

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMEİ İLE
ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İmren YİĞİT

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2013
SAMSUN



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ İLE
ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İmren YİĞİT
(10210076)

Tezin Savuma Tarihi : 19/12/2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Feryal AKBAL

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
İmren Yiğit Tarafından Hazırlanan

MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMEİ İLE
ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİ

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından .../.../... tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Feryal AKBAL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Ayşe KULEYİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Feza GEYİKÇİ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../...2013

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan aileme ithaf ediyorum.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bana ve çalışmama; bilgi ve birikimiyle katkıda bulunan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Feryal AKBAL'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen Çevre Yüksek Mühendisi Merve DÖNMEZ ÖZTEL'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmem için bana her zaman destek olan ve yükseköğrenim görmem için büyük fedakarlıklar gösteren aileme teşekkür ederim.

Aralık 2013

İmren Yiğit
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
2. ATIKSULARDA BULUNAN AZOT BİLEŞİKLERİ.....	3
3. AZOT KAYNAKLARI VE FORMLARI.....	5
4. AZOT ÇEVİRİMİ	7
5. AZOTLU BİLEŞİKLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ	9
6. ATIKSULARDAN AZOT GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	13
6.1. Biyolojik Yöntemler.....	13
6.1.1 Nitrifikasyon	13
6.1.2. Denitrifikasyon.....	20
6.1.3 Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox prosesi).....	23
6.1.4 Nitrit üzerinde tam ototrofik amonyak giderimi (Canon prosesi).....	24
6.1.5 Nitrit üzerinden yüksek amonyak giderimi için tek reaktör sistemi (Sharon prosesi)	25
6.2. Fiziksel – Kimyasal Yöntemler	28
6.2.1. Amonyanın hava ile sıyırılması	28
6.2.2. İyon değişimi.....	29
6.2.3. Kırılma noktası klorlaması.....	31
6.2.4. Ters osmoz	32
7. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMESESİ.....	35
7.1. MAP Tanımı.....	35
7.2. MAP Çöktürmesinin Çevre Mühendisliğindeki Önemi	36
7.3. MAP Çöktürmesine Etki Eden Faktörler	37
7.3.1 pH	38
7.3.2 Sıcaklık.....	40
7.3.3 Mg:N oranı	40
7.3.4 N:P oranı	42
7.3.5 Farklı magnezyum kaynakları.....	42
7.3.6 Yabancı iyonlar	44
7.3.7 Reaksiyon süresi	44
8. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
8.1 Deneysel Düzenek.....	47
8.2. Reaktifler ve Ölçüm Yöntemleri	47
8.3. Deneysel Yöntem	48
8.4. Bulgular ve Tartışma	49
8.4.1 MgCl ₂ .6H ₂ O ile MAP çöktürmesi	49
8.4.1.1 Atıksuyun pH değerinin NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi....	49
8.4.1.2 Mg/NH ₄ mol oranının NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi.....	51
8.4.1.3 PO ₄ /NH ₄ oranının NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi	54
8.4.2 MgSO ₄ .7H ₂ O ile MAP çöktürmesi	57

8.4.2.1 Atıksuyun pH değerinin NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi....	57
8.4.2.2 Mg/NH ₄ mol oranının NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi.....	58
8.4.2.3 PO ₄ /NH ₄ oranının NH ₄ -N giderimine etkisinin incelenmesi	61
8.4.3 NH ₄ –N Gideriminin literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırılması ...	64
8.4.4 MAP çökeleğinin özellikleri	65
9. SONUÇLAR	67
9.1. Verimlerin Karşılaştırılması	67
9.2. Genel Sonuçlar	68
KAYNAKLAR.....	69
EKLER.....	73
EK 1	75
EK 2	77
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı Endüstrilerin Azot Yükler	4
Çizelge 6.1. Nitrifikasyon Sistemlerinin kıyaslanması	16
Çizelge 6.2. Biyofilmlili Sistemler İçin Tipik Yükleme Hızları.....	17
Çizelge 6.3. Denitrifikasyon Sistemlerinin Kıyaslanması	22
Çizelge 6.4. Konvansiyonel Nitrojen Giderim Sistemleri İle ANAMMOX Teknolojisinin Farklı Bileşenlerinin Niteliksel Karşılaştırılması	27
Çizelge 6.5. WSA ve JLR Reaktörlerde Amonyagin Hava İle Sıyırılmasındaki Verimlerinin Karşılaştırılması	29
Çizelge 6.6. Çeşitli Na-Zeolit Formları Kullanılarak Sudan Amonyak Giderimi	30
Çizelge 6.7. Selüloz Asetat Membran Kullanılarak, Ters Osmoz Yoluyla Farklı Konsantrasyonlarda Amonyum Çözeltilerinin Gideriminden Elde Edilen Sonuçlar	34
Çizelge 7.1. MAP'ın Farklı Sıcaklıklardaki Çözünürlük Çarpımları.....	41
Çizelge 7.2. MAP Öğelerinin Zamanla Giderim Yüzdeleri	45
Çizelge 8.1. Atıksu Özellikleri.....	49
Çizelge 8.2. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1)	50
Çizelge 8.3. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,25/1/1)	51
Çizelge 8.4. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,5/1/1)	52
Çizelge 8.5. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :2/1/1)	52
Çizelge 8.6. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,25).....	54
Çizelge 8.7. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,5).....	55
Çizelge 8.8. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/2).....	56
Çizelge 8.9. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1)	57
Çizelge 8.10. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,25/1/1)	58
Çizelge 8.11. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,5/1/1)	59
Çizelge 8.12. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :2/1/1)	60
Çizelge 8.13. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,25).....	61

Çizelge 8.14. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,5)	62
Çizelge 8.15. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/2)	63
Çizelge 8.16. Farklı Atıksularda MAP Çöktürmesi İle Elde Edilen NH ₄ -N Giderim Verimleri	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Aerobik Şartlarda, Kirletilmiş Atıksularda Mevcut Azot Formlarındaki Zamanla Oluşan Değişimler.....	5
Şekil 4.1. Azot Çevrimi	7
Şekil 5.1. pH ve Sıcaklığın Amonyak ve Amonyum İyonu Dağılımı Üzerine Etkisi	10
Şekil 6.1. Tam Karışımli Reaktörlerde Karbon Oksidasyonu ve Nitrifikasyon Yöntemleri (a) Birleşik (Tek Çamurlu) Sistem (b) Ayrık Sistem.....	14
Şekil 6.2. Askıda Çoğalan Nitrifikasyon Sistemlerine Ait Akım Şemaları; a) Karbon ve Azotlu Maddelerin Aynı Tankta Oksitlendiği Birleşik Sistem b) Ayrık Sistem c) Ayrık Çamur Stabilizasyonlu Sistem.....	19
Şekil 6.3. Birleşik Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon Prosesi Akım Şeması	20
Şekil 6.4. Kırılma Noktası Klorlaması Eğrisi	31
Şekil 6.5. Osmoz Prosesi	32
Şekil 7.1. Yan Akım Üzerine MAP Reaktörü Konularak Uygulanan Biyolojik Arıtım	37
Şekil 8.1. Deneysel Çalışmaların Yürütülmesinde Kullanılan Jar Test Düzeneği	47
Şekil 8.2. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1)	50
Şekil 8.3. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,25/1/1)	51
Şekil 8.4. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,5/1/1)	52
Şekil 8.5. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :2/1/1)	53
Şekil 8.6. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,25).....	54
Şekil 8.7. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,5).....	55
Şekil 8.8. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürme deki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/2).....	56
Şekil 8.9. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1)	57
Şekil 8.10. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,25/1/1)	58
Şekil 8.11. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1,5/1/1)	59
Şekil 8.12. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :2/1/1)	60
Şekil 8.13. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,25).....	61
Şekil 8.14. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/1,5).....	62
Şekil 8.15. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Farklı PO ₄ /NH ₄ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH ₄ /PO ₄ :1/1/2).....	63

Şekil 8.16. MgCl ₂ .6H ₂ O Kullanılarak Elde Edilen MAP Çökeltisinin SEM Görüntüsü	65
Şekil 8.17. MgSO ₄ .7H ₂ O Kullanılarak Elde Edilen MAP Çökeltisinin SEM Görüntüsü	66
Şekil 9.1. Farklı Mg/NH ₄ /PO ₄ Mol Oranlarında Elde Edilen Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması	67

KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Mg	: Magnezyum
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
NH₄-N	: Amonyum Azotu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PO₄-P	: Fosfat Fosforu

MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ İLE ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİ

ÖZET

Atıksulardan nütrient (azot ve fosfor) giderimi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Azot, atıksulardan genel olarak daha ucuz olması nedeniyle biyolojik yöntemlerle giderilmektedir. Fakat azotun klasik biyolojik arıtma yöntemleriyle istenilen seviyelere düşürülmesinde ve bu sistemlerin işletilmesinde önemli problemlerle karşılaşılabilir. Bu nedenle, özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında fiziko-kimyasal yöntemler önem kazanmıştır. Fakat bu sistemlerin maliyetlerinin yüksek olması ve/veya uygulama zorlukları (güç işletme koşulları) bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle atıksulardan azot gideriminde kolay uygulanabilir, verimi yüksek ve ekonomik teknolojilere gereksinim duyulmaktadır.

Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesi, azot gideriminde kullanılan diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan ve işlem sonucunda oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyeli olan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesinin ilaç endüstrisi atıksuyunda uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda farklı magnezyum kaynaklarının, pH değerinin, Mg:NH₄ ve NH₄:PO₄ oranının NH₄-N giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, MgCl₂.6H₂O kullanıldığında Mg/NH₄=2/1 mol oranında pH 10'da NH₄-N ve PO₄-P için sırasıyla %72,2 ve %96,2 giderim verimlerine, MgSO₄.7H₂O kullanıldığında Mg/NH₄=1,5/1 mol oranında pH 10'da NH₄-N ve PO₄-P için sırasıyla %72,2 ve %98,5 giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Azot giderimi, Magnezyum amonyum fosfat (MAP), struvite, ilaç endüstrisi

NITROGEN REMOVAL FROM WASTE WATER THROUGH MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE (MAP) SEDIMENTATION

ABSTRACT

Nutrient (nitrogen and phosphorus) removal from waste water is becoming crucial day by day. Nitrogen is generally removed from waste water through biological methods since they are cheaper. However, reducing nitrogen to desired levels through classical biological treatment methods and operating these systems can cause important problems. Thus, physico-chemical processes have gained importance especially in the treatment of industrial waste water. However, the high cost of these systems and/or difficulties in application (difficult conditions of operation) restrict the usage of these methods. Thus; easily applicable, highly efficient and economical technologies are required in removing nitrogen from waste water.

Magnesium Ammonium Phosphate (MAP) sedimentation is a method which is easier to apply than other methods in removing nitrogen and this method has the potential to enable the use of resulting sediment as fertilizer.

In this study, experiments were made to research the applicability of Magnesium Ammonium Phosphate (MAP) sedimentation in drug industry waste water. The experiments analyzed how different magnesium resources, pH, Mg:N H₄ and N:P O₄ rate affected the efficiency of removal. As a result of the experiments, it was concluded that when MgCl₂.6H₂O was used in pH 10 with a rate of Mg/NH₄=2/1 mol, 72,2% and 96,2% removal efficiency was reached for NH₄-N and PO₄-P respectively and when MgSO₄.7H₂O was used in pH 10 with a rate of Mg/NH₄=1,5/1 mol, 72,2% and 98,5% removal efficiency was reached for NH₄-N and PO₄-P respectively.

Key Words: Nitrogen removal, Magnesium Ammonium Phosphate (MAP), struvite, drug industry.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve nüfus artışına bağlı olarak hızla yaygınlaşan sanayileşme süreci çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Sanayileşmeye bağlı olarak gelişen çevre kirliliğinin önemli bir bileşeni de bu sanayilerden kaynaklanan atıksuların yüzeysel ve yer altı sularında meydana getirdiği kirlenme ve bu kirlenmenin sebep olduğu diğer çevre sorunlarıdır. Bu bağlamda farklı kirlilik kaynaklarından gelen ve özellikle yüzeysel su kaynaklarının kirlenmesinde büyük öneme sahip parametrelerden biri azot bileşikleridir (Öztürk, 2006).

Yüzeysel sular, yer altı suları ve atıksularda en çok bulunan azot bileşikleri NH_3 , NO_2 , NO_3 ve organik azottur. Bu azot çeşitleri ve azot gazı (N_2) azot çevriminde yer alır ve biyokimyasal olarak birbirine dönüşebilir. Azotun başlıca kaynakları evsel ve endüstriyel atıksular ile tarımsal alanlardan kaynaklanan drenaj sularıdır. Azot değişik oksidasyon seviyelerinde hemen tüm canlı hücrelerin yaşama ve üremeleri için gerekli bir besin maddesidir. Bu nedenle üreme ve yaşamının sürmesi için besi maddesi adıyla tanımladığımız bu tür elementleri belli bir minimum değerinin üstünde olması gerekir. Problem, besi maddesi miktarının çeşitli sebeplerle söz konusu optimum seviyenin üzerine çıkması durumunda başlar. Yüzeysel sulara veya yeraltı sularında çeşitli azot bileşiklerinin aşırı miktarda birikmesi, çevreye ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkiler yapar. Azotlu bileşiklerin indirgenmiş şekilleri önemli miktarda oksijen ihtiyacı duymakta ve alıcı ortamlardaki çözünmüş oksijen dengelerini bozmaktadır (Coşkun, 2004). Bu yüzden su kirliliği alanındaki en önemli sorunlardan biri, nehirlerin, göllerin, veya haliç gibi akıntının az olduğu yerlerde çok miktarda besi maddesi ile yüklenmeleri nedeniyle ortaya çıkan ve aşırı miktarda canlı büyümesi (alg patlaması) olarak tanımlanan ötrofikasyondur. Ötrofikasyon, bulanıklığa ve çözünmüş oksijen eksikliğine neden olur ki bu da su flora ve faunası üzerine olumsuz yönde etki eder. Bu nedenle azot arıtılması gereken bir parametre olarak ele alınmakta ve araştırmalar, yüksek verimli azot giderme yöntemleri üzerinde yoğunlaştırılmaktadır (Zengin, 2001).

Herhangi bir içme suyunda NH_3 bulunması, o su kütlesine kanalizasyon suyunun karışımını yani fekal (taze) kirlenmeyi gösterir. Nitrit tespiti kirlenmenin yeni olduğunu (Amonyak'tan nitrite geçiş), nitrat tespiti kirlenmenin uzun süre önce olduğunu gösterir (Karakuş, 2001).

Atıksularda nütrient (azot ve fosfor) kontrolü günden güne önem kazanmaktadır. Azot, atıksulardan genel olarak, daha ekonomik olması sebebiyle, biyolojik yöntemlerle giderilmektedir. Bununla beraber azotun klasik biyolojik arıtma yöntemleri ile istenilen limitlere düşürülmesinde ve bu sistemlerin işletilmesinde önemli problemlerle karşılaşılabilir. Bu nedenle, özellikle endüstriyel atıksuların arıtılmasında fiziko-kimyasal prosesler günlük uygulamalarda önem kazanmıştır. Ancak bu yöntemlerin maliyetlerinin yüksek olması ve/veya uygulama zorluğu (güç işletme koşulları) bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle atıksulardan azot giderilmesinde güvenilir, kolay uygulanabilir, verimi yüksek ve ekonomik teknolojilerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç devam etmektedir (Öztürk, 2006).

Azot gideriminde kullanılan diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek verimde amonyak azotu giderebilen ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyeli olan Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesi bir alternatif olarak görülmektedir. MAP çökmesi arıtma tesislerinin çeşitli bölümlerinde uygun şartla oluşması durumunda kendiliğinden de gerçekleşebilen bir proses olup böyle durumlarda karşımıza tıkanmalara sebep olan bir işletme problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. MAP'ın arıtma tesislerinde hangi şartlar altında oluştuğu ve çökeldiği genel olarak bilinmekle beraber reaksiyonda etkili olan parametreler ve optimum oluşum koşulları hakkında yeterince bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı; ekonomik değeri de bulunan MAP'ın oluşmasını kontrol eden kimyasal proseslerin incelenmesi, bu oluşuma etki eden parametrelerin incelenerek optimum çökeltme şartlarının belirlenmesidir.

2. ATIKSULARDA BULUNAN AZOT BİLEŞİKLERİ

Azot, karbonlu organik maddelerin biyolojik arıtımı sonucu üretilen biyokütlenin önemli bir bileşenidir. Bütün biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde oluşan çamurların bünyesinde belli miktar azot bulunur. Organik azot, birçok atıksu içerisinde bulunabilen ve bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilen partiküler bileşendir. Evsel atıklarda proteinler, üre ve ürik asit en önemli azot bileşenleridir(Karşlıoğlu, 2004).

Azot yüklerinin en önemli kısmını evsel atıksu tesislerinin çıkış suyu oluşturmaktadır. Bu tesislere gelen atıksu kuru havada 40-80 g.N/m³ azot içermektedir. Bu azotun yaklaşık % 50-80' i amonyum azotu olup % 20-40'ı organik azot (üre ve protein şeklinde) ve küçük bir kısmı da nitrit ve nitrattan oluşmaktadır. İleri arıtım uygulanmaksızın klasik arıtım süreçlerinde toplam azotun yaklaşık % 10-30'luk kısmı giderilebilir. Evsel atıksular ülkemizde su ortamına çoğunlukla doğrudan verilir. Evsel atıksuyun kişi başına azot katkısı 8-15 g/gün'dür.

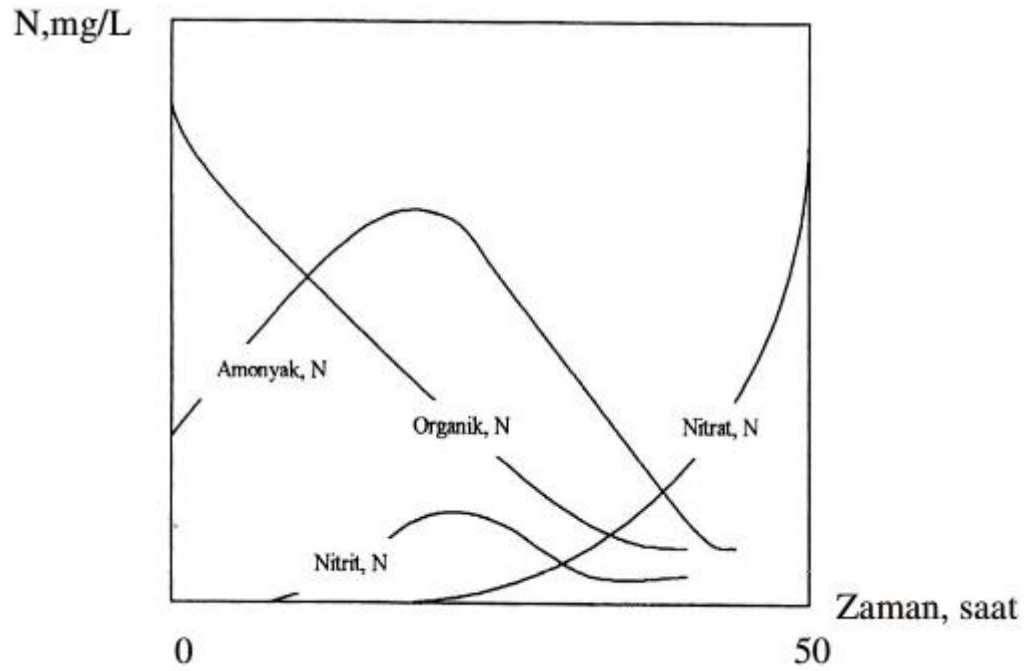
Evsel atıksuların yanı sıra ticari işletmeler ve endüstriler de noktasal azot yükü kaynaklarını oluşturmaktadır. Endüstriyel tesislerden de imalat türüne bağlı olarak çok miktarda azot su ortamına verilmektedir. Endüstriyel atıksular başlangıçta nitrit ve nitrat içermeyebilir, fakat atıksulardaki mevcut amonyak varlığıyla nitrifikasyon reaksiyonları sonucu nitrit ve nitrat iyonlarına dönüşebilirler (Karakuş, 2001). Endüstriyel atıksularda mevcut azot bileşikleri daha ziyade karbona bağlı olup proteinler, aminler, nitroso bileşikleri, azotlu aromatik/alifatik bileşikler, nitrit, nitrat ve amonyum tuzlarından ibarettir (Günay ve diğ., 1998). Azot yükü veren endüstriler arasında gübre, selüloz, tekstil, gıda, deri, bira, endüstrileri ile mezbahaneler sayılabilir. Bazı endüstriyel tesislerin azot yükleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı Endüstrilerin Azot Yükleri (Temel, 2007)

Endüstri Tipi	Azot Konsantrasyonu (mg/L)
Mezbaha	400-1500
Deri	575
Süt	18-60
Kağıt	23
Tekstil	7-159
Patates Nişasta Fabrikası	588
Şeker fabrikası	21-712
Hayvan Yetiştiriciliği	1000-3000

3. AZOT KAYNAKLARI VE FORMLARI

Atıksulardaki azotun %60'ı biyolojik çevrimden ve doğal taşınımından, %40'ı ise insanlar tarafından üretilen atıktan gelmektedir. Topraktaki azot bileşiklerinin kaynağı gübreler ve toprakta bulunan organik maddelerin mineralleşmesidir. Bu bileşikler topraktan kolayca yıkanarak suya geçmekte, böylece deşarj suyu önemli miktarda azot bileşikleri içermektedir. Yoğun tarımsal faaliyetin olduğu yerlerde azotun %70'i bu kesimden, geri kalanı da atıksulardan gelmektedir (Karşlıoğlu, 2004).



Şekil 3.1. Aerobik Şartlarda, Kirletilmiş Sularda Mevcut Azot Formlarındaki Zamanla Oluşan Değişimler (Samsunlu, 2005)

Sularda ve atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre Nitrat azotu (NO_3^- -N), Nitrit azotu (NO_2^- N), Amonyak azotu, (NH_3 -N) ve Organik azot (Org- N) şeklinde sıralanmaktadır. Bu azot türlerinin yanı sıra Azot gazı (N_2 -N) da azot çevriminde yer almaktadır. Azot çevriminde bulunan türler, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirine dönüşebilmektedir.

Organik azot; (3-) değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Organik azot konsantrasyonu, göl sularında rastlanan birkaç yüz µg/L den kanalizasyon sularında karşılaşılan 20 mg/L ye kadar uzanan geniş bir aralıkta bulunabilmektedir.

