1	0.1476	100	28	2.5
0.12	9.55	0.1820	100	35	3
0.16	10.2	0.2208	100	42	4
0.24	10.4	0.3325	100	64	5.6

Çalışmada sentetik idrar numunesi MAP çöktürmesinden sonra adsorpsiyon (1 ve 2 nolu çalışma) ve MgO ile adsorbentlerin eş zamanlı karıştırılmasıyla (3 ve 4 nolu çalışma) 5 ile 10 dakika temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama neticesinde MAP + klinoptilolit %67-80 , MAP+Wollastonit %64-75 oranlarında azot giderim verimi gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.3'de MAP çöktürmesi ve adsorpsiyon'un birlikte uygulanması gösterilmiştir.

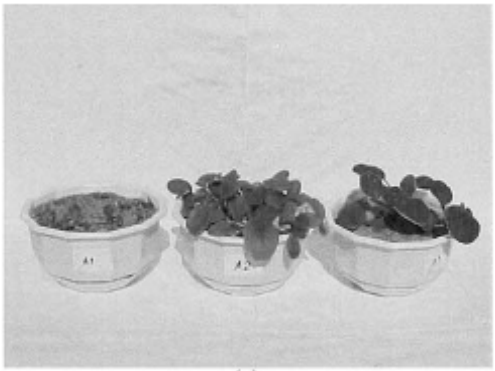
Tablo 3.3 Farklı zaman aralıklarında MAP+adsorpsiyon uygulaması

Uygulama zamanı	Struvit + Klinopitilolit % giderim	Struvit + Wollastonit % giderim
5 dakika	67	64
10 dakika	75	64
5 dakika	79	74
10 dakika	80	75

Ban ve Dave (2004) insan idrarında azot ve fosforu geri kazanmak için MAP çöktürmesi ile zeolit adsorbsiyonu'nun birlikte uygulandığı bir çalışma yürütmüşlerdir. Yüksek ve düşük konsantrasyonlarda kullanılan kimyasal madde ve zeolit miktarları için pH artışı ile azot ve fosfor giderimi belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda yapılan deneylerde 1 litre idrar için 0,5-3 g MgO ve 30-960 g zeolit , düşük konsantrasyonlarda yapılan deneylerde ise 0,005-0,5 MgO ve 7,5-120 g zeolit kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda insan idrarında azot ve fosfor geri kazanımı için optimum dozlama ; 0,1 g/l MgO ve 15 g/l zeolit konsantrasyonları olarak bulunmuştur. Bu dozlama ve MAP + Zeolit adsorbsiyonu ile 8000 mg/l giriş konsantrasyonuna sahip azot 1000 mg/l'ye , 1300 mg/l giriş konsantrasyonuna sahip fosfor ise 200 mg/l'ye indirilmiştir.

Literatürde MAP çöktürmesi sonucu elde edilen MAP katı fazı gübre olarak kullanıldığında bitkinin büyüme verimi ve toprağın ağır metal ve metal içeriğinin incelendiği çalışmalarda bulunmaktadır.

Li ve diğ. (2003) tarafından ham çöp sızıntı sularında amonyum azotu geri kazanımı sağlamak amacıyla MAP çöktürmesi uygulamışlardır. Verimli bir biçimde MAP çöktürmesini uygulamak için değişik stokiyometrik dozajlarda kimyasal maddeler için üç farklı kombinasyon ($MgCl_2$ .6 H_2O + $Na_2HPO_4.2H_2O$, MgO + %85'lik H_3PO_4 ve $Ca(H_2PO_4)._2H_2O$ + $MgSO_4.7H_2O$) kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda $MgCl_2$ .6 H_2O + $Na_2HPO_4.2H_2O$ kimyasalları ile pH 9'da ve Mg:N:P=1:1:1 molar konsantrasyonunda % 92 amonyum azotu giderimi ile en etkin verim elde edilmiştir.
MAP çöktürmesiyle elde edilen MAP katısının verimini kontrol etmek amacıyla; kontrol saksısı (N ve P ilavesi yapılmayan), MAP katısı ilaveli saksı ve N&P ilaveli saksı olmak üzere üç durum için *Flowering* cabbage*, Chinese chard , Water spinach ve Water convolvulus* bitkileri kullanılmıştır. Bitki tohumları ekimden 5 gün sonra filizlenmeye başlamıştır. Şekil 3.9'da MAP gübresi ve N&P gübre ilaveli bitkilerin büyüme oranları birbirine çok yakın olduğu ve kontrol saksısı bitkisinden çok yüksek olduğu görülmüştür.



(a) *Flowering* cabbage



(b) *Chinese chard*



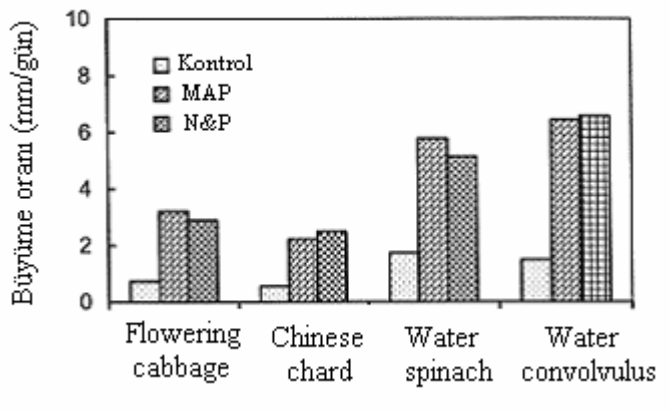
(c) *Water spinach*



(d) *Water convolvulus*

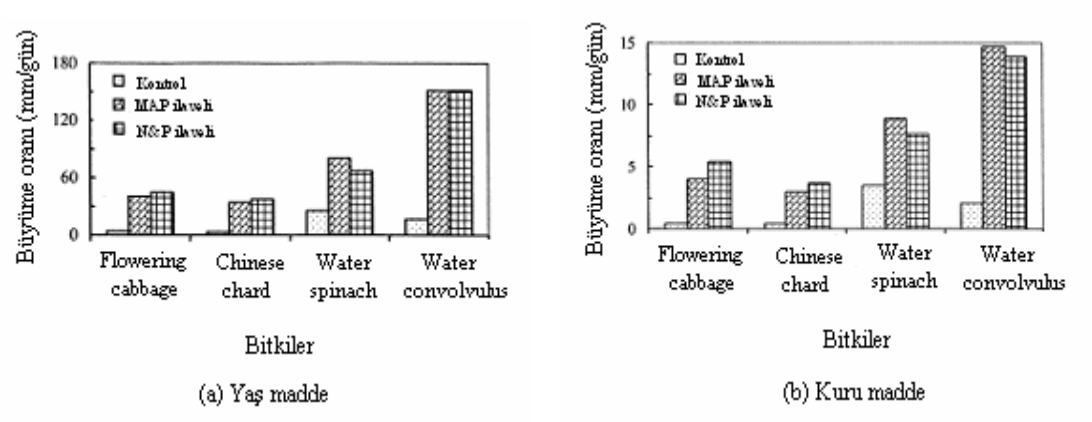
Şekil 3.9 a ve b uzun yapraklı, c ve d uzun saplı bitkilerin tohum ekiminden 33 gün sonraki görünümleri. Soldan sağa doğru; kontrol saksısı, MAP gübreli saksı ve N&P gübreli saksı (Li ve diğ., 2003) .