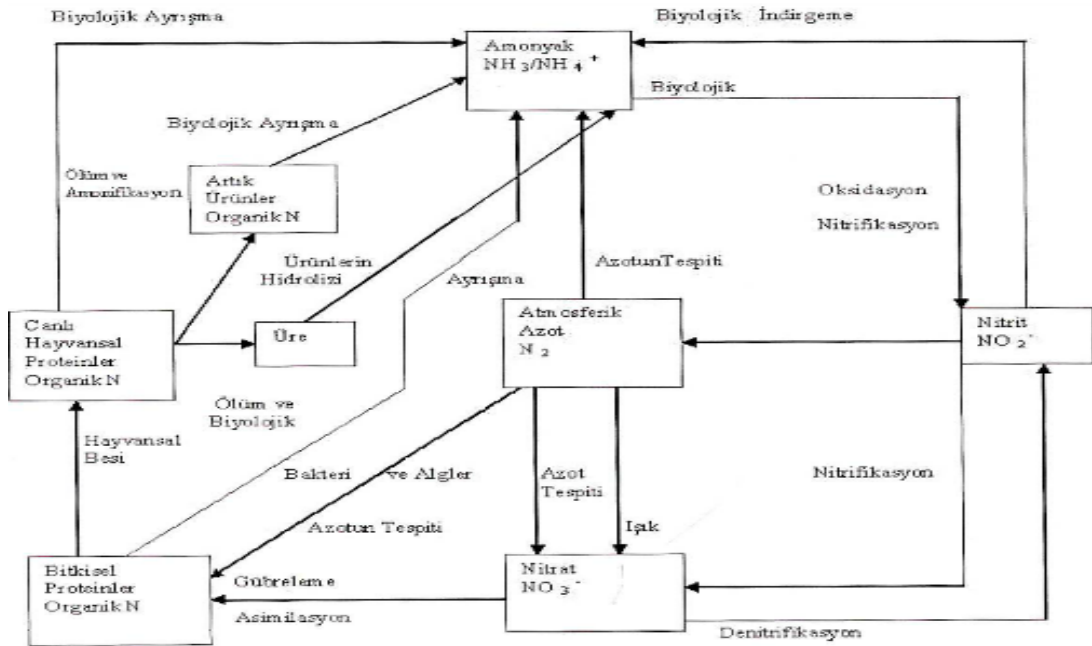
Amonyak azotu; büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucunda meydana gelmektedir. Amonyak azotu konsantrasyonu, yüzey ve yer altısularında 10 µg/L den atıksulardaki 30 mg/L ye kadar değişen aralıklarda bulunabilmektedir. Analiz yoluyla organik azot ve amonyak azotu birlikte ölçülebilmekte ve Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) olarak adlandırılmaktadır.

Nitrit azotu; azotun oksidasyonu sırasında hem amonyumun nitrata oksitlenmesi hem de nitratın indirgenmesi aşamalarında ara ürün olarak oluşur. Bu tür indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları; atık arıtma sistemlerinde, su dağıtım sistemlerinde ve doğal kaynaklarda oluşur. Nitrit iyonunun varlığı ortamda aktif bir biyolojik olayın işaretidir. Çok düşük değerlerde bulunsa bile, kirlenmenin başladığını biyolojik olayların sürdüğünü gösterir.

Nitrat azotu; azot çevriminde azotun en yüksek yükseltgenme basamağındadır. Yüzey sularında çok eser miktarda nitrat bulunur, ancak yer altı sularında daha yüksek miktarlardadır. Sudaki nitratın kaynağı jeolojik olarak volkanik kayalardır. İçme sularında 5-10 mg/L bulunması halinde kirlenmeden şüphe edilmelidir. Suda amonyak ve nitrat bulunması bakteriyolojik analiz yapılması gereği için bir uyarı ölçüsüdür. Suya aynı kaynaktan zararlı bakterilerinde gelebileceğinin bir göstergesidir. Genellikle yer altı suyundaki nitratın suyun geçtiği jeolojik formasyonlarla bir ilgisi yoktur. Fakat çok seyrek olarak bazı yer altı sularında, suyun temas ettiği nitratlı kayaç ve minerallerden gelen nitrata da rastlanmaktadır.

4. AZOT ÇEVİRİMİ

Biyolojik kütleler için gerekli bir madde olan azotun formları ve dönüşümleri arasındaki ilişkiler şekilde gösterilen doğal bir çevrim ile temsil edilmektedir. Bu döngüdeki en önemli aşamalar, molekül azotun bağlanması, amonyaklaşma, nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Nitrat azotunun ortama hakim olması, atıksuların oksijen bakımından stabil hale geldiğini gösterir. Bununla beraber nitratlar, alg ve diğer su bitkileri tarafından bitkisel proteinlerinin oluşumu için kullanılabilir. Bunları da hayvanlar tüketerek hayvansal proteinlerin bünyesine geçerler. Ölü bitki ve hayvan proteinlerinin bakteriler tarafından ayrıştırılması, tekrar amonyağı meydana getirerek devre kapatılmış olur. Amonyumlu gübrelerdeki NH_3 azotu direk olarak bitkisel protein haline dönüşür. Bitkilerin ölümünden ve çürümesinden sonra da tekrar amonyak meydana gelir. Atmosferdeki azot, şimşek vs. gibi atmosfer olayları ile azot tespit eden bakteri ve algler vasıtasıyla su ve toprak ortamına geçer. Ayrıca suni gübre imali ve fabrikalardaki kimyasal işlemler sırasında da atmosfer azotu nitratlara ve amonyağa dönüşür (Temel, 2007).

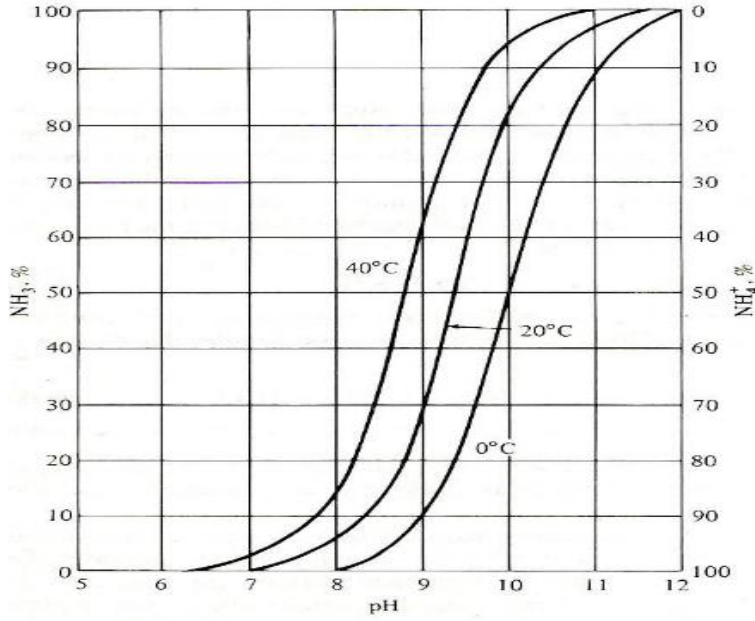


Şekil 4.1. Azot Çevrimi (Temel, 2007).

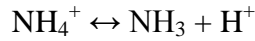
5. AZOTLU BİLEŞİKLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Yüzeysel sulara veya yer altı sularında çeşitli azot bileşiklerinin aşırı miktarda birikmesi, çevreye ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkiler yapar. Azotlu bileşiklerin indirgenmiş formları önemli miktarda oksijen ihtiyacı duymakta ve alıcı ortamlardaki çözünmüş oksijen dengelerini bozmaktadır. Bu yüzden su kirliliği alanındaki en önemli sorunlardan biri; nehirlerin, göllerin, veya haliç gibi akıntının az olduğu yerlerde çok miktarda besi maddesi ile yüklenmeleri nedeniyle ortaya çıkan ve aşırı miktarda canlı büyümesi (alg patlaması) olarak tanımlanan ötrofikasyondur. Ötrofikasyon, bulanıklığa ve çözünmüş oksijen eksikliğine neden olur ki bu da su flora ve faunası üzerine olumsuz yönde etki yapar. Ayrıca oksijensiz kalan bu ortamlarda anaerobik şartlar etkin olur ve anaerobik parçalanma sonucu çeşitli gazlar (CH_4 , H_2S vb.) bu suların kötü kokmasına sebep olurlar.

Araştırmalar serbest amonyağın (NH_3) amonyum iyonundan (NH_4^+) daha fazla zehirlilik etkisi olduğunu göstermektedir. Amonyanın çok düşük konsantrasyonları bile (yaklaşık 0,2 mg/L) balık ve sucul yaşamın diğer formları için zehirlidir. Amonyak ile amonyum iyonu arasındaki ilişki pH'ya bağlıdır. Bu ilişki Şekil 5.1'de gösterilmektedir. 8,5'ten büyük pH değerlerinde amonyak yüzdesi ve buna bağlı olarak zehirlenme hızlı bir şekilde artar. Böylece, özellikle küçük debili akarsularda yaz aylarında ve alkali ortamlarda amonyak içeren atıksuların suda yaşayan canlılar için zararlı olacağı söylenebilir (Temel, 2007).



Şekil 5.1. pH ve Sıcaklığın Amonyak ve Amonyum İyonu Dağılımı Üzerine etkisi



pH yüksek ise denge NH_3 lehine kayar. Oda sıcaklığında (20°C) ve pH 7-7,5'te ortamda NH_4^+ fazladır. pH 8'den sonra sıcaklık arttıkça toplam amonyumun iyonlaşmamış kısmı (NH_3) da artar. PH 8'e kadar $\text{NH}_3\text{-N}$ in hemen hepsi iyonlaşmış halde bulunurken, pH 10'dan sonra iyonlaşmamış halde bulunur (Karagözoğlu, 2010).

Nitrit, kimyasal (özellikler klorla dezenfeksiyon uygulanmalarında) ya da enzimatik olarak aminlerle de reaksiyona girer ve kanserojen olan nitroaminleri oluşturur.

Nitrat iyonunun sulara fazla bulunması bebeklerde mavi bebek hastalığına neden olmaktadır.

Ayrıca amonyak, metallerin ve yapı malzemelerinin korozyonunu artırıcı bir etkiye de sahiptir ve hidroklorik asitle reaksiyona girerek hipoklorite kıyasla daha az etkili dezenfektan olan kloraminleri oluşturur. Bu sebeple amonyak atıksu sisteminin son basamağında düşük seviyede bulunan organik maddelerin artırılması ve zararlı mikroorganizmaların yok edilmesi amacıyla yapılan klorlamanın etkisini azaltmaktadır (Temel, 2007).

Amonyak içeren sular direkt olarak alıcı ortama deşarj edilirse amonyak nitrata oksitlenerek alıcı ortamda oksijen kullanımına neden olur. Eğer amonyak deşarj edilmeden önce nitrata oksitlenirse bu oksijen kullanımına engel olunabilir. Bu

sayede atıksularda bulunan amonyağın sebep olduğu diğer zararlı etkiler de ortadan kalkmış olur (Temel, 2007).

6. ATIKSULARDAN AZOT GİDERİM YÖNTEMLERİ

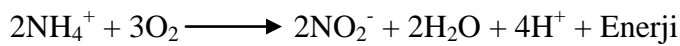
Atıksulardan azot gideriminde, daha ekonomik olması sebebiyle, genellikle biyolojik yöntemler tercih edilmekle birlikte atıksuyun azot konsantrasyonu, atıksuda bulunan azot türleri ve atıksuyun diğer özellikleri göz önünde bulundurulduğunda zaman zaman fizikokimyasal arıtma teknolojileri de tercih edilebilmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemler şöyledir.

6.1. Biyolojik Yöntemler

6.1.1 Nitrifikasyon

Nitrifikasyon, amonyumun ($\text{NH}_4\text{-N}$) iki aşamalı biyolojik bir proses ile önce nitrite ($\text{NO}_2\text{-N}$) daha sonra da nitrata ($\text{NO}_3\text{-N}$) oksidasyonunu ifade eder. Nitrifikasyondan, aerobik ototrofik bakteriler sorumludur (Öztürk, 2006). Birinci aşamada amonyum bir grup ototrofik bakteri tarafından nitrite oksitlenirken ikinci aşamada nitrit başka bir grup ototrofik bakteri tarafından nitrata oksitlenir. Nitrifikasyon olayı belirli bakteri türlerine sıkı sıkıya bağlıdır. Reaksiyon ototrofik mikroorganizma türleri olan Nitrosomonas ve Nitrobakter ile iki adımda yürür. Nitrosomonas ve Nitrobakter türleri kendileri için gerekli olan enerjiyi amonyağın oksidasyonu sırasında elde ederler (Samsunlu, 2006).

1. Adım: Nitrosomonas tarafından nitrite dönüşümü;



2. Adım: Nitrobakter tarafından nitrata dönüşümü;



Nitrifikasyonun gerçekleşmesi için nitrifikasyon bakterilerinin gelişimine uygun ortam sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla günümüzde en yaygın kullanılan şartlar şunlardır;

Çözünmüş Oksijen > 3,5 mg/L

Karışık sıvıda askıda katı madde > 3000 mg/L

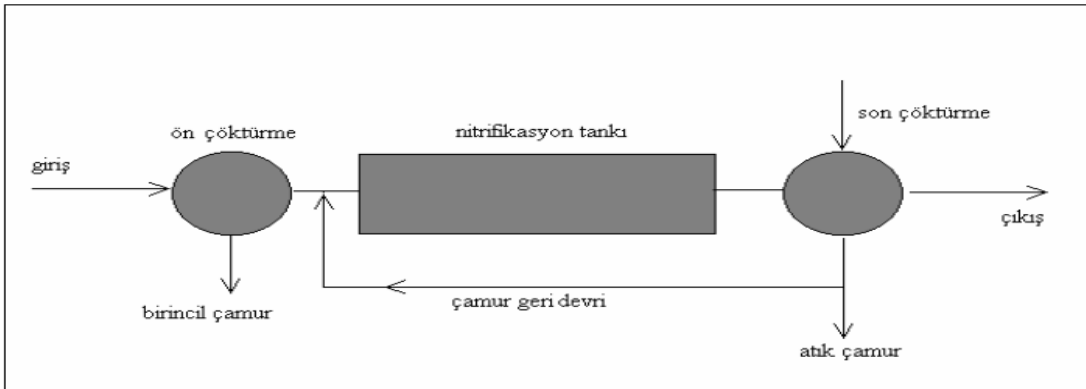
Hidrolik bekleme süresi > 10 saat

Katı bekleme süresi > 3 gün

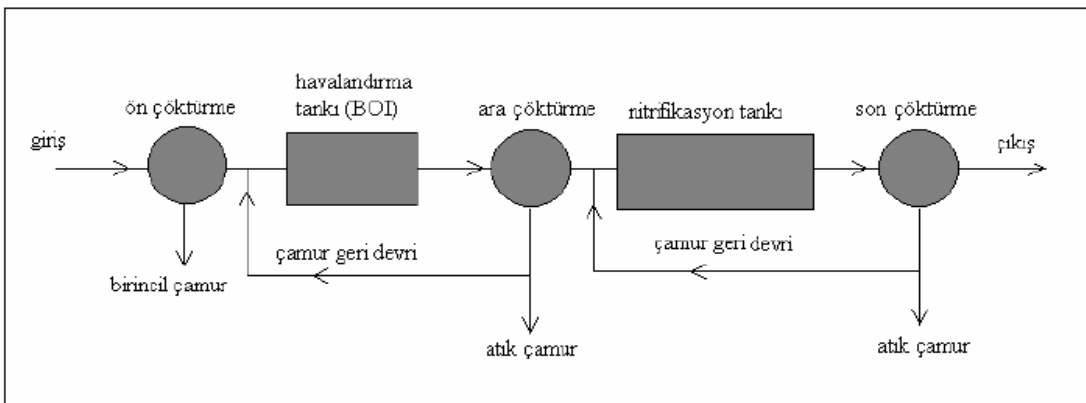
Nitrifikasyon bakterileri aerobik bakterilerdir ve bu nedenle sistemde yeterli çözünmüş oksijen (ÇO) sağlanmalıdır. ÇO değeri 1mg/L' nin altına indiğinde nitrifikasyonu inhibe eder. Nitrifikasyon bakterilerinin büyümesi için optimum pH değeri ise 8-9 dur.

Nitrifikasyon Proseslerinin Sınıflandırılması

Nitrifikasyon prosesleri, karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon reaksiyonlarının birlikte veya ayrı meydana gelmesine bağlı olarak sınıflandırılır. Karbon oksidasyonu ve nitrifikasyonun bir reaktör içinde meydana gelmesi durumunda sisteme “birleşik (tek çamurlu) sistem” denir. “Ayrık (çok çamurlu) sistem” de ise karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon farklı reaktörlerde meydana gelir ve heterotrofik ile ototrofik mikroorganizmalar bir arada bulunmaz. Tek ve çift çamurlu nitrifikasyon sistemleri Şekil 6.1 de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.1. Tam karışıklı reaktörlerde karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesleri (a) birleşik (tek çamurlu) sistem, (b) ayrık sistem (Öztürk ve diğ., 2005)

✓ Birleşik (Tek Çamurlu) Sistem

Nitrifikasyon bakterileri hemen hemen bütün biyolojik arıtma proseslerinde bulunurlar ancak sayıları oldukça azdır. Nitrifikasyon prosesi; kesikli, tam karışimli, uzun havalandırmalı veya çeşitli modifikasyonlarında gerçekleştirilebilmektedir. Nitrifikasyon prosesinin bu sistemlerde meydana gelmesi nitrifikasyon bakterilerinin büyümesiyle ve dolayısıyla gerekli çevre şartlarının nitrifikasyon bakterilerine göre ayarlanmasıyla sağlanmaktadır. Örneğin; ılıman iklim, artan nitrifikasyon hızı, artan çamur miktarı daha fazla hava gereksinimini de beraberinde getirir. Bu nedenle mevsimsel olarak önlem alınmalıdır.

Damlatmalı filtre ve dönen biyodisk sistemleri, karbon oksidasyonu ve nitrifikasyonun beraber meydana geldiği biyofilm sistemlerine örnektir. Tam karışimli sistemlerde olduğu gibi, biyofilmlili sistemlerde de nitrifikasyon için işletme şartları önemlidir. İşletme parametrelerine örnek olarak organik yükleme verilebilir. Yüklemenin (F/M'in) azaltılmasıyla nitrifikasyon artacaktır.

Çeşitli nitrifikasyon sistemlerinin üstünlük ve kısıtları Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Askıda Büyüyen Prosesler: Askıda büyüyen havalı sistemlerde karbon giderimi için geliştirilen kinetik eşitlikler nitrifikasyon proseslerine de uygulanabilmektedir.

Nitrifikasyon prosesi üzerine etki eden başlıca faktörler; amonyum ve nitrit konsantrasyonları, BOI/TKN oranı, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'dır. Kinetik yaklaşımların tam karışimli askıda büyüyen nitrifikasyon prosesine uygulanması aşağıdaki adımları içerir:

- Tam karışımdaki minimum çözülmüş oksijen konsantrasyonu seçilir. Minimum değerin, nitrifikasyon hızının düşmemesi için en az 2 mg/L olması gerekmektedir.

Çizelge 6.1. Nitrifikasyon sistemlerinin kıyaslanması (Öztürk ve diğ., 2005)

Sistem Tipi	Avantajları	Dezavantajları
<i>Birleşik Karbon Oksidasyonu ve Nitrifikasyon Sistemleri:</i>		
Askıda büyüyen sistemler	Tek reaktörde karbon ve amonyak arıtımı; çıkışta düşük amonyak konsantrasyonu; yüksek BOD/TKN oranına bağlı olarak kontrol.	Toksik maddelere karşı hassas; işletmede orta kararlılığa sahiptir; çamur konsantrasyonu geri dönüşünün olduğu çöktürme tankı ile ilişkilidir; soğuk iklimler için daha büyük reaktör gereksinimi vardır.
Tutunarak büyüyen sistemler	Çamur konsantrasyonu çöktürme tankına bağlı değil.	Toksik maddelere karşı hassas; işletmede orta kararlılığa sahiptir; soğuk iklimlerde işletme pratik değildir.
<i>Ayrık Karbon Oksidasyonu ve Nitrifikasyon Sistemleri</i>		
Askıda büyüyen sistemler	Pek çok toksik bileşiğe karşı dayanıklı; kararlı işletme şartları elde edilir; deşarjda düşük amonyak konsantrasyonu.	Düşük BOD/TKN oranında kontrol gerektirir; çamur konsantrasyonu geri dönüşünün olduğu çöktürme tankı ile ilişkilidir.
Tutunarak büyüyen sistemler	Pek çok toksik bileşiğe karşı dayanıklı; kararlı işletme şartları; çamur konsantrasyonu çöktürme tankına bağlı değildir.	Çıkış amonyak konsantrasyonu 1-3 mg/L' dir; daha fazla sayıda birim proses gerektirir.

- Okside olan 1 mgNH₄⁺/L'ye karşılık 7,14 mgCaCO₃/alkalinite harcanır. Buna bağlı olarak proses işletme pH'ı belirlenir ve pH aralığı 7,2-9 olmalıdır
- Nitrifikasyon bakterilerinin maksimum büyüme hızı kritik sıcaklıkta, kritik çözünmüş oksijen konsantrasyonunda ve kritik pH değerinde hesaplanır.
- Minimum çamur yaşı büyüme hızı dikkate alınarak belirlenir.
- Emniyet faktörü kullanılarak işletmede geçerli olacak çamur yaşı hesaplanır.
- Çıkış suyunda azot konsantrasyonu belirlenir.
- Birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesi kullanılması durumunda organik substrat kullanım hızı belirlenir.

Burada en önemli nokta kritik çevre koşullarındaki minimum çamur yaşını belirlemek ve uygun bir emniyet faktörünü seçmektir.

Biyofilm Prosesleri: Başlıca tutunarak büyüyen biyofilm sistemleri, damlatmalı filtre ve döner biyodisklerdir. Bu sistemin nitrifikasyon verimleri organik yüklemeye bağlıdır.

Çizelge 6.2'de nitrifikasyonun gerçekleştiği yükleme değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.2. Biyofilmlili sistemler için tipik yükleme hızları (Öztürk ve diğ., 2005)

Proses	Nitrifikasyon verimi (%)	Yükleme hızı, kg/m ³ .gün
Damlatmalı filtre (Taş dolgulu)	75-85	0,16-0,096
	85-95	0,096-0,048
Biyolojik kule (Plastik dolgulu)	75-85	0,288-0,192
	85-95	0,192-0,096
Döner biyodisk	<2 ¹	0,00245-0,0073 ²

¹ çıkış amonyum konsantrasyonu

² kg/m².gün

Damlatmalı filtrelerde taş dolgu malzemesi kullanılması durumunda, yüksek organik yüklerde biyofilm heterotrofik bakteri ağırlıklı olacağından nitrifikasyon verimi düşük olacaktır. Ancak dolgu malzemesinin plastik olması durumunda, geniş yüzey alanı elde edileceğinden bakteri tutma kapasitesi de daha fazla olacaktır. Bu nedenle, yüksek organik yüklerde bile yüksek nitrifikasyon verimlerine ulaşılacaktır. Plastik malzeme kullanımının diğer faydası ise daha fazla oksijen transferi sağlamasıdır. Birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon sisteminde

kullanılan dolgu malzemesinin taş veya plastik kullanılması durumunda nitrifikasyon verimleri karşılaştırıldığında, plastik malzeme içeren sistemin %80 daha fazla yüzey alanı sağladığı ve sistemde %60 daha fazla amonyum oksidasyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Döner biyodisklerde amonyumun oksidasyon verimi sistemdeki yüzey alanına bağlıdır. Nitrifikasyon için gerekli yüzey alanı iki adımda belirlenebilmektedir. Birinci adımda, BOİ giderimi için gerekli yüzey alanı, ikinci adımda ise giriş amonyum konsantrasyonunu istenen seviyeye kadar arıtmak için gereken disk yüzey alanı bulunur. İki yüzey alanının toplamı birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi için gerekli toplam alanı vermektedir.

✓ **Ayrık Nitrifikasyon Sistemleri**

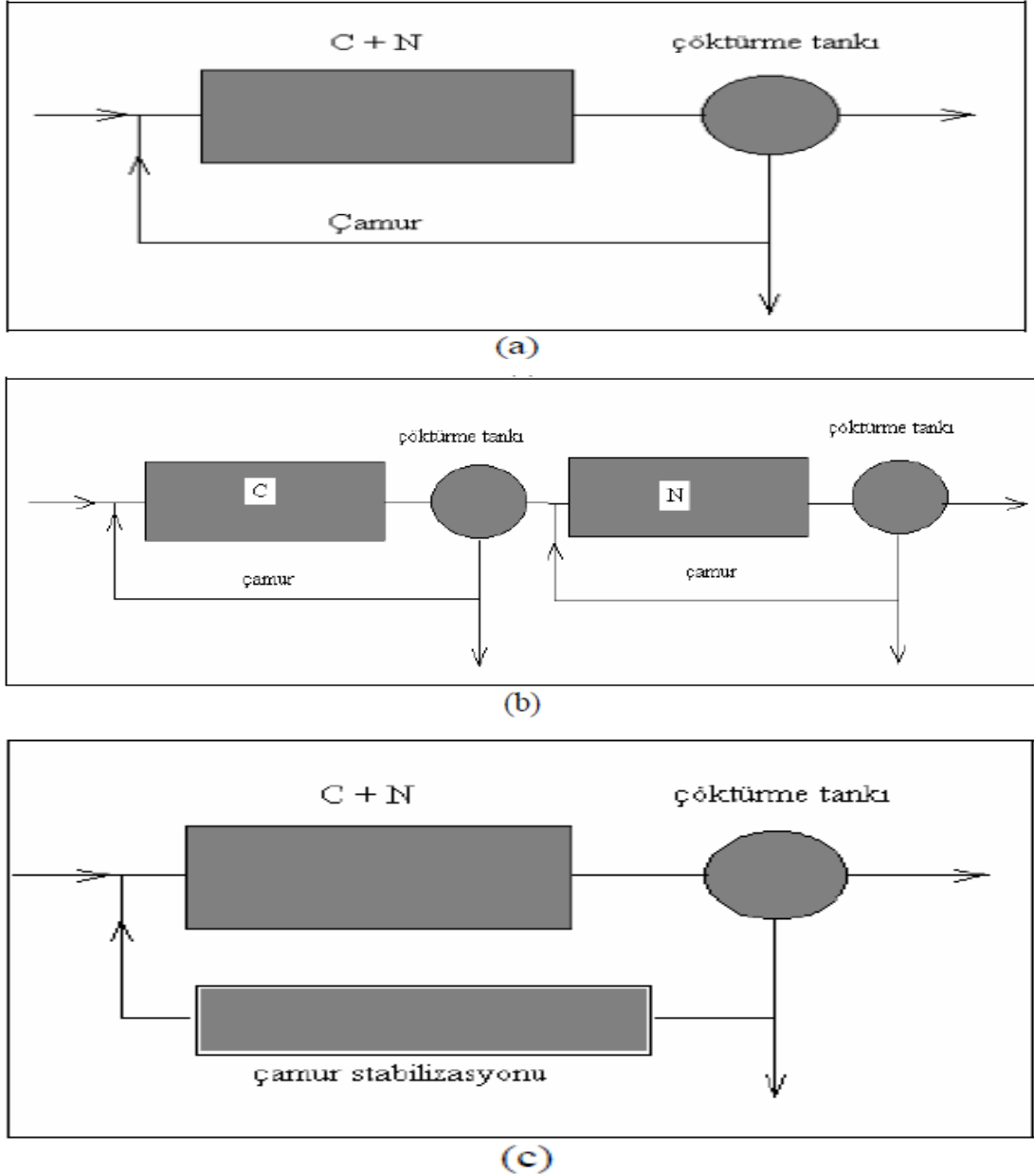
Askıda ve yüzeyde tutunarak çoğalan sistemlerin her ikisi de ayrık veya birleşik nitrifikasyon prosesi için kullanılmaktadır. Nitrifikasyonun ayrı reaktörde olması, büyük bir proses esnekliği ve emniyeti sağlamaktadır. Karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesleri birbirlerinden bağımsız olarak işletilebilmektedir. Ayrıca, nitrifiyerler için toksik olabilecek organik bileşiklerin potansiyel etkisi de karbon oksidasyonu sırasında azaltılabilmektedir.

Nitrifikasyon prosesinin gerçekleştiği askıda çoğalan sistemlerin akım şeması şekil 6.2 'de verilmektedir. Şekil 6.2a'da birleşik sistem gösterilmektedir. Bu sistem işletmesi kolay olduğundan tercih edilmektedir. Havalandırma tankı hacmi büyük olduğundan yük değişimlerine karşı daha dayanıklıdır ve uygulanan yüksek çamur yaşları nedeniyle, genellikle daha düşük hacimde fazla çamur tutabilmektedir. Çamurun %1-2'sini nitrifikasyon bakterileri oluşturmaktadır.

Şekil 6.2b'de gösterilen sistemde ise, birinci tanka yüksek F/M oranında yükleme yapılabileceğinden bu tankın hacmi daha küçük yapılabilmektedir. Fakat bu durumda sistem yük değişimine karşı daha hassas bir duruma gelmektedir. Bu tip reaktörlerde daha çok çamur oluşur. Ancak, her iki tanktaki çamuru birbirlerinden ayrı tutmak için ek bir çökeltme havuzu yapılmaktadır. Bu sistemin en önemli faydası nitrifikasyon veriminin yüksek olmasıdır. Özellikle gelen atıksuda toksik madde bulunma ihtimali varsa bu sistem daha faydalı olmaktadır. Çünkü toksik bileşiklerin ilk havuzda giderilmesi veya etkisini kaybetmesi söz konusu olur.

Böylece tesisin ikinci bölümünde yer alan nitrifikasyon bakterileri etkilenmemiş olur.

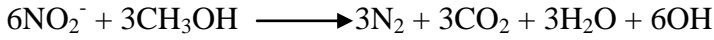
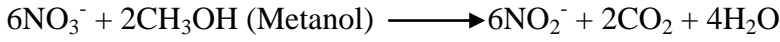
Şekil 6.2c'de de temas stabilizasyonlu sistem verilmektedir. Havalandırma tankında hidrolik bekleme süresi nitrifikasyon için yeterli ise temas aşamasında biyolojik reaksiyonlarla birlikte nitrifikasyonda meydana gelmektedir. Temas stabilizasyonlu sistemlerin projelendirilmesinde yalnızca çamur yaşı değil temas süresinin de yeterli olması gerekir.



Şekil 6.2. Askıda çoğalan nitrifikasyon sistemlerine ait akım şemaları; a) karbon ve azotlu maddelerin aynı tankta oksitlendiği birleşik sistem, b) ayrık sistem, c) ayrık çamur stabilizasyonlu sistem; (C: karbonlu maddelerin biyolojik oksidasyonu, N: nitrifikasyon)

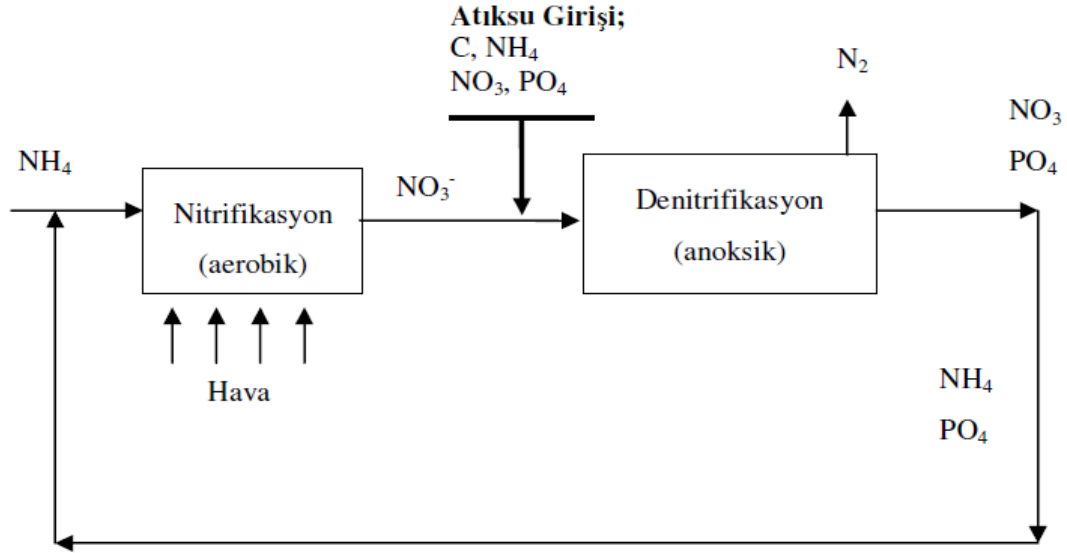
6.1.2. Denitrifikasyon

Nitrifikasyon prosesinde oluşan Nitratın biyolojik denitrifikasyon prosesinde heterotrofik bakteriler tarafından anoksik şartlar altında azot gazına indirgenmesidir. Nitratın azot gazına indirgenmesi şu şekilde gerçekleşir;



Proseste rol alan bakterilerin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için karbon kaynağı olarak metanol, etanol ve asetik asit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyonun hangi sırada yapılacağı atıksu bileşimine bağlıdır. Atıksu sadece karbon ve amonyum içeriyorsa önce nitrifikasyonla amonyum nitrate, daha sonra denitrifikasyonla nitrat azot gazına dönüştürülür. Fazla miktarda nitrat içeren atıksulardan önce denitrifikasyonla nitrat ve karbon giderilir ve çıkış suyu nitrifikasyon ünitesine verilerek amonyum nitrate dönüştürülür. Oluşan nitrat tekrar denitrifikasyon ünitesine verilir. Bu tür bir prosesin akım şeması Şekil 6.3'te gösterilmiştir (İleri, 2000).



Şekil 6.3. Birleşik Denitrifikasyon ve Nitrifikasyon Prosesi Akım Şeması (İleri, 2000).

Nitrifikasyon/Denitrifikasyon prosesleri yaygın olarak kullanılmalarına rağmen özellikle nitrifikasyon prosesinin kullanıldığı biyolojik arıtma uygulamalarında endüstriyel atıksulardan amonyak gideriminde çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bunlar;

- ✓ Atıksuların yüksek konsantrasyonlarda NH_4^+ içermesi ve bunun inhibisyona yol açması,
- ✓ Çamur yaşı oldukça yüksek olması ve bunun için yüksek bekleme sürelerine ihtiyaç duyulması,
- ✓ Nitrifikasyon için oksijen tüketiminin fazla olması ve bunun yüksek enerji maliyetine sebep olması,
- ✓ Nitrifikasyon prosesinin pH ve sıcaklık gibi çevresel şartlardan önemli ölçüde etkilenmesi,
- ✓ Nitrifikasyon organizmalarının atıksuda bulunabilen inhibitörlerden kolayca etkilenmesi,
- ✓ Denitrifikasyon prosesi sonucu oluşan NO_2^- 'nin toksik olması ve diğer azot oksitlere çok kolay biçimde dönüşerek ozon tabakasını etkilemesi, şeklinde sıralanabilmektedir (Öztürk, 2006).

Denitrifikasyon Proseslerinin Kıyaslanması

Çeşitli denitrifikasyon proseslerinin genel kıyaslaması Çizelge 6.3'te verilmektedir. Birçok proses hala deneme aşamasındadır. Hemen hemen tüm durumlar için, pilot çalışmalar önerilir. Böyle bir ön çalışma olanağı yoksa tasarım ölçütlerinin seçiminde emniyetli olunması önerilmektedir.

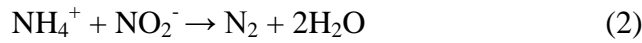
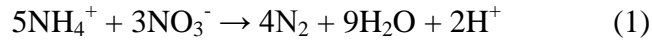
Çizelge 6.3. Denitrifikasyon sistemlerinin kıyaslanması (Öztürk ve diğ., 2005)

Sistem Tipleri	Üstünlükleri	Mahzurları
Askıda büyüyen metanol ilavesi + nitrifikasyon	Denitrifikasyon hızlıdır. Küçük alt yapı ilavesi gerekir. İşletmede kararlılık, artımda az limitasyonlar. İlave metanol oksidasyon adımı kolaylıkla ilave edilebilir. Sistemdeki her bir proses ayrı olarak optimize edilir. Yüksek derecede nitrifikasyon gerçekleşir.	Metanol gereksinimi vardır. İşletme stabilitesi çöktürme tankı ile ilişkilidir. Bileşik sistemden daha çok birim proseslere ihtiyaç duyulur.
Biyofilmlili sistem Metanol ilavesi + nitrifikasyon	Denitrifikasyon hızlıdır. Küçük alt yapı ilavesi gerekir. İşletmede kararlılık. Kararlılık çöktürme tankı ile ilişkili değildir. Yüksek azot artımı. Her bir proses ayrı olarak optimize edilebilir.	Metanol gereksinimi vardır. Metanol oksidasyonu için gerekli kademe kolaylıkla sisteme adapte edilemez. Bileşik sistemden daha çok birim proseslere ihtiyaç duyulur.
Birleşik karbon oksidasyonu + nitrifikasyon + denitrifikasyon (askıda büyüyen sistem ve içsel karbon kullanımı)	Metanol ilavesi gerekmemektedir. Daha az sayıda birim proses gerekir.	Denitrifikasyon hızı çok yavaştır. Büyük hacimler gerektirir. Metanol ilaveli sistemden daha düşük azot verimliliğine sahiptir. Sistem stabilitesi çöktürme tankı ile ilişkilidir. Toksinlere karşı korunma sağlanamamaktadır. Nitrifikasyon ve denitrifikasyonu ayrı optimize etmek güçtür.
Birleşik karbon oksidasyonu + nitrifikasyon + denitrifikasyon (askıda büyüyen sistem ve atıksu karbonunun kullanılması durumunda)	Metanol ilavesi gerekmemektedir. Daha az sayıda birim proses gerektirir.	Denitrifikasyon hızı çok yavaştır. Büyük hacimler gerektirir. Metanol ilaveli sistemden daha düşük azot verimliliğine sahiptir. Sistem stabilitesi çöktürme tankı ile ilişkilidir. Çamur kabarması olma ihtimali çok yüksektir. Toksinlere karşı korunma sağlanamamaktadır. Nitrifikasyon ve denitrifikasyonu ayrı optimize etmek güçtür.

6.1.3 Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox prosesi)

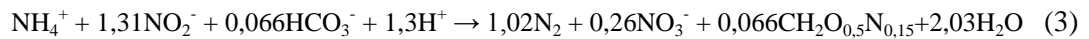
Anammox prosesi, amonyağın anaerobik koşullar altında azot gazına indirgendiği yeni bir prostir. Bu proses konsantre atıksulardan amonyum gideriminde düşük maliyet fırsatı sağlayabilir. Ana ürün azot gazı olmakla birlikte bir miktar nitrat da oluşmaktadır. Nitrat, anammox aktivitesi sonucu oluşmakta ve reaktör içinde zamanla birikmektedir. Bu proseste amonyak elektron verici, nitrit ise elektron alıcı olarak kullanılır (Güven ve Sözen, 2003).

Mulder ve diğ.'nin yaptıkları çalışmada anoksik şartlarda, nitrat tüketimi ve $N_{2(g)}$ üretimi sürekli yükselirken yüksek miktarda amonyumun yok olduğu gözlenmiştir (Reaksiyon1). Daha sonra NO_2 gazının varlığında anoksijenik şartlarda amonyak oksitleyiciler tarafından amonyağın oksitlenebildiği belirtilmiş ve proses için elektron alıcısı olarak nitritin tercih edildiği gözlemlenmiştir (Reaksiyon 2).



Bazı önemli parametreler Strous ve diğ. Tarafından yapılan çalışmada verilmiştir. Bunlar; amonyum tüketiminin maksimum spesifik hızı ($45 \pm 5 \text{ nmol mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$), maksimum spesifik büyüme hızı ($0,0027 \text{ sa}^{-1}$, çiftlenme süresi 11 gün) ve dönüşüm oranı ($0,066 \pm 0,01 \text{ mol C mol}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$)'dır.

Anammox stokiyometrisi zenginleştirilmiş anammox bakteri topluluğu üzerinde kütle dengesini esas alarak şöyle tahmin edilmiştir (Reaksiyon3).



Anammox prosesi düşük organik madde içeriği olan atıksulardan azot gideriminde yeni bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Proses dışarıdan karbon kaynağı eklenmeksizin nitritin elektron alıcı olarak kullanıldığı anaerobik amonyum oksidasyonu temeline dayanmaktadır. Anammox bakterilerinin büyümesi için gerekli olan ana karbon kaynağı karbondioksittir. Anammox prosesi için sabit yataklı,

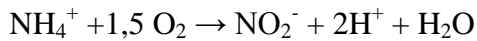
akışkan yataklı, ardışık kesikli ve yukarı akışlı reaktörler uygundur. Anammox bakterileri amonyak ve nitriti 1:1 oranında tüketmez. Bu oran 1:1,31'dir. Fazla nitrit anaerobik yollarla nitrata okside olur. Bu oksidasyon sırasında açığa çıkan elektronlar CO₂ fiksasyonunda kullanılır.

Bu proses endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan bir prosestir. Prosesin en önemli dezavantajı, anammox mikroorganizmalarının büyüme hızının yavaş olmasıdır (Doğan ve Kırılı, 2008).

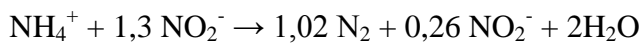
6.1.4 Nitrit üzerinde tam ototrofik amonyak giderimi (Canon prosesi)

Yüksek miktarda amonyum ve düşük konsantrasyonda organik karbon içeren atıksularda elementel azot kaybı yüksektir. Bu durumlarda CANON prosesi çok ekonomiktir. Proses tek bir reaktörde veya oksijeni sınırlı biyofilmde gerçekleşir. Bu proses kısmi nitrifikasyon ve anoksik amonyum oksidasyonuna dayanır. Oksijeni sınırlı şartlarda (< 0,5 hava doygunluğu) aerobik ve anaerobik amonyum oksitleyen bakterilerden oluşan birleşik kültür CANON aktivitesi oluşturur. Bu proses oksijeni sınırlı şartlarda iki ototrofik mikroorganizma (Nitrosomonas gibi ototrofik, anammox gibi anaerobik amonyum oksitleyen iki grup mikroorganizma) arasındaki karşılıklı etkileşime dayanır. Bu ototrofik mikroorganizma grubu nitrit ara ürünü üzerinden amonyumu doğrudan azot gazına çevirirler. NO₂'nin NO₃'e oksidasyonu reaktörde yüksek NH₄⁺ konsantrasyonu ve O₂ sınırlayıcı şartlarla önlenmektedir. Azot uzaklaştırma veriminin %85'ten fazla olduğu belirtilmektedir. Fakat atıksu arıtımında gerçek atıksu arıtım hızı önemlidir ve gaz fazından sıvı faza O₂ kütle transfer verimine bağlıdır. Bu prosesin uygulanması ile bir ototrofik reaktörde atıksulardan amonyanın tamamı giderilebilir. Bu iki grup mikroorganizma, devamlı oluşan ve birbiri ardınca gelen reaksiyonları yaparlar.

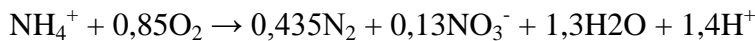
Sınırlandırılmış oksijenli şartlarda, amonyak aerobik nitrifikasyon yapan bakteriler tarafından nitrite oksitlenir.



Bunu takiben anammox bakterileri gibi anaerobik amonyum oksitleyenler tarafından N₂ oluşturulur.



Burada CO₂'den biyokütlenin oluşması için nitrit elektron verir ve çoğalma için stokiyometrik olarak NO₃⁻ oluşur.



Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 0,5 mg/L'nin üzerinde olduğu durumlarda amonyum oksidasyonu etkilenmez, fakat askıda çoğalan reaktörlerde nitrit oksidasyonu kuvvetli bir şekilde inhibe olur. Oksijenin sınırlı olduğu şartlarda, nitrit oksitleyen mikroorganizmalar aerobik amonyum oksitleyenler ile oksijen için, ananerobik amonyum oksitleyenler ile nitrit için yarışır. Serbest amonyağın nitrit oksitleyenleri inhibe edebileceği düşünülmektedir. Anammox bakterileri bunun tersine düşük oksijen konsantrasyonlarında inhibe olurlar. Birleştirilmiş proses oksijen sınırlı şartlarda olabilir.

Konvansiyonel nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile karşılaştırıldığında, azot uzaklaştırma hızı düşük olmasına rağmen CANON prosesi tamamen ototrof tarafından gerçekleştirildiğinden KOİ (metanol) ilavesine gerek duyulmaz. Buna ek olarak azot giderimi çok az bir havalandırma ile tek bir reaktörde gerçekleşebilir. Bu durum enerji ve yer açısından tasarruf sağlar. Ototrofik işlem konvansiyonel azot giderim yöntemlerine göre %63 daha az oksijen ve %100 daha az organik madde harcar (Doğan ve Kırılı, 2008).

6.1.5 Nitrit üzerinden yüksek amonyak giderimi için tek reaktör sistemi (Sharon prosesi)

SHARON prosesi biyolojik nitrifikasyon için yeni bir prosestir. Bu proses nispeten yüksek sıcaklıkta ($T=55^{\circ}\text{C}$) ve pH 7'nin üzerinde tek havalandırmalı reaktörde biyokütle alıkonması olmadan işletilir. SHARON prosesi amonyumun nitrite kısmi nitrifikasyonunu içerir. Bu durum arıtma tesisinde havalandırma maliyetini oldukça azaltmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum konsantrasyonlarında ($>0,5 \text{ gN/L}$) atıksulardan azotu uzaklaştırmak için uygun bir prosestir. SHARON prosesi stabil şartlar altında gerçekleştirilen ve nitrifikasyon/denitrifikasyon ile ara ürün olarak nitritin oluştuğu bir prosestir. Stabil nitrifikasyonu sağlamak için işletme değişkenleri (sıcaklık, pH, hidrolik alıkonma süresi, substrat konsantrasyonu, çözünmüş oksijen) kemostat şartlarında kontrol edilmelidir. Fakat büyük ölçekli işletmelerde proses değişkenlerini kontrol etmek oldukça zordur. İşletme sıcaklığı olan 35°C 'de nitrit oksitleyicilerin maksimum spesifik büyüme hızı amonyum oksitleyenlerin yarısı kadardır ($0,5 \text{ gün}^{-1}$ ve 1 gün^{-1}). Çamur alıkonma süresi hidrolik alıkonma süresi ile kontrol edilebilir. Kısa hidrolik alıkonma süresinde nitrit oksitleyiciler iş yapamaz. Amonyum oksidasyonu asidifiye prosestir. Bundan dolayı inhibisyonu önlemek için

pH kontrolü şarttır. pH 6,5'dan düşük olduğunda amonyum oksidasyonu gerçekleşmez. pH 8'den yukarı olduğu zaman nitrit oksitleyiciler için fazla NH_3 toksik olduğundan nitrifikasyon azalır aerobik alıkonma süresine bağlı olarak, çıkışta farklı konsantrasyonlarda amonyum elde edilebilir. Bunun yanında HNO_2 amonyum oksitleyicileri inhibe eder, fakat bunlar yüksek konsantrasyonlardaki NO_2^- 'yi ($> 0,5 \text{ gNO}_2\text{-N/L}$) tolere edebilir.