Bitki örnekleri 60 ^{0}C'de kurutulduktan sonra yükseklik olarak büyüme oranları ölçümü yapılmıştır. Şekil 3.10'da MAP ve N&P ilaveli Water convolvulus bitkisi büyüme oranı daha fazla olduğu görülmektedir.



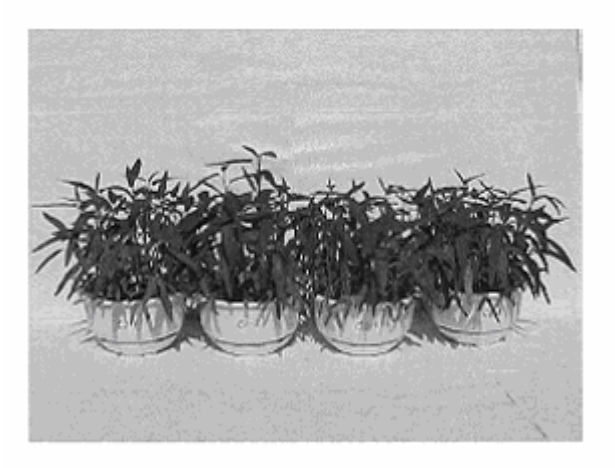
Şekil 3.10 Bitkilerin yükseklik olarak büyüme oranları (Li ve diğ., 2003)

Şekil 3.11'de bitkilerin yaş ve kuru ağırlıkları ayrı tartılarak büyüme oranları karşılaştırılmıştır. Ağırlık olarak büyüme oranları karşılaştırıldığında MAP ve N&P eklenen bitkilerin verimleri arasında fark olmadığı görülmüştür.



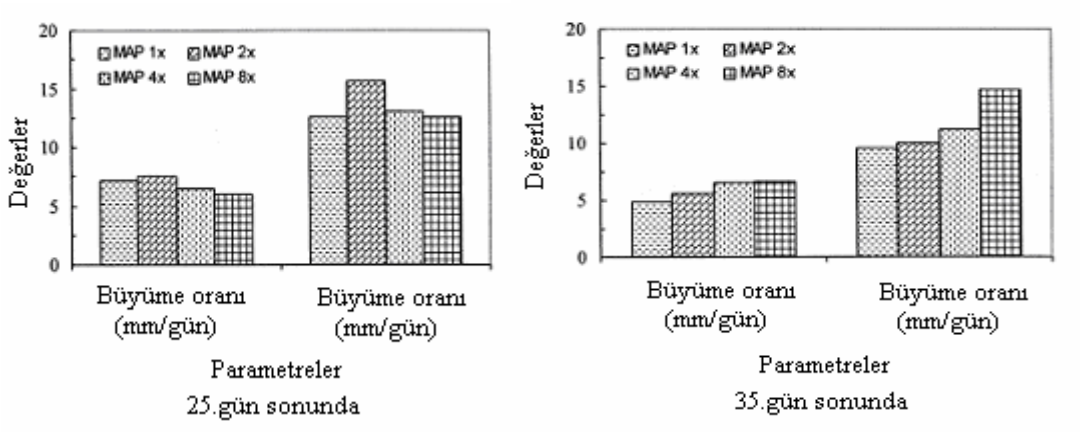
Şekil 3.11 Bitkilerin ağırlık büyüme oranları (Li ve diğ., 2003)

Li ve diğ. (2003) tarafından diğer bir deneysel çalışmada ise MAP katı gübresinin 1kat, 2kat, 4kat ve 8kat farklı miktarları kullanılarak *Water convolvulus* bitkisinin büyüme oranı incelenmiştir. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi deneyler sonucunda farklı miktarlarda kullanılan MAP gübresi için birbirine yakın sonuçlar alınmıştır.



Şekil 3.12 MAP katı gübresinin farklı miktarlarda bitkide kullanılması
(Li ve diğ., 2003)

Bitkiye optimum dozajın üzerinde MAP gübresi vermenin bitkinin büyüme oranında önemli artışlar oluşturmadığı görülmüştür.



Şekil 3.13 Farklı miktarlarda kullanılan MAP gübresinin 25. ve 35.gün sonunda büyüme oranları (Li ve diğ., 2003)

MAP gübresi kullanılan toprak ve ham toprakta ağır metal ölçümleri yapılmıştır. Tablo 3.4'de ölçümler sonucu karşılaştırılmıştır. MAP gübresi kullanılan toprakta ağır metal içeriğinin çok düşük seviyelerde olduğu görülmüştür.

Tablo 3.4 Ham toprak ve MAP gübresinin ağır metal miktarları (Li ve diğ., 200)

Örnekler	Metaller ($mg.kg^{-1}$)					
	Cr	Pb	As	Zn	Cu	Ni
Ham toprak	5.71	38.9	0.54	12.8	1.07	2.73
MAP	d.b	d.b	0.56	20.1	2.11	0.33

d.b.,belirlenen limit altı değer

Deneylerde kullanılan bitkiler üzerinde MAP ve N&P gübreli toprak analizleri yapılmış ve ağır metal içerikleri karşılaştırılmıştır. Tablo 3.5'de MAP katısı ile gübrelenen toprakta bakır'ın dışındaki tüm ağır metal içerikleri N&P gübreli topraktan düşük değerde olduğu görülmektedir.

Tablo 3.5 Kuru bitkide ağır metal miktarı

Bitki	Kullanılan Gübre türü	Metaller ($mg.kg^{-1}$ kuru bitki)				
		Cr	Pb	Zn	Cu	Ni
Flowering cabbage	MAP	0.06	5.81	110	8.98	1.11
	N&P	0.08	9.94	159	5.19	1.91
Chinese chard	MAP	d.b.	7.12	75	13.74	1.75
	N&P	0.06	9.43	127	7.43	5.67
Water spinach	Kontrol	d.b.	7.71	63	21.67	1.33
	MAP	d.b.	4.39	35	7.74	0.76
	N&P	0.14	8.94	59	8.04	0.73
	MAP1kat	d.b.	3.57	30	7.82	0.42
	MAP2kat	d.b.	3.40	29	8.52	0.82
	MAP4kat	d.b.	3.59	32	8.48	0.64
	MAP8kat	d.b.	2.91	32	8.74	0.64
Water convolvulus	Kontrol	d.b.	8.24	74	15.65	9.40
	MAP	d.b.	4.24	38	7.85	0.65
	N&P	d.b.	6.70	51	6.98	2.12

d.b., belirlenen limit altı değer

Deneylerde ayrıca bitkinin büyümesiyle alakalı diğer elementlerin içerikleri de ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. MAP gübreli toprakta fosfor ve magnezyum metal oranlarının yüksek değerlerde olduğu ve bu metallerin de bitkinin büyümesi ve gelişmesi için önemli bir kaynak olduğu vurgulanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Materyal ve Metot

Tüm deneyler laboratuar ölçeğinde gerçekleştirilmiş, deneysel çalışmalar sentetik ve gerçek numuneler üzerinde yürütülmüştür. Gerçek numuneler erkek ve kadın ağırlıkları eşit olmak üzere yaklaşık 30 kişilik bir gruptan temsil edici örnekler olarak toplanmıştır.