Farklı prosesler içinde SHARON prosesi yüksek sıcaklık ve pH'da NH_4^+ gideriminde etkili bir procestir. Bu proses ile % 90 oranında azot giderimi sağlanmaktadır. Çamur alıkonması olmadan iyi karışımli bir reaktör tank bu proses için yeterlidir. Proseste kimyasal çamur oluşmaz ve nispeten daha düşük miktarda biyolojik çamur oluşur. Oksidasyon nitrit adımında olduğu için fazla oksijene ihtiyaç duyulmaz. Bu da enerji ihtiyacını azaltır. Nitrit açısından konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon karşılaştırılırsa, SHARON prosesi % 25 daha az havalandırma ve % 40 daha az karbona gereksinim duyar.

Çizelge 6.4'te Konvansiyonel nitrojen giderim sistemleri ile Anammox teknolojisinin farklı bileşiklerinin niteliksel karşılaştırması verilmiştir.

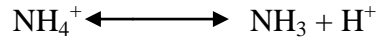
Çizelge 6.4. Konvansiyonel Nitrojen Giderim Sistemleri İle ANAMMOX Teknolojisinin Farklı Bileşenlerini Niteliksel Karşılaştırılması (Doğan ve Kırılı, 2008).

Sistem	SHARON	ANAMMOX	CANON	Konvansiyonel Nitrifikasyon Denitrifikasyon
Reaktör sayısı	1	1	1	2
Besleme	atıksu	amonyum nitrit karışımı	atıksu	Atıksu
Deşarj	NH_4^+ , NO_2^-	N_2 , NO_3^-	N_2 , NO_3^-	N_2 , NO_3^- , N_2O
Şartlar	oksijenik	anoksijenik	Oksijen sınırlayıcı	Oksijenik; anoksijenik
Oksijen gereksinimi	düşük	yok	düşük	yüksek
pH kontrolü	yok	yok	yok	Var
Biyokütlenin alıkonması	yok	var	var	yok
KOİ gereksinimi	yok	yok	yok	var
Çamur oluşumu	düşük	düşük	düşük	Yüksek
Reaktör kapasitesi ($\text{kgN/m}^3 \cdot \text{gün}$)	1	6-12	1-3	0,05-4
Bakteri	Aerobik NH_4^+ oksitleyici	Planktomisetler	Aerobik NH_4^+ oksitleyiciler ve Planktomisetler	Nitrifikasyon yapan bakteriler ve farklı heterotroflar

6.2. Fiziksel – Kimyasal Yöntemler

6.2.1. Amonyakın hava ile sıyırılması

Amonyak sıyırma, sudan gaz gideriminde kullanılan bir havalandırma prosesi modifikasyonudur. Proses kolayca şu şekilde yazılabilir;



Atıksu içindeki amonyum iyonları, amonyak ve hidrojen iyonlarıyla denge halinde bulunur. Atıksuyun pH'sı 7'den yukarı çıktığında denge sağa doğru kayar. pH 10'un üzerinde olduğunda, amonyağın çoğu, havanın bulunmasında atıksuyun karıştırılmasıyla gaz olarak serbest bırakılabilir.

Proses genelde kavramda basit ve güvenilirdir fakat, ciddi engellere sahiptir bunlar; yapının oldukça pahalı olması, yüksek sıcaklıkta çok düşük amonyak buhar basıncı oluşması ve nötral pH gereksinimidir. Amonyakın çoğunun yüksek pH'da (10.5-11.5) genellikle NH₃ gazına dönüştürülmesiyle transfer oranı artırılır, fakat bu sırada CO₂ absorpsiyonu ve olası karbonat tabakasının oluşumu gerçekleşir. Başka bir neden çıkış suyunda yüksek pH gereksinimi, yüksek ısı gereksinimi, amonyak konsantrasyonunun biyolojik arıtma metotlarına toksik etki yapması gibi zorlukların olduğu özel durumlar için hava ile sıyırmanın uygulama alanları sınırlıdır (Temel, 2007).

Su-köpük aerosiklon reaktör (WSA) ve yarı kesikli jet döngülü reaktörde (JLR) yapılan hava ile sıyırma sonucu amonyak giderim verimleri Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. WSA ve JLR Reaktörlerde Amonyanın Hava İle Sıyırılmasındaki Verimlerinin Karşılaştırılması

Parametreler / Reaktör Tipi	WSA ^a	JLR ^b
Amonyak konsantrasyonu (mg/L)	1200-5459	10-500
Hava Akış hızı (L/s)	1,9	0,83
Sıcaklık (°C)	15	20
Kütle transfer katsayısı (KL _a)	0,016	0,63
Verim(%)	97	99

a; Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor (Quan ve diğ., 2009)

b; Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor (Değermenci ve diğ., 2011).

6.2.2. İyon değişimi

İyon değişimi, bir çözeltilerdeki farklı iyonların bu çözelti içinde çözünmeyen bir iyon değiştirici materyal üzerindeki iyonlarla yer değiştirmesi işlemidir.

İyon değiştirici reçinelerde nitrat giderildiğinde suda yer alan nitrat iyonları reçinelerde bulunan klorid ile yer değiştirecektir. İyon değişimi süresince nitrat uzaklaştıran reçineler, kuvvetli ve zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerdir. Anyon değiştirici reçineler veya zayıf bazik reçineler amonyak türevlerini içerirler ve zayıf bazlar olarak adlandırılırlar.

İyon değiştirici reçineler, çözeltilerdeki iyonların değişimine bağlı olarak bu iyonlar için belli ölçüde seçicilik veya tercih gösterirler. Daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlığına ve daha küçük çapa sahip iyonlar tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reçineler tarafından tercih edilme sırası şu şekildedir (Demir ve diğ., 1993).



Bu sıralama, sudaki mevcut nitratın uzaklaştırılması için iyon değişim işleminin kullanılmasındaki temel problemlerden birini göstermektedir. Nitrat iyonunun yarıçapı sülfatinkinden daha küçük olmasına rağmen, sülfat iyonu daha

yüksek değeriğe sahip olası dolayısıyla ve su kaynağındaki sülfat içeriği nitratlardan fazla olduğundan iyon değişiminin etkinliğini sınırlar. Bu nedenle çoğu reçineler belirli tercihe sahiptir.

İyon değiştirme yöntemiyle atıksudaki amonyum iyonu da giderilebilir. İyon değiştirme yöntemiyle amonyum gideriminde pH 7'ye kadar iyon değiştirme kapasitesi sabit kalır. Optimum iyon değişimi için pH 7 veya 7'nin altında olmalıdır (Demir ve diğ.,1993).

İyon değiştirme prosesinin avantajları; amonyağın tekrar kazanılması ya da oksidasyon yoluyla azot gazına dönüştürülmesi ve düşük sıcaklıklarda amonyum giderme veriminin yüksek olmasıdır. (Demir ve diğ.,1993).

İyon değişiminin avantajları yanında dezavantajları da vardır. Bunlar; biyolojik arıtmadan gelen askıdaki organik maddelerin reçinelerin iyon değiştirici yüzeylerinin bağlanmasına neden olması, askıda madde birikiminden dolayı aşırı yük kayıplarını önlemek için genellikle ön filtrasyon gerektirmesi, atıksuda yüksek konsantrasyonda diğer maddelerden bulunması durumunda amonyak giderme veriminin düşmesi, rejenerasyon için ek bir ünite gerektirmesi, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti gerektirmesi ve kalifiye personele ihtiyaç duyması şeklinde sıralanabilir (Güven, 1996).

Çeşitli Na-Zeolit formları kullanılarak elde edilen sudan amonyak giderim verimleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

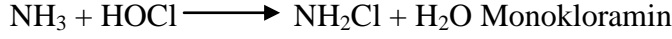
Çizelge 6.6. Çeşitli Na-Zeolit Formları Kullanılarak Sudan Amonyak Giderimi (Wang ve diğ., 2006)

Zeolit	Si/Al	Tutulan Amonyak (mg/g)	İyon Değişim Seviyesi (%)
Na-MOR	10	21,78	79,1
Na-FER	8,8	21,42	69,2
Na-MFI	10	19,08	69,3
Na-BEA	12,5	9,18	40,8
Na-FAU	2,8	5,4	6,6

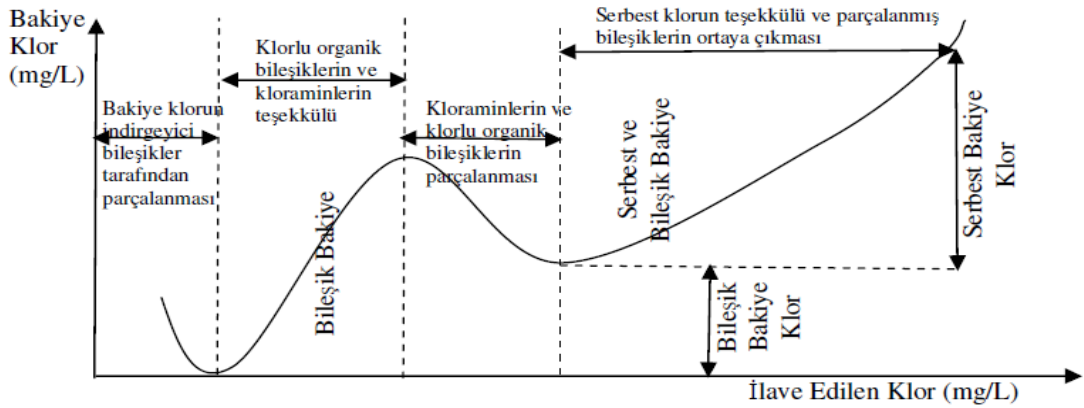
(Sudan amonyak giderimindeki koşullar; zeolit ağırlığı 0.2g, giriş amonyum konsantrasyonu 10 ppm, sulu amonyağın akış hızı $24 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$, kolon sıcaklığı 333K, ve CO_2 akış hızı $96 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$)

6.2.3. Kırılma noktası klorlaması

Tasfiye edilmemiş haldeki kullanılmış sular amonyak ve çeşitli organik bileşikler halinde azot ihtiva eder. Azotlu bileşikler suda mevcut olduğunda çok aktif bir oksitleyici olan hipokloröz asidi ile 3 tip kloramin teşkil etmek üzere reaksiyona girer.

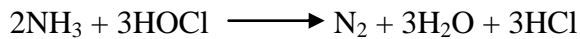


Genellikle NH_2Cl ve NHCl_2 daha çok bulunur. Bu bileşiklerde bulunan kloru “bileşik klor” denir. Serbest klor sadece amonyakla reaksiyon yapan bir madde olmayıp aynı zamanda kuvvetli bir oksitleyicidir. Amonyak içeren bir su numunesine klor ilave edildiği zaman meydana gelen reaksiyon Şekil 6.4’te açıklanmıştır (Şengül ve Küçükgül, 1997).



Şekil 6.4. Kırılma Noktası Klorlaması Eğrisi (Şengül ve Küçükgül, 1997)

Bu yöntemde atıksuya klor ilave edilerek amonyak, azot gazına ve diğer kararlı bileşiklere oksitlenir.



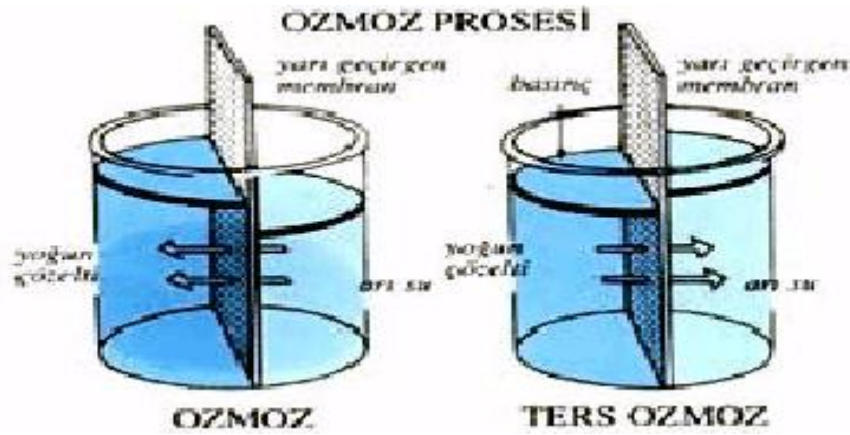
Pratik uygulamada $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ stokiyometrik oranı 8:1 ile 10:1 arasında değişmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı atıksudaki tüm amonyanın N_2 gazına oksitlenmesidir. Optimum pH aralığı 6-7 arasındadır. Bu yöntem tek başına veya diğer proseslerle birlikte kullanılabilir. Yüksek azot konsantrasyonlarında

uygulanamaması, proses sonunda klorlu maddeler oluşması ve yüksek maliyetli olması, kırılma noktası klorlamasının uygulama alanını sınırlamaktadır (Karakuş, 2001).

6.2.4. Ters osmoz

Ters osmoz en genel tanımıyla, suyun içerisinde bulunan anyon ve katyon iyonlarının giderilme işlemidir. Aynı zamanda bir tür ileri filtrasyon yöntemi olarak da uygulanmakta olan ters osmoz üniteleri yüksek teknolojinin en son olanaklarının kullanıldığı üst düzey bir su arıtım elemanıdır (Ünlü ve diğ., 2009).

Şekil 6.5'te osmoz prosesi görülmektedir.



Şekil 6.5. Osmoz Prosesi (Ünlü ve diğ., 2009).

Bu ünitelerin çalışma prensibi; doğadaki osmotik dengenin ters işleyişi ile açıklanabilir. Ters osmoz sistemi olarak dengeyi tersine çevirmek için osmotik basınçtan daha fazla basınçta gerek duyar. Bu amaçla ters osmoz sistemlerinde yüksek basınç pompaları kullanılır.

Ters osmoz teknolojisi bilinen en hassas membran teknolojisidir. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

Ters osmoz filtrasyon kapasitesi, membran özelliğine, besleme suyu sıcaklığına, işletme basıncına, bertaraf edilecek çözünmüş maddeye ve sistemin konfigürasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Bu yöntem aşağıdaki sanayi dallarında kullanılmaktadır;

- Deri sanayinde; KOİ %99, Azot %98.8 ve Fosfor %100 oranında giderilebilmektedir.
- Çelik sanayinde; Klasik yöntemlerle arıtılamayan yüksek iletkenliğe sahip atıksu arıtılmaktadır.
- Metal kaplama sanayinde; Verimliliğı oldukça yüksek olup, atıksu %95 oranında geri kazanılabilmektedir.
- Meyve suyu sanayi; Ters osmoz yöntemiyle konsantre meyve suyu üretmek mümkün olmaktadır. İşlem sonucu oluşan su sulama amacıyla kullanılabilir.
- Fosforik, Sülfürik, Hidroklorik ve Asetik Asit üretimi. Üretim esnasında oluşan asidin konsantre hale gelmesinde kullanılmaktadır.
- Zeytinyağı Üretimi; Atıksudaki KOİ değeri oldukça yüksektir. Yağ içindeki organik maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Arıtılan su sulama amacıyla kullanılmaktadır.

➤ **Avantajları ve Dezavantajları**

Avantajları

- ✓ Tesis ilk yatırım maliyeti düşüktür.
- ✓ İnsan müdahalesine gerek olmadan tam otomatik olarak çalışır.
- ✓ İşletme masrafı ve enerji sarfiyatı düşüktür.
- ✓ Üniteleri her açıdan korozyona karşı dayanıklıdır.

Dezavantajları

- ✓ Arıtma sonucunda sistemden çıkan suyun 1/3 'i sisteme giren sudan daha yoğun bir kirliliktedir.
- ✓ Çıkan suyun istenilen değerlerde olması için giriş suyu özelliklerinin mümkün olduğunca sabit olması/tutulması gerekmektedir.

Selüloz asetat membran kullanılarak farklı besleme konsantrasyonlarında ters osmoz yoluyla elde edilen amonyum giderim verimleri Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Selüloz Asetat Membran Kullanılarak, Ters Osmoz Yoluyla Farklı Konsantrasyonlarda Amonyum Çözeltilerinin Gideriminden Elde Edilen Sonuçlar (Bodalo ve diğ., 2005)

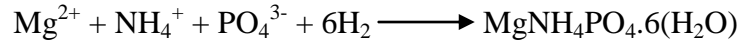
Besleme Konsantrasyonu (mg/L)	Süzüntü Konsantrasyonu (mg/L)	Giderim Yüzdesi (%)
55	0,7	98,73
136	1,1	99,19
191	2,6	98,64
545	4,3	99,21
1364	14,5	98,94
2182	19,1	99,12
6000	54,0	99,10
9545	96,0	98,99

7. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ

Azot gideriminde diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek amonyak azotu giderebilen, proses sonucu oluşan çökeltinin yavaş serbestleşen gübre olarak, fosfat sanayisi için bir ham madde olarak, yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanımının mümkün olduğu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (MAP) çöktürmesi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Öztürk, 2006).

7.1.MAP Tanımı

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



MAP çökmesi iki aşamaya bölünebilir; çekirdek oluşumu ve büyüme. Çekirdek, öge iyonların kristal embriyolarını oluşturmayı birleştirdiği zaman meydana gelir. Kristal büyümesi dengeye ulaşılan kadar devam eder ve sürekli olarak sistem MAP ögeleri ile yeniden beslenir.

Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de çökmeyle oluşan kristalin gerçekten MAP olup olmadığının kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'nin bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosesdir (Özcan, 2001). Örneğin atıksuda kalsiyumun da bulunması durumunda çökeltinin, pH'a bağlı olarak MAP değil kalsiyum fosfat olma ihtimali vardır. MAP kristallerinin ayırıcı bir ortorombik yapısı vardır ve X-Ray yolu ile tanımlanabilir. Bu yüzden kontrol amacıyla XRD (X-Ray defraktometresi) ile analizlerin yapılması gerekmektedir (Öztürk, 2006).

7.2. MAP Çöktürmesinin Çevre Mühendisliğindeki Önemi

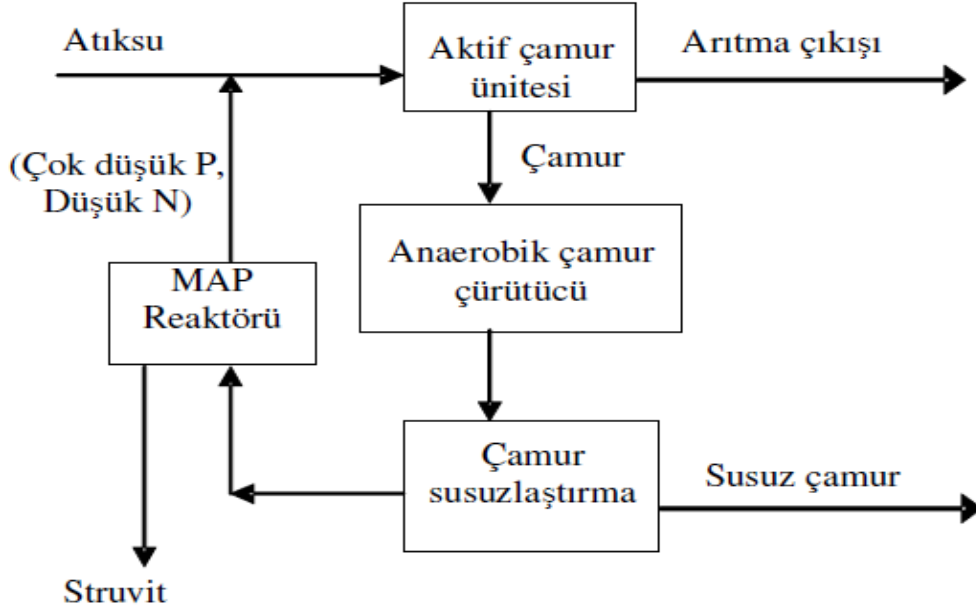
MAP, arıtma tesislerinde, pompalar, havalandırıcılar ve boru kıvrımları gibi türbülansın yüksek olduğu bölgelerde çökelmekte ve tıkanmalara sebep olarak oldukça kısa sürelerde hem çeşitli mekanik ekipmanların hem de boruların kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Türbülansın yüksek olduğu bölgelerde çökelmenin fazla olmasının sebebi bu bölgelerde karbondioksit serbestleşmesi nedeniyle pH da ki artıştır (Borgerding, 1972).

Azot ve fosfor özellikle nütrient giderimi yapan arıtma tesislerinin çamur çürütücülerinin üst sınırlarında yüksek konsantrasyonlarda bulduklarından ve bu sular genellikle tesis basına geri döndürüldüklerinden, işletme problemleriyle, çamur çürütücü ile tesis girişi arasındaki bölgede daha sık karşılaşılmaktadır. Bir diğer bölge ise çamur transferinin gerçekleştiği boru hatlarıdır. Boruların bloke olması, çamurun transferi için daha fazla enerji gerektirmekte dolaylı olarak da pompaj masraflarını artırmaktadır. MAP çökeltileri asitle yıkama yoluyla veya manuel olarak temizlenebilmekle beraber bu yöntemler ya oldukça karışık veya zaman alıcı olmaktadır. Öte yandan arıtma tesislerinde istenmeyen bölgelerde MAP çökmesini engellemek oldukça pahalı bir işlemdir. Bu yöntemlerden bazıları, çamur çürütme ünitelerinden önce ve sonra su yumuşatma ünitelerinin kullanılması demir klorür ilavesi ile sudaki fosforun bağlanması (Mamais ve dig., 1994), çürütücüdeki çamurun ikincil arıtmadan çıkan su ile seyreltilmesi (Borgerding, 1972) ve nadir olarak da arıtma tesisinin bazı bölümlerinin yeniden dizaynını kapsamaktadır. Bu yöntemler hem ilk yatırım hem de işletme maliyetlerini önemli ölçüde artırmaktadır.

Atıksu arıtma tesislerinde MAP oluşumunun sebep olduğu problemleri engellemek için alternatif bir yaklaşım, onun ayrı bir reaktörde çökmesini sağlamaktır. Bu sadece pahalıya mal olan işletme problemlerini önlemek ve nütrient (N, P) giderimi sağlamakla kalmayacak aynı zamanda potansiyel olarak faydalı bir yan ürün de elde edilmiş olacaktır. Günümüzde MAP' tan faydalanan birkaç potansiyel pazar tanımlanmaktadır. Bunlar; yavaş serbestlesen gübre olarak, fosfat sanayisi için bir ham madde olarak, yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanım içindir (Öztürk, 2006).