Toplanan numuneler, prosesi hızlandırmak ve gerçek duruma paralellik sağlamak üzere bir hidroliz aşamasından geçirilerek, üre amonyağa dönüştürülmüştür. Hidroliz, üreaz kullanılarak enzimatik olarak gerçekleştirilmiştir. İdrar numunesine 3,346 mg/l üreaz ilave edilmiş ve yaklaşık yirmi gün hidrolizin tamamen gerçekleşmesi için beklenilmiştir. Daha sonra bu numuneler üzerinde MAP çöktürmesi deneyleri yürütülmüştür

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamalarında sentetik numuneler için magnezyum ve fosfat kaynağı olarak $MgCl_2$. $6H_2O$ ve $(NH_4)H_2PO_4$ ve gerçek numuneler için magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$. $6H_2O$ ve MgO, fosfat kaynağı olarak da $Na_2HPO_4.2H_2O$ ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Farklı iyonların MAP çöktürmesine etkisinin belirlenmesi amacıyla KOH ve $CaCl_2$ bileşikleri kullanılmıştır. Deneylerin yürütülüşünde pH ayarı NaOH ile, numunenin asitlendirilmesi ise H_2SO_4 ile yapılmıştır. MAP çöktürmesi deneyleri 250 ml'lik erlenlerde karıştırılarak gerçekleştirilmiş, özellikle yüksek pH'da amonyak kaybını önlemek üzere erlenlerin üstü film ile kapatılmıştır. Çöktürme işlemi sonunda 0,45 μm membran filtre ve Milipore süzme düzeneği kullanılarak üst faz süzülmüş ve numune asitlendirilmiştir.

pH ölçümleri 0,001 duyarlıklı Orion 720 marka pH metre ile yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Deneyler sırasında uygulanan tüm ölçümler Standart Yöntem'lere göre yapılmıştır (APHA, 1998).

4.2 Deneylerin Yürütülüşü

İdrardan struvit çöktürmesiyle amonyak geri kazanılmasıyla ilgili deneysel çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür.

İlk aşamada idrar bileşimine uygun sadece amonyak, magnezyum ve fosfat içeren sentetik çözeltilerde çalışılmış bu çalışmadan struvit çöktürmesini ideal koşullardaki performansının belirlenmesi ve bunların gerçek numune sonuçlarıyla karşılaştırılışının esas alınması amaçlanmıştır. Deneyler ham idrar konsantrasyonuna eşdeğer azot konsantrasyonunun eşdeğerinin yanında idrarın 1:1 seyreltilmesine karşılık gelen seyreltilmiş numunelerde de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada idrar içeriğinde bulunan potasyum ve kalsiyum etkileri ayrıca incelenmiştir. Bütün deneylerde iki paralel numuneyle çalışılmış ve MAP çöktürmesi uygulamalarında kullanılabilecek geniş pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında gerçek idrar numunesi ve bunun 1:1 oranda seyrelme haline karşılık numunelerde MAP çöktürmesesi gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalarda iki paralel deney yürütülmüş ve geniş pH aralıklarında çöktürme uygulamalarına yer verilmiştir.

Bu çerçevede temel çalışma magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür, fosfat kaynağı olarak sodyum fosfat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak uygulama ile ilgili bazı konulara açıklık getirmek ve değerlendirme yapmak üzere aşağıda belirtilen deneysel çalışmalara yer verilmiştir;

- Magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit kullanılması ve bu uygulamanın stokiyometrik ve aşırı magnezyum dozlarında tekrarlanması
- Fosfat ilavesiz sadece magnezyum ilave edilerek oluşan çökeltilerin etkisi ve amonyak giderimi
- Struvit çöktürmesi sonrası katı faz ayrılarak çökelti özellikleri belirlenmiştir.

4.3 Deney Sonuçları

4.3.1 İnsan İdrarı Karekterizasyonu

Erkek ve kadın ağırlıkları eşit olmak üzere yaklaşık 30 kişilik bir gruptan temsil edici örnekler toplanarak kompozit numune oluşturulmuştur. Bu numune içerisine üreaz enzimi ilavesi yapılarak hidroliz işlemi uygulanmıştır. Tablo 4.1'de ham ve hidroliz olmuş insan idrarı karekterizasyonu verilmektedir.

Tablo 4.1 Ham ve hidroliz olmuş insan idrarı Karekterizasyonu

Parametreler	Birim	Taze	Hidroliz olmuş
pH	-	6,242	9,122
TKN	mg/l	7150	6946
NH_3-N	mg N/l	627	6664
PO_4-P	mg/l	350	244
Mg	mg/l	25	<Ö.L
Ca	mg/l	92	32
KOİ	mg/l	8187	7898
Organik N	mg/l	6523	282

Ö.L:Ölçüm limiti

Tablo 4.1 incelendiğinde taze idrar numunesindeki organik azotun hidroliz ile yüksek oranda amonyak azotuna dönüştüğü görülmektedir.

4.3.2 Sentetik Numuneler ile Yapılan Deneysel Çalışma

Tablo 4.2 A ve B sentetik deneyleri MAP çöktürmesi öncesi ve sonrası parametre değerleri

Parametreler		Deney A_1	Deney A_2	Deney B_1	Deney B_2
pH		9,002	9,001	9,000	9,001
NH_3-N (mg N/l)	Giriş	6961	6734	3640	3625
	Çıkış	235	230	116	114
PO_4-P (mg/l)	Giriş	15430	14904	8070	8034
	Çıkış	69	66	65,8	65,6
Mg (mg/l)	Giriş	12096	11684	6327	6298
	Çıkış	10	13,6	12,9	13,4

Tablo 4.2'de tipik idrar bileşimine karşı gelen sadece amonyak, fosfat ve magnezyum stokiyometrik oranlarda içeren numuneler ve 1:1 oranında seyreltilmiş idrara karşı gelen azot konsantrasyonlarında birbirine paralel ikişer deneyin sonuçları yer almaktadır. Çöktürme için uygun ancak dengeyi zorlamayan bir pH olan pH 9'da çalışılmış ve deneylerin hepsinde aynı pH değeri tutturulmuştur. Paralel yürütülen deneylerin birbiriyle son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Tablodan ham idrarı temsil eden A_1 ve A_2 deneylerinin sonuçları değerlendirildiğinde MAP çöktürmesi sonucunda NH_3-N 'nun %97 civarında son derece yüksek bir verimle giderildiği görülmektedir. Bu konsantrasyon literatürde idrarla yapılan struvit çöktürmesi sonuçlarıyla aynı mertebede olmasının yanında yüksek NH_3-N konsantrasyonu içeren diğer endüstri atıksularındaki struvit çöktürmesi sonuçları ile de aynı düzeydedir.

Kabdaşlı ve diğ. (2000) yürüttükleri çalışmada 2365 mg N/l amonyak konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyunda amonyağa eşdeğer stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozlarında pH 8'de % 91 amonyak giderimi elde edilmiştir.

Shin ve Lee (1997) 100 mg/l amonyak ve 550 mg/l fosfor içeren kok endüstrisi atıksularında çalışmalar yapmıştır. pH 7,5-10,5 aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesi neticesinde % 82,6 ile % 97 arasında verim elde etmiştir.

Arnold ve Wolfram (1975) yaptıkları çalışmada gübre endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulamıştır. Mg / N / P oranının 1 / 1 / 0,92 oranlarda deneyler aynı

şekilde yürütülmüş ve MAP çöktürmesi sonrası % 96 amonyak verimi elde edilmiştir.