Şekil 7.1.'de verilen sistemde yan akım üzerinde bir MAP reaktörü kurulmuştur. Bu reaktörün kurulmasıyla sağlanan faydalar üç grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, atıksulardan azot ve fosfor gideriminin sağlanması, ikincisi

MAP oluşumunun – bu amaçla inşa edilmiş bir reaktörde kontrol edilmesiyle- neden olacağı işletme problemleri ve buna bağlı getireceği maliyetin önlenmesi, üçüncüsü ise gübre sanayi, fosfat sanayi, yangına dayanıklı panel üretimi ve çimento sektöründe ham madde olarak kullanılacak bir yan ürün eldesinin söz konusu olmasıdır (Schuilling ve Andrade, 1999).



Şekil 7.1. Yan Akım Üzerine MAP Reaktörü Konularak Uygulanan Biyolojik Arıtım (Öztürk, 2006)

Bu tür bir reaktörün uygulama alanı özellikle azot, fosfor içeriği yüksek olan ve nütrient gideriminin de gerçekleştirildiği arıtma tesisleri olup arıtma tesisi içerisinde yerleştirileceği bölümün, genellikle anaerobik çürütücülerin çamur susuzlaştırma ekipmanlarından alınan suyun tesis başına döndürüldüğü hattın üzerinde olması tavsiye edilir.

7.3. MAP Çöktürmesine Etki Eden Faktörler

MAP çökelmesine etki eden faktörler arasında pH, Mg:N:P molar oranı, kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve giriş amonyak konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Ortamda yabancı iyonların mevcudiyeti ise ya çökme kinetiğini ya da MAP içinde bulunan iyonların çökme verimini etkilemektedir. Ayrıca iyonik güç de MAP çözünürlüğünü artırarak çökelmeyi olumsuz olarak etkilemektedir (Tünay ve diğ., 1999).

7.3.1 pH

Magnezyum Amonyum Fosfat çöktürmesinde çökeltiliyi oluşturan amonyak ve fosfat çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Örneğin; amonyak azotu atıksularda pH'a bağlı olarak amonyak (NH₃) veya amonyum iyonu (NH₄⁺) formlarında bulunabilir (Öztürk, 2006).

pH'taki artış amonyum iyonunun konsantrasyonunu azaltırken fosfat konsantrasyonunu artırmaktadır. MgNH₄PO_{4(k)} katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu dolayısıyla amonyak ve fosfat iyonlarının çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır (Tünay ve diğ., 1995). Fosfat ve amonyum iyonlarının pH'ya olan bağlılıklarına ve aynı zamanda MAP çözünürlüğüne bir başka ifade ile MAP çöktürmesi için sağlanması gereken aşırı doygunluğa dikkat edilerek MAP oluşum aralığı pH 7-11 olarak verilmektedir. pH'nın 11 üstünde olması durumunda MAP oluşumunun olumsuz yönde etkilenmesinin en önemli nedeni amonyum iyonunun amonyağa dönüşerek ortamdaki uzaklaşması olarak verilmektedir. pH 7-11 aralığında belirli bir pH değeri için MAP oluşumunun maksimum olduğu da ayrıca vurgulanmaktadır. Minimum MAP çözünürlüğünün meydana geldiği pH değerleri literatürde farklılık göstermektedir. Minimum MAP çözünürlüğü için farklı pH değerlerinin elde edilmesinin sebebi ise iyonik güçte meydana gelen değişimler, hesaplarda farklı denge sabitlerinin kullanılması ve MgPO₄⁻, MgHPO₄⁰, MgH₂PO₄⁺ gibi kompleks türlerinin de hesaba katılması olarak verilmektedir (Atalay, 2006).

pH'nın MAP(MgNH₄PO_{4(k)}) çözünürlüğüne olan etkisi, pH'da meydana gelen azalma ile MAP çözünürlüğünde artış gözlenmesi olarak ya da tam tersi bir durum artan pH ile çözünürlükte azalma olarak tanımlanabilmektedir (Atalay, 2006).

Shin ve Lee (1997) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen bir çalışmada pH aralığı 7.5 ile 10.5 arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda MAP çöktürmesinin veriminin pH'ın yükselmesiyle arttığı görülmüştür. pH 10.5'da amonyak ve fosfat sırasıyla %83 ve %97 oranlarında giderilmiştir.

Tünay ve diğ. (1995) tarafından deri endüstrisi atıksularında ve sentetik numunelerde yapılan bir çalışmada amonyağın çözünürlüğünün en düşük olduğu pH aralığı 8 ile 10 arasında seçilmiştir. Bu çalışmada, 200 mg/L giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu numunesine pH 8.5 ve 9.3'de uygulanan

MAP çöktürmesi sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 24 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 10'da yürütülen deney sonucunda ise magnezyum amonyum fosfat ile birlikte magnezyum fosfat katı fazının da çökmesi nedeniyle çıkış amonyak konsantrasyonu 67 mg/L olarak bulunmuştur. Tünay ve diğ. (1997) yürüttükleri başka bir çalışmada ise, MAP çöktürmesinde minimum amonyak çözünürlüğünün, pH 8-10 aralığında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Arnold ve Wolfram (1975) tarafından gübre endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada pH aralığı 8.5 ile 11.2 arasında seçilmiştir. Çalışma sonucunda kullanılan kostik çözeltinin sistemin verimini etkilediği bulunmuştur. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında magnezyum ve fosfat stokiyometrik dozda ilave edilip, pH 8.5 ile 11.2 arasındaki değerlere kireçle ayarlanmıştır. pH'ın artması amonyak giderimini %33'den %50'ye yükseltmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında fosforik asit ve kireç dozları sabit tutularak farklı magnezyum dozları denenmiştir. Ancak MAP çöktürmesinin verimini artırmamıştır. Üçüncü aşamada ise; kirecin fosfatla reaksiyona girdiği ve MAP oluşumunu engellediği düşünülerek pH ayarı sodyum hidroksit ile yapılmıştır. pH'ın 8.2'ye sodyum hidroksit ile ayarlandığı bu durumda amonyak giderimi %96 bulunmuştur. Bu çerçevede MAP çöktürmesi için seçilen pH değeri kadar pH ayarında kullanılacak kimyasal da oluşabilecek diğer katı fazlar nedeniyle önemlidir.

Zydbiewska ve Kula (1991) tarafından kok endüstrisi ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada pH 8, 9.5 ve 10.5 değerlerinde MAP çöktürmesi denenmiş ve optimum pH değerinin 9.5 olduğu saptanmıştır. Maekawa ve diğ. (1995) tarafından yürütülen çalışmada ise domuz çiftliği atıksularında uygulanan MAP çöktürmesi sonucu optimum pH değerinin 7.5 olduğu bulunmuştur. pH'ın etkisinin vurgulandığı bir diğer çalışma Booker ve diğ. (1999) tarafından anaerobik çürütücünün üst fazında yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda MAP oluşumu için optimum pH'ın 8.8 ile 9.4 arasında olduğu bulunmuştur. Siegrist (1996) tarafından yürütülen çalışmada ise anaerobik çürütücünün üst fazına pH 9'da MAP uygulandığında amonyanın %85-90 oranlarında giderildiği görülmüştür. Booker ve diğ. (1999) MAP oluşumu için optimum pH aralığının belirlenmesi amacıyla yürüttükleri çalışmada bu aralığın 8.8-9.4 arasında olduğu sonucuna varılmıştır (Öztürk, 2006).

7.3.2 Sıcaklık

Sıcaklığın MAP çöktürmesi üzerine olan etkisi çöktürmenin gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Sıcaklığın 0 ° C'den 20 ° C'ye yükselmesi ile MAP çözünürlüğünün de arttığı belirtilmektedir. Ancak Borgerding ve diğerleri (1972) bu sıcaklığın üstündeki değerler için MAP çözünürlüğünün artan sıcaklık ile azaldığını ifade etmesine rağmen, literatürde 20 ° C'den yüksek sıcaklık değerlerinde çözünürlüğün değişim göstermediği şeklinde de bilgiler yer almaktadır (Atalay, 2006).

Soğuk iklime sahip bölgelerde azot giderme yöntemlerinden nitrifikasyon prosesinin verimi azalırken MAP çöktürmesinin veriminin artması bu yöntemin önemli avantajlarından biridir. MAP çöktürmesi uygulamalarında genelde optimum sıcaklık 25°C olarak verilmiştir (Öztürk, 2006).

Burns ve Finlayson (1982) 25 °C ve 38 °C yürüttükleri deneysel çalışmada sıcaklığın struvit çözünürlüğü üzerindeki etkisini incelemişler ve 38°C'deki struvit çözünürlüğünün 25 °C'ye göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır (Atalay, 2006). Burns ve Finlayson (1982) çalışmalarında, MAP'ın değişik sıcaklıklardaki çözünürlük çarpımlarını belirlemişlerdir. Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri çizelge 7.1.'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. MAP'ın Farklı Sıcaklıklardaki Çözünürlük Çarpımları (Zengin, 2001)

Sıcaklık (°C)	PKç
25	13,12
35	12,97
38	12,94
45	12,84

7.3.3 Mg:N oranı

Magnezyum, amonyum, fosfat iyonları 1:1:1 stokiyometrik oranda birleşerek MAP'ı meydana getirmektedir. Literatürde söz konusu stokiyometrik oranın altında ve

üstünde dozajların yapılması ile magnezyum, amonyum, fosfat iyonlarının miktarlarının MAP kristalizasyonunda etkisi belirlenmiştir (Atalay, 2006).

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi genellikle atıksularda amonyak giderimi için magnezyum ve fosfat ilave edilerek uygulanmaktadır. ilave edilen magnezyum ve fosfat dozajı MAP'ın verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Başka bir deyişle atıksuyun Mg:N:P molar oranı arıtma verimi üzerinde önemli etkiye sahiptir (Öztürk, 2006).

Shin ve Lee (1997) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen bir çalışmada MAP çöktürmesi farklı magnezyum dozlarında uygulanmıştır. Magnezyum, stokiyometrik dozda ve stokiyometrik dozun 2 katından fazla olduğu durumda azot gideriminin yüksek olduğu ancak stokiyometrik dozun 1.5 katında en yüksek verimin elde edildiği bulunmuştur. Stokiyometrik dozun 2 katından fazla magnezyum ilave edildiğinde pH'ın düşmesi nedeniyle çıkış amonyak değerinin arttığı görülmüştür.

MAP çöktürmesinin uygulandığı atıksulardaki giriş amonyak konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda MAP çöktürmesi sonrası çıkış amonyak konsantrasyonu artmaktadır (Tünay ve diğ., 1995). Bunun nedeni; çözünür formdaki amonyağın yüksek olması durumunda iyonik gücünde çok yüksek düzeylere çıkmasıdır. İyonik güç, çöktürme sonrası çıkış amonyak konsantrasyonlarını artırmaktadır. Sentetik numunelerde yürütülen deneylerin sonucunda da bu etki açıkça görülmüştür. pH 8.5'da stokiyometrik çöktürme deneyleri sonucunda 200 mg/L ve 1800 mg/L giriş amonyak konsantrasyonlarına sahip sentetik numunelerde çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 195 mg/L olarak bulunmuştur.

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

Anaerobik çürütücü üst fazında MAP çöktürmesinin uygulanması Siegrist (1996) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada Mg:NH₄:PO₄ oranları 1.3:1:1 olacak şekilde

magnezyum oksit (MgO) ve fosforik asit (H₃PO₄) kullanılmıştır. pH 9'da yürütülen bu çalışma sonucunda amonyak %85-90 oranlarında giderilmiştir.

7.3.4 N:P oranı

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

MAP çöktürmesi, sülfür oksidasyonu uygulanmış deri endüstrisi atıksuyuna üç farklı durumda uygulanmıştır. Birinci durumda atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve fosfat eklenmiştir, pH 7.82'de amonyak konsantrasyonu 1797 mg/L'den 312 mg/L'ye indirilmiş ve %83 azot giderime verimi elde edilmiştir. İkinci durumda atıksuya bir önceki stokiometrik duruma Ca₃(PO₄)₂ katı fazında çökelebileceğinden hareketle kalsiyum konsantrasyonunun 2/3'ü kadar fosfat aşırısı eklenmiştir, pH 8.08'de çıkış amonyak konsantrasyonu 244mg/L olarak bulunmuş, giderme verimi ise %86'ya yükselmiştir. Üçüncü durumda ise atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum konsantrasyonlarının toplamı kadar fosfat eklenmiştir. pH 7.96'da gerçekleştirilen bu denemede çıkış amonyak konsantrasyonu 150/mg/L'ye düşürülmüş ve giderme verimi ise % 92'ye çıkmıştır (Öztürk, 2006).

7.3.5 Farklı magnezyum kaynakları

MAP çöktürmesinin oluşabilmesi için sisteme ilave edilen magnezyum kaynağı, sistemin verimine ve maliyetine olan etkisi nedeniyle önemli bir faktördür ve literatürde farklı magnezyum kaynaklarının denendiği çalışmalar mevcuttur (Zengin, 2001).

Bu çalışmalardan biri Shin ve Lee (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kok endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür (MgCl₂.6H₂O), kuş gübresi ve deniz suyu denenmiştir ve sırasıyla %83, % 72 ve %62 oranlarında amonyak; %97, %99 ve %95 oranlarında fosfor giderildiği yapılan deney sonuçlarında belirlenmiştir. Bu çerçevede deniz suyunun veriminin daha düşük olması nedeniyle giderme verimleri birbirine yakın olan kuş gübresi ve magnezyum klorür üzerinde durulmuştur. Maliyeti daha düşük olması sebebiyle de kuş gübresinin magnezyum kaynağı olarak kullanılması önerilmiştir (Zengin, 2001).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genel olarak magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür ve magnezyum oksit kullanıldığı görülmektedir. Arnold ve Wolfram (1975)'in çalışmasında ise gübre endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinde Langbeinite yani potasyum magnezyum sülfat uygulanmıştır. Langbeinite veya ticari adı ile K-Mag kullanımında üst fazda çözünür formda potasyum oluşması nedeniyle magnezyum sülfat kullanımı önerilebilmektedir. Ancak maliyet göz önüne alınacak olursa K-Mag'ın kullanımı daha avantajlı görünmektedir (Öztürk, 2006).

Azot ve kok endüstrisi ile birlikte evsel atıksularda yürütülen bir çalışmada MAP çökmesi magnezyum klorür ve magnezyum oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zydbiewska ve Kula, 1991). Uygulamanın sonucunda magnezyum klorür yerine magnezyum oksit kullanıldığında amonyak giderme veriminin endüstriyel atıksularda düştüğü ve evsel atıksularda ise verimin değişmediği belirlenmiştir. Bu nedenle Zydbiewska ve Kula'nın yürüttüğü bu çalışmada magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür kullanılmıştır (Öztürk, 2006).

Schulze –Rettmer'in (1991) çalışmasında ise MAP çökmesi için temelde ticari alkali fosfat tuzu disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve magnezyum tuzu magnezyum klorürün (MgCl_2) kullanılabildiği belirtilmiştir. Ancak bu durumda fazla miktarda sodyum klorür (NaCl) gibi nötral tuzların oluşmasının suyun tuzluluğunu artıracığından söz konusu tuzlar yerine, MAP çöktürmesi fosforik asit ve magnezyum oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dempsey (1997) tarafından yürütülen çalışmada da MAP çöktürmesi için magnezyum oksit ve fosforik asit kullanılmıştır. Ancak bu iki çalışmanın uygulaması farklıdır. Dempsey'in (1997) çalışmasında; ortamın alkali olması için sodyum hidroksit kullanmak yerine magnezyum kaynağı ve alkali bir ayraç olan magnezyum oksidin kullanılması yeterli görülmüştür. Magnezyum oksidin alkali ortamı sağlayarak sodyum hidroksit kullanımını gereksiz kılması ve aynı zamanda MAP çökmesi için gerekli magnezyumu sağlaması maliyeti düşürmektedir. Ayrıca magnezyum oksit ile pH yükselmesinin sodyum hidroksite göre biraz daha fazla zaman almasının çökeleğin saflığını ve susuzlaştırılmasını geliştirdiği gözlemlenmiştir. Schulze – Rettmer (1991) tarafından evsel atıksuda yürütülen çalışmada ise pH ayarı Dempsey (1997)'den farklı olarak sodyum hidroksit ile yapılmıştır. Bunun nedeni olarak da magnezyum oksidin çok yavaş çözüldüğü ve pH ayarının kabaca yapılabilmesi

olarak izah edilmiştir. pH ayarı için sodyum hidroksit kullanıldığında ise bu madde çabuk çözüldüğünden istenilen pH değerinin hemen elde edilebildiği ve hassas pH ayarının yapılabilirdiği belirtilmiştir (Zengin, 2001).

7.3.6 Yabancı iyonlar

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

MAP çöktürmesinde dikkate alınması gereken diğer iki önemli unsur ise komplekslerin oluşumu ve iyonik güçtür. Komplekslerin oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. MAP'ın çözünürlüğünü artırıcı yönde rol oynayan iyonik güç, ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak çökelmeyi olumsuz yönde etkilemektedir (Öztürk, 2006).

7.3.7 Reaksiyon süresi

Shin ve Lee (1997)'nin çalışmasında kok endüstrisi atıksularında uygulanan MAP çökmesi için reaksiyon süresi 1-60 dakika arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda da nütrientlerin giderilmesi için minimum 10 dakikalık reaksiyon süresinin gerekli olduğu bununla beraber 60 dakikadan fosforun çok az bir miktarının çözüldüğü görülmüştür. Schulze ve Rettmer (1991)'in çalışmasında MAP çöktürmesi için gerekli reaksiyon süresinin 10-40 dakika arasında olduğu belirtilmiştir. Kok ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen bir diğer çalışmada optimum reaksiyon süresinin 25 dakika olduğu saptanmıştır (Zydbiewska ve Kula, 1991). Maekawa ve diğ. (1995) tarafından domuz çiftliği atıksularında yürütülen çalışmada ise reaksiyon süresi 1 saat seçilmiştir (Zengin, 2001).

Stratful (2001) yaptığı çalışmada reaksiyon süresinin 1 dk. dan 180 dk. ya çıkartılmasıyla maksimum kristal büyüklüğünün 0,1 mm'den 3 mm'ye yükseldiği sonucuna varmıştır. (Stratful, 2001) yaptıkları bir çalışmada ise reaksiyon süresinin Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} giderimine etkisini incelemişlerdir. Çizelge 7.2.'den görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 1 dk. dan 180 dk. ya çıkarılması ile verimde kayda değer bir artış olmamaktadır.

Çizelge 7.2. MAP Öğelerinin Zaman ile Giderim Yüzdeleri (Öztürk, 2006).

Zaman (dk)	Mg²⁺ Giderimi (%)	NH₄⁺ Giderimi (%)	PO₄³⁻ Giderimi (%)
1	91	49	87
60	96	55	95
180	95	51	91

8. MATERYAL VE YÖNTEM

8.1 Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmalar VELP marka JLT6 model jar testi aparatında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 500 mL'lik beherler kullanılmıştır. Hazırlanan atıksu numunesi 2 dk süreyle 150 rpm'de hızlı karıştırmayı takiben 30 dk süreyle çöktürülmüştür ve örnekler analiz için üst sıvıdan alınmıştır.



Şekil 8.1. Deneysel Çalışmaların Yürütülmesinde Kullanılan Jar Test Düzenegi

8.2. Reaktifler ve Ölçüm Yöntemleri

Magnezyum kaynağı olarak Codex Carlo Erba marka $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Codex Carlo Erba marka $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Dolomit [$CaMg(CO_3)_2$] ve MgO kullanılmış fakat dolomit ve MgO'in giderme verimlerinin düşük olması nedeniyle çalışma $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kullanılarak devam ettirilmiştir. Fosfat kaynağı olarak Riedel-de Haën marka K_2HPO_4 kullanılmıştır. Atıksuyun pH'sını ayarlamak amacıyla NaOH ve H_2SO_4 kullanılmıştır. pH ayarlaması amacıyla SARTORIUS marka pH metre kullanılmıştır. Sistem veriminin belirlenmesi amacıyla ham atıksuda

ve işlem sonucunda üst sıvıdan alınan atıksuda $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ analizleri yapılmıştır. $\text{NH}_4\text{-N}$ analizi için TECATOR marka KJELTEC SYSTEM 1002 DISTILLING UNIT ve $\text{PO}_4\text{-P}$ analizi için AQUAMATE marka THERMO ELECTRON CORPORATION kullanılmıştır.

8.3. Deneysel Yöntem

Literatür araştırmalarına göre MAP çöktürmesinin gerçekleştiği optimum pH aralığı pH 8-10 olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasından yola çıkılarak MAP çökelmesinin gerçekleştiği pH 8-10 aralığındaki pH değerlerinde 8; 8,5; 9; 9,5; 10 'da ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1:1$ mol oranında $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ile deneysel çalışmalara başlanmıştır. İlk olarak atıksuyun pH'sı 1N NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır. Atıksuda bulunan $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarına göre 30 gMg/L $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ve 30 g $\text{PO}_4\text{/L}$ olarak hazırlanan çözeltilerden $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1:1$ mol oranını sağlayacak miktarlar alınmıştır. Elde edilen karışım 2 dk 150 rpm'de hızlı karıştırma ve 30 dk çökeltme işlemlerine tabi tutulmuştur. 30 dk'nın sonunda analizlerin yapılacağı numune elde edilen üst sıvıdan alınmıştır. Dipte kalan çökelti süzülüp kurutulmuştur. Ardından $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1,25:1:1$, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1,5:1:1$, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=2:1:1$ mol oranlarında deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Mg/NH_4 oranlarının değiştirildiği çalışma tamamlandıktan sonra farklı $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranlarının NH_4 ve PO_4 giderim verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda pH 8; 8,5; 9; 9,5; 10 'da $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ magnezyum kaynağı olarak kullanılmış ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1:1:1,25$; $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1:1:1,5$; $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1:1:2$ oranlarında deneyler yürütülmüştür.

$\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak deneysel çalışmalara devam edilmiştir. İlk olarak atıksuyun pH'sı 1N NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır. Atıksuda bulunan $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarına göre 30 gMg/L $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ ve 30 g $\text{PO}_4\text{/L}$ olarak hazırlanan çözeltiden $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1:1$ oranını sağlayacak miktarlar alınmıştır. Elde edilen karışım 2 dk 150 rpm'de hızlı karıştırma ve 30 dk çökeltme işlemlerine tabi tutulmuştur. 30 dk'nın sonunda analizlerin yapılacağı numune elde edilen üst sıvıdan alınmıştır. Dipte kalan çökelti süzülüp kurutulmuştur. Ardından $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1,25:1:1$, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1,5:1:1$, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=2:1:1$ mol oranlarında deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Mg/NH₄ oranlarının değiştirildiği çalışma tamamlandıktan sonra farklı NH₄:PO₄ oranlarının NH₄-N ve PO₄-P giderim verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda pH 8; 8,5; 9; 9,5; 10 'da MgSO₄.7H₂O magnezyum kaynağı olarak kullanılmış ve Mg:NH₄:PO₄=1:1:1,25, Mg:NH₄:PO₄=1:1:1,5, Mg:NH₄:PO₄=1:1:2 oranlarında deneyler yürütülmüştür

Deneysel çalışmanın yürütülmesine ilişkin bilgiler EK 1'de verilmiştir.