Deneylerde magnezyum'un ortamda pek az kaldığı, kalıntı fosfat konsantrasyonunun ise daha yüksek düzeyde bulunduğu görülmektedir (Tablo 4.2).

A numunesinin 1:1 seyreltilmesi ile elde edilen B_1 ve B_2 deneylerinin sonuçları incelendiğinde struvit çöktürmesi ile azot gideriminin yine %97 gibi yüksek verimde gerçekleştiği , elde edilen amonyak azotu çıkış konsantrasyonu ise ham numuneyi temsil eden A_1 veA_2 numunelerinin yaklaşık yarı değerine sahip olduğu görülmektedir. İdrarın seyreltilerek toplanması daha yaygın bir uygulama olarak görüldüğü için struvit çöktürmesinin hem azot giderim verimi hem de kalan amonyak konsantrasyonu bakımından son derece uygun sonuç verdiği söylenebilmektedir. Burada ilginç olan nokta B_1 ve B_2 deneylerindeki fosfat ve magnezyum çıkış konsantrasyonlarının ham numuneyi temsil eden A_1 ve A_2 deneylerinin fosfat ve magnezyum çıkış konsantrasyonuna yakın değerler almasıdır.

Tablo 4.3 C ve D sentetik deneyleri MAP çöktürmesi öncesi ve sonrası parametre değerleri

Parametreler		Deney C_1	Deney C_2	Deney D_1	Deney D_2
pH		9,000	9,001	9,002	9,001
NH_3-N (mg N/l)	Giriş	6844	6894	3674	3691
	Çıkış	314	315	130	131
PO_4-P (mg/l)	Giriş	15170	15280	8142	8181
	Çıkış	92,5	93,3	77,6	78
Mg (mg/l)	Giriş	11892	11980	6383	6413
	Çıkış	7,2	7,2	8,7	9,7
K (mg/l)	Giriş	1100	1100	550	550
	Çıkış	-	-	-	--

Tablo 4.3'de stokiyometrik oranda azot ve fosfor ilavesinin yanında idrardakine eşdeğer miktarda potasyum bulunması halini temsil eden deneysel çalışmanın sonuçları görülmektedir. Bu deney sonuçlarıyla daha önce belirtildiği gibi bir yandan idrar kompozisyonuna daha yakın bir bileşim hedeflenmiş diğer yandan da potasyum

struvit çöktürmesinin kontrolü amaçlanmıştır. Bu deneylerde; yine hepsinde aynı ve Tablo 4.2'de verilen değerlere eşit pH'larda çalışılmıştır.

İdrardaki potasyuma karşılık gelen miktarda potasyum ilavesi yapılmış C_1 ve C_2 paralel deneylerininde birbiriyle son derece uyumlu sonuç verdiği görülmektedir. Bu çalışmalarda amonyak giderme verimleri Tablo 4.2'deki A_1 ve A_2 çalışma verimlerine göre %1- 1,5 civarında bir verim azalması görülmektedir. Buna karşın fosfat konsantrasyonunda küçük bir artış magnezyum da ise küçük bir azalma görülmektedir. Bu değişimler farklı yapıdaki bir çökeltinin oluşumuna işaret edebilir. Aynı tabloda D_1 veD_2 deney sonuçları yine potasyum ilaveli ancak 1:1 seyreltilmiş sentetik idrar bileşimini temsil etmekte olup iki paralel deneyin birbiriyle yüksek düzeyde uyum gösterdiği söylenebilir. Bu deney sonuçlarının Tablo 4.2'de B_1 ve B_2 ile karşılaştırıldığında yine çok küçük bir verim kaybına yol açtığı görülmekle birlikte potasyum etkisi C_1 ve C_2'ye göre belirgin bir şekilde azalmış, bunun yanında fosfat ve magnezyum çıkış konsantrasyonu da B_1 ve B_2 ile daha yakın değerler almıştır. Bu çalışmada idrara gerçek uygulamaya yakın bir bileşimde seyrelme yapılması halinde yine oldukça yüksek amonyak gideriminin mümkün olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 E ve F sentetik deneyleri MAP çöktürmesi öncesi ve sonrası parametre değerleri

Parametreler		Deney E_1	Deney E_2	Deney F_1	Deney F_2
pH		9,001	9,000	9,001	9,001
NH_3-N (mg N/l)	Giriş	7055	6876	3662	3659
	Çıkış	378	373	167	169
PO_4-P (mg/l)	Giriş	15639	15242	8117	8110
	Çıkış	59,6	58	55	53,9
Mg (mg/l)	Giriş	12260	11948	6363	6358
	Çıkış	9,7	9,6	7,5	7,5
Ca (mg/l)	Giriş	160	160	80	80
	Çıkış	21,3	22,8	19,5	17,6

Tablo 4.4'de yine stokiyometrik struvit çöktürmesi idrara eşdeğer azot konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları verilmiştir. Bu deneylerde potasyum yerine struvit çöktürmesinde verimi etkileme potansiyeli olan kalsiyum'un idrardakine eşdeğer konsantrasyonda ilavesi yapılmış ancak çöktürmede fosfat konsantrasyonu amonyağa stokiyometrik olarak ilave edilen kalsiyum için fazladan bir ilave yapılmamıştır. Bu deneylerde de çalışma pH'ları hepsinde 9 olmak üzere diğer sentetik deneylerle aynı düzeyde olmak üzere korunmuştur. Ham idrar halini karekterize eden E_1 ve E_2 deneylerinde giriş azot konsantrasyonunda hafif bir sapma olmakla birlikte iki deneyin oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. 1:1 seyrelmeyi temsil eden F_1 ve F_2 'de ise iki deneyin uyumu son derece yüksek olarak görülmektedir. E_1 ve E_2 deney sonuçlarının değerlendirilmesinde ortamda kalsiyum bulunmasının struvit çöktürmesinde azot giderimine etkisi oldukça belirgindir. Bu etki ile potasyum ve kalsiyum'un bulunmadığı Tablo 4.2'deki A_1 ve A_2 deney sonuçlarına göre çıkış amonyak azotu konsantrasyonu yaklaşık 150 mg N/l kadar artmıştır. Bu artış deneylerde kalsiyumun azalmasıyla paralel olarak gerçekleştiğinden muhtemelen kalsiyumun ortamdaki fosfatı $Ca_3(PO_4)_2$ olarak uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Tünay ve diğ., 1997; Kabdaşlı ve diğ., 2002;).

Ortamdaki fosfat konsantrasyonu bu çerçevede Tablo 4.2'deki A_1 ve A_2 deneylerindekine göre hafif bir azalma göstermiş buna karşın daha yüksek olması beklenen magnezyum konsantrasyonu ise A_1 ve A_2 ile aynı seviyede kalmıştır. Ancak amonyak giderme veriminde oluşan farkın yine son derece düşük bir düzeyde olduğu söylenebilir.

F_1 ve F_2 deney sonuçları incelendiğinde elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonlarının sistemde kalsiyum azalmasına bağlı olarak E_1 ve E_2'nin yarısından daha düşük değerler aldığı, dolayısıyla azot giderme veriminin yükseldiği söylenebilir. Bu durumda fosfat çıkış konsantrasyonları E_1 ve E_2'ye göre önemli değişmeler göstermezken magnezyum konsantrasyonları Tablo 4.2'de A_1, A_2 'nin ve B_1, B_2'ye göre daha düşük değer alması halinden tam tersi bir davranış göstermektedir.