8.4. Bulgular ve Tartışma

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu ilaç hammaddeyi üreten bir firmadan alınmıştır. Atıksuyun zellikleri izelge 8.1.'de verilmektedir.

Çizelge 8.1. Atıksu zellikleri

NH ₄ -N	504 mg/L
PO ₄ -P	0,4 mg/L
TKN	2226 mg/L
KOI	3069 mg/L
pH	6,44
İLETKENLİK	1ms

Atıksuya Mg/NH₄/PO₄ = 1/1/1 mol oranı sağlanacak şekilde fosfat kaynağı olarak K₂HPO₄ eklenmiştir.

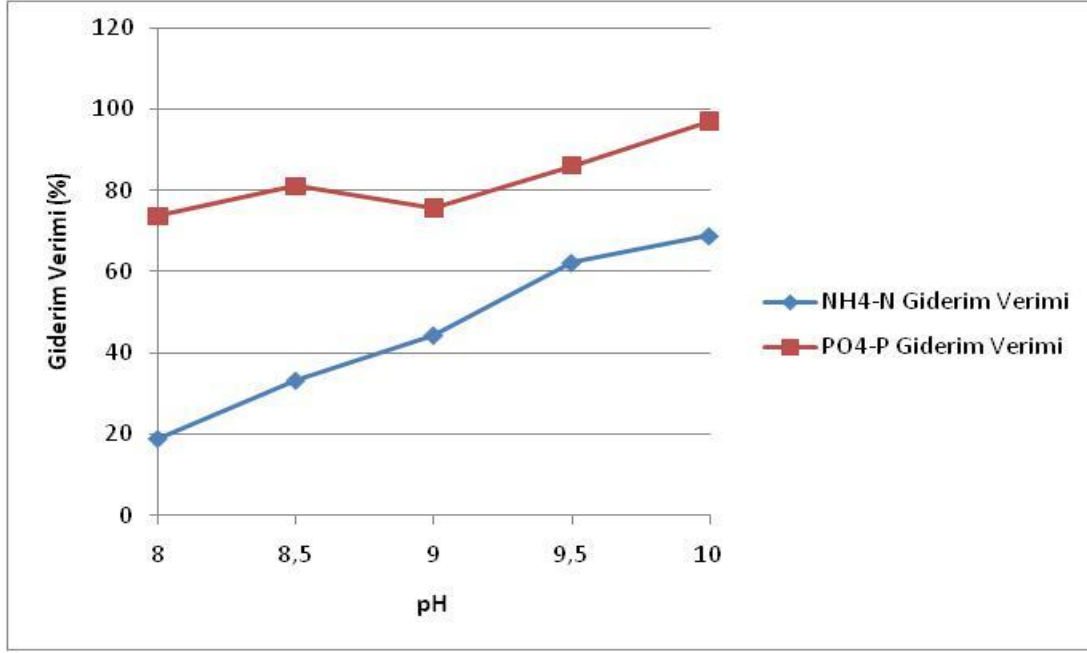
8.4.1 MgCl₂.6H₂O ile MAP ktrmesi

8.4.1.1 Atıksuyun pH değerinin NH₄-N giderimine etkisinin incelenmesi

Atıksuyun pH değerinin NH₄-N ve PO₄-P giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 8; 8,5; 9; 9,5; 10'da MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları; izelge 8.2, izelge 8.3, izelge 8.4, izelge 8.5'de ve NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri de şekil 8.2, şekil 8.3, şekil 8.4, şekil 8.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.2. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄/PO₄:1/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	408,8	19	700	73,6
8,5	336	33,3	504,3	81
9	280	44,4	647,8	75,6
9,5	190,4	62,2	369,6	86,1
10	156,8	68,8	78,2	97,1



Şekil 8.2. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄/PO₄=1/1/1)

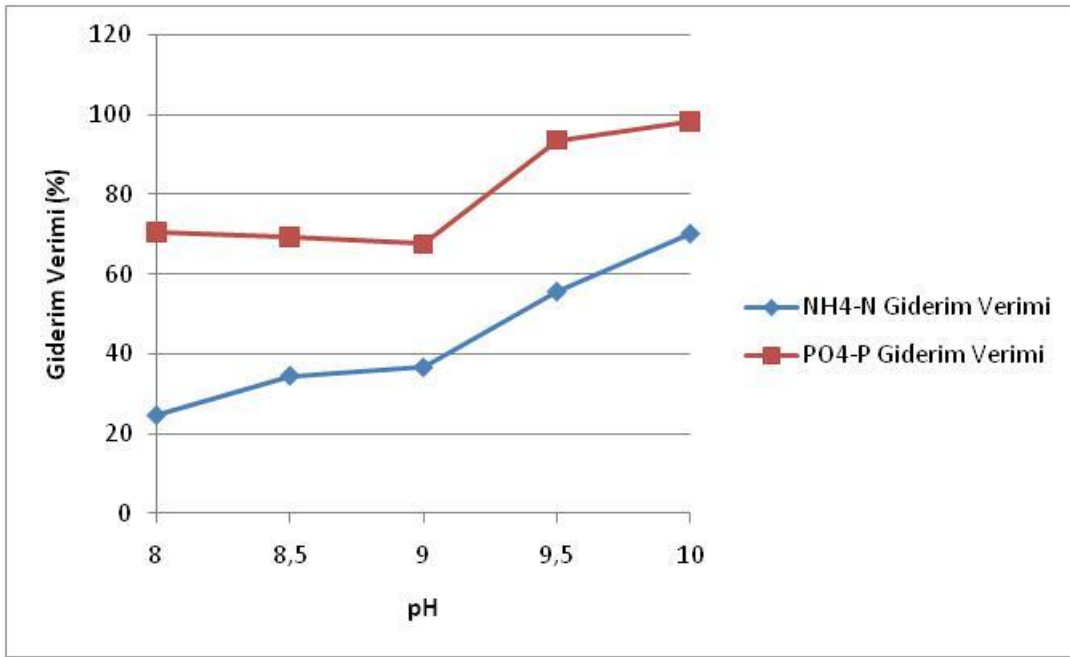
MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'daki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri düşükken pH'nın artışıyla verimlerin de arttığı görülmektedir. pH 8'de NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %19 ve %73,6 iken pH 10'a çıkarıldığında verim de sırasıyla %68,8 ve % 97,1 'e yükselmiştir.

Shin ve Lee (1997) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen bir çalışmada pH aralığı 7.5 ile 10.5 arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda MAP çöktürmesinin veriminin pH'ın yükselmesiyle arttığı görülmüştür. pH 10.5'da amonyak ve fosfat sırasıyla %83 ve %97 oranlarında giderilmiştir.

8.4.1.2 Mg/NH₄ mol oranının NH₄-N giderimine etkisinin incelenmesi

Çizelge 8.3. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄/PO₄:1,25/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	380	24,6	782	70,6
8,5	330	34,5	813,1	69,4
9	319,2	36,6	865,2	67,5
9,5	224	55,5	169,6	93,6
10	151,2	70	47,8	98,2

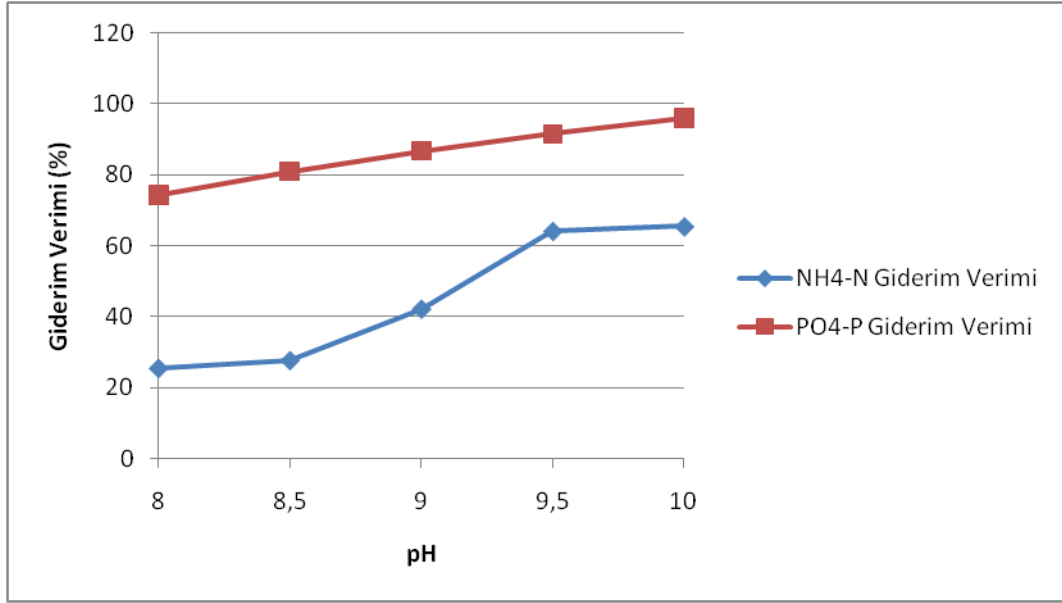


Şekil 8.3. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄/PO₄=1,25/1/1)

Mg/NH₄=1,25/1 mol oranında, MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.3'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH'taki ve Mg/NH₄ oranındaki değişim NH₄-N ve PO₄-P giderim verimlerini etkilemiştir. Yine pH'nın artırılmasıyla NH₄-N ve PO₄-P giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %24,6 ve %70,6'dan %70 ve %98,2'ye yükselmiştir.

Çizelge 8.4. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄/PO₄=1,5/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	375	25,6	682,6	74,3
8,5	364	27,8	508,7	80,9
9	291	42,3	352,2	86,7
9,5	180,4	64,2	226,1	91,5
10	173,6	65,5	108,7	96

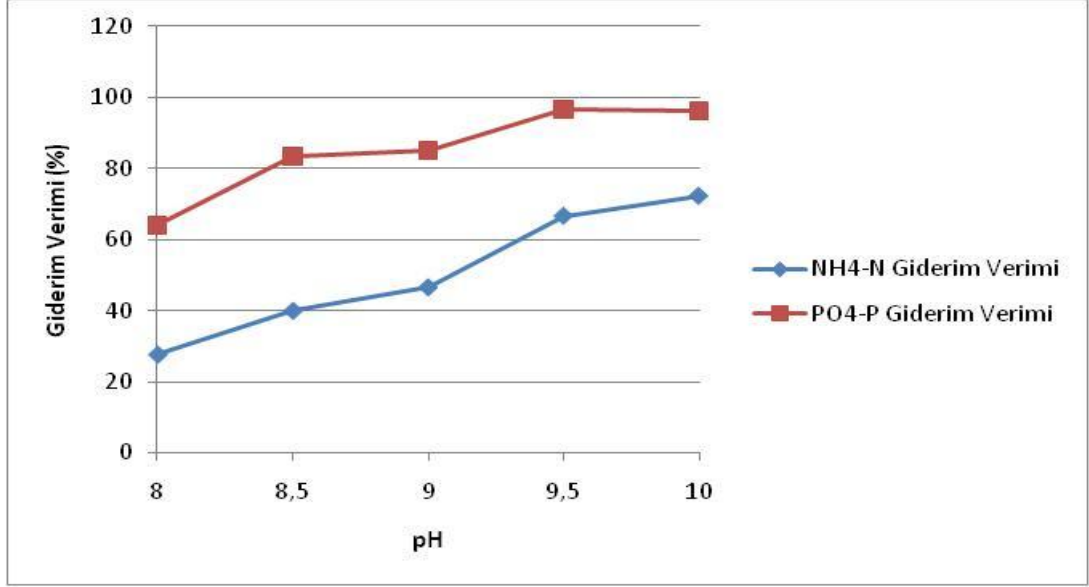


Şekil 8.4. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄/PO₄=1,5/1/1)

Mg/NH₄=1,5/1 mol oranında, MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.4'te verilmiştir. pH değerinin ve Mg/NH₄ oranının artmasıyla NH₄-N ve PO₄-P giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. pH 8'de sırasıyla NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri %25,6 ve %74,3 iken pH 10'da %65,5 ve %96 'ya yükselmiştir.

Çizelge 8.5. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄/PO₄=2/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	364	27,7	956,5	64,1
8,5	302,4	40	443,5	83,3
9	268,8	46,6	395,6	85,1
9,5	168	66,6	91,3	96,5
10	140	72,2	100	96,2



Şekil 8.5. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH₄/PO₄=2/1/1)

Mg/NH₄=2/1 mol oranında, MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.5'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH değerinin artmasıyla NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri artmıştır. pH 8'de NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %27,7 ve %64,1 iken pH 10'da %72,2 ve %96,2'ye yükseldiği görülmektedir.

Şekil 8.2, Şekil 8.3, Şekil 8.4 ve Şekil 8.5'te görüldüğü gibi NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri pH'nın artışıyla artış göstermektedir. Bunun yanında Mg/NH₄ oranının değişimiyle de NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri değişiklik göstermektedir.

MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek NH₄-N giderim veriminin Mg/NH₄=2/1 mol oranında ve pH 10'da gerçekleştiği görülmektedir. Yani en yüksek giderim verimine Mg/NH₄=2/1 stokiyometrik üstü dozda ulaşılmıştır.

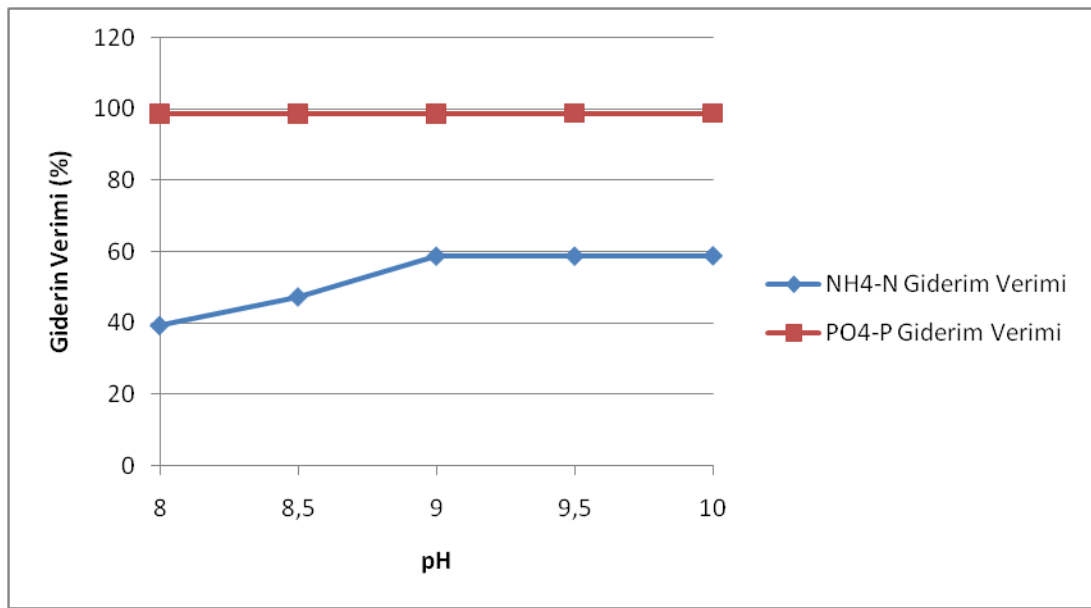
Öztürk (2006)'ün yaptığı çalışmada da en yüksek giderim verimi olan %87,6'ya Mg/NH₄=1,25/1 stokiyometrik üstü dozda ulaşılmıştır. Öztürk (2006)'e göre stokiyometrik dozun altında magnezyum sınırlayıcı element olmakta ve nütrient giderme verimini düşürmektedir.

8.4.1.3 PO₄/NH₄ oranının NH₄-N giderimine etkisinin incelenmesi

Farklı PO₄/NH₄ oranlarının giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla MgCl₂.6H₂O kullanılarak yürütülen çalışma sonuçları; Çizelge 8.6, Çizelge 8.7, Çizelge 8.8'te ve NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.6, Şekil 8.7, Şekil 8.8'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.6. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/1,25)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	306,4	39,2	43,5	98,7
8,5	265,6	47,3	43,5	98,7
9	207,2	58,8	43,5	98,7
9,5	207,2	58,8	39,1	98,8
10	207	58,9	39,1	98,8

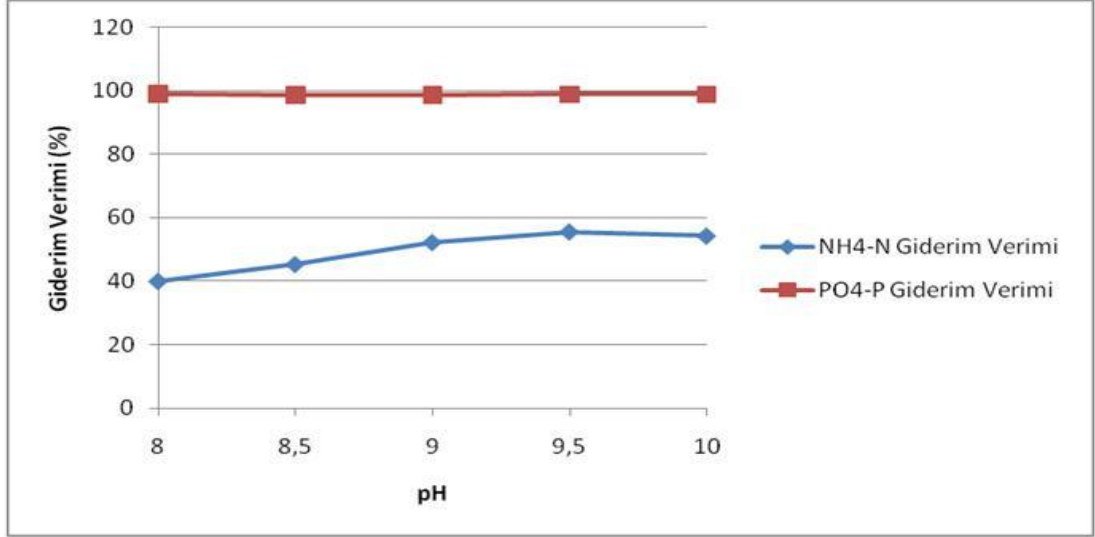


Şekil 8.6. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/1,25)

PO₄/NH₄=1,25/1 mol oranında MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'teki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.6'da gösterilmiştir. NH₄-N giderim veriminin pH değerinin artışıyla yükseldiği ve en yüksek değeri olan %58,9 değerine pH 10'da ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 8.7. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/1,5)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	302,4	40	43,4	98,9
8,5	275,6	45,3	52,2	98,6
9	240,8	52,2	52,2	98,6
9,5	224	55,5	47,8	98,8
10	230,5	54,2	47,8	98,8

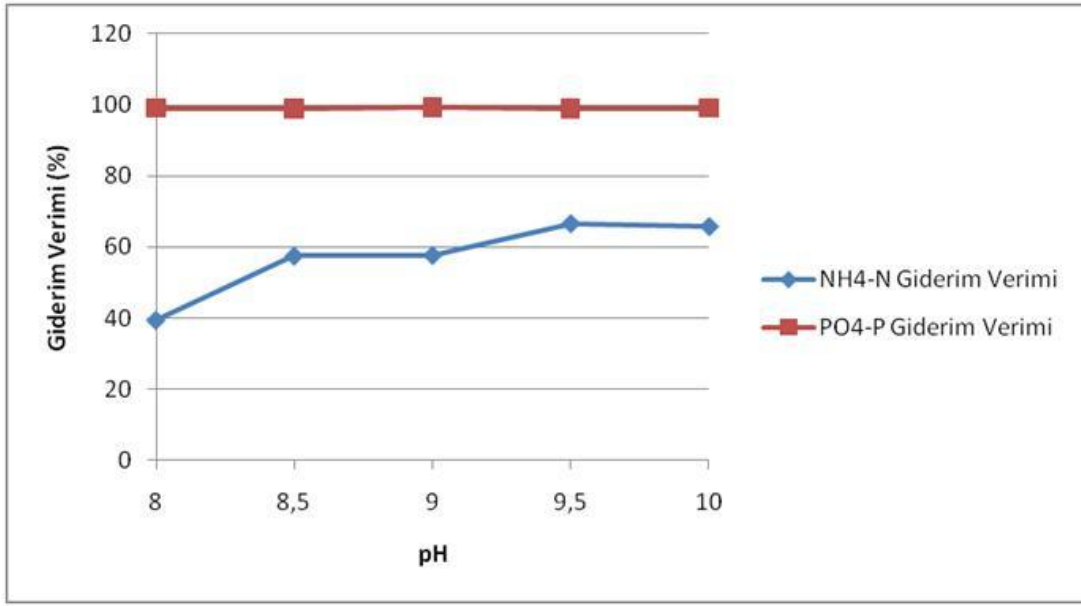


Şekil 8.7. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/1,5)

PO₄/NH₄=1,5/1 mol oranında MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.7'de gösterilmiştir. pH değerinin artışıyla NH₄-N giderim veriminin yükseldiği ve en yüksek değeri olan %55,5 değerine pH 9.5'te ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 8.8. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/2)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	304,6	39,5	47,8	99,1
8,5	214	57,5	47,8	99
9	212,8	57,7	43,4	99,2
9,5	168	66,6	52,2	99
10	172,4	65,8	47,8	99,1



Şekil 8.8. MgCl₂.6H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/2)

PO₄/NH₄=2/1 mol oranında MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.8'de gösterilmiştir. NH₄-N giderim veriminin pH değerinin artışıyla yükseldiği ve en yüksek değeri olan %66,6 değerine pH 9.5'te ulaştığı görülmektedir.

Şekil 8.6, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'de görüldüğü gibi NH₄-N giderim verimi pH'nın artışıyla artış göstermektedir. Bunun yanında MgCl₂.6H₂O kullanılarak yapılan deneylerde PO₄/NH₄ mol oranının stokiometrik üstü dozlarda denenmesinin NH₄-N giderim verimini yükseltmediği görülmektedir.

MgCl₂.6H₂O kullanılarak farklı PO₄/NH₄ mol oranlarında yürütülen çalışmaların sonucunda en yüksek NH₄-N giderim verimi olan %66,6 değerine PO₄/NH₄=2/1 mol oranında pH 9.5'da ulaşılmıştır.