4.3.3 Gerçek Numune ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

4.3.3.1 Magnezyum Klorür Kullanılarak gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi

Hidroliz olmuş idrar (ANS) numunesinin MAP çöktürme öncesi bileşimi Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 ANS numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyonları

PARAMETRELER	ANS1	ANS2	ANS3	ANS4
TKN (mg/l)	6746	6752	6682	6681
NH_3-N (mg N/l)	6472	6478	6410	6410
PO_4-P (mg/l)	237	237	235	235
Ca (mg/l)	31	31	31	31
Mg (mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
KOİ (mg/l)	7671	7677	7597	7597

Ö.L :Ölçüm limiti

Magnezyum klorür ($MgCl_2.6\ H_2O$) ve sodyum fosfat ($Na_2HPO_4.2H_2O$) kullanılarak Tablo 4.1'de verilen idrar numunesinin pH 8 ile 9,5 arasında çeşitli pH'larda yapılan struvit çöktürmesi deney sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 ANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER	ANS1	ANS2	ANS3	ANS4
pH	7,978	8,483	8,986	9,485
NH_3-N (mg N/l)	345	328	286	247
PO_4-P (mg/l)	581	435	403	360
Ca (mg/l)	26,6	26,1	23	21
Mg (mg/l)	16,3	18,1	16,1	10,7
KOİ (mg/l)	7378	7388	6588	6284

Sonuçlar pH 8'den itibaren amonyağın % 94 ile % 96 arasında değişen verimlerde giderildiğini kalan amonyak konsantrasyonlarının sentetik numune çalışmasıyla

oldukça uyumlu olduğu yine bu çerçevede yüksek amonyak konsantrasyonlu gerçek atıksularla yapılan struvit çöktürmesi uygulaması sonuçlarıyla da uyumlu olduğu söylenebilir.

Tünay ve diğ. (1997) deri endüstrisi atıksularında gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde amonyak konsantrasyonu 1797 mg N/l'den 312 mg N/l'ye indirilmiş ve % 83 azot giderme verimi elde edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğ. (2000) tarafından yapılan deneysel çalışmada organik madde ve amonyak bakımından zengin içeriğe sahip düzenli depolama sızıntı suyu ve anaerobik olarak arıtılmış çöp sızıntı suyunda magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile amonyak giderim verimi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda 2365 mg/l NH_3-N konsantrasyonuna sahip ham numune pH 8'de gerçekleştirilen çöktürme sonrasında 217 mg/l NH_3-N konsantrasyonuna indirilerek % 91 amonyak giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar yukarıda elde edilen verimlerle aynı düzeylerdedir. Bu çalışmada fosfat konsantrasyonları sentetik numuneye göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni kalsiyum için konulan aşırı fosfat olabilir. Fosfatın yüksek olması bu atıksuyun çökelme sonrası bir arıtma ihtiyacı duyulmasına neden olabilir. Kalsiyum ve magnezyum değerleri beklenildiği şekilde düşük konsantrasyonlar olarak elde edilmiştir. Özellikle magnezyum konsantrasyonu sentetik çözelti ile yapılan deney sonucu ile son derece uyumludur. KOİ giderimi pH 8 ve 8,5'da son derece sınırlıdır. Ancak pH 9'dan itibaren % 20 civarında bir KOİ giderimi elde edilebilmektedir. Hidroliz olmuş ANS numunesinin 1:1 oranda seyreltilmesiyle, seyreltilmiş idrar, Diluted Anthropogenic Nutrient Solution (DANS) numunesi elde edilmiştir. Bu numunenin MAP çöktürme öncesi temel parametrelerin giriş konsantrasyonu Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 DANS numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyonları

PARAMETRELER	DANS1	DANS2	DANS3	DANS4
TKN (mg/l)	6755	6785	6773	6725
NH_3-N (mg N/l)	6481	6510	6498	6452
PO_4-P (mg/l)	237	238	238	236
Ca (mg/l)	31	31	31	31
Mg (mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
KOİ (mg/l)	7681	7715	7701	7647

Ö.L :Ölçüm limiti

1:1 seyreltilmiş numune üzerinde yürütülen struvit çöktürme deneyi sonuçları yine pH 8 ile 9,5 arasında ifade edilmiştir. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 gösterilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde sonuçların genelde ANS numunesi ile elde edilen çöktürme sonuçlarına uyum gösterdiği görülmektedir.

Tablo 4.8 DANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER	DANS1	DANS2	DANS3	DANS4
pH	7,987	8,486	8,977	9,487
NH_3-N (mg N/l)	153	131	115	110
PO_4-P (mg/l)	394	271	204	171
Ca (mg/l)	19,3	17,2	13,6	11,8
Mg (mg/l)	8,5	7,3	6,2	5,1
KOİ (mg/l)	3564	3185	2995	2811

Verimlerin yine pH 9 ve 9,5'da daha tatmin edici olduğu söylenebilir. pH 9,5'da elde edilen 110 mg N/l amonyak değeri sentetik numunede elde edilen 116 mg N/l değeri ile oldukça yakındır. Ancak fosfat konsantrasyonu yine aynı nedenden dolayı daha yüksektir. Magnezyum ve kalsiyum konsantrasyonları yine beklenen ve sentetik numuneden elde edilen sonuçlarla uyumludur. KOİ giderimi ise yine çöktürme pH'sının artmasıyla artmaktadır. pH 9,5'da elde edilen KOİ giderimi seyreltilmemiş numuneye göre daha yüksek olup % 27 civarında bir verim elde edilmektedir.

4.3.3.2 Magnezyum Oksit Kullanılarak Gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi

Hidroliz olmuş idrar numunesinin MAP çöktürme öncesi temel parametre konsantrasyonları Tablo 4.9'da verilmiştir. Magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit (MgO) ve fosfat kaynağı olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak yürütülen struvit çöktürmesi deneyi sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir. Bu numune MANS olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.9 MANS numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyonları

PARAMETRELER	MANS1	MANS2	MANS3	MANS4
TKN (mg/l)	6734	6711	6673	6617
NH_3-N (mg N/l)	6461	6439	6402	6348
PO_4-P (mg/l)	237	236	234	232
Ca (mg/l)	31	31	31	31
Mg (mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
KOİ (mg/l)	7657	7631	7588	7524

Ö.L :Ölçüm limiti

Tablo 4.10 MANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER	MANS1	MANS2	MANS3	MANS4
pH	7,985	8,487	8,986	9,491
NH_3-N (mg N/l)	2529	2332	2029	1863
PO_4-P (mg/l)	1988	1829	1615	1450
Mg (mg/l)	252	215	165	154
KOİ (mg/l)	4118	3937	3625	3581

Magnezyum oksit ile yapılan çalışmada (MANS) beklenen sonuçlar alınamamıştır. Çıkış amonyak konsantrasyonları pH arttıkça azalsa da pH 9,5'da giderme verimi son derece sınırlı, fosfat konsantrasyonu da son derece yüksektir. Bu deneylerin magnezyum oksit'in çözünmesi veya bazı kinetik kısıtlamalar nedeniyle beklenen sonucu vermediği bu çerçevede uygulamada da benzer sorunların oluşabileceği

düşünülmektedir. Magnezyum oksitin % 20 fazlasıyla yapılan struvit çöktürmesi (MEANS) öncesi parametrelerin giriş konsantrasyonları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11 MEANS numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyonları

PARAMETRELER	MEANS1	MEANS2	MEANS3	MEANS4
TKN (mg/l)	6617	6627	6637	6654
NH_3-N (mg N/l)	6348	6358	6368	6384
PO_4-P (mg/l)	232	233	233	234
Ca (mg/l)	31	31	31	31
Mg (mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
KOİ (mg/l)	7524	7535	7547	7566

Ö.L :Ölçüm limiti

Tablo 4.12'de verilen magnezyum'un stokiyometrik değerden % 20 fazlasıyla yapılan struvit çöktürmesi deney sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 4.12 MEANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER	MEANS1	MEANS2	MEANS3	MEANS4
pH	7,988	8,487	8,982	9,494
NH_3-N (mg N/l)	794	754	685	597
PO_4-P (mg/l)	35,6	32,8	29	27,6
Mg (mg/l)	117	115	86,9	83,6
KOİ (mg/l)	3514	3382	3160	3117

Burada amonyak giderme verimleri daha anlamlı ve stokiyometrik dozda magnezyum klorür ile elde edilen çöktürme sonuçlarına nispeten daha yakındır. Bu durumda stokiyometrik çalışmaya göre fosfat konsantrasyonları da daha düşüktür. KOİ giderimlerinin gerek stokiyometrik gerekse % 20 aşırı magnezyum oksit eklemesiyle gerçekleştirilen çöktürmede oldukça yüksek değer alması ilgi çekicidir. Bu oluşum çökelti yapısı ve oluşabilen adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek ara çökeltilere örneğin magnezyum hidroksit'e bağlanabilir. Literatürde struvit çöktürmesinin magnezyum oksit ile yürütülmesini konu edinen çeşitli çalışmalarda

magnezyum oksit'in yukarıda belirtilen problemlere paralel olarak çeşitli işletme zorlukları belirtilmiştir**.** (Çelen ve Türker, 2001; Lind ve diğ., 2001). Elde edilen sonuçlar da bu zorlukları doğrulamaktadır.

4.3.3.3 Fosfat İlavesi Olmadan Gerçekleştirilen Struvit Çöktürmesi

Hidroliz olmuş idrar numunesine sadece magnezyum klorür ilave edilerek elde edilen numune ANSA olarak tanımlanmıştır ve bu numunenin MAP çöktürme öncesi parametre giriş konsantrasyonları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13 ANSA numunesi için MAP çöktürmesi öncesi giriş konsantrasyonları

PARAMETRELER		ANSA1	ANSA2	ANSA3
TKN	(mg/l)	6786	6752	6707
NH_3-N	(mg N/l)	6510	6477	6435
PO_4-P	(mg/l)	238	237	236
Ca	(mg/l)	31	31	31
Mg	(mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
KOİ	(mg/l)	7716	7677	7626

Ö.L :Ölçüm limiti

Tablo 4.14'de idrar numunesine sadece amonyağa stokiyometrik magnezyum klorür ilavesiyle pH 7,5 ile 9,5 arasında yapılan çöktürme deneyleri sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.14 ANSA numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER		ANSA1	ANSA2	ANSA3
pH		7,479	8,486	9,487
NH_3-N	(mg N/l)	5573	5210	4937
PO_4-P	(mg/l)	2,6	0,5	< Ö.L
Ca	(mg/l)	< Ö.L	< Ö.L	< Ö.L
Mg	(mg/l)	10255	6355	5254
KOİ	(mg/l)	7497	7293	-

Ö.L:Ölçüm limiti

Deney sonuçları amonyağın pH 9,5'da % 36'ya kadar artan bir verimle giderildiğini fosfatın tamamen çöktürülmüş olduğunu, kalsiyumun pratik olarak tamamının giderildiğini göstermektedir. Burada KOİ giderimi sınırlıdır. Bu koşullar altında amonyağın kısmi çökelmesi idrarda bulunan fosfatla çökelmenin yanında özellikle pH 8,5'tan sonra magnezyum hidroksit [$Mg(OH)_2$] oluşumu ve bu çökeltinin adsorplayıcı özelliğine bağlanabilir. Burada ilginç olan nokta magnezyumun özellikle pH 9,5'ta 4800 mg/l gibi yüksek düzeyde giderilmiş olmasıdır. Bu gidermenin pH 9,5 için yukarıda belirtildiği gibi magnezyum hidroksit çökelmesine bağlanması mümkündür. Ancak pH 8,5'da magnezyum hidroksit'in çözünürlüğü çok fazla olduğundan giderim sadece struvit ve belki de teşhis edilemeyen ancak literatürde sözü edilen (Çetin, 2001; Şafak, 2001) az çözünürlüğe sahip bir başka tuzun çökelmesine bağlanabilir.

4.3.3.4 Struvit Çöktürmesinin Çözünme Karekterinin Belirlenmesi

İnsan idrarında azot ve fosforun struvit çöktürmesi ile ayrılması hem idrarın arıtımı hem de kullanma potansiyeli yüksek yararlı bir katı fazın elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak bu uygulama ile ilgili en önemli hususlardan biri elde edilen çökeltinin kararlılığı, çözünürlüğü ve safiyet derecesidir. Bu çerçevede struvit çöktürmesi ile elde edilen çökeltinin yeniden çözündürülmesiyle ilgili deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.15'de pH 7.5, 8.5 ve 9,5'da yürütülen çözündürme deneyi sonucunda elde edilen çözünme bileşimi verilmiştir. ANS numunesinin MAP katı fazı alınıp çözünmesi sağlanarak oluşturulan numune KANS olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.15 KANS numunesi için MAP çöktürmesi sonrası çıkış konsantrasyonları

PARAMETRELER	KANS1	KANS2	KANS3
pH	7,477	8,483	9,486
NH_3-N (mg N/l)	9,3	7,1	8,0
TKN (mg/l)	15,6	13,3	13,9
PO_4-P (mg/l)	58,9	33,1	3,7
Ca (mg/l)	1,6	4,5	5,7
Mg (mg/l)	5,2	13,2	13,4

Sonuçlar iyonik gücü yüksek olmayan sularda struvit'in ana bileşenleri olan amonyak, fosfat ve magnezyum'un çok az çözündüğünü, çözünen miktarların struvit'in çözünürlüğünden beklenen düzeyde olduğunu göstermiştir. Elde edilen kalsiyum değerleri yine oldukça düşük değerler almaktadır. Bu çerçevede idrarda struvit çöktürmesi ile elde edilen katı fazın ; kararlı, çözünürlüğü az ve kullanım açısından sorun çıkarmayacak düzeyde olduğu söylenebilmektedir. Çözeltinin TKN değeri amonyağa oldukça yakın olduğundan daha önce belirlenen KOİ giderimi sonuçlarına paralel olarak çözeltinin safiyetinin oldukça yüksek olduğu ve bu açıdan da gübre olarak kullanımının sorun yaratmayacağını söylemek mümkün görünmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Evsel atıksulardaki azot yükünün yaklaşık % 80 si insan idrarının önemli bileşenlerinden biri olan üreden kaynaklanmaktadır. Evsel atıksulardan azot geri kazanıldığı takdirde gübre olarak kullanılabilecek potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. İdrardaki üre kolaylıkla amonyağa dönüşmektedir. Amonyak giderim ve geri kazanımında son yıllarda kullanılan struvit (MAP) çöktürmesi, uygulama kolaylığı, elde edilen verimin yüksek oluşu ve oluşan çökeleğinin ekonomik açıdan değer taşıması sebebiyle gelecek vaat eden bir yöntem olarak gündeme gelmektedir. MAP çöktürmesi sonucunda oluşan katı faz içerdiği yüksek azot konsantrasyonu sebebiyle toprak şartlandırıcısı olarak kullanım alanı bulabilmektedir. İdrardan nütrientlerin giderilmesi ve geri kazanılmasında uygulamaya yönelik en uygun yöntemlerden biri struvit çöktürmesidir. Bu çalışmada, idrarda struvit çöktürmesi incelenerek ve deneysel çalışmalar yapılarak uygulama açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Sentetik idrarda, hem ham idrar hem de 1:1 seyreltilmiş halde stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozajlarıyla yürütülen struvit çöktürmesinde % 97 civarında dolayısıyla son derece yüksek bir amonyak giderimi ve geri kazanımı elde edilmiştir. Çöktürme sonrası çözeltide kalan amonyak konsantrasyonu iyonik gücü yüksek olması nedeniyle makul düzeylerdedir. Aynı şey çözeltide kalan fosfat ve magnezyum konsantrasyonları için de geçerlidir.
Sentetik çözeltide idrara eşdeğer potasyum bulunması halinde sadece amonyak bulunması haline göre % 1 - 1,5 civarında bir verim azalması görülmüştür. Bu fark, farklı yapıdaki bir çökelti oluşumuna bağlanabilir. Ancak 1:1 seyreltideki deney sonuçları potasyum'un bu etkisini daha da azaltmakta ve ihmal edilebilir düzeylere gelmesini sağlamaktadır.

Amonyak ilavesinin, kalsiyum'un idrarda bulunduğu konsantrasyonlarda ilavesi halinde azot giderme veriminin % 2 civarında düştüğü belirlenmiş bu oluşum kalsiyum fosfat çökelmesine bağlanmıştır.

Gerçek idrar numunelerinde stokiyometrik magnezyum klorür ve kalsiyum'u da kapsayan fosfat dozajlarıyla çalışıldığında amonyak giderme verimi sentetik numunede ölçülen değerlere yakın bulunmuş ve % 96 giderme gerçekleştirilmiştir. Fosfat giderimi ise muhtemelen kalsiyum için kullanılan fazla fosfattan dolayı ortamda daha fazla miktarda bulunmuştur. Magnezyum ve kalsiyum'un kalan konsantrasyonları makul düzeylerdedir. KOİ giderimi ise oldukça sınırlıdır.

1:1 seyreltilmiş gerçek numunelerde aynı çalışma tekrarlandığında çok benzer sonuçlar elde edilmiştir. Amonyak konsantrasyonu pH 9,5'da 110 mg N/l 'ye kadar düşmüştür. KOİ gideriminde ise seyreltilmemiş numuneye göre biraz daha yüksek bir verim göze çarpmaktadır. Buna göre deneylerde pH ile amonyak giderimi çok fazla değişmemekle birlikte kalan fosfat konsantrasyonunu minimize etmek için mümkün olan en yüksek pH'ta çalışılması daha anlamlı görülmektedir.

Deneysel çalışma, magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür yerine magnezyum oksit'in stokiyometrik ve % 20 aşırı dozda kullanımı için tekrarlanmıştır. Magnezyum oksit'in ancak aşırı dozda kullanımında makul giderme verimleri elde edilmiştir. Ancak bu uygulamanın pH 9,5'da ve son derece dikkatli yürütülmesi gerektiği aksi taktirde verimsiz olabileceği görülmüştür.

Diğer bir deneysel çalışma fosfat ilavesi yapılmadan sadece amonyağa stokiyometrik magnezyum klorür ilavesiyle yine pH 7,5 ile 9,5 arasında gerçekleştirilmiştir. Bu deneyin sonucunda kalsiyum ve fosfat tamamen giderilirken amonyakta kısmi bir giderme gerçekleşmiş ve KOİ giderimi yine sınırlı kalmıştır. Amonyak'daki giderim idrarda bulunan fosfat nedeniyle kısmen struvit oluşumuna bağlanmış ancak bu miktar çöken amonyağı karşılamadığı için bir başka çökelti oluşumu muhtemelen magnezyum hidroksit'in pH 9,5'daki uygulamada adsorpsiyon yoluyla amonyağı giderebileceği ayrıca ortamda teşhis edilemeyen ancak çözünürlüğü düşük bir başka tuzun oluşma potansiyeli incelenmesi gereken bir nokta olarak tespit edilmiştir.

Yapılan son aşama deneysel çalışmada, idrarda struvit çöktürmesi ile elde edilen çökeltilerin çözünürlükleri ve safsızlıklarının kontrolü amaçlanmıştır. Bu deneyin sonuçları amonyak, fosfat ve kalsiyum'un struvit çözünürlüğüne yakın düzeyde

çözeltiye geçtiği ve dolayısıyla çözünürlüğün sınırlı olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan çözeltiye organik azot geçişi de çok sınırlı olup çökelti bünyesinde tutulan organik bileşiklerin de çözeltiye geçmediği belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada idrarda azot ve fosfat geri kazanılması için struvit çöktürmesinin uygun ve verimli bir yöntem olduğu görülmüştür. Çalışma özellikle pH 9 ve üzerinde yüksek verim sağlandığını ortaya koymuştur. Ancak amonyak ile birlikte fosfat'ında yüksek düzeyde geri kazanımı için pH 9,5'un daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Yürütülen çalışmada yapılan uygulamanın daha verimli ve teknik olarak daha tanımlı şekilde yürütülmesi için bazı öneriler getirilmiştir. Bu öneriler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

İdrarda struvit çöktürmesinde kalsiyum girişimi ve bunun amonyak giderim verimine etkisi özellikle aşırı fosfat dozları açısından daha ayrıntılı deneysel çalışmalarla belirlenmeli ve optimize edilmelidir.

Ortamda potasyum'un bulunmasının sistemde çok küçük te olsa bir girişime yol açtığı tespit edilmiştir. Bu girişimin ancak çalışma koşullarında meydana gelebilecek az çözünen diğer tuzların tanımlanmasıyla açıklanması mümkündür.

Özellikle pH 9'un üzerinde ve magnezyum'un sınırlayıcı olmadığı hallerde magnezyum hidroksit oluşumu ve bunun gerek nütrientler gerekse diğer parametrelerin giderme verimine etkisi deneysel çalışmalarla daha ayrıntılı biçimde incelenmelidir.

KAYNAKLAR

Adamsson, M. 2000. Potential Use of Human Urine by Greenhouse Culturing of Microalgae(Scenedesmus acuminatus), Zooplankton (Daphnia manga) and Tomatoes (Lycopersicon). *Ecological Engineering, 16, 243-254.*

APHA, 1989. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17nd ed., *American Public Health Association, Washington D.C., USA.*

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

Altınbaş, M., Yangin, C., Ozturk, I. 2002. Ammonia recovery from high strength agro-industry effluents. *Water Science and Technology, 45, 189-96.*

Arnold, D. W., Wolfram, W. E. 1975. Ammonia removal and recovery from fertilizer coplex wastewaters. *Purdue ındustrial waste conference proceedings, 760-767.*

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.*

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.*

Booker, N. A., Priestly, A. J., Fraser, I. H. 1999. Struvite formation in wastewater traetment plants: oppotunities for nutrient recovery. *Environmental Technology, 20, 777-782.*

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

Bouropoulos, N., Koutsoukos, P. 2000. Spontaneus Precipitation of Struvite from Aqueous Solutions. *Crystal Growth, 213 , 381.*

Berndtsson J. C. 2002. Experiences from the Implementation of a Urine Separation System: Goals, Planning, Reality. *Urban Water.*

Cheung, K. C., Chu, L. M and Wong, M. H., 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate, *Water, Air and Soil Pollution, 94, 209-221.*

Clemens, J., Simons, J., 2003. The use of separated urine as mineral fertilizer, *Institution of Plant Nutrition, University of Bonn.*

Çetin, M.Ş., 2001. Deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Çelen, İ., Türker, M. 2001. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents, Second Phosphate Recovery Conference, Holland *Environmental Technology, 1 November, 22, 1263-1272(10).*

Demirdilek, A., 2002. Deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Dempsey, B. A. 1997. Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite.*52nd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Michigan, 369-375.*

Doyle D. ,Oldring K. ,**Churchley J.** 2002. Chemical Control of Struvite Precipitation *(book)*

Doyle D. ,Oldring K. ,**Churchley J.** ,**Parsons S.A.** 2002. Struvite Formation and the Fouling Propensity of Different Materials School of Water Sciences, Cranfield University, SIMS, Bedfordshire, UK *Water Res. Sep; 36 (16) ,3971-8.*

FAO (Food and Agriculture Organization., 1985.

Fittschen, I and Hahn, H. H. 1998. Charecterization of the Municipal Wastewater Part Human Urine and Preminary Comparison with Liquid Cattle Excretion. *Wat. Sci. Tech. 38 (6), 9-16.*

Fidaleo M. , Lavecchia R .2003. Kinetic Study of Enzymatic Urea Hydrolysis in the pH Range 4-9**.** *Biochemical Engineering; 17, 311-318.*

Fraser, I. H., 1996. Simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater by precipitation of struvite using magnesia. *MSc Thesis, Deaking University, Victoria, Australia.*

Golubev. S. V., Pokrovsky, O. S. and Saveko, V. S., 2001. Homogenous precipitation of magnesium phosphate from seawater solutions, *Journal of Crystal Grpwth, 223, 550-556.*

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

Hüskalar, S., 2005. İnsan idrarında enzimatik üre hidrolizi uygulamaları. *Bitirme ödevi, İTÜ İnşaat Fakültesi*

Kabdaşlı, I., Tünay, O., Öztürk, İ, Yılmaz, S and Arıkan, O., 2000a. Ammonia Removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping.*Wat. Sci.Tech., 41 (1) 237-240.*

Kabdaşlı I., Gürel M. and Tünay O. 2000b. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technol., 21, 1147-1155.*

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

Kabdaşlı, I., Ölmez, T., Tünay, O., 2003. Nitrogen removal from tannery wastewater by protein recovery. *Wat. Sci.&Tech., 48 , 215-223.*

Kabdaşlı I, Demirdilek A, Ölmez T, Tünay, O. 2004. Magnesium ammonium phosphate precipitation using seawater. *Fresenius Envir. Bull., 13 (10), 951-955.*

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

Kumashiro, K., Ishiwatari, H. and Nawamura, Y., 2001. A pilot study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. *2nd. International Conferance on Recovery of Phosphate from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, Netherland, March 12-13.*

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

Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman, B., 2002. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Pergamon, Chemosphere, vol. 51, 265-271.*

Li, X.Z., Zhao, Q.L., Hao, X.D., 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Pergamon; Waste Management: vol. 19, 409-415.*

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

Lind, B.B., Ban, Z., Byden, S., 2001. Volume reduction and concentration of nutrients in human urine. Elsevier; *Ecological Engineering, vol. 16, 561-566.*

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

Maqueda, C., Perez Rodriguez, J. L., Lebrato, J. 1994. Study of struvite precipitation in anaerobic digesters. *Wat.Res., Vol. 28, No. 2, 411-416.*

Miles, A. and Ellis, T. G., 2001. Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Wat.Sci.Tech. 43 (11) , 259-266.*

Otterpohl, R. 2003. New technological development in ecological sanitation. *2nd international sysposium on ecological sanitation.*

Özcan, P., 2001. Mezbaha endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Parsons, S.A., Wall, F., Doyle, J., Oldring, K. and Churchley, J., 2001. Assesing the potential for struvite recovery at sewage treatment Works. *Environmental Technology 22, 1279-1286.*

Pinsem, W., Vinneras, B., 2003. Composting with human urine: plant fertilizer approach. *2nd international sysposium on ecological sanitation* .

Rettmer, R. S., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate, *Wat .Sci. Tech., 23 Kyoto, 659-667.*

Scott, W. D., Wriley, T. J., Webb, K. M., 1991. A computer model of struvite solution chemistry. *Talanta, 38, (8) , 889-895.*

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1991.

Shin, H. S., and Lee, S. M., 1997. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, *Environmental Tech., 19, 283-290.*

Stefanowicz, T., Napieralka, S., 1992. Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$,2. Ammonium removal and recovery with recycling of regenerate,Res., *Conservation and Recycling, 6, 339-345.*

Shulze-Rettmer, R., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat.Sci.Tech.21, 659-667.*

Stratful, I., 2001. Conditions ınfluencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *2nd. İnternational Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes,Noordwijkerhout, Netherlands, March Spontaneus Precipitation of Struvite from Aqueous Solutions.12-13.*

Şafak, A., 2001. Çöp sızıntı suyu arıtımında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulama şekilleri ve hava ile sıyırmayla KOİ gideriminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Kolçak, S., 1997. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewater, *Wat .Sci. Tech., 36 (2-3) , 225-228.*

Tünay, O., Zengin, G.E., Kabdaşlı, I., and Karahan, Ö., (2004). Performance of Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and its Effect on Biological Treatability of Leather Tanning Industry Wastewaters. *Environmental Health Science A. 39, 7, 1891-1902.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I., 1996. Fiziksel Kimya, *İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası İstanbul.*

Tünay, O., Kabdaşlı, I., 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, 1.Baskı, *İTÜ. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.*

İşlek, Ç., 2004. İnsan idrarında üre hidrolizi uygulama esasları. *Bitirme ödevi, İTÜ İnşaat Fakültesi.*

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

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

Vinneras, B., Jönsson, H. 2001. The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater. *Bioresource Technology.*

Vinneras, B., Jönsson, H. 2003. Separation of faeces combined with urine diversion-function and efficiency. *2nd international sysposium on ecological sanitation.*

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

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*

Zengin, G., Ölmez, T., Doğruel, S., Kabdaşlı, I. and Tünay, O. 2002. Assessment of source-based nitrogen removal alternatives in leather tanning industry wastewater. *Wat. Sci. Tech., 45 (12) , 205-215.*

Mehmet Bali TATLI

Mehmet Bali Tatlı 1980 yılında Birecik'te dünyaya geldi. Orta ve lise öğrenimini Birecik Lisesinde tamamladı. 1998 yılında girdiği Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2002 yılında dereceyle mezun oldu. Halen 2003 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.