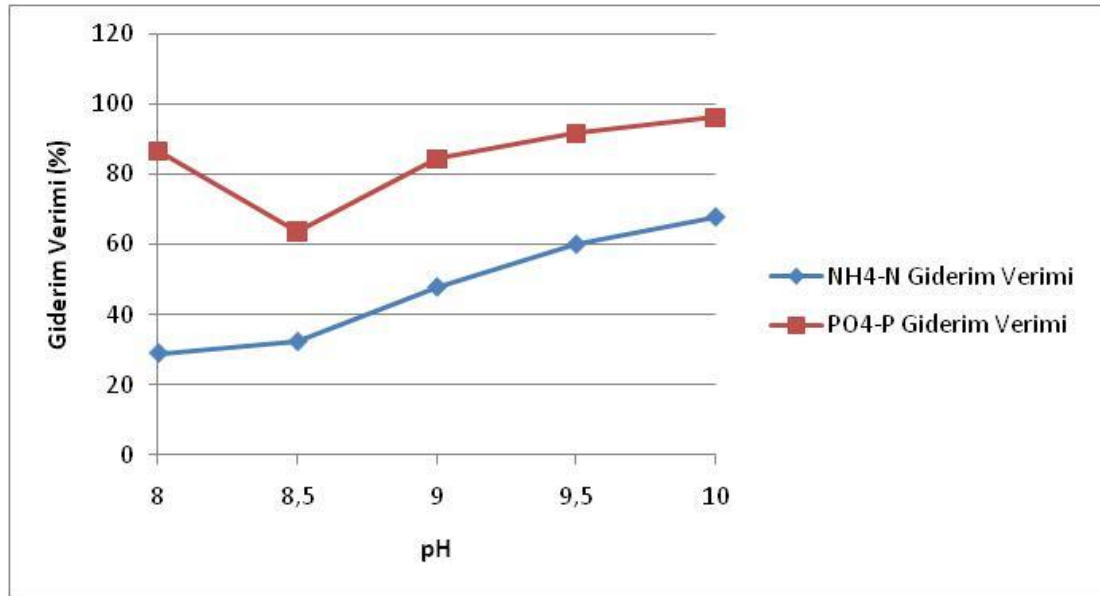
8.4.2 MgSO₄.7H₂O ile MAP çöktürmesi

8.4.2.1 Atıksuyun pH değerinin NH₄-N giderimine etkisinin incelenmesi

Atıksuyun pH değerinin NH₄-N ve PO₄-P giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 8; 8,5; 9; 9,5; 10'da MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan çalışmaların sonuçları; Çizelge 8.9, Çizelge 8.10, Çizelge 8.11, Çizelge 8.12 'da ve NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri de Şekil 8.9, Şekil 8.10, Şekil 8.11, Şekil 8.12'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.9. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄PO₄=1/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	358,4	28,9	356,5	86,6
8,5	341,6	32,2	969,5	63,5
9	263,2	47,8	417,4	84,3
9,5	201,6	60	221,7	91,6
10	162,4	67,8	104,3	96,1



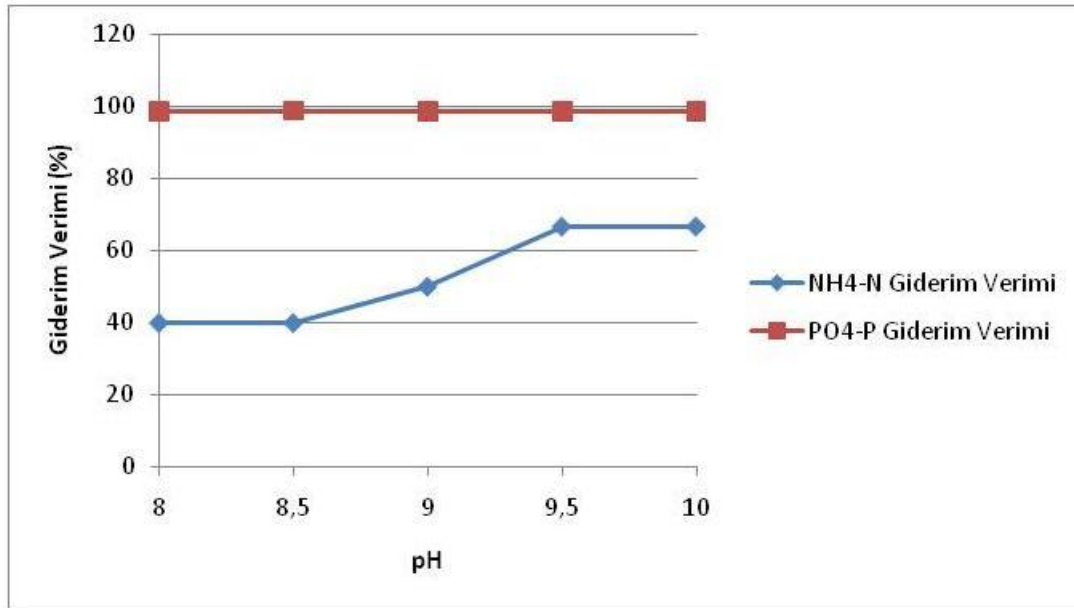
Şekil 8.9. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄PO₄=1/1/1)

MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde farklı pH elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.9'da gösterilmiştir. NH₄-N ve PO₄-P giderim verimlerinin pH'taki artışa bağlı olarak arttığı görülmektedir. pH 8'de NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %28,9 ve % 86,6 iken pH 10'da 67,8 ve 96,1'e yükseldiği görülmektedir.

8.4.2.2 Mg/NH₄ mol oranının NH₄-N giderimine etkisinin incelenmesi

Çizelge 8.10. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄PO₄=1/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	302,4	40	34,8	98,7
8,5	302,4	40	30,4	98,8
9	252	50	34,8	98,7
9,5	168	66,6	34,8	98,7
10	168	66,6	39,1	98,5

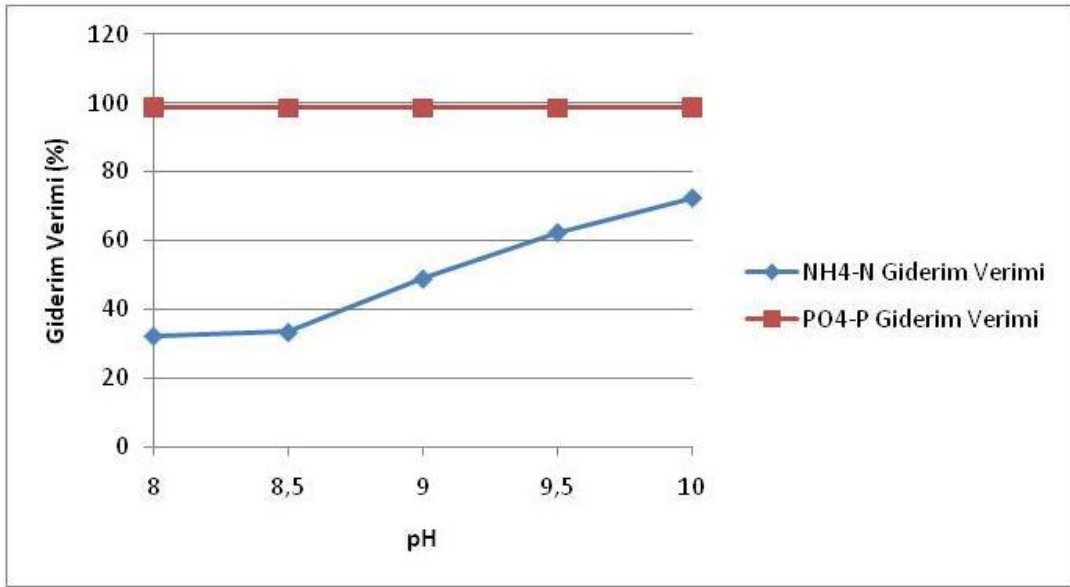


Şekil 8.10. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄PO₄=1,25/1/1)

Mg/NH₄=1,25/1 mol oranında, MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.10'da gösterilmiştir. NH₄-N gideriminin pH değerinin artışıyla arttığı PO₄-P gideriminin ise belirgin bir değişim göstermediği görülmektedir. NH₄-N giderim veriminin pH 8'de %40 iken pH10'da %66,6 olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.11. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄PO₄=1,5/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	341,6	32,2	34,8	98,7
8,5	336	33,3	39,1	98,5
9	257,6	48,8	39,1	98,5
9,5	190,4	62,2	39,1	98,5
10	140	72,2	30,4	98,8

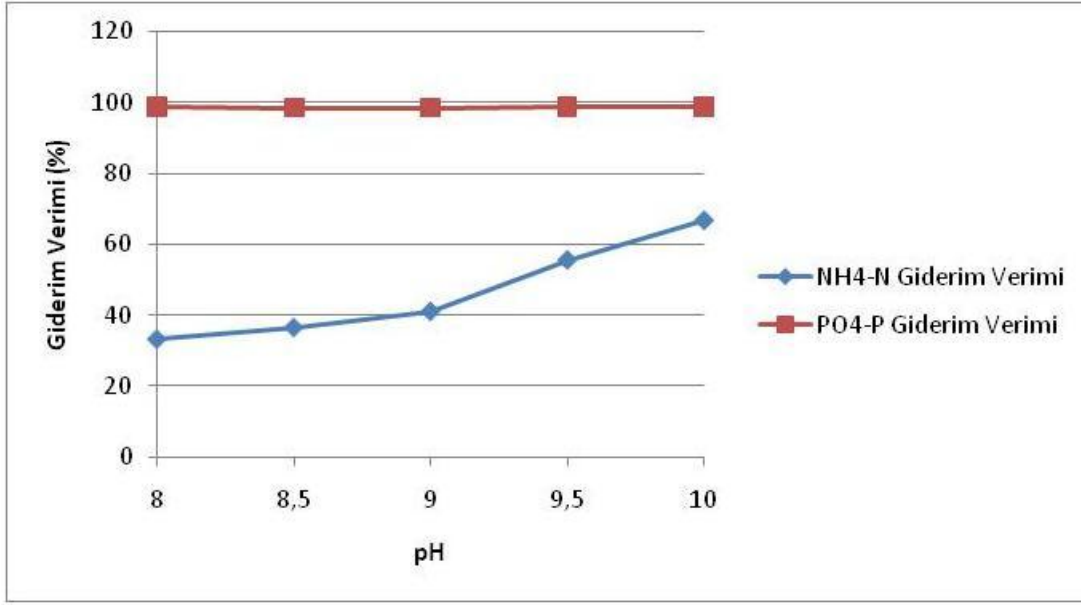


Şekil 8.11. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄/PO₄=1,5/1/1)

Mg/NH₄=1,5/1 mol oranında, MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri şekil 8.11'de gösterilmiştir. pH değerinin artmasıyla NH₄-N giderim veriminin %32,2'den %72,2'ye yükseldiği görülmektedir. PO₄-P giderim veriminin ise belirgin bir değişim göstermediği görülmektedir.

Çizelge 8.12. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürme Verileri
(Mg/NH₄PO₄=2/1/1)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	336	33,3	34,8	98,7
8,5	319,2	36,6	39,1	98,5
9	296,8	41,1	39,1	98,5
9,5	224	55,5	30,4	98,8
10	168	66,6	34,8	98,7



Şekil 8.12. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri
(Mg/NH₄PO₄=2/1/1)

Mg/NH₄=2/1 mol oranında, MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.12'de gösterilmiştir. pH değerinin artmasıyla NH₄-N giderim veriminin %33,3'den %66,6'ya yükseldiği görülmektedir. PO₄-P giderim veriminde ise belirgin bir değişim görülmemektedir.

Şekil 8.9, Şekil 8.10, Şekil 8.11 ve Şekil 8.12'de görüldüğü gibi NH₄-N giderim verimleri pH'nın artışıyla artış göstermektedir. Bunun yanında Mg/NH₄ oranının değişimiyle de NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri değişiklik göstermektedir.

MgSO₄.7H₂O kullanılarak yürütülen deneylerde en yüksek NH₄-N giderim veriminin stokiometrik üstü doz olan Mg/NH₄=1,5/1 mol oranında ve pH 10'da gerçekleştiği görülmektedir. Shin ve Lee (1997) yaptıkları çalışmada en

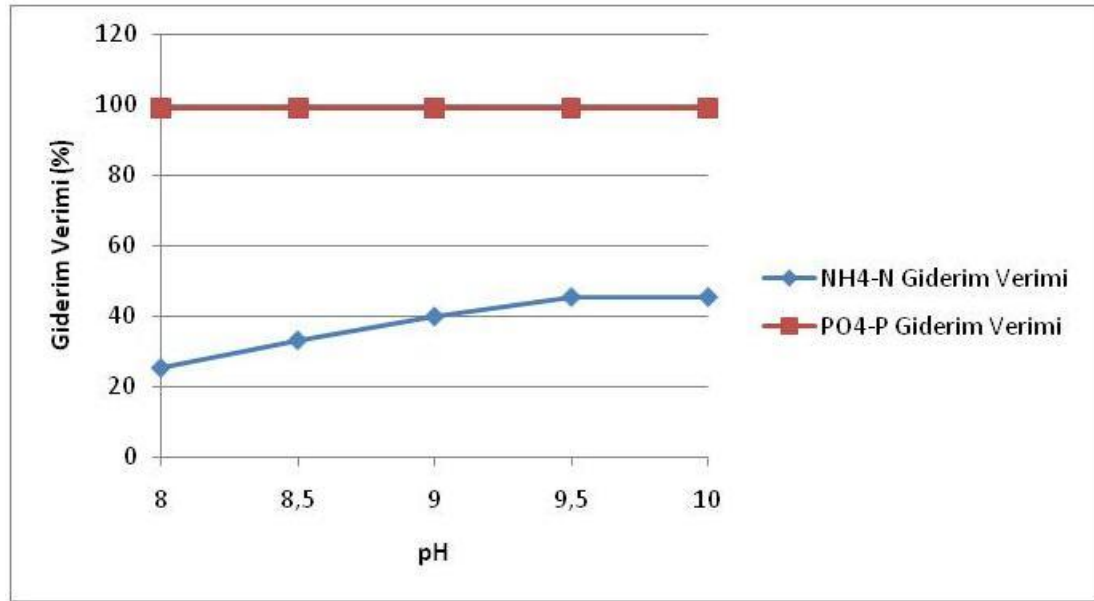
yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi olan %83'e $\text{Mg}/\text{NH}_4=1,5/1$ mol oranında ulaşmışlardır. Shin ve Lee (1997), magnezyumun stokiyo­metrik dozda ve stokiyo­metrik dozun 2 katından fazla olduğu durumda azot gideriminin fazla olduğu fakat stokiyo­metrik dozun 1,5 katında en yüksek verimin elde edildiği bulunmuştur. Stokiyo­metrik dozun 2 katı ilave edildiğinde pH değerinin düşmesi nedeniyle giderim veriminin azaldığı belirtilmiştir.

8.4.2.3 PO_4/NH_4 oranının $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimine etkisinin incelenmesi

Farklı PO_4/NH_4 oranlarının giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları; Çizelge 8.13, Çizelge 8.14, Çizelge 8.15'te ve giderim verimleri de Şekil 8.13, Şekil 8.14, Şekil 8.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.13. $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ Kullanılarak Farklı $\text{PO}_4\text{-P}$ Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri ($\text{Mg}/\text{NH}_4/\text{PO}_4=1/1/1,25$)

pH	$\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg/L})$	Verim(%)	$\text{PO}_4\text{-P}(\text{mg/L})$	Verim(%)
8	375,2	25,5	30,4	99
8,5	336	33,3	30,4	99
9	302,4	40	34,8	98,9
9,5	274,4	45,5	39,1	98,9
10	274,4	45,5	30,4	99

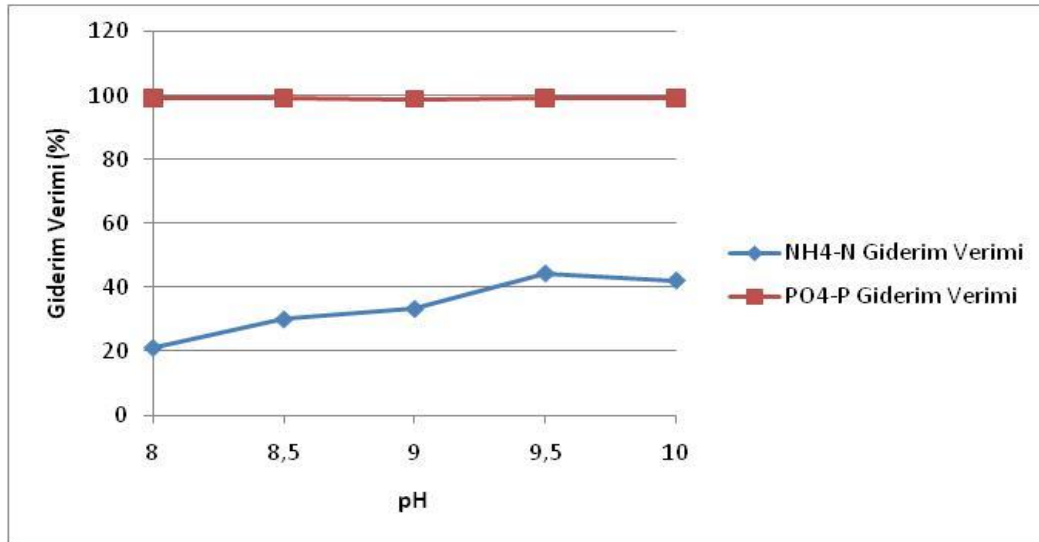


Şekil 8.13. $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ Kullanılarak Farklı $\text{PO}_4\text{-P}$ Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri ($\text{Mg}/\text{NH}_4/\text{PO}_4$)

$PO_4/NH_4=1.25/1$ mol oranında $MgSO_4.7H_2O$ kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri Şekil 8.13'de gösterilmiştir. pH'nın artışıyla NH_4-N giderim veriminin arttığı PO_4-P gideriminde ise belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. NH_4-N giderim verimi pH 8'de %25,5 iken pH 10'da %45,5'e yükselmiştir.

Çizelge 8.14. $MgSO_4.7H_2O$ Kullanılarak Farklı PO_4-P Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri ($Mg/NH_4/PO_4=1/1/1,5$)

pH	$NH_4-N(mg/L)$	Verim(%)	$PO_4-P(mg/L)$	Verim(%)
8	397,6	21,1	30,4	99,2
8,5	352,8	30	30,4	99,2
9	336	33,3	43,5	98,9
9,5	280	44,4	34,8	99,1
10	291,6	42,2	34,8	99,1

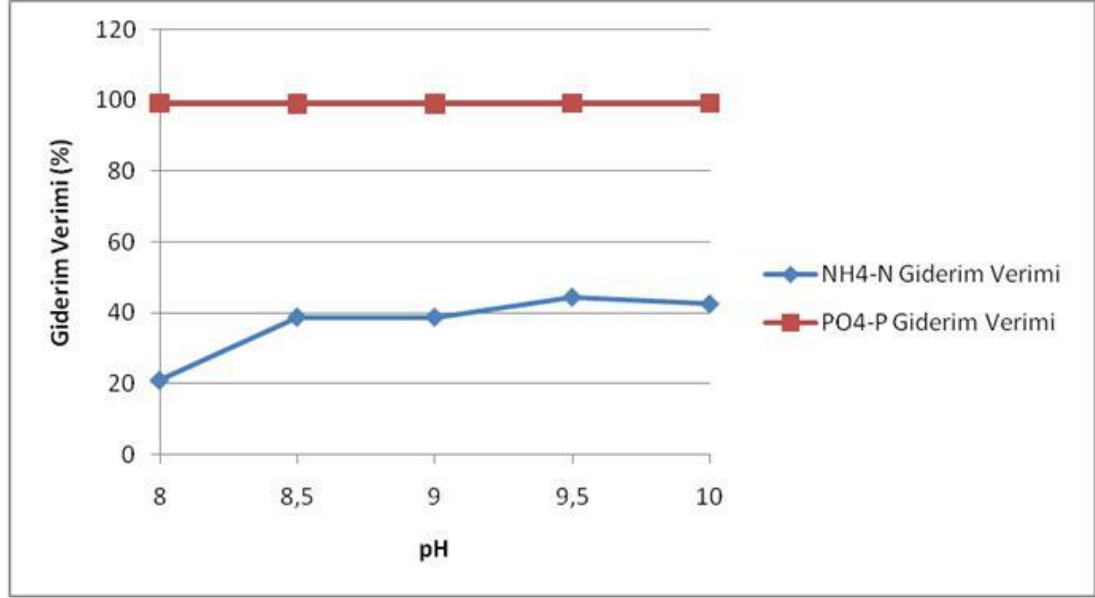


Şekil 8.14. $MgSO_4.7H_2O$ Kullanılarak Farklı PO_4-P Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri ($Mg/NH_4/PO_4=1/1/1,5$)

$PO_4/NH_4=1.5/1$ mol oranında $MgSO_4.7H_2O$ kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri Şekil 8.14'te gösterilmiştir. NH_4-N giderim veriminin pH artışıyla arttığı ve en yüksek değeri olan %44,4'e pH 9.5'te ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 8.15. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürme Verileri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/2)

pH	NH ₄ -N(mg/L)	Verim(%)	PO ₄ -P(mg/L)	Verim(%)
8	397,6	21,1	39,1	99,2
8,5	308	38,8	47,8	99,1
9	308	38,8	47,8	99,1
9,5	280	44,4	39,1	99,2
10	290	42,5	39,1	99,2



Şekil 8.15. MgSO₄.7H₂O Kullanılarak Farklı PO₄-P Oranlarında Yapılan Çöktürmedeki Giderim Verimleri (Mg/NH₄/PO₄=1/1/2)

PO₄/NH₄=2/1 mol oranında MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Şekil 8.15'de verilmiştir. NH₄-N giderim veriminin pH artışıyla yükseldiği ve en yüksek değeri olan %44,4'e pH 9.5'te ulaştığı görülmektedir.

Şekil 8.13, Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'de görüldüğü gibi NH₄-N giderim verimi pH'nın artışıyla artış göstermektedir. Bunun yanında MgSO₄.7H₂O kullanılarak yapılan deneylerde PO₄/NH₄ mol oranının stokiyometrik üstü dozlarda denenmesinin NH₄-N giderim verimini yükseltmediği görülmektedir.

MgSO₄.7H₂O kullanılarak farklı PO₄/NH₄ mol oranlarında yürütülen çalışmaların sonucunda en yüksek NH₄-N giderim verimi olan %45,5 değerine PO₄/NH₄=1,25/1 mol oranında pH 9.5 ve pH 10'da ulaşılmıştır.

8.4.3 NH₄ –N Gideriminin literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırılması

MAP çöktürmesi ile NH₄-N giderimi konusunda literatürde yer alan çalışmalar sonucunda elde edilen NH₄ -N giderim verimleri Çizelge 8.16’da verilmektedir.

Çizelge 8.16. Farklı Atıksularda MAP Çöktürmesi İle Elde Edilen NH₄-N Giderim Verimleri

Atıksu	NH ₄ -N kons.	pH	Mg/N oranı	Giderim verimi	Kaynak
Deri Endüstrisi	3290 mg/L	8,5-9,3	1,3/1	%96	Tünay ve diğ. (1995)
Kok Endüstrisi	3600 mg/L	9,5	2/1	%85	Zydbiewska ve Kula (1991)
Deri Endüstrisi	649 mg/L	9-9,5	1/1	%90	Zengin (2001)
Sızıntı Suyu	1380 mg/L	9	1,2/1	%90	Kim ve diğ. (2006)
İlaç Endüstrisi	504 mg/L	10	2/1	%72,2	Bu çalışma

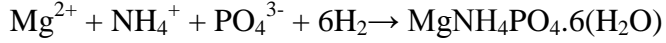
Çizelge 8.16’den da görüldüğü gibi bu çalışmada bulunan optimum pH literatürle paralellik göstermektedir. Bu deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler ve diğer deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde; magnezyumun stokiyometrik dozun üzerindeki miktarlarda ilave edilmesi durumunda NH₄ giderim veriminde artış meydana geldiği görülmektedir.

8.4.4 MAP çökeleğinin özellikleri

MAP ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);

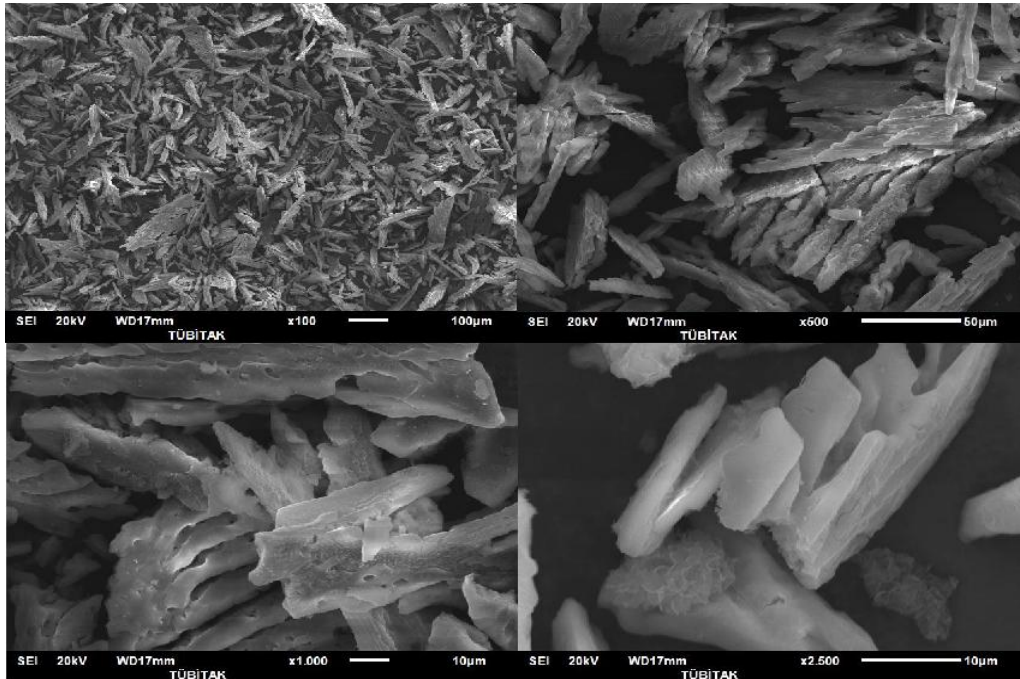
- Magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molarlarından oluşan,
- Beyaz renkli,
- Yavaş serbestleşen,
- Kristal yapıda inorganik bir maddedir.

MAP oluşumunu veren genel denklem şu şekildedir;



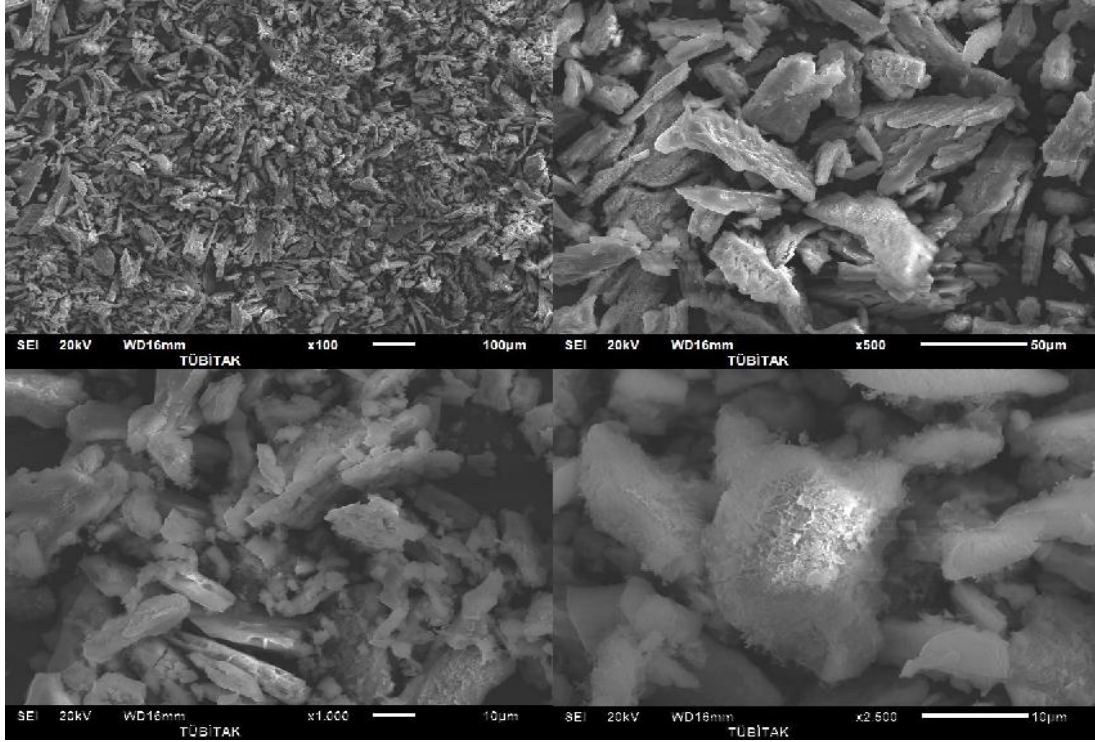
Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri çökelmeyle oluşan kristalin gerçekten MAP olup olmadığının kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'nın bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosedir (Özcan, 2001).

Şekil 8.16'da $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan deneyler sonucundan optimum koşullarda elde edilen MAP çökeltisinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 8.16. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kullanılarak Elde Edilen MAP çökeltisinin SEM görüntüsü

Şekil 8.17’de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kullanılarak yapılan deneyler sonucunda optimum koşullarda elde edilen MAP çökeltisinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) verilmiştir.

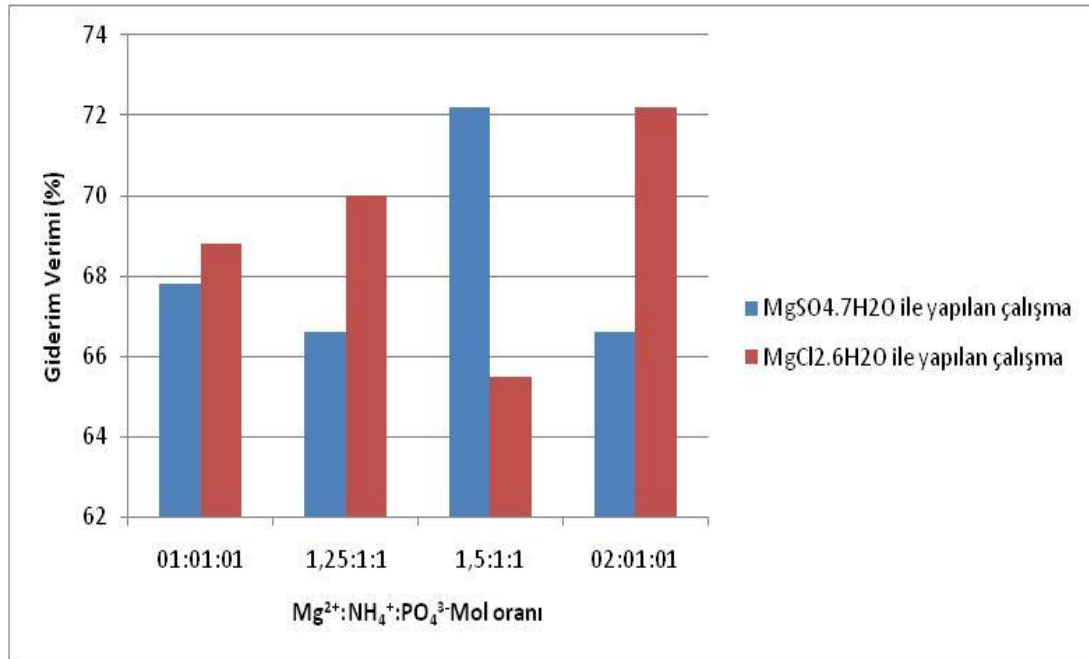


Şekil 8.17. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Kullanılarak Elde Edilen MAP çökeltisinin SEM görüntüsü

9. SONUÇLAR

9.1. Verimlerin Karşılaştırılması

pH 10'da farklı magnezyum kaynakları kullanılarak farklı $Mg/NH_4/PO_4$ mol oranlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimleri Şekil 9.1'de gösterilmiştir.



Şekil 9.1. Farklı $Mg^{2+}:NH_4^+/PO_4^{3-}$ mol oranlarında elde edilen giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekilden de görüldüğü gibi MgSO₄.7H₂O kullanıldığında elde edilen en yüksek giderim verimi olan %72,2 değeri $Mg/NH_4/PO_4$:1,5/1/1 mol oranında elde edilirken, MgCl₂.6H₂O kullanıldığında elde edilen en yüksek giderim verimi %72,2 olarak belirlenmiş ve bu verime $Mg/NH_4/PO_4$:2/1/1 mol oranında ulaşılmıştır.

pH 10'da her iki magnezyum kaynağı ile yapılan deneysel çalışmalar sonunda elde edilen giderim verimlerinin, her iki kaynak içinde giderim veriminin maksimum olduğu Mg/NH₄/PO₄ mol oranındaki karşılaştırılması Şekil 9.2'de gösterilmiştir.

9.2. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile ilaç endüstrisi atıksuyundan azot giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler neticesinde şu sonuçlara varılmıştır;

- ✓ MAP oluşumu geniş bir pH aralığında gerçekleşebilmesine rağmen bu çalışmada giderim verimi açısından bakıldığında en uygun değerinin pH 9.5-10 aralığı olduğu bulunmuştur.
- ✓ MAP oluşumunda magnezyum stokiometrik üstü dozda kullanıldığında NH₄-N giderim veriminin Mg/NH₄/PO₄=1/1/1 mol oranına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu oran MgCl₂.6H₂O için Mg/NH₄=2/1 ve MgSO₄.7H₂O için ise Mg/NH₄=1,5/1'dir.
- ✓ MgCl₂.6H₂O kullanıldığında Mg/NH₄=2/1 mol oranında pH 10'da NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %72,2 ve %96,2'dir.
- ✓ MgSO₄.7H₂O kullanıldığında Mg/NH₄=1,5/1 mol oranında pH 10'da NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla %72,2 ve %98,5'tir.
- ✓ NH₄/PO₄ oranının değiştirilmesinin NH₄-N giderimi açısından önemli bir avantaj sağlanmadığı görülmüştür.
- ✓ Bu çalışmada magnezyum kaynağı olarak kullanılan MgCl₂.6H₂O ve MgSO₄.7H₂O kimyasallarının giderim verimi açısından bu atıksu için birbirlerine bir üstünlük sağlamadıkları görülmüştür. Bu nedenle bu atıksu için her iki kimyasalında kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.
- ✓ İki magnezyum kaynağından birinin seçilmesi gerektiğinde bunların maliyetleri ve sarf edilecek miktarları göz önüne alınarak bir seçim yapılmasının uygun olacağı düşünülmektedir.
- ✓ Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesi pek çok yönüyle kimyasal arıtmaya alternatif bir arıtma yöntemidir. Bu nedenle NH₄-N konsantrasyonun yüksek olduğu bu atıksu için MAP çöktürmesi uygulanabilir bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

- Arnold, D., Wolfram, W.E., 1975. Ammonia Removal and Recovery From Fertilizer Complex Wastewaters. 30th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 760-767.
- Atalay, Z., 2006. Yabancı İyonların Sütrivit Çöktürmesi Kinetiği Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bodalo, A., Gomez, J. L., Gomez, E., Leon, G., Tejera, M., 2005. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Reverse Osmosis Using Cellulose Acetate Membranes, Departamento de Ingenieria Quimica, *Facultad de Quimica, Universidad de Murcia*, Murcia, Spain.
- Borgerding, J., 1972. Phosphate deposits in digestion systems. J. Water Pollut Control Fed., 105:93-132.
- Booker, N. A., Priestly, A. J., Fraser, I. H., 1999. Sütrivite formation in wastewater treatment plants: oppurtunities for nutrient recovery. *Environmental Tecnology*, 20:777-782
- Burns, J. R., Finlayson, B., 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *The Journal of Urology*, 128:426-428.
- Coşkun, G., 2004. Yerinde Floresanlı Hibridizasyon Yöntemi İle Aktif Çamur Sistemlerinde Amonyak Oksitleyen Bakterilerin Sayımı, *1. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, 295-300.
- Değermenci, N., Ata, O., Yıldız, E., 2011. Ammonia removal by air stripping in a semi-Batch jet loop reactor, Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çevre Müh. Böl., Erzurum.
- Demir, A., Debik, E., Günay A., 1993. Evsel Atıksulardan Amonyak Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70 s.
- Dempsey, B., 1997. Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite. 52nd Purdeu Industrial Waste Conference Proceedings, Michigan, 369-375.
- Doğan, E., Kırılı, L., 2008. Annammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyon) Prosesi. Kocaeli Üniv. Çevre Müh. Böl., Kocaeli
- Günay, A., Debik, E., 1998. Atıksulardan Biyolojik Nütrient Giderimi, *Kayseri Atıksu Sempozyumu*, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul.
- Güven, D. A., 1996. Klinoptilolit Ve Kum Filtresi Kullanılarak Amonyak Piklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70 s.

- Güven, D., Sözen, S., 2003. Anammox Proses ile Amonyum Giderimi ve Anammox Popülasyonunun Karakterizasyonu, İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul.
- İleri, R., 2000. Çevre Biyoteknolojisi, *Değişim Yayınları*, Adapazarı, 423 s.
- Karagözoğlu, B., 2010. Anaerobik Arıtma Ders Notları, Cumhuriyet Üniv., Sivas.
- Karakuş, C. B., 2001. Aktif Çamur Prosesinin Biyomas Eklemi ile Nutrient Giderimi İçin Upgrade Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniv. Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, 80 s.
- Kargı, F., 1993. Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü. Müh. Fak. Yayını, Yayın No: 234, İzmir, 261 s.
- Karşlıoğlu, H., 2004. Evsel ve Endüstriyel Atıksularda Azot ve Fosfor Giderim Yöntemleri, Bitirme Ödevi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 85s.
- Kim, D., Ryu, H., Kim M., Kim, J., Lee, S., 2006. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate, Department of Environmental Engineering, *Chungbuk National University*, South Korea.
- Kocamemi, B., Çiçek, E., 2008. Kısıtlı Oksijen Şartlarında Kısmi Nitritifikasyon/Nitritifikasyon Proseslerinin İncelenmesi. Tübitak Projesi, Marmara Üniv Müh. Fak. Çevre Müh. Böl., İstanbul.
- Koyuncu, I., Topacık, D., Turan, M., Çelik, M.S., Sarıkaya, H.Z., 2001. Yüzeysel Sularında Amonyumun Kontrolü İçin Membran Teknolojilerinin Uygulanması, İ.T.Ü. Çevre Müh. Böl., İstanbul
- Maewaka, T., Liao, C., Freng, X., 1995. Nitrogen and phosphorus removal from swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Research*, 12:2643-2650.
- Mamais, D., Pitt, P., Cheng, Y., Loiacono, J., Jenkis, D., (1994). Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water Environ. Res.*, 66:912-918.
- Özcan, P., 2001, Mezbahe Endüstrisi Atıksularından MAP Çöktürmesi ile Azot Giderimi, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Müh. Bölümü, İstanbul, 53 s.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005. Atıksu Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı
- Öztürk, M., 2006. Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi İle Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Quan, X., Wang, F., Zhao, Q., Zhao, T., Xiang, J., 2009. Air Stripping of Ammonia in a Water-Sparged Aerocyclone Reactor, College of Chemical and Biological Engineering, *Chongqing University of Technology*, Chongqing, PR China.
- Samsunlu, A., 2005. Çevre Mühendisliği Kimyası, İ.T.Ü. Çevre Müh. Bölümü, İstanbul.
- Samsunlu, A., 2006. Atıksuların Arıtılması, İ.T.Ü. Çevre Müh. Bölümü, İstanbul.

- Schuiling, R. D., Andrade, A., 1999. Recovery of Struvite from Calf Manure, *Environmental Technology*, 20:767,768.
- Schulze-Rettmer, R., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Water Science and Technology*, 659-667.
- Shin, H. S., Lee, S. M., 1997. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental Technology*, 19:283-290.
- Siegrist, H., 1996. Nitrogen Removal From Digester Supernatant Comparison of Chemical and Biological Methods. *Water Science Technology*, 34-(1-2):399-406
- Stratful, I., 2001. Conditions Influencing the Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate, *Second Phosphate Recovery Conference*, Holland.
- Şengül, F., Küçükgül, E., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü., Müh. Fak., İzmir.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 2001. Çevre Kimyası, D.E.Ü. Müh. Fakültesi Yayını, Yayın No: 228, İzmir, 243 s.
- Temel, M., 2007. Yüksek Amonyum Konsantrasyonuna Sahip Atıksuların Yarı Sürekli İşletilen Biyolojik Reaktörlerde Nitrifikasyonu, Cumhuriyet Üniv., Yüksek Lisans Tezi, Sivas, 71 s.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Ateş, E., 1995. Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey, *Water Science Technology*, Vol:32, No:12, s 1-9.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Kolçak, S., 1999. Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters, *Water Science and Technology*, 36(2-3):225-228.
- Ünlü, İ., Aydın, T., Türköz, S., Serin, M., Cüce, S., 2009. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü Atıksularının Ters Osmoz Sistemiyle Arıtımı, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Wang, Y., Kmiya, Y., Okuhara, T., 2006. Removal of low concentration ammonia a water by ion-exchange using Na-mordenite, *Graduate School of Environmental Science*, Hokkaido University, Sapporo060-0810 Japan.
- Zengin, G. E., 2001. Deri Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesinin Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zydbiewska, M. W., Kula, B., 1991. Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected wastewaters. *Water Science Technology*, 24(7):229-234

EKLER

EK 1 : Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

EK 2 : $\text{NH}_4\text{-N}$ ölçümünde kullanılan destilasyon ve titrasyon yöntemi

EK 1

Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

MgCL₂.6H₂O (Magnezyum Klorür) Hazırlanışı: 30 g Mg/L olacak şekilde 25,375 g MgCL₂.6H₂O alınarak 100 mL'ye tamamlandı.

MgSO₄.7H₂O (Magnezyum Sülfat) Hazırlanışı: 30 g Mg/L olacak şekilde 30,75 g MgSO₄.7H₂O alınarak 100 mL'ye tamamlandı.

K₂HPO₄ (Di potasyum Hidrojen Fosfat) Hazırlanışı: 30 g PO₄-P olacak şekilde 16,8 g K₂HPO₄ alınarak 100 mL'ye tamamlandı.

1N NaOH Çözeltisinin Hazırlanışı: 4 g NaOH alınarak 100 mL'ye tamamlandı.

EK 2

NH₄-N ölçümünde kullanılan distilasyon ve titrasyon yöntemi

Genel Prensiip

Numune organik azot bileşikleri ile siyanatların hidrolizini azaltmak için borat tamponu ile pH 9,5'e tamponlanır. Titrasyon yöntemi kullanıldığında numune borik asit içine distile edilir (Phenat yöntemi kullanılacaksa H₂SO₄ içine distile edilir). Distilat içindeki amonyak standart H₂SO₄ ve karışık indikatör vasıtasıyla titrimetrik olarak ölçülür.

Cihazlar

Distilasyon düzeneği: Kjeldahl distilasyon ünitesi, pH metre

Reaktifler

Amonyaksız Su: İyon değiştirici reçine kullanılarak hazırlanabilir.

Borat tampon çözeltisi: 500 mL 0,025 M Sodyum Tetra Borat çözeltisine (9,5 gNa₂B₄O₇.10H₂O/1) 88 mL 0,1 N NaOH çözeltisi eklenir ve 1 L'ye seyreltilir.

Sodyum hidroksit: 6N (24 g NaOH alınır 100 mL'ye tamamlanır).

Borik asit çözeltisi: 20 g H₃BO₃ suda çözülür, 10 mL karışık indikatör çözeltisi eklenir ve 1 L'ye seyreltilir (Bu çözelti aylık hazırlanır).

Karışık indikatör çözeltisi: 200 mg methyl-red indikatörü 100 mL %95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. 100 mg methylene-blue 50 mL %95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. Çözeltiler karıştırılır (Bu çözelti aylık hazırlanır).

Standart sülfürik asit çözeltisi (0,02N): 0,5 mL konsantre H₂SO₄, 1L'ye seyreltilir. (0,02 N H₂SO₄'ün 1,0 mL'si 280 mg/L N 'a eşdeğerdir).

Yöntem

1) Kjeldahl distilasyon aletinde, numunenin distilasyonuna başlamadan önce distilasyon balonuna bir miktar (yaklaşık 30-40 mL) saf su konur, ve pH 9-12 olacak şekilde NaOH eklenir ve distile edilir. Bunun amacı aletin buharla iyice temizlenmesini sağlamaktır.

2) 50 mL ya da 50 mL'ye seyreltilmiş numune alınır, 3 mL borat tamponu ilave edilir, pH 9,5'e getirilir ve distilasyon balonuna yerleştirilir. Bir erlene 50 mL borik asit çözeltisi konur ve distilat bunun içinde toplanır.

Distilasyon hızının 6-10 mL/dk arasında olması gerekir (Fazla olursa alet çok ısınır ve NH₃ buhar yeterince yoğunlaşmayıp borik asit içinde tutulmadan gider). Distilasyon hızı alete gelen soğutucu suyun hızını ayarlamakla gerçekleşir.

Distilasyon süresi de ayarlanmalıdır. Bunun için seyreltik numuneyle çalışılmalıdır. 200 mL içeriği bilinen numuneye 9 mL borat tamponu ilave edilir, pH 9,5'e ayarlanır ve bunun hacmi dörde bölünür. 4 dk, 6 dk, 10 dk ve 15 dk distilasyon yapılır. En iyi sonuç hangisinde alınır o süre kullanılır.

3) Distilasyon sonucunda, borik asit içinde toplanan numune 0,02 N H₂SO₄ ile mat eflatun renge dönünceye kadar titre edilir. Aynı işlemler kör içinde yapılmalıdır.

Hesaplama:

$$mg NH_4-N/L = \frac{(A-B) \times 280}{mL \text{ numune}}$$

Burada;

A: Numune için harcanan H₂SO₄ miktarı (mL)

B: Kör için harcanan H₂SO₄ miktarı (mL)

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İmren YİĞİT

Doğum Yeri ve Tarihi: Ünye / 28.09.1987

Adres: Hasköy M. Karaçam S. Damla Elit Sitesi D-Blk. D:17 Canik/Samsun

E-Posta: yigitimren87@hotmail.com

Lisans: Cumhuriyet Üniv. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği