

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANAEROBİK ÇIKIŞ SUYUNDAN GÜBRE
HAMMADDELERİ –MAP (MAGNEZYUM
AMONYUM FOSFAT) VE MKP
(MAGNEZYUM POTASYUM FOSFAT)-
ÇÖKELMESİNİN İNCELENMESİ

121 326

Zekiye ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU

GEBZE

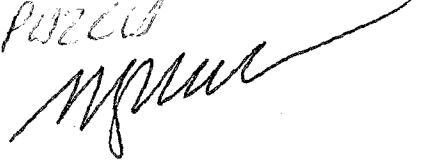
2002

121326

26.09.2012 'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik
ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.09.2012 tarih ve
2012/130 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından
Genel Muh. Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi
olarak kabul edilmiştir.

JÜRI

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU


ÜYE

: Prof. Dr. Araslı 

ÜYE

: Prof. Dr. Ferrah ERTÜRK


ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
13.11.2012 tarih ve 2012/134 sayılı kararı.

İmza / Mühür



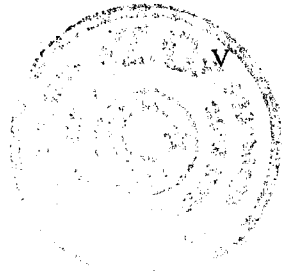
ÖZET

Son yıllarda özellikle Avrupa'daki çevre yasalarına göre, atıksu deşarjında nütrient iyonlarına, özellikle fosfat ve amonyuma oldukça düşük deşarj limitleri getirilmiştir. Bundan dolayı amonyum ve fosfat içeren atıksu arıtımı teknolojilerinin gelişimi de hızlanmıştır. Hedef; atıksudaki nütrient iyonlarını giderirken bir taraftan da bu iyonlardan gübre elde etmek olmuştur.

Bu çalışmada bu hedeften yola çıkılmış ve bir maya endüstrisi anaerobik arıtma çıkış suyundaki yüksek amonyum ve bir diğer nütrient iyonu olan potasyum, laboratuvar ölçekli doldur boşalt reaktörde birlikte çöktürülerek giderilmiş, MAP (Magnezyum Amonyum Fosfat) ve MKP (Magnezyum Potasyum Fosfat) gübrelerine dönüştürülmüşlerdir.

MAP ve MKP çökmesi, atıksuya fosforik asit ve magnezyum klorür ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Atıksudaki amonyum ve potasyum oranları değiştirilerek iki bileşiğin çökmeleri incelenmiştir. Bunun için bir model oluşturulmuş ve bu model yardımıyla bu iki bileşiğin denge sabitleri bulunmuştur.

Gerek deney sonuçları gerekse model sonuçları yardımıyla değişik pH'larda amonyum, fosforik asit ve magnezyum klorürün atıksudaki dağılımı incelenmiş, hangi pH'da hangi bileşikten ne kadar oluştuğu saptanmaya çalışılmıştır. Deneyler sonrasında çözeltide MAP çökerken, aynı zamanda MKP ve TMF (Trimagnezyumfosfat)'nin de çöktüğü anlaşılmıştır. pH, bu bileşiklerin çökme reaksiyonları için oldukça önemli bir parametredir. Bu bileşiklerin çökme oranları, çözelti pH' ısı yardımıyla önceden tahmin edilebilir.



SUMMARY

The latest environmental laws, especially in Europe, low discharge concentration limits were made. So; recently, the improvement of wastewater treatment technologies in this area, have increased. The aim, not only to remove nutrient ions in wastewater, but also to product the fertilizer from them.

This study initiated from this aim and the high ammonium and potassium concentrations in effluent from the ferment industry were removed by precipitating together in a laboratory scale batch reactor and they were converted to MAP (Magnesium ammonium phosphate) and MKP (Magnesium potassium phosphate) fertilizers.

MAP and MKP precipitations were realized by adding phosphoric acid and magnesium chloride. These two compounds were investigated by changing the ammonium and potassium ratios in effluent. A model was established to predict solubility product constant (K_{sp} value)s of these compounds and the extent of removal. The solubility products were found.

After experiments it was found out that, when MAP precipitated in the solution, simultaneously the MKP (Magnesium potassium phosphate) and TMF (Three Magnesium phosphate) precipitate too. pH is very important for the precipitation reactions of these compounds. According to the pH of the solution, we can predict the precipitation ratios of these compounds.

TEŞEKKÜR

Bölüm Başkanımız ve danışma hocam sn. Prof.Dr. Mehmet KARPUZCU hocama, yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgilerini aktaran tüm GYTE Çevre Mühendisliği bölüm hocalarıma, tezimde büyük katkısı olan sn. Doç.Dr. Mustafa TÜRKER ve Yıldız Teknik Üniversitesi'nde laboratuvar çalışmalarımı yapmama müsaade eden sn. Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK hocama, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde laboratuvar çalışmalarımı yapmama müsaade eden sn. Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK hocama, ayrıca Pakmaya Arıtma şefi sn. Celal AKŞİT Bey'e ve Yıldız Teknik Üniversitesi Asistanı sn. Sinan Bilgili, İstanbul Teknik Üniversitesi Asistanı sn. Mahmut ALTINBAŞ Bey' lere,

Referans kısmında da belirttiğim tüm bilim adamlarına,

Her zaman desteğini arkamda hissettiğim ailem, tüm dostlarım, K.K.T.C. Eğitim Bakanlığı ve Biricikime...

Sonsuz sevgi, teşekkür ve şükran duygularımla...

• 9 Temmuz 2002

Zekiye ÇAKIR

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	IV
• SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
ŞEKİL DİZİNİ	X
TABLO DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. NÜTRİENT İYONLARI İÇEREN ATIKSULAR	2
2.1. Nütrient Kaynakları	2
2.2. Nütrient Deşarj Limitleri	4
3. AZOT GİDERİM METODLARI	5
3.1. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri	5
3.1.1. Nitrifikasyon	5
3.1.2. Denitrifikasyon	6
3.2. Fiziksel/Kimyasal Azot Giderme Yöntemleri	9
3.2.1. Adsorbsiyon	9
3.2.2. Amonyak Sıyırma	10
4. FOSFOR GİDERİM TEKNOLOJİLERİ	12
4.1. Biyolojik Fosfor Giderme Yöntemleri	12
4.2. Fosfor Kristalizasyon Prosesleri	18
4.2.1. DHV Kristalizatörü	18
4.2.2. Kurita Uygun Yatak Kristalizasyon Kolonu	19
4.2.3. CSIR Akışkan Yatak Kristalizasyon Kolonu	21
4.3. Unitika Phosnix Prosesi	22
4.4. REM-NUT İyon Değişirme Prosesi	23
4.4.1. Prosesin Ana Üniteleri	23
4.4.1.1. İyon Değişirme Ünitesi	23
4.4.1.1.1. Katyonik İyon Değişirme Kolon Ünitesi	24
4.5.1.1.2. Anyonik İyon Değişirme Kolon Ünitesi	24
4.4.1.2. Çöktürme Ünitesi	24

4.4.2. Fosfor Takviye Geresinimi Olmayan REM-NUT Prosesi	27
4.4.3. Fosfor Takviyeli REM-NUT Prosesi	27
5. MAP ve MKP	29
5.1. MAP ve MKP' in Sebep Olduğu Problemler	31
5.2. MAP VE MKP Uygulamaları	32
5.3. Elde Edilen MAP ve MKP Bileşenlerinin Değerlendirilmesi	35
5.4. MAP ve MKP' nin Optimum Çökelme Koşulları	36
5.4.1. pH' nın, Buharlaşma ile Amonyak Kaybına Etkisi	38
5.4.2. pH'nın, Amonyumun MAP Olarak Çökmesine Etkisi	41
5.4.3. Sürenin Etkisi	41
6. ÇÖKTÜRME TEORİSİ	43
6.1. Çöktürme	43
6.1.1. İyonik Gücün Önemi	44
6.1.2. Aktivite Katsayıları İçin Kullanılan Teorik Eşitlikler	45
6.1.3. İyonik Gücün Denge sabiti değeri üzerine etkisi	46
7. KİMYASAL DENGİ MODELİ	48
7.1. Sistemin Tanımlanması	48
7.2. Sistemde Çökebilecek Potansiyel Bileşikler	49
7.3. Denge Modelinin Kurulması	52
8. METERYAL VE METOD	59
8.1. Deney Düzenegi	59
8.2. Deneylerin Yapılması	60
8.3. Analiz Yöntemleri	61
9. DENEYSEL ÇALIŞMA	63
9.1. I. Deney	63
9.2. II. Deney	69
9.3. III. Deney	75
9.4. Deney ve Model Sonuçlarının Yorumu	80
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	90
Kaynaklar	93
Özgeçmiş	100

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil		Sayfa
4.1.	Geliştirilmiş Bardenpho Prosesi	15
4.2.	Üç Aşamalı Paradoks Prosesi	15
4.3.	A/O Prosesi	16
4.4.	Cape Town Üniversitesi Prosesi	17
*4.5.	Geliştirilmiş UCT Prosesi	17
4.6.	Rotanoks Prosesi	18
4.7.	DHV Kristalizatörü	19
4.8.	Kurita Sabit Yatak Kristalizasyon Kolonu	20
4.9.	CSIR Prosesi	21
4.10.	Unitika Phosnix Prosesi Akım Şeması	22
4.11.	REM-NUT Prosesi	25
4.12.	REM-NUT Prosesi	26
4.13.	Tam REM-NUT Prosesi	28
4.14.	P Takviyeli REM-NUT Prosesi	28
4.15.	REM-NUT Prosesinin İçten ve Dıştan Görünüşü	29
5.1.	Dana Gübresinin Arıtımından Elde Edilen Struvit Kristali.	30
5.2.	Struvit Fabrikaları	34
5.3.	MAP'ın Çözünürlüğü	36
5.4.	Değişik pH' larda Fosforik Asidin Tür Dağılımı.	38
5.5.	Ham Atıksuyun Yalnızca pH' sı Değiştirilerek Elde Edilen NH ₄ ⁺ Konsantrasyonları	40
5.6.	pH' ya Göre NH ₄ ⁺ /NH ₃ Konsantrasyonu	40
5.7.	pH ile NH ₄ ⁺ Giderim Verimi Arasındaki İlişki	41
5.8.	Deney Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Deney (MgCl ₂ .6H ₂ O ve MgO kullanılmıştır)	42
8.1.	Deneysel Düzenek.	59
8.2.	MAP ve MKP Çöktürmesi	60
9.1.	Tablo 9.2. ve model sonuçlarından çıkan *NH ₄ ⁺ un Mukayesesi.	65
9.2.	Tablo 9.2. ve model sonuçlarından çıkan K ⁺ nın Mukayesesi.	65

9.3.	Tablo 9.2. ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} , nin Mukayesesi.	66
9.4.	Tablo 9.2. ve model sonuçlarından çıkan $*PO_4^{-3}$, ın Mukayesesi.	66
9.5.	Tablo 9.4. ve model sonuçlarından çıkan MAP' ın Mukayesesi.	67
9.6.	Tablo 9.4. ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi	67
9.7.	Tablo 9.4. ve model sonuçlarından çıkan TMF' ın Mukayesesi.	68
9.8.	Tablo 9.6. ve model sonuçlarından çıkan $*NH_4^{+}$, un Mukayesesi.	71
9.9.	Tablo 9.6. ve model sonuçlarından çıkan $*NH_4^{+}$, un Mukayesesi.	72
9.10.	Tablo 9.6. ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} , nin Mukayesesi.	72
9.11.	Tablo 9.6. ve model sonuçlarından çıkan $*PO_4^{-3}$, ın Mukayesesi.	73
9.12.	Tablo 9.8. ve model sonuçlarından çıkan MAP' ın Mukayesesi.	73
9.13.	Tablo 9.8. ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi.	74
9.14.	Tablo 9.8. ve model sonuçlarından çıkan MAP' ın Mukayesesi.	74
9.15.	Tablo 9.10. ve model sonuçlarından çıkan K^{+} , un Mukayesesi.	77
9.16.	Tablo 9.10. ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} , nin Mukayesesi.	77
9.17.	Tablo 9.10. ve model sonuçlarından çıkan $*PO_4^{-3}$, ın Mukayesesi.	78
9.18.	Tablo 9.12. ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi.	78
9.19.	Tablo 9.12. ve model sonuçlarından çıkan TMF' ın Mukayesesi.	79
9.20.	Deneyssel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Toplam Amonyum Konsantrasyonlarının Mukayesesi.	80
9.21.	Modelde Hesaplanan Deney I ve Deney II' deki Toplam	

Amonyumun Teorik Olarak Amonyaga Dönüşüm Yüzdesi
Grafiği.

81

- 9.22. Deneyisel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan
Potasyum Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 82
- 9.23. Deneyisel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Magnezyum
Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 83
- 9.24. Deneyisel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Toplam
Fosfat Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 83
- 9.25. Deneyisel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan MAP
Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 84
- 9.26. Deneyisel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan MKP
Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 85
- 9.27. Deneyisel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan Trimagnezyum
Fosfat Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. 85

TABLO DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Nütrientce Zengin Atıksuların Azot ve Fosfat Konsantrasyonları.	2
2.2. İngiltere Tarım Bakanlığı'na Göre Hayvan Dışkısında Bulunan Fosfor Miktarları.	3
5.1 MAP Ürününde Kadmiyum, Kurşun Ve Civa Konsantrasyonları	32
5.2 Pilot Ölçekteki Reaktörden Üretilen Struvitin Bileşimi.	33
7.1. Atıksuyun Karakterizasyonu	48
7.2. MAP' ın Termodinamik Çözünürlük Sabiti Değerleri	50
7.3. MKP' nin Çözünürlüğü	51
7.4. Bileşiklere Ait Çözünürlük Sabitleri	52
7.5. Zayıf Asit Ayrışma Sabitleri , Katıların Çözünürlük Sabitleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	58
7.6. Denge ve Çözünürlük Sabitleri	58
9.1. İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu	63
9.2. Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları	64
9.3. Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları	64
9.4. Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler	64
9.5. İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu	69
9.6. Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları	70
9.7. Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları	70
9.8. Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler	70
9.9. İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu	75
9.10. Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları	75
9.11. Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları	76
9.12. Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler	76
9.13. Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları	86
9.14. Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları	87
9.15. Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları	87

- 9.16. Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Oluşan Bileşiklerin Molar Olarak Yüzdelik Oranları.
- 9.17. Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Oluşan Bileşiklerin Molar Olarak Birbirlerine Oranı.

88

89



1.GİRİŞ

Anaerobik olarak arıtılan atıksularda oldukça yüksek konsantrasyonlarda amonyum ve potasyum iyonları mevcuttur. Atıksu, bu iki iyondan dolayı alıcı ortamda nütrient kirliliği meydana getirebilmektedir. Alıcı ortamda nütrient kirliliğine sebep olabilecek bu iki nütrient (P, N) iyonu aynı zamanda g breinin hammaddesini oluşturmaktadır. Bu bilgiden hareket edilerek daha önceki yıllarda atıksudaki bazı nütrient iyonlarını gübre şeklinde çöktürme çalışmaları yapılmıştır. Bu konuyla ilgili önceki çalışmalar daha çok atıksudan amonyum ve fosfat gidermeye yönelikti. Bu çalışmalarda amonyum ve fosfatca zengin atıksuya magnezyum ilave ederek bu bileşikler maddi bir değeri olan $MgNH_4PO_4$ (MAP) gübresini olarak çöktürülmüştür. Bu çalışmada atıksudaki amonyum ve potasyum çöktürülerek MAP gübresine göre daha fazla maddi değeri olan potasyumca zengin MAP yani MAP + MKP gübresinin elde edilmesi suretiyle n trientce zengin olan atıksuyun arıtımı sağlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı anaerobik arıtıma tabi tutulan bir endüstriyel atıksuda oldukça yüksek konsantrasyonda bulunan amonyum, beraberinde de potasyumun gübre hammaddeleri olan MAP (Magnezyum Amonyum Fosfat) ve MKP (Magnezyum Potasyum fosfat) olarak birlikte   kelebilirliklerini incelemektir. Böylece maddi değeri MAP'a göre yüksek olan MAP+MKP gübreleri oluşturulacak ve oldukça yüksek besi maddesi içeren bir MAP ve MKP gübre karışımı elde edilecektir.

Topraktan bitkiye, bitkiden insan ve hayvan vücuduna, buradan da dışkının bileşimi şeklinde kanalizasyona verilen amonyum ve potasyum, gübre şeklinde tekrar toprağa geri verilecek ve böylece doğal dengenin devamlılığına katkıda bulunulacaktır. Aynı zamanda gübre eldesi sonucu elde edilen gelir arıtma tesisindeki harcamaların bir kısmını karşılayacaktır.

2. NÜTRİENT İYONLARI İÇEREN ATIKSULAR

Önemli nütrient iyonları olan azot, fosfor ve potasyum daha çok anaerobik arıtım yapan biyoendüstri çıkış sularında, evsel atıksuyunda ve özellikle hayvan dışkısında oldukça fazladır.

2.1. Nütrient Kaynakları

- Hayvan üretim çiftlikleri (Domuz, kümes hayvanları, büyük karides çiftlikleri, mandıra hayvanları vb.)
- Anaerobik arıtım yapan evsel atıksu arıtma tesisleri (Münch et al., 2001)

Tablo 2.1’de de görüldüğü gibi inek gübresinde fosfor konsantrasyonu oldukça fazladır. İngiltere Tarım Bakanlığı’na göre hayvanların dışkılarında bulunan fosfor oranı Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Nütrientce Zengin Atıksuların Azot ve Fosfat Konsantrasyonları (Münch et al., 2001).

Atıksu tipi	Toplam N (mg/l)	Toplam P (mg/l)	Referans
Anaerobik arıtma yapan evsel atıksu arıtma tesisleri	800-1000	60-150	Münch ve Barr (2001)
Domuz gübresinde	2175-2617	850-1696	Kruger ve ark. (1995)
İnek gübresinde	1640	5800	-

Tablo 2.2 İngiltere Tarım Bakanlığı'na Göre Hayvan Dışkısında Bulunan Fosfor Miktarları (Greaves et al., 1999).

Hayvan	Yatırım Şekli	Hayvan Sayısı (1000)	Dışkı Tipi	Dışkı t/yıl	Ort. P İçeriği kg/t	Dışkıdaki Toplam P t/yıl
İnek	Süt	3195	çamur	26,073,240	0.5	13,037
	Süt	3195	Çiftlik gübre	5,977,395	1.5	8,966
	Süt	3195	Kirli su	2,613,817	0.1	261
	Damızlık	3195	Çamur	12,152,560	0.5	6,076
	Damızlık	8719	Çiftlik gübre	26,597,400	1.5	39,896
Domuz			Çiftlik gübre	4,890,963	1.3	6,358
		7497	Çiftlik gübre	4,364,582	3.1	13,530
Kümes Hayvanı	Et	79504	Çiftlik gübre	1,669,584	10.9	18,198
	Yumurta	32824	Çiftlik gübre	1,378,608	5.7	7,858
	Tavuk Üreticiliği	10653	Çiftlik gübre	149,142	5.7	850
Diğer Tavuklar		5989	Çiftlik gübre	251,538	5.7	1,434
Kaz		2341	Çiftlik gübre	102,536	5.7	584
Hindi		9548	Çiftlik gübre	311,456	10.9	3,395
Toplam				86,532,861		120,443

2.2. Nütrient Deşarj Limitleri

Avrupa Topluluğu (EC) Şehir Atıksuyu Arıtımı Direktifi (UWWTD)' nin 91/271/EC (21 Mayıs, 1991) çıkmasıyla;

- Evsel atıksuyun denize boşaltılması yasaklandı.
- İç ve kıyı sularında oluşabilecek ötrofikasyonun, yeraltı su kirliliğinin ve toprak kirliliğinin azaltılması için azot ve fosfor limitleri koyuldu (Parsons et al., 2001).

Bu direktife göre maksimum deşarj konsantrasyonları:

Fosfor	:1 mg/l (nüfus 100,000 kişi ve üzeri ise)
	:2 mg/l (nüfus 10,000 kişi ve bunun altında ise)
Azot	:10 mg/l (nüfus 100,000 kişi ve üzeri ise)
	:15 mg/l (nüfus 10,000 kişi ve bunun altında ise) (Driver et al., 1999)

Tablo 2.1 ve Tablo 2.2' den görüldüğü gibi hayvan üretimi yapan kuruluşların ve anaerobik arıtım yapan evsel atıksu ya da biyoendüstri atıksularının çıkış suları oldukça fazla nütrient içermektedir. Bu direktiften sonra atıksu arıtımı üzerine çalışan birçok firma nütrient giderimi üzerine yoğunlaşmış ve bu sayede bu alanda birçok çalışma yapılmıştır (P-Recovery Conference, ağustos-2001; Münch, 2001; Stratful et al., 1999; Liberti et al., 2001; Schuiling et al.; 1999; Schulze et al., 2001).

3. AZOT GİDERİM METODLARI

3.1. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri

3.1.1. Nitrifikasyon

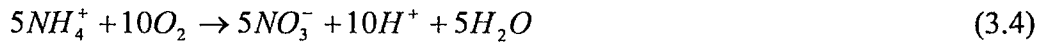
Nitrifikasyon, amonyak/amonyum' un iki basamaklı reaksiyon şeklinde nitrata dönüştürülmesi prosesidir. Nitrifikasyon, nitrifiye bakteriler olarak da adlandırılan kemoototrof bakterileri -ki bunun anlamı bu bakterilerin elektron alıcı olarak oksijeni, karbon kaynağı olarak da karbondioksiti kullanmalarıdır- tarafından gerçekleştirilir. Nitrifiye bakterileri, amonyağın oksidasyon ile nitrite, nitritin de nitrata dönüşmesinden enerji elde ederler. *Nitrosomonas*, enerjisini amonyağın NO_2^- 'e yükseltgenmesinden sağlarken (3.1), *Nitrobakter* türleri, NO_2^- 'nin yükseltgenmesiyle enerjilerini elde ederler (3.2). Bu enerji yeni hücre sentezinde kullanılır:



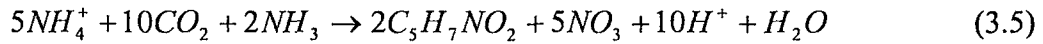
(Metcalf and Eddy, 1991)

Nitrifikasyon toplam reaksiyon (3.6) stokiyometrisi, enerji üreten (3.4) ve enerji tüketen (3.5) iki reaksiyonun toplamından oluşur.

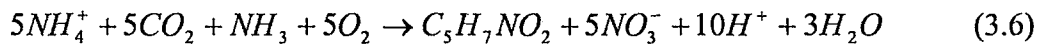
Enerji reaksiyonu:



Biyosentez reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:



Çözünmüş oksijenin 1 mg/l' nin altına düşmesi nitrifikasyonu yavaşlatır veya durdurur. Ayrıca nitrifikasyon bakterilerinin gelişimine engel olan bir çok organik ve inorganik inhibitör vardır. Bu proses için sıcaklık önemli bir parametredir. Nitrifikasyon prosesi en düşük 10⁰–22⁰C arasında gerçekleşebilir. Yüksek sıcaklıklarda (30⁰–35⁰C) büyüme hızı sabittir; 35⁰–40⁰C arasında ise sıfıra yaklaşır. Nitrifikasyon prosesi termofilik sıcaklıklarda (50⁰–60⁰C) gerçekleşmez (Henze et al., 1996). Nitrifikasyonun tipik özellikleri yüksek oksijen tüketimi, asit üretimi, düşük üreme hızı ve düşük biyokütle üretimidir.

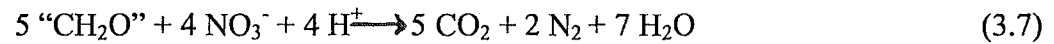
Bu proses aynı zamanda denitrifikasyon için de gereklidir. Nitriye bakterilerinin büyüme hızları oldukça düşüktür. Karbon bileşiklerini parçalamakla sorumlu olan heterotrofik mikroorganizmalara göre büyüme hızları çok düşük olduğundan ve atıksu arıtma tesisi de yavaş büyüyen nitriye bakterilerinin büyüme hızları kriter alınarak tasarlandığından dolayı önemli oranda alan işgal etmektedir (Maurer, 2001).

3.1.2. Denitrifikasyon

Denitrifikasyon, nitratin gaz bileşiklerine, çoğunlukla azot gazına dönüştürüldüğü prosesdir. Bu, atıksu arıtımında iki farklı proses şeklinde uygulanır.

Bunlar;

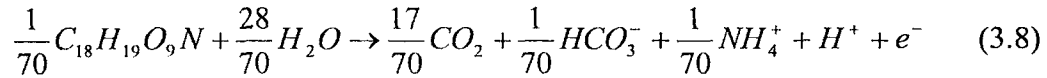
Heterotrofik Denitrifikasyon: Heterotrof (besinlerini ortamdan hazır alan) mikroorganizmaların birçok tipi (örneğin; *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Spirillum* ve *Bacillus*) organik madde üzerinde büyürken bir elektron alıcı olarak nitratı kullanmaya yatkındır.



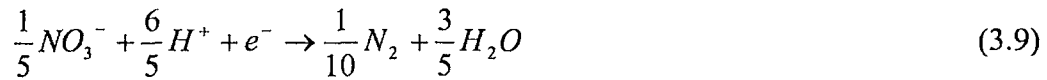
Burada "CH₂O", mikroorganizmalar için biyolojik olarak parçalanabilir karbon kaynağını, örneğin karbonhidratı temsil etmektedir. Bu karbon kaynakları; atıksuda bulunan organik madde, dışarıdan ilave edilen organik madde (örneğin metanol) ve bakterilerin çürümesi sonucu oluşan organik maddeden ileri

gelmektedir. Reaksiyon, anaerobik koşullar altında okside olabilecek organik madde (CH_2O gibi) temini, oksijensiz ortam, tüketilebilecek azot ve denitrifiye mikroorganizmaların karakterize ettiği denitrifikasyonu sunmaktadır (Maurer, 2001).

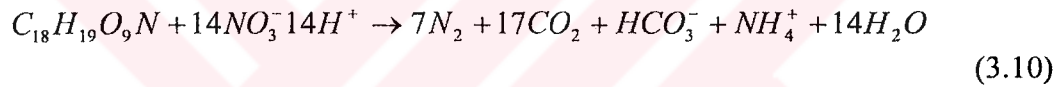
Atıksudaki organik maddeyi enerji ve karbon kaynağı olarak kullanan denitrifikasyon bakterileri için enerji veren proses, iki yarı reaksiyondan oluşmaktadır.



ve



Toplam reaksiyon;



(Henze et al., 1996).

Bu proses, yalnızca atıksudaki azot içeriği yüksek oranda nitrat formunda iken uygulanabilir. Evsel atıksu genellikle yükseltgenmiş azot içermez bu nedenle, azot gideriminden evvel atıksudaki organik azot ve amonyak azotu, öncelikle nitrit veya nitrata yükseltgenmelidir. Bu nedenle, biyolojik denitrifikasyon ve nitrifikasyon birleştirilir. Uygun şartlar altında neredeyse tüm azotlu bileşikler yani organik veya inorganik bileşikler (amonyak, nitrat ve nitrit), N_2 'e parçalanır ve azot bileşiklerinin konsantrasyonu istenilen seviyeye indirilebilir. Ancak bu uygulama yalnızca azot yükleme oranı düşük ise uygulanabilir.

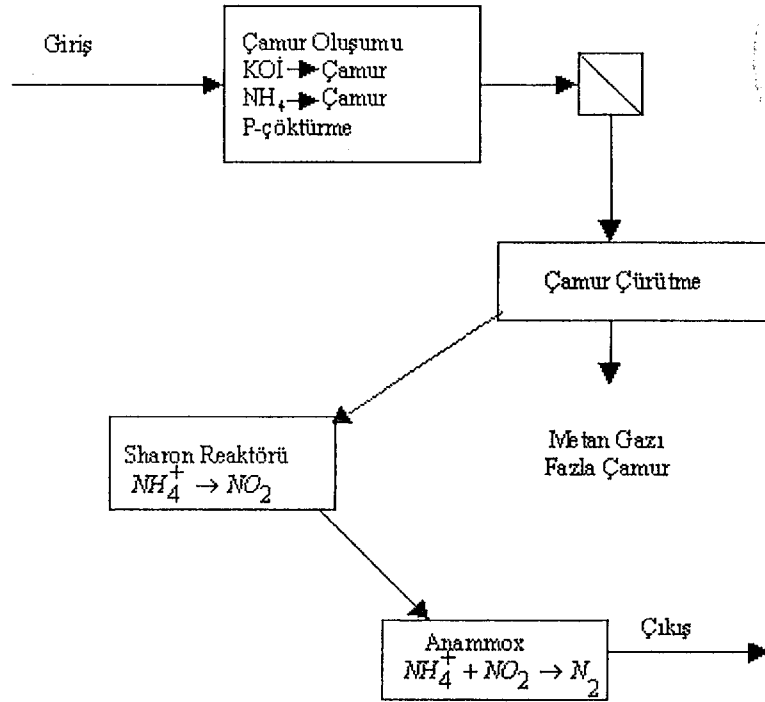
Denitrifikasyon prosesinde, çözülmüş oksijenin varlığı denitrifikasyon için gerekli enzimlerin oluşumunu önler. Proseste etkin olan bakteri türlerine göre optimum pH'nın 7-8 olması gereklidir, ancak nitratın azot gazına dönüşümü sırasında alkalinite artışı olur ve pH artar. Sıcaklık değişimleri nitrifikasyon prosesinde olduğu gibi bu proses üzerinde de etkilidir (Metcalf and Eddy, 1991).

Ototrofik Denitrifikasyon: Son yıllarda denitrifikasyon için yeni bir proses keşfedildi. Anoksik koşullar altında, belli kemoototrof mikroorganizmalar amonyumu nitrite ve oradan da azot gazına oksitlemeye yatkındır. Yani bakteriler nitrit ve amonyumu herhangi bir karbon kaynağı olmadan azot gazına dönüştürülür. Bu reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Teknik olarak, azot giderimi ince bir film tabakasında gerçekleşir. Bu ince filmin üst aerob tabakası amonyumu nitrite dönüştürür. Daha derindeki anoksik tabakalar da nitrit ve amonyumu azot gazına dönüştürür. Buna, Anammox® (Anaerobic Ammonium Oxidation) prosesini örnek olarak gösterebiliriz (Maurer, 2001).

Atıksuda KOİ olarak bulunan enerjiyi geri kazanmak için, bu KOİ metana (biyogaz) dönüştürülmelidir. KOİ, çöktürme ve bekletme ile konsantre edilebilir. Ayrıca çöktürme sırasında fosforun bir kısmı giderilir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi çamur çürütüldükten sonra esas olarak iki atıksu akışı olur. Bunlar ılık ve az konsantre edilmiş bir çıkış (0,5-1,5 kg N/l) ile çok seyreltilmiş, KOİ bulunmayan fakat amonyum içeren (10-30 mg N/l) çıkıştır. Bu çıkışlardan amonyumun nitrite yükseltgenmesi ve amonyumun elektron alıcı olarak kullanılarak nitritin denitrifiye edilmesi şeklinde azot giderilebilir. Bu prosesler için Kluyver laboratuvarında iki sistem geliştirilmiştir. Bunlar Sharon (Single reactor for high ammonium removal over nitrite) ve Anammox prosesleridir (Jetten et al., 1997). Yapılan bir çalışmada çürütülmüş çıkış suyunda ölçülen pH (7-8.5) ve sıcaklık (30-37°C) değerlerinin, proses için optimum olduğu belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli akışkan yatak reaktöründe, anammox prosesi, çamur çürütme çıkışından amonyumun % 88' ini ve nitritin % 99' unu gidermiştir. NH_4^+ , biyolojik bir sistem olan Sharon prosesinde nitrite dönüştürülmektedir (Şekil 3.1)(Jetten et al., 1998).



Şekil 3.1. Klasik Nitrifikasyon ve Denitrifikasyona Alternatif Olarak Önerilen Sistem (Jetten et al., 1998)

Burada, anaerobik koşullar altında amonyum elektron verici, nitrit elektron alıcısıdır. Bu prosesi asetilen, fosfat ve oksijen inhibe etmektedir.

Her iki denitrifikasyon prosesi de teknik olarak uygulanabilir ve oldukça yüksek azot giderimi yapılabilir (Maurer, 2001).

3.2. Fiziksel/Kimyasal Azot Giderme Yöntemleri

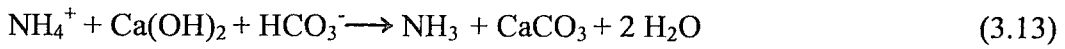
3.2.1. Adsorbsiyon

Zeolit, kil veya tuf gibi diğer mineraller iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Arıtma, atıksuyu zeolitle doldurulmuş kolonların içine pompalanarak gerçekleştirilir. 25-50 g $\text{NH}_4^+\text{-N/m}^3$ karakteristiğindeki atıksu 1 g $\text{NH}_4^+\text{-N/m}^3$ seviyelerine kadar indirilebilir (*Zeolit*: Booker et al., 1996; Nishimura et al., 1996; Nguyen and Tanner, 1998; Komarowski and Yu, 1997; Cooney et al., 1999; Lahav and Green, 2000; *Tuf*: İbrahim, 2001; *Kil*: Gisvold et al., 2000).

Buday (1994) amonyum nitrat gübre fabrikası atıksuyundan katyon değiştirme reçinesi kullanarak amonyak geri kazanımını incelemiştir. Reçineler nitrik asit ile rejenere edilir. Kazanılan amonyum nitrat çözeltisi de gübre üretim prosesine geri döndürülür (Maurer, 2001).

3.2.2.Amonyak Sıyırma

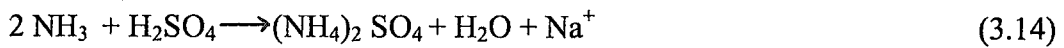
- * Amonyakın sıyırılması için gerekli pH 10-12' dir ki bu pH' yı sağlamak için önemli miktarda baz ilavesi gerekir.

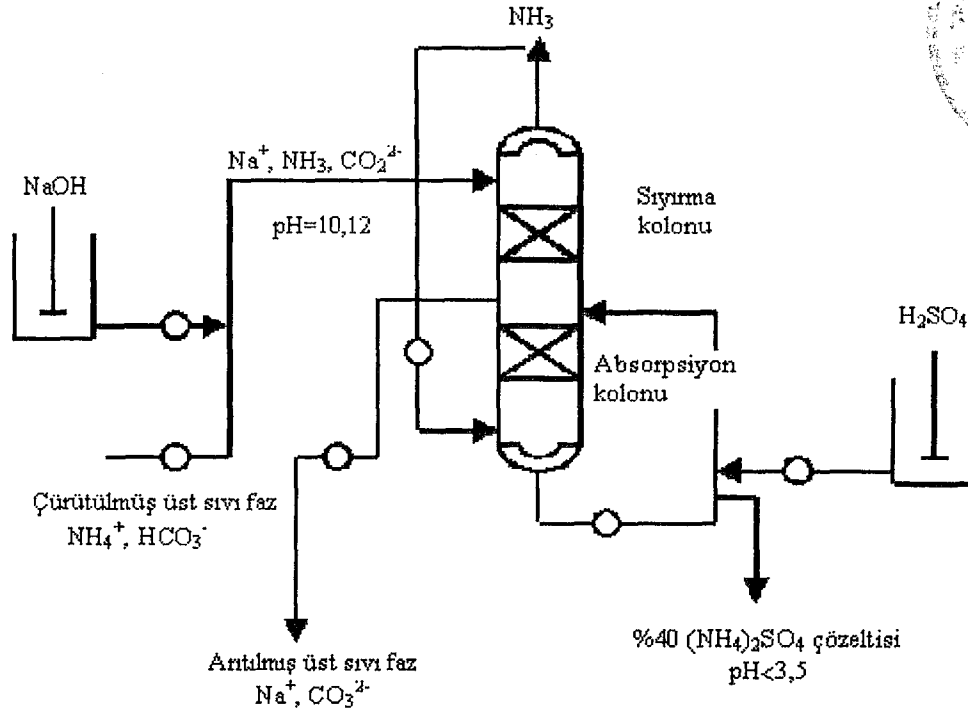


Amonyak sıyırma prosesinde öncelikle bu prensibe uygun olarak atıksuya NaOH veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenerek pH 10'un üzerine çıkarılır. Eğer CaCO_3 çökeleği, zirai amaçla kullanılacaksa, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenmesi daha ekonomik olabilir. Serbest amonyak hava veya buhar ile sıyırılır (Maurer, 2001). Genellikle arıtma tesislerinde buhar bulunmadığından, hava ile sıyırma tercih edilir. Amonyak, sıyırma kolonunda hava ile sıyırılır ve absorpsiyon kolonunda sülfürik asit ile tutulur. Şekil 3.2'de amonyak sıyırma pilot tesisi görülmektedir (Siegrist, 1996).

Buhar ile Sıyırma: Buhar, suyun içine üflenir ve sudaki amonyak buhar ile sıyırılır. Yoğunlaşmadan sonra konsantre amonyak çözeltisi üretilir.

Hava ile Sıyırma (Thorndale, 1993): Atıksuyun içinden hava kabarcıkları geçirilir ve amonyum amonyak gazına dönüşür. Atıksu ikinci bir reaktörde asidik koşullar altında yıkanmak zorundadır. Bunun için genellikle sülfirik asit kullanılır.





Şekil 3.2 Hava ile Amonyak Sıyırma Pilot Tesisi (Siegrist, 1996).

Bir anaerobik arıtma tesisinden çıkan artırmış atıksuda hava ile sıyırma prosesi kullanılarak amonyak giderim verimi çalışması yapılmıştır. 25 ve 75⁰C arasında yapılan çalışma sonunda prosesin sıcaklık arttıkça daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü yüksek sıcaklıkta, pH'a duyarlılık azalmakta yani daha düşük pH yeterli olmakta, kolon yüksekliği düşmekte ve havanın suya oranı azalmaktadır.

Bu sistemin bir çok olumsuz yanı da vardır; amonyağın sudan sıyırılması metodu, düşük iyonik gücündeki atıksular için uygulanabilir bir metod değildir, amonyak konsantrasyonu azaldıkça ekonomik avantajı düşer çünkü yüksek atıksu debisi için büyük reaktörlere ve daha çok enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle genelde 1000 mg/l'den fazla NH_4^+ -N içeren atıksulara uygulanır. Diğer bir problem de, kule ve besleme yollarında kalsiyum karbonat kabuğu oluşabilmektedir. Kalsiyum karbonat tabakalaşması, atıksudaki kireç ile (kalsiyum hidroksit) havadaki CO_2 'nin reaksiyonu ile meydana gelir. Ayrıca proses sıcaklığa oldukça bağlıdır ve soğuk iklimde sis ve buzlanma oluşur. Gürültü ve estetik problemleri de mevcuttur (Metcalf&Eddy,1991).

Bu çalışmada asıl üzerinde durulacak olan MAP Çöktürmesi ile Amonyak Giderimi' dir. Bu, Bölüm 5' de ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

4. FOSFOR GİDERİM TEKNOLOJİLERİ

Günümüzde, atıksulardan fosfor gidermek için birçok yöntem vardır. Bunlar, atıksuya FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{AlCl}_3)_n$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi bileşiklerin veya bunların türevlerinin ilave edilerek yapılan kimyasal çöktürme ve biyolojik giderme yöntemleridir. Bu yöntemler fosforu başka bileşiklere dönüştürmektedir. Üçüncü tip fosfor giderme yöntemi ise kristalizasyondur. Bu; fosforun, kullanılabilir bir ürün olarak geri kazanılmasını sağlar. Bu çalışmanın konusu MAP ve MKP'nin birlikte çökeltilmesi olduğu için bu konuyla ilgili olarak Fosfor Kristalizasyon Prosesleri, Unitika Phosnix Prosesi ve REM-NUT (Removal of Nutrient) İyon Değiştirme Prosesi teknolojileri üzerinde durulacaktır.

En ideal yöntem, fosfor kristalizasyon teknolojisi ile biyolojik fosfor giderme yönteminin birlikte uygulanmasıdır. Fosfor konsantrasyonu bakımından seyreltik olan atıksu, konsantre hale getirilmek için bir biyolojik fosfor giderim prosesinde işleme tabi tutulmalıdır. Bu aşamadan sonra fosforun geri kazanılması için; atıksu, bir kristalizasyon prosesinde işlem görerek atıksudaki fosfor, magnezyum amonyum fosfat (MAP), magnezyum potasyum fosfat MKP veya HAP (Hidroksiapatit) olarak geri kazanılabilir.

4.1. Biyolojik Fosfor Giderme Yöntemleri

Günümüzde, fosforun biyolojik olarak giderilmesi teknolojileri, aşağıdaki sebeplerden dolayı gittikçe artmaktadır.

- Flokülanların fiyatlarının oldukça yüksek olması,
- Koagülant olarak alüminyum ve demir tuzlarının ilavesi neticesinde, çıkış suyunda bu katyonların kabul edilemeyecek derecede yüksek olması,
- Bu kimyasalların atıksuya ilavesi neticesinde, sistemde oluşacak olan ilave çamur deşarj problemleri,
- Biyolojik fosfor gideriminden çıkan çamur, içerdiği yüksek fosforun, iyi bir tarım gübresi özelliğini taşıması.

Biyolojik fosfor giderme sistemleri içerisinde, belirli bakteriler fazla miktarda polifosfatı asimile ederler. Bu bakteriler nitrat ve oksijenin bulunmadığı anaerobik koşullar altına maruz bırakılırsa kısa zincirli yağ asitlerini, özellikle asetatları besin maddesi olarak kullanmak üzere stoklarlar. Bakteri hücresi içerisinde stoklanmış polifosfatlar, enerji kaynağı olarak kullanılır ve fosfat reaktör sıvısına serbest bırakılır. Asetatlar, reaktördeki aerobik bölgeye geçinceye kadar poli-B-hidroksibütirat olarak hücre içine stok edilir.

Anaerobik bölgede poli-B-hidroksibütirat mevcut bütün ortofosfatı alarak enerji sağlamak için metabolize olur. Sudaki fosfor gideriminde, bu reaksiyon etkindir. Artı kalan fosfor, daha sonra fazlalık çamurun atılmasıyla giderilir.

Proses için gerekli faktörler;

- Aerobik ve anaerobik bölgeler
- Nitratın olmaması
- Yeterli miktarda biyolojik olarak kolay parçalanabilir karbonun varlığı

Biyolojik fosfor giderimini etkileyen birçok kompleks ilişkili faktörün olmasına karşın, genel bir bakış açısıyla fosfor gideriminin performansını arttıran atıksu karakterizasyonu;

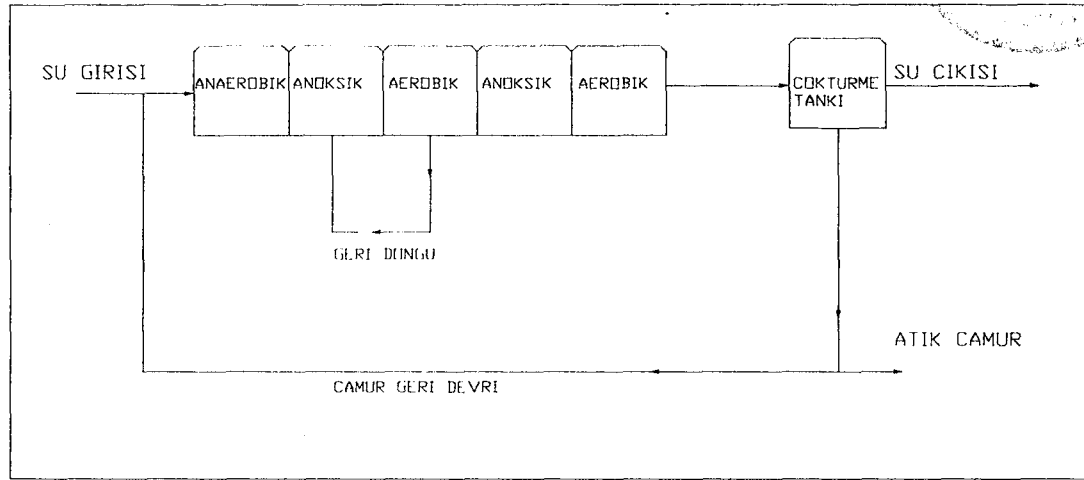
- Fosfor:BOD oranının 0,01:0,03,
- Nitrat:BOD oranının 0,25:1,
- Atıksuda, asetik asit gibi endüstriyel kaynaklardan da elde edilebilecek yüksek konsantrasyon ve miktarda biyolojik olarak kolay parçalanabilir maddenin varlığı,
- Anaerobik bölge girişinde uçucu yağ asitleri (VFA)'nin yüksek olması,
- Çamur yaşının mümkün olduğunca kısa tutulması (Stratful et al., 1999).

Biyolojik fosfor giderim veriminin yüksek olması için giriş suyu karakterizasyonu oldukça önemlidir. Aerobik ortamda fosfatın alınması için optimum

pH 7-8 arasındır. Ekama ve arkadaşları (1984), fosfor giderim verimini açıklamak için KOI:TKN oranını kullandı. Buna; Barnard (1976), anaerobik bölgeye giriş suyuunda yeterli miktarda uçucu yağ asitleri (VFA)'nin olması durumunda KOI:TKN oranının önemli olmadığı görüşüyle karşı çıkmıştır. Bakteriler nitratı alternatif elektron alıcıları olarak kullandıkları ve böylece organik substrat alımını ve fosforun serbest bırakılmasını engellediği için biyolojik fosfor giderimini etkilemektedir. Biyolojik fosfor giderimi mekenizmasının anlaşılmasından sonra herbiri nütrient giderimini değişik şekillerde optimize eden birkaç farklı ticari proses verilecektir.

Geliştirilmiş Bardenpho Prosesi

Bu proses, hem azot hem fosfor giderimini yapan bir sistemdir. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi giriş suyu ve geri devir çamuru birleşerek dört aşamalı Bardenpho sistemine geçiş öncesinde fermentasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek ve fosforun serbest hale geçmesini sağlamak için bir anaerobik reaksiyon tankında birleştirilir. Atıksu buradan, birinci anoksik tankına girer. Birinci anoksik aşamada aerobik tankta nitrifikasyonla oluşan nitratların geri devredilmesi ile bakteriler giriş BOI' sini metabolize ederken, çözünmüş oksijen yerine nitratındaki oksijeni kullanarak nitrat azotunu azot gazına dönüştürmektedir (denitrifikasyon). Sistemde oluşan nitratın % 70' i birinci anoksik aşamada giderilir. Nitrifikasyon (birinci aerobik) aşamasında BOI giderimi, amonyumazotunun oksidasyonu ve fosforun bakteri bünyesine alınması sağlanır. İkinci anoksik aşaması, tekrar çözünmüş oksijenin yerine nitratın oksijeninin kullanılması, yani ek denitrifikasyon için yeterli bekletme süresi sağlar. Son aerobik aşaması, çöktürme öncesi sudaki anaerobik koşulları ve fosforun serbest kalmasını minimize etmek için suyu kısa süreli bir havalandırmaya tabi tutar. Bu prosesin dizaynında çamur bekletme süresi genellikle, giriş suyu sıcaklık ve azot konsantrasyonuna bağlı olarak 10-20 gün arasında alınır. Bazı dizaynlarda yüksek amonyum giderimi yapmak için bu süre 20-30 güne çıkarılmaktadır.

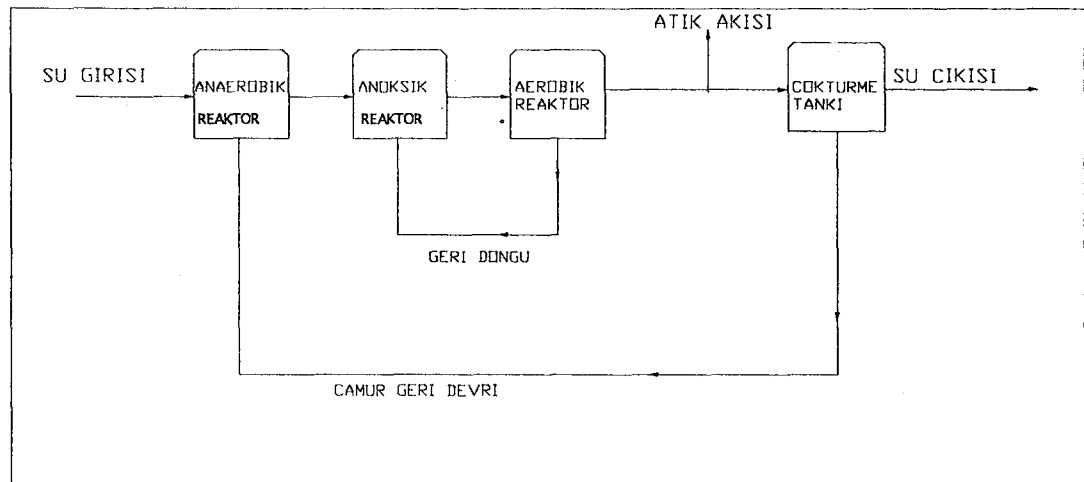


Şekil 4.1 Geliştirilmiş Bardenpho Prosesi (Stratful et al., 1999).

Bunun gibi biyolojik fosfor giderimi yapan farklı birkaç ticari proses örneği:

Üç Aşamalı Paradoks Prosesi

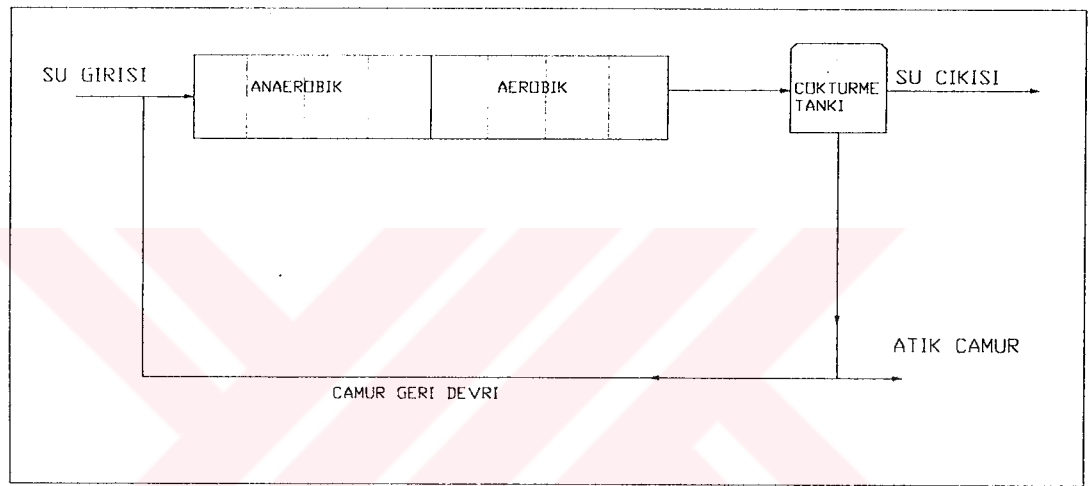
Şekil 4.2' de verilen bu proste, geri döngü çamuru, giriş atıksuyu ile fosforun serbest hale geçmesi için bir anaerobik tankta karıştırılır.



Şekil 4.2 Üç Aşamalı Paradoks Prosesi (Stratful et al., 1999).

A/O Prosesi

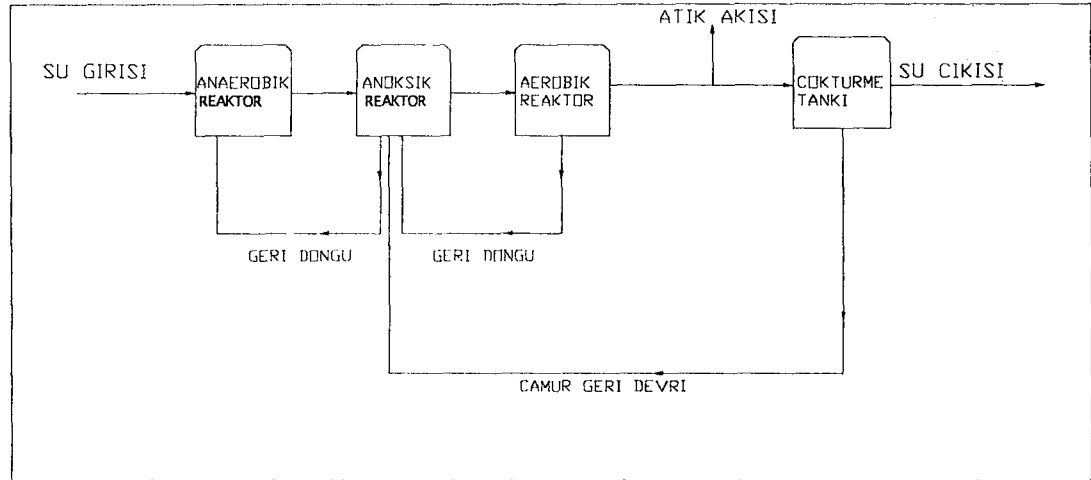
Proses (Şekil 4.3), paradoks sistemine benzemektedir. Tek fark, tam karışımı sağlamak için anaerobik ve aerobik aşamaların eşit büyüklükteki kısımlara ayrılmış olmasıdır. Genellikle anaerobik aşama üç, aerobik aşama ise dört eşit kısma ayrılmaktadır. Geliştirilmiş bardenpho prosesi ile kıyaslandığında, bu sistemde daha büyük çamur üretimi ve BOI başına daha fazla fosfor giderimi olmaktadır.



Şekil 4.3 A/O Prosesi (Stratful et al., 1999).

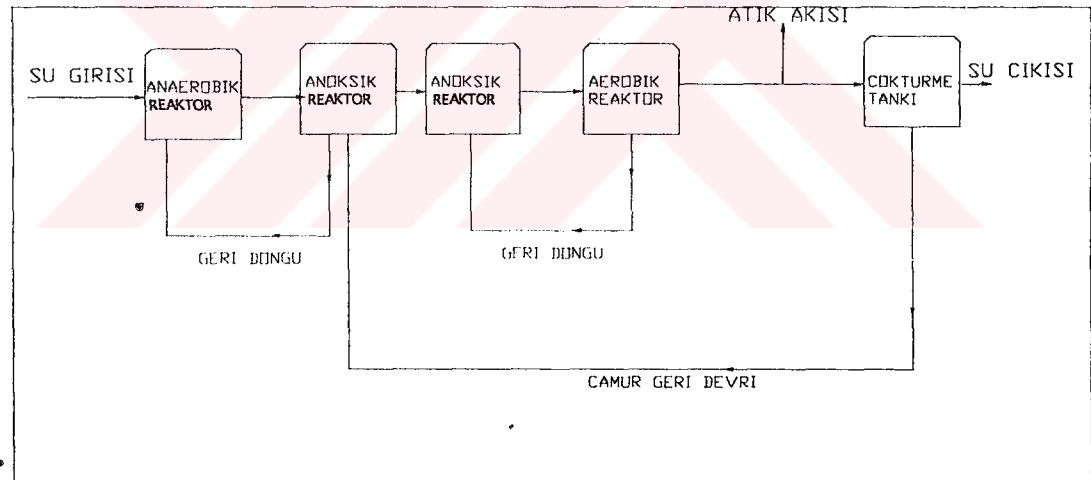
Cape Town Üniversitesi (UCT) Prosesi

Bu proses, Geliştirilmiş bardenpho prosesin değişik bir versiyonudur. Geri döngü aktif çamuru; Geliştirilmiş bardenpho prosesinde anaerobik aşama öncesinde verilmekte iken, bu proseste (Şekil 4.4) anoksik aşamaya direk olarak verilmektedir.



Şekil 4.4 Cape Town Üniversitesi (UCT) Prosesi (Stratful et al., 1999).

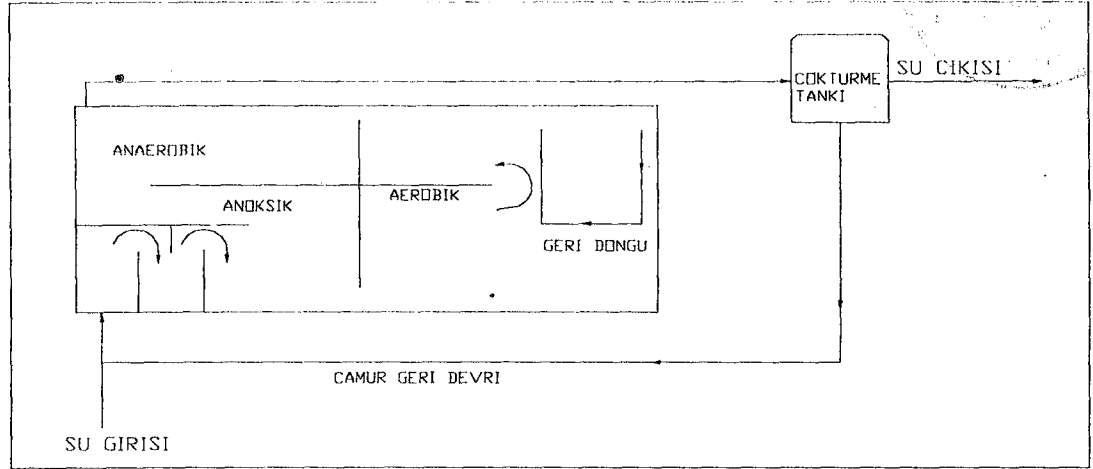
UCT Prosesinin bir geliştirilmiş prosesi Şekil 4.5' de görülmektedir.



Şekil 4.5 Geliştirilmiş UCT Prosesi (Stratful et al., 1999).

Rotanoks Prosesi

Yine aerobik, anoksik ve anaerobik aşamalardan yararlanarak fosfor giderimi yapan bir diğer proses de Şekil 4.6' da görülen rotanoks prosesidir.

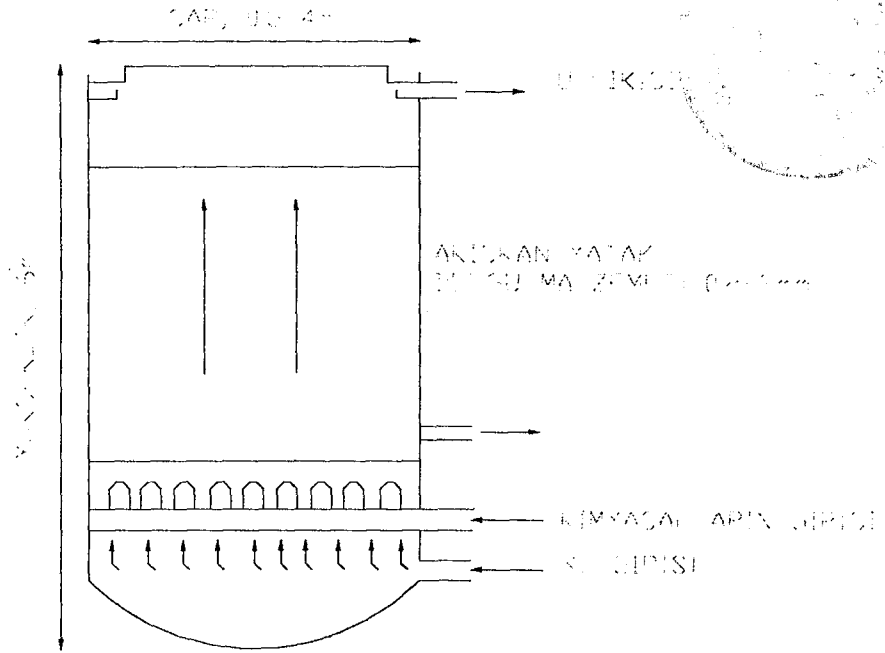


Şekil 4.6 Rotanoks Prosesi (Stratful et al., 1999).

4.2. Fosfor Kristalizasyon Prosesleri

4.2.1. DHV Kristalizatörü

Proses, bir kaskatlı degazör, bir akışkan yataklı reaktör ve iki tane de basınç filtresinden meydana gelir. Degazör, %98'lik sülfirik asit ilavesiyle prosese giriş suyundaki karbondioksiti giderir. Bu, karbonun ürettiği çok sayıda uygun olmayan kristallerin engellenmesi için gereklidir. Bikarbonat gibi yüksek karbon seviyeleri yarışmalı reaksiyon oluşturarak, düşük fosfat çökmesine sebep olabilirler. Proses, dolgu malzemesi kum olan akışkan yataklı bir reaktörde kalsiyum fosfatların kristalize olmasına dayanır. Proses koşullarını ayarlamak için sisteme kostik soda (NaOH) ve kireç sütü ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ilave edilir. DHV Kristalizasyon Kolonu Şekil 4.7' de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.7 DHV Kristalizatörü (Van Dick, 1988)

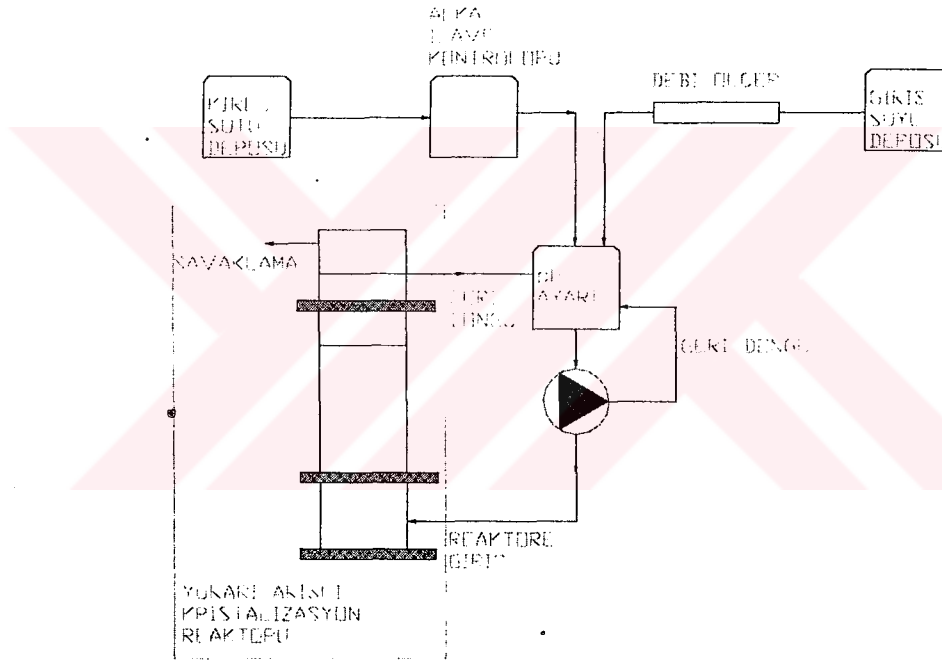
Kristalizasyon işleminin yüksek hızlı olması bekletme süresini kısaltmakta ve böylece küçük bir reaktörde işlem yapılabilmektedir. Pratikte tipik bir kristalizatörün yüzey yükü 40 m³/sa ve reaktör yüksekliği 4 m'dir (Stratful et al., 1999).

4.2.2. Kurita Sabit Yatak Kristalizasyon Kolonu

Kurita Sabit Yatak Kristalizasyon Kolonu DHV Kristalizatör kimyasına benzer bir kimyaya dayanır. Bu proses kanalizasyon sularının ikincil arıtımında çamur üretmeden fosfatı gidermek için tasarlanmıştır. Proses, karışık yatak kolon reaktörüne, 0,5-1 mm çapındaki dolgu malzemeli paket fosfat kayası sistemine dayanır (Şekil 4.8).

4.2.3. CSIR Akışkan Yatak Kristalizasyon Kolonu

CSIR akışkan yatak kristalizasyon kolonu laboratuvar ölçeğinde bir prosestir. Kristallerin çekirdeklenme ve büyüme kimyası DHV Kristalizatör kimyasına benzerdir. Kristalizasyon kolonu (reaktörü) 50 mm çapında ve 11,25 mm yüksekliğinde pleksiglasdan oluşmaktadır. Reaksiyon pH' ını 8-9,5 arasında tutabilmek için kostik soda (NaOH) ilave edilir. Topaklaştırma materyali olarak partikül çapı 0,5-1,2 mm arasında değişen quartz kum kullanılır. Fosforu alınmış çıkış suyu reaktörün üstünden alınır. Kristal ve çıkış suyu örnekleri değişik numune alma noktalarından alınabilir. Reaktör akış şeması Şekil 4.9' dadır.



Şekil 4.9 CSIR Prosesi (Van Dick, 1984)

Deneylerde reaktörde bekleme süresi 3-10 dakika ve Ca/P oranı 2/1 olduğu zaman %90 fosfat giderimi elde edilmiş ve çıkış suyunda fosfor seviyesi 1 mg/l' nin altına düşürülmüştür (Stratful et al., 1999). Kristalizasyon iki prosesle karakterize edilir. Birincisi çözeltiden kristallerin oluştuğu çekirdeklenme safhası, ikincisi ise kristal yüzeyine veya kafes sistemine iyon transferinin gerçekleştiği büyüme safhasıdır.

Bu proses fosforca zengin atıksuları arıtarak ticari değeri olan bir yan ürün üretmektedir. Proses, 30-905 mg/l fosfor içeren atıksularda % 88-97 verimle çalışabilmektedir (Stratful et al., 1999).

Digester çıkış suyu ile beslenen kulede bu su Mg/P oranı 1/1,3 olacak şekilde magnezyum klorür ile karıştırılır. pH'ı 8,5-9 civarında tutabilmek için sisteme kostik soda dozlanır. Böylece digester çıkış suyunda bulunan amonyak ve fosforun çekirdekleşme ve çekirdeklerin büyümesi ile oluşacak struvit kristalleri (MAP) için doğru stokiyometrik oran ve pH ayarlanmış olur. Gerekli hava kolonun tabanından verilir. Bu, partiküllerin büyümesi için verilen kimyasalın homojenliğini, yani sistemin tam karışımını sağlamaktadır. Kristaller büyüyerek tabana inerler ve

buradan periyodik olarak alınırlar. Filtre sistemi veya doğal kurutma ile susuzlaştırma sayesinde elde edilen bu üründen kristaller ayrılır. (Stratful et al., 1999)

4.4. REM- NUT (Removal of Nutrient) İyon Değişirme Prosesi

REM-NUT Prosesi, İtalya'nın Ulusal Araştırma Konseyi tarafından geliştirilmiş ve fosfat, amonyum ve potasyum iyonlarını aynı anda giderebilen bir prosestir. 1980' lerde atıksuda fosfat, amonyum ve potasyum iyonlarının yavaş ayırılan gübre olan amonyum ve potasyum struvit (MAP ve MKP) olarak geri kazanımı için geliştirilmiştir.

REM-NUT Prosesi hem fosfor, hem de amonyum ve potasyum iyonlarını atıksudan seçici iyon değiştirici ile alarak bunu mütakiben de uygun koşullar altında bu iyonların MAP ve MKP formunda kimyasal çöktürmesini sağlamaktadır. Proses iki aşamadan meydana gelir.

- Atıksudan nütrientlerin (NH_4^+ , K^+ ve HPO_4^{2-}) giderimini sağlayan anyonik ve katyonik reçine kolonları,
- pH kontrolünde Mg^{+2} ilavesi ile nütrientlerin struvit formunda kimyasal çöktürmesi olurken süpernatant sıvısının geri döndürülmesi (Stratful et al., 1999, Schuiling et al., 1999, Schulze et al., 2001 and Liberti et al., 2001).

4.4.1. Prosesin Ana Üniteleri:

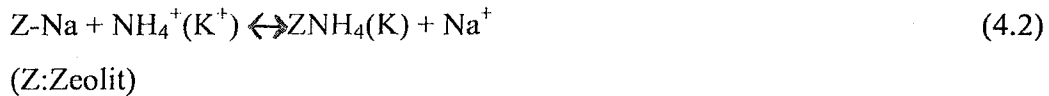
Prosesin başlıca üniteleri aşağıda açıklanmıştır.

4.4.1.1. İyon Değişirme Ünitesi

İki çeşit iyon değişirme ünitesi mevcuttur.

4.4.1.1.1. Katyonik İyon Değişirme Kolonu Ünitesi

Atıksuyun, içerisinde doğal zeolit (clinoptilolite, phillipsite veya chabasite) bulunan katyonik reçine kolonuna girmesiyle birlikte reçinede, amonyum ve iyonları seçici olarak tutulur:



Kolonların rejenerasyonu 0,6 molarlık NaCl tuzu ile yapılmaktadır. Kapalı devre (closed loop) tekniği yardımıyla deniz suyu ile de yapılabilir. Atıksu buradan anyonik iyon değişirme ünitesine geçer.

4.4.1.1.2. Anyonik İyon Değişirme Kolonu Ünitesi

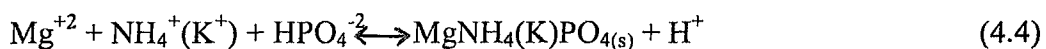
İçerisinde güçlü bazik reçine bulunan bu kolonlar atıksudaki fosfatı tutarlar. Reaksiyon aşağıda verilmiştir:



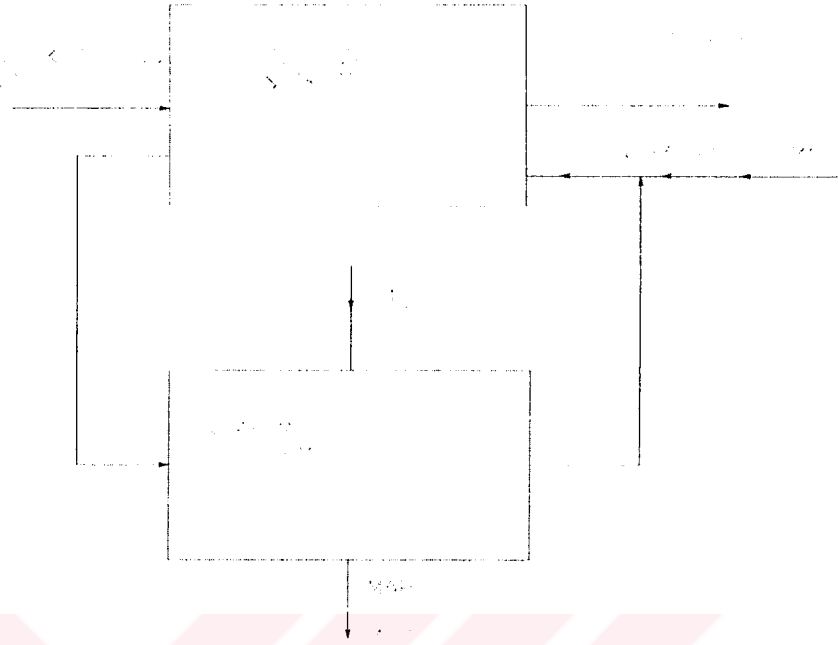
Kolonların rejenerasyonu 0,6 molarlık NaCl tuzu ile veya kapalı devre (closed loop) tekniği yardımıyla deniz suyu ile yapılabilir.

4.4.1.2. Çöktürme Ünitesi

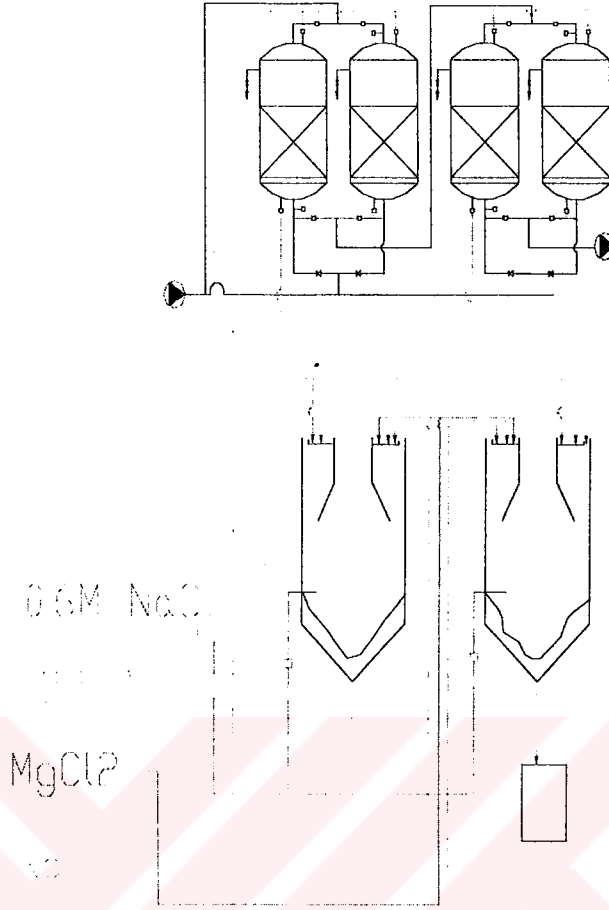
Kasyon ve anyon değiştirici kolonların rejenerasyon sıvıları uygun bir şekilde karıştırılır, pH' ı da 9,5' a yükseltilip sisteme çözünür magnezyum tuzları (örneğin MgCl_2) eklenir. Hemen hemen hiç toksik olmayan, steril struvitce zengin çöktürme aşağıdaki reaksiyona göre yapılır:



Prosesin akım şeması Şekil 4.11 ve 4.12' de gösterilmektedir.



Şekil 4.11 REM-NUT Prosesi (Liberti et al., 2001)



Şekil 4.12 REM-NUT Prosesi (Stratful et al., 1999).

Bu prosesin bir diğer faydası da bir ölçüde AKM, BOI ve KOI ve mikroorganizma giderimi de yapması dolayısıyla, son klorlamada sağlık açısından tehlikeli olan THM ve AOX gibi bileşiklerin oluşmasını engelleyerek dezenfeksiyon ihtiyacını minimize etmesidir.

Proses, geniş laboratuvar çalışmaları, pilot ölçekte araştırmalar ve iki şirketin fabrikasında 240 m³/gün' lük pilot tesis olarak işletilmektedir (Liberti et al., 2001). Birincisi, İtalya' da bir atıksu arıtma tesisi olan West Bari (1983' de İtalya' nın ulusal araştırma konseyi fon vermiş ve süpervizörlüğünü yapmıştır.), ikincisi Güney Lyon, ABD' de bir atıksu arıtma tesisidir (Mayıs, 1986' da BM EPA tarafından fon ayrılmış ve süpervizörlüğü yapılmıştır).

Evsel atıksuda P/N dengesizliğinden dolayı prosese ilave edilen kimyasallar ek maliyet getirmiştir. Daha sonra bu P/N dengesizlik sorunu aşağıda açıklandığı gibi Fosfor Takviyeli REM-NUT Prosesi ile çözümlenmiştir. REM-NUT Prosesi akım şeması, Şekil 4.13 ve 4.14'deki gibi iki şekilde olabilir.

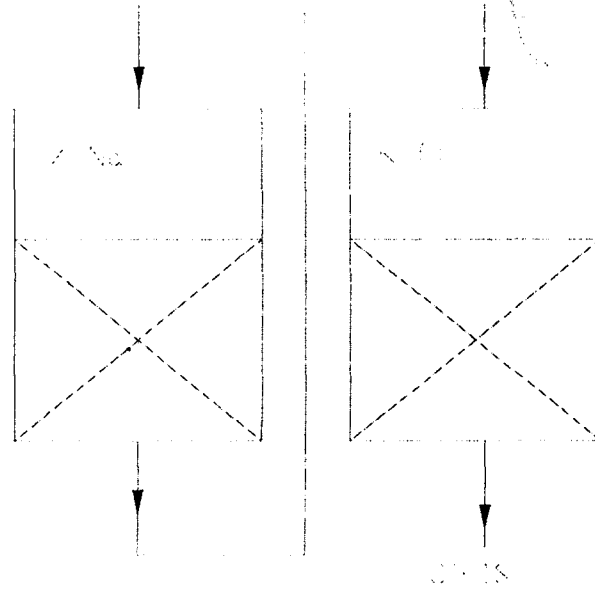
4.4.2. Fosfor Takviye Geresinimi Olmayan REM-NUT Prosesi

N/P oranının 1/1 olması durumunda ve nütrientce zengin çıkış suları, örneğin hayvan atıklarında uygulanabilir. Proses, Şekil 4.13' de görüldüğü gibidir.

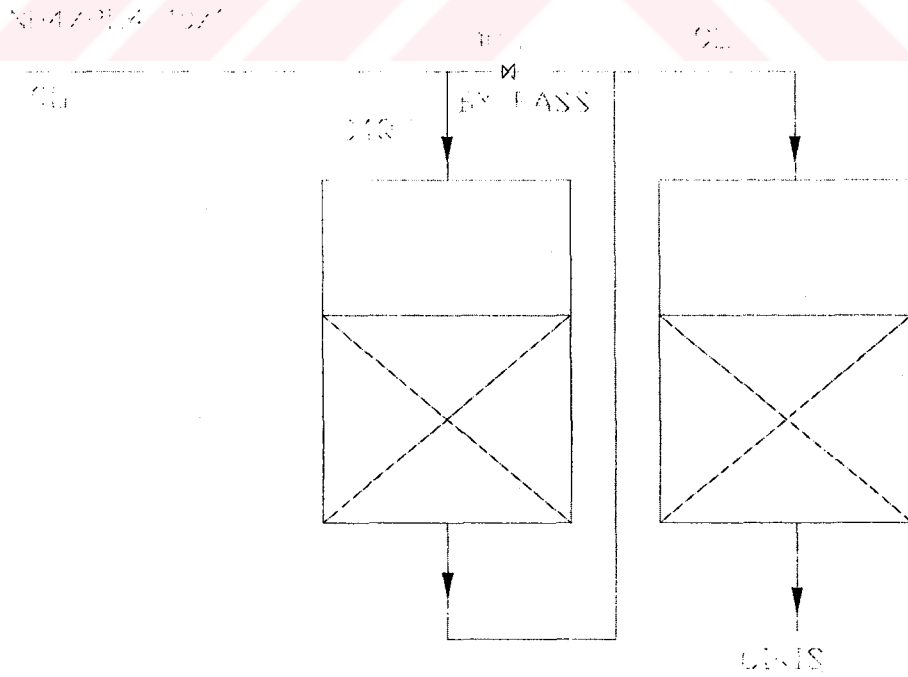
4.4.3. Fosfor Takviyeli REM-NUT Prosesi

Bu, N/P oranının dengesizliği durumunda uygulanabilir. Genellikle nitrifiye edilmiş şehir çıkış suyunda daha çok yaygın olarak uygulanabilir. Çünkü bu çeşit atıksularda N/P oranı yaklaşık 1/10' dur. Bu durumda proses akış şeması Şekil 4.14' deki gibidir. Burada fazla NH_4^+ iyonları konvansiyonel arıtım proseslerine alınır. Yani bütün durumlarda REM-NUT Prosesinde seçici iyon değiştiricide $\text{PO}_4/\text{NH}_4^+$ 1/1' oranında tutulur. Ve iyon değiştiricilerin rejenerasyon sıvısına Mg^{+2} ilavesinden sonra struvit olarak çöktürülür.

Deniz suyu, iyon değiştirici rejenantı ve struvit çökmesi için Mg^{+2} kaynağı olarak kullanılabilir. Böylece Mg kaynağı için ek işletme maliyeti gerekmeyecektir (Schulze et al., 2001, Liberti et al., 2001 ve Kumashiro et al., 2001).

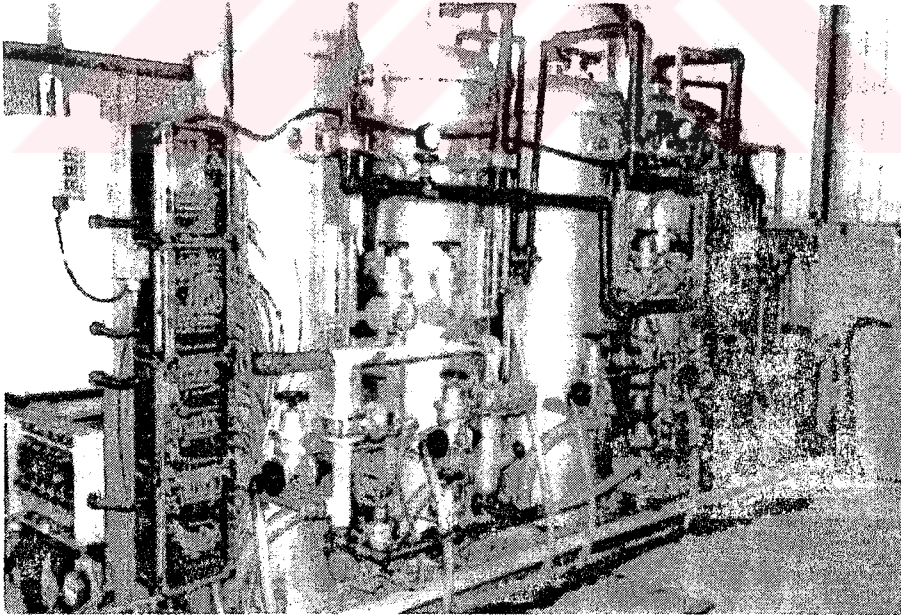
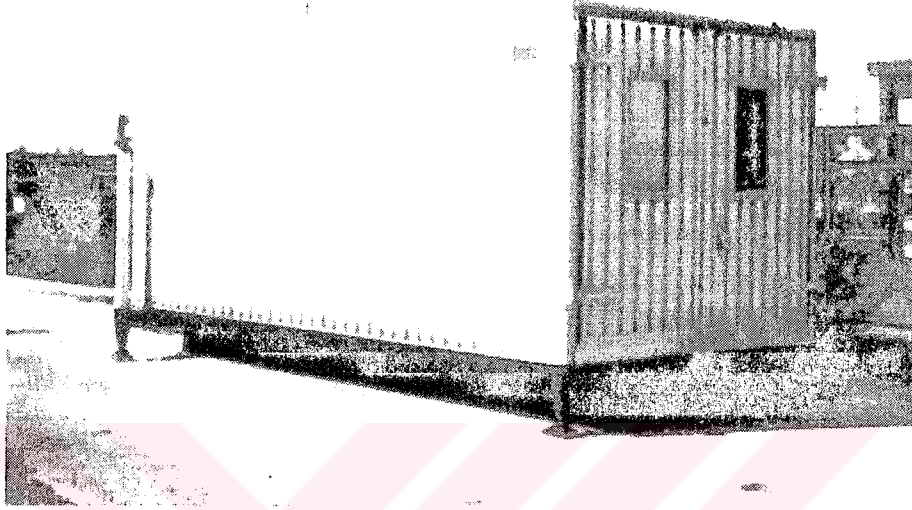


Şekil 4.13 Tam REM-NUT Prosesi (Liberti et al., 2001)



Şekil 4.14 P Takviyeli REM-NUT Prosesi (Liberti et al., 2001)

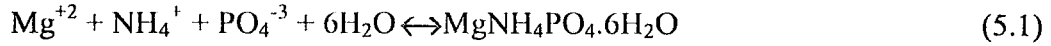
REM-NUT Prosesi' nin içten ve dıştan görünümü şekil 4.15' de görülmektedir.



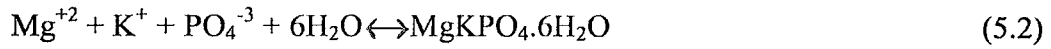
şekil 4.15 REM-NUT Prosesinin İçten ve Dıştan Görünüşü (Liberti et al., 2001)

5. MAP ve MKP

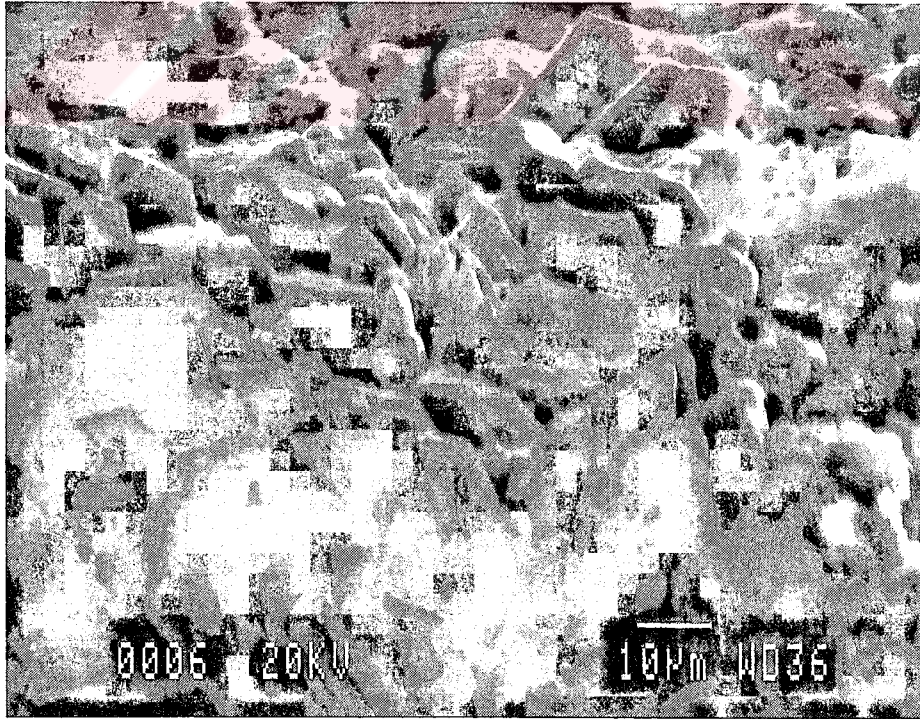
Amonyum struvit, molar olarak eşit olan magnezyum, amonyum ve fosfat bileşiklerinden ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) meydana gelen beyaz renkli kristallerdir. Buna kısaca MAP da denmektedir ve aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



Potasyum struvit, molar olarak eşit olan magnezyum, potasyum ve fosfat bileşiklerinden ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) meydana gelen beyaz renkli kristallerdir. Buna kısaca MKP de denmektedir ve aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



MAP ve MKP, ortorombik (orthorhombic) kristal yapısındadır ve X-ışınları altında (X-Ray Diffraction(XRD)) teşhis edilebilir (Parsons et.al., 2001). Struvit kristalleri Şekil 5.1' de görülmektedir.



Şekil 5.1 Dana Gübresinin Arıtımından Elde Edilen Struvit Kristali.
(Villalba et al., 2001)

5.1. MAP Ve MKP' in Sebep Olduğu Problemler

MAP ve MKP, anaerobik çamur çürütme tanklarındaki geri döngü hatlarında, özellikle dirseklerde ve pompaların emme taraflarında çökerek problem oluşturmaktadır. Çünkü bu bölgeler basıncın azaldığı ve karbondioksitin çözeltiden serbest bırakıldığı bölgelerdir. Karbondioksitin serbest bırakılması pH'ın artmasına, pH'taki bu artış da struvitin çözünürlük iyon çarpımını arttırmakta, dolayısıyla struvit çökmektedir. MAP uygulamaları henüz yaygınlaşmamış iken Los Angeles Hyperion arıtma tesisindeki atıksuyun içerdiği yüksek Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} iyonları dolayısıyla bu tesisdeki çamur geri döngü hattındaki boruda MAP çökeltisi oluşmuş ve bu çökeltinin boru cidarlarında birikmesi dolayısıyla ondört inçlik boru çapı dört inç inmiştir (Snoeyink, 1980).

Struvitin atıksu arıtma tesislerinde çürütülmüş çamurun süpernatant hatlarındaki tıkama problemleri ilk olarak 1939' larda teşhis edilmiştir. Özellikle biyolojik nütrient giderme (BNR) proseslerinden çıkan atıksular yüksek miktarda azot, potasyum, fosfor ve magnezyum taşımaktadır. Bu tip atıksulardaki yüksek azot, potasyum, fosfor ve magnezyum konsantrasyonları MAP ve MKP minerallerinin oluşmasına sebep olmaktadır (Parsons et.al., 2001).

Bu tıkama problemlerinin atıksuda bulunan yüksek Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} iyonlarının belli pH değerlerinde çökmesinden (Şekil 5.3) kaynaklandığı gerçeğinden hareket ederek tıkama problemleri yapan ve aynı zamanda toprakta yavaş ayrışan çok kaliteli bir gübre olan MAP ve MKP' tan atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunan nütrientler olan NH_4^+ , K^+ ve PO_4^{-3} giderim teknolojisine geçilmiş ve topraktan insana, hayvana insan ve hayvandan dışkıya, dışkıdan da arıtma tesisindeki atıksuya gelen NH_4^+ , K^+ ve PO_4^{-3} tekrar gübre olarak toprağa verilmiştir.

MAP ve MKP aynı zamanda böbrek taşı oluşturmaktadır. Struvit, idrar yolları taşlarında da %16 civarında bulunduğu için, tıp araştırmacılarının da ilgisini çekmiştir. Taylor ve arkadaşları (1963) insan vücudunun sıcaklığı olan 38 C' de pK_{sp} (Çözünürlük sabitinin ters logaritması)' yi belirlemişlerdir ve pK_{sp} ' nin 25 C'

deki değerini 13,15 olarak açıklamıştır. Bu bileşiklerin böbrekte oluşum nedeni, idrar pH' ının normalden çok yüksek ve yenilen yemeklere bağlı olarak Mg^{+2} , NH_4^{+} ve PO_4^{-3} ve K^{+} iyonları açısından çok konsantre olmasıdır.

5.2. MAP VE MKP Uygulamaları

Dünyanın çeşitli ülkelerinde MAP ve MKP uygulamaları vardır. Japonya' daki Unitika Ltd. şirketi 1990' lardan beri Phosnix Prosesinin teknik bir uygulamasını pazarlamaktadır. Avustralya' da da benzer yöntem kullanılarak struvit kristalizasyon (SC) prosesi geliştirilmiştir. Bu reaktör, Japonya' daki Phosnix Prosesine dayanan hava üflemeli kolon reaktördür (Münch and Barr, 2001; Münch et al., 2001).

SC Prosesi 143 l' lik bir pilot ölçekteki reaktörde uygulanmış, fosfat ve amonyak MAP olarak çöktürülmüştür. MAP reaktörüne giriş suyu Brisbane (Avustralya)' daki Oxley Creek atıksu arıtma tesisinden anaerobik çıkışının santrifüj edilmiş sıvısıdır. Prosese gerekli magnezyum kaynağı ve gerekli alkali koşulları sağlamak için sisteme %60' lık $Mg(OH)_2$ bulamacı ilave edilerek pH 8,5'a ayarlanmış ve %94 ortofosfat giderimi sağlanmıştır. Reaksiyon. Oluşan MAP ürünündeki kadmiyum, kurşun ve civa konsantrasyonları Avustralya' daki gübre için yasal limitlerin oldukça altında bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 5.1' de gösterilmiştir (Münch and Barr, 2001).

Tablo 5.1 MAP Ürününde Kadmiyum, Kurşun Ve Civa Konsantrasyonları (Münch and Barr, 2001).

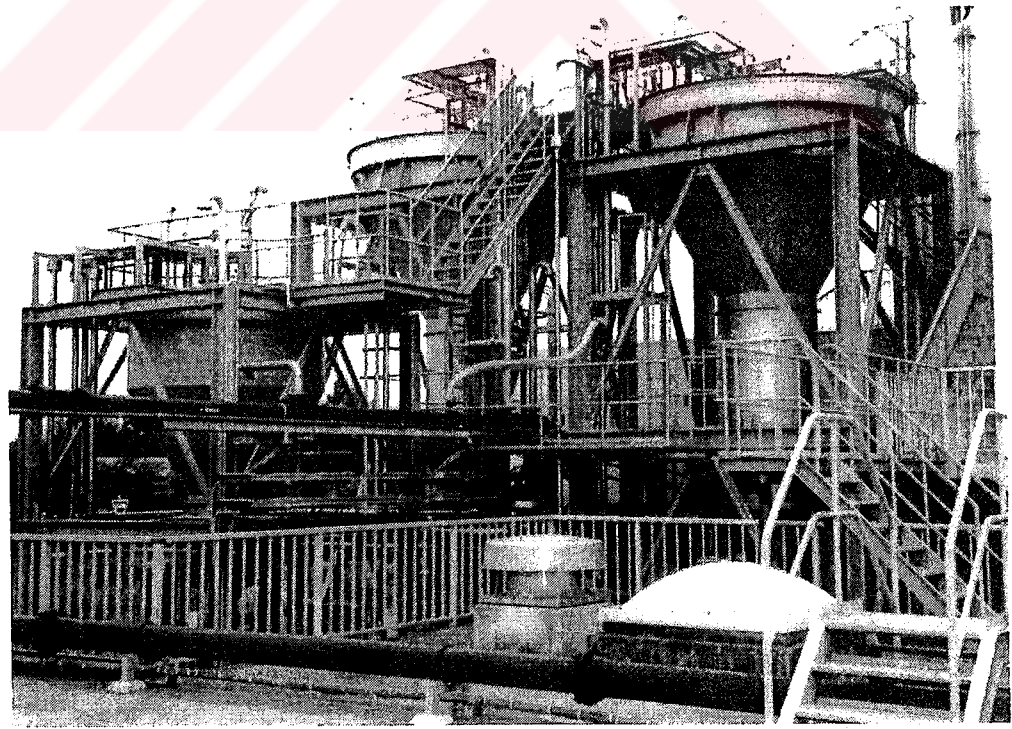
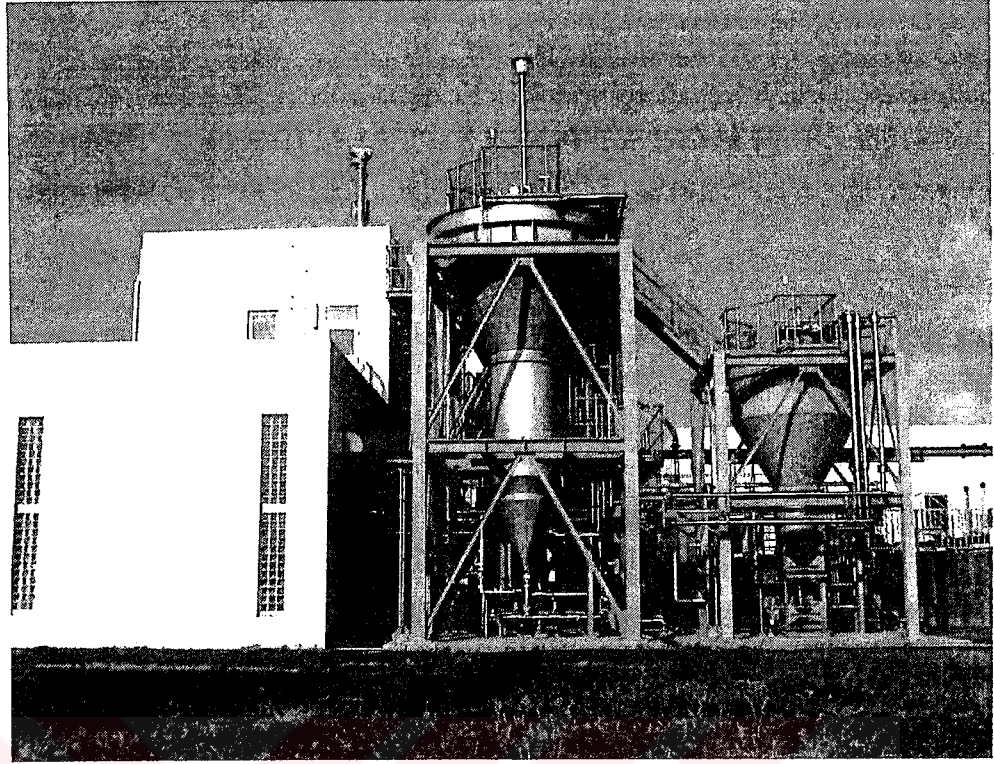
Bileşik	Yasal limit	Birim	Örnek sonuçları			
			1	2	3	4
kadmiyum	350	mg/kg fosfor	<4	5,5	<4	<4
Kurşun	100	mg/kg ürün	<5	<5	6,9	3,2
Civa	5	mg/kg ürün	0,2	<0,1	<0,1	<0,2

Dolayısıyla elde edilen MAP yavaş ayrışan gübre olarak değerlendirilip, tekrar kullanılabilir. Bu prosesin amonyak giderme oranı %6 civarındadır. Bu, girişteki NH_4/PO_4 oranına bağlıdır. Önemli oranda azot giderimi için molar olarak $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{-3}=1/1$ stokiyometrik oranında fosfor eklenmelidir (Münch et al., 2001).

Çoğu hayvan atığı, amonyum ve potasyumu fosfattan daha çok içerir. Putten (Hollanda)'deki dana gübresi arıtma tesisinde, denitrifikasyon işlemi sonrasında K^+ ve az miktardaki NH_4^+ un MKP ve MAP olarak geri kazanımı sağlanmıştır (Schuiling and Andrade, 1999). Tesis, 2 m^3 'lük tam karışımli sürekli akış reaktörü (CSTR)'nden ve bu reaktöre MgO süspansiyonu pompalayan bir bulamaç pompasından oluşmaktadır. Bu sistemle 200 m^3 'ün üzerinde dana gübresi arıtılmış ve birkaç yüz kg struvit ürünü elde edilmiştir. Bu ürünün kimyasal analizi (Tablo 5.2)'nden de görüleceği gibi oldukça yüksek miktarda K-struvit, buna karşılık atıksu denitrifikasyon işlemine tabi tutulmuş olduğundan dolayı çok daha az oranda NH_4 -struvit oluşmuştur. Bu testler sonrasında Putten'deki 4 dana gübresi arıtma tesisinde yılda $460,000 \text{ m}^3$ 'lük bir arıtma sağlanmış ve çıkış atıksuyunun P konsantrasyonu Holanda yönetmeliklerine göre kanalizasyona deşarj edilen atıksuların P konsantrasyonu limitlerinin (30 mg/l P) altında çıkmıştır.

Tablo 5.2 Pilot Ölçekteki Reaktörden Elde Edilen Struvitin Bileşimi (Schuiling and Andrade, 1999).

Kimyasal bileşim	% ağırlık
P-Toplam	12,54
Mg	10,73
K	11,37
Ca	1,28
Na	0,29
S	0,12
$\text{NH}_4\text{-N}$	0,57
N- Toplam	0,74
Organik Karbon	5,5



Şekil 5.2 Struvit Fabrikaları (Ueno ve Fujii, 2001).

5.3. Elde Edilen MAP VE MKP Bileşenlerinin Değerlendirilmesi

MAP, yavaş çözünen bir gübredir. MAP'ın gübre olarak kullanılabilirliği Almanya ve ABD' de ilk olarak 1600' lerde test edilmiş ve bunun yavaş ayrışan, yanmayan gübre olduğu bulunmuştur (Schuiling and Andrade, 1999). Bahçecilikte fidanlarda, çeltik tarlaları pirincinde, sebzelerde, çiçeklerde ve golf sahalarındaki çimenlerde ve daha birçok üründe kullanım alanları vardır (P-Recovery Conference, ağustos-2001).

MAP' ın Diğer Gübrelere Göre Avantajları Şunlardır:

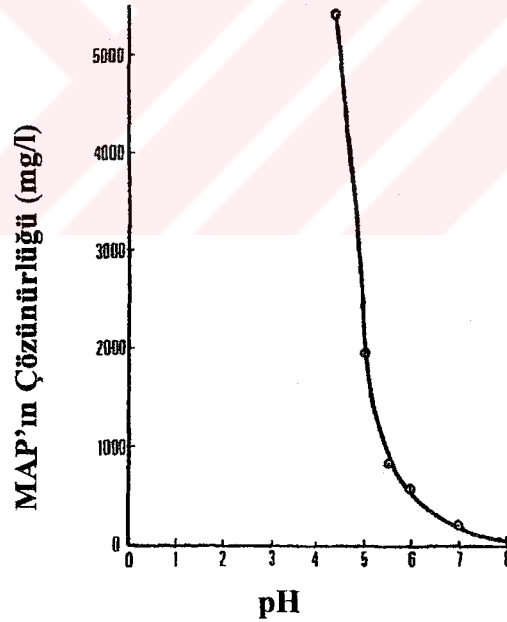
- İçerdiği nütrientleri, mevsim boyunca yavaş hızla serbest bırakır.
- Daha az sıklıkta uygulama gerektirir.
- Yüksek kullanım oranlarında bile toprakta gübre yanması gibi bir problemle karşılaşmaz.
- Aşırı miktarda tuz içermediğinden, toprağın elektriksel iletkenliğini arttırmaz.

Şüphesiz MAP' ın kullanıcılara en iyi yararı bir "Butik gübre" niteliğinde olmasıdır. Ürünün arzına bir alternatif de, ürünü toptan gübre imalatçılarına hammadde olarak satmaktır. MAP' ın satış fiyatı, içerdiği azot ve fosfor konsantrasyonuna göre ortalama 245 euro/ton' dur (Ueno ve Fujii, 2001). Bu fiyat MAP' ın ziraatte kullanılması durumundaki fiyatıdır. Eğer MAP, özel uygulamalarda "butik gübre" olarak kullanılırsa fiyat yükselecektir. Japonya' daki Unitika Ltd. ve Kurita Water Ltd. adlı şirketleri tarafından işletilen birkaç tam kapasite çalışan struvit tesisleri mevcuttur. Unitika Ltd. MAP reaktörlerinden elde ettiği ve "yeşil *MAP II" adını verdiği ürünü 3800 \$/ton' a satarak oldukça iyi kar yapmaktadır. (P-Recovery Conference, ağustos-2001).

5.4. MAP'ın Optimum Çökelme Koşulları

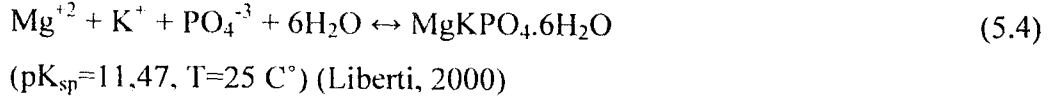
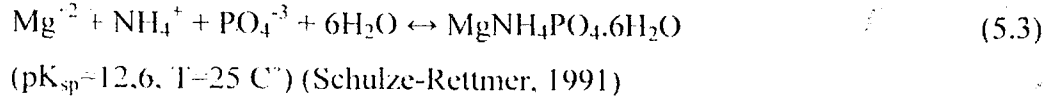
Atıksulardaki amonyum ve potasyum, magnezyum amonyum fosfat (MAP veya amonyum struvit) ve magnezyum potasyum fosfat (MKP veya potasyum struvit) şeklinde çöktürülerek giderilebilir. MAP ve MKP'a anaerobik çürütücülerde, fakültatif lagün sistemlerinde, gıda ve tekstil endüstrilerinde, çöp sızıntı sularında ve kimya endüstrilerinde rastlamak mümkündür (Webb et al.,1995).

Kristal beyaz bir toz olan MAP ve MKP'ın oluşması için belli kimyasal şartlar gereklidir. MAP çöktürmesinde $Mg:NH_4:PO_4$ molar oranının 1:1:1 ve pH'ın 8 ile 10 arasında olanı ideal olanıdır. (Schulze-Rettmer,1991) Birçok araştırmacı, $pH > 7$ iken MAP oluştuğunu vurgulamaktadır. Ancak yüksek amonyum, fosfat ve düşük magnezyum konsantrasyonu gibi özel şartlar altında pH 5,3'e düşürüldüğünde bile MAP oluşabilmektedir (Şekil 5.3) (Andrade and Schuiling,1999).



Şekil 5.3 MAP'ın Çözünürlüğü (Andrade And Schuiling, 2001)

Uygun şartlar sağlandığında birkaç dakika içinde çöken MAP tuzunun oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Schulze-Rettmer,1991).

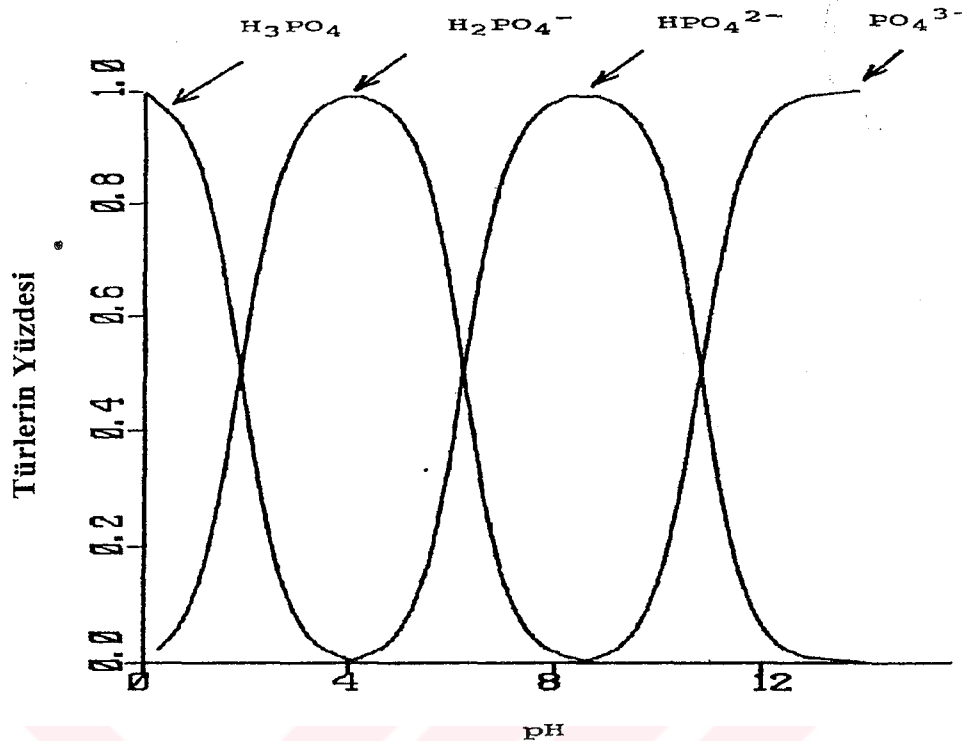


MAP ve MKP kristalleri 6 mol su içerir, moleküler ağırlıkları sırasıyla 245 gr ve 266 gr' dır. MAP ve MKP bazik tuzdur ve asitte çözünür. Bu nedenle pH arttıkça çökelme daha etkin olur.

MAP ve MKP'nin çökmesinde pH' ın, aşağıda açıklandığı gibi çok önemli bir rolü vardır. pH artışı, MAP ve MKP çökmesi için PO_4^{-3} açısından pozitif, Mg^{+2} ve NH_4^+ açısından negatif bir etki yapar (Snoeyink,1980). K^+ açısından pH' ın etkisi yoktur. Birçok çalışma sonuçlarına göre optimum pH aralığı 8,5-9,5' dur (Liberti,2001; Munch et al., 2001; Munch and Barr, 2001; Çelen, 2001). Denklem 5.3 ve denklem 5.4' den de görüldüğü gibi, MAP ve MKP Mg^{+2} , PO_4^{-3} , NH_4^+ ve K^+ dan oluşmaktadır. MAP ve MKP' ın oluşmasında çözeltideki bu kristallerin içerdiği iyonlarının doygunluk değerleri (iyon çarpımları) önemlidir. pH; atıksuda Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} iyonlarının dağılımında etkilidir. Şekil 5.4' de gösterildiği gibi, pH arttıkça çözeltideki fosfor kaynaklarından fosfat iyonlarına dönüşüm artacaktır. Bu dönüşüm reaksiyonları ;



şeklindedir.



Şekil 5.4 Değişik pH' larda Fosforik Asidin Tür Dağılımı (Andrade and Schuiling, 2001).

Buna mukabil, denklem 5.8' den de görüldüğü gibi, çözeltideki pH arttıkça Mg^{+2} iyonları OH^- ile reaksiyona girerek $MgOH^+$ yı oluşturacak, yani pH arttıkça Mg^{+2} iyonu azalacaktır.



5.4.1. pH' nın, Buharlaşma ile Amonyak Kaybına Etkisi

Çelen (2001)'in yaptığı laboratuvar ölçekli çalışmada, MAP çökmesi için optimum şartlar belirlenmiş, pH'nın, buharlaşma ile amonyak kaybına ve amonyumun struvit olarak çökmesine ve amonyum giderimi üzerine sürenin (Kısım 5.4.2.' de özet olarak bahsedilmiştir.) ve sıcaklığın (Kısım 5.4.3.' de özet olarak bahsedilmiştir.) etkisi araştırılmıştır.

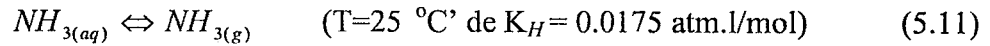
Amonyak azotuna ait pKa değeri 9,3 (Asit iyonlaşma sabitinin ters logaritması) ve Ka (Asit iyonlaşma sabiti) değeri $5,7 \cdot 10^{-10}$ dur (Petrucchi, 1989).



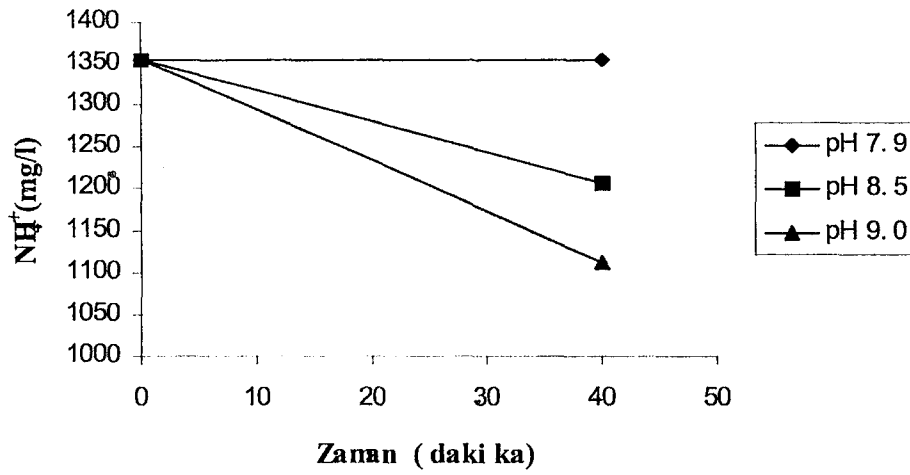
Denklem (5.9), suya bir proton veren NH_4^+ un asit olduğunu ifade etmektedir. Reaksiyon dengesi, amonyum iyonunun (NH_4^+), asit iyonlaşma sabiti ile tanımlanmaktadır:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5,7 * 10^{-10} \quad (T=25 ^\circ\text{C}) \quad (5.10)$$

Henry kanununa göre, su ve gaz fazındaki amonyak denge halindedir (denklem 5.11).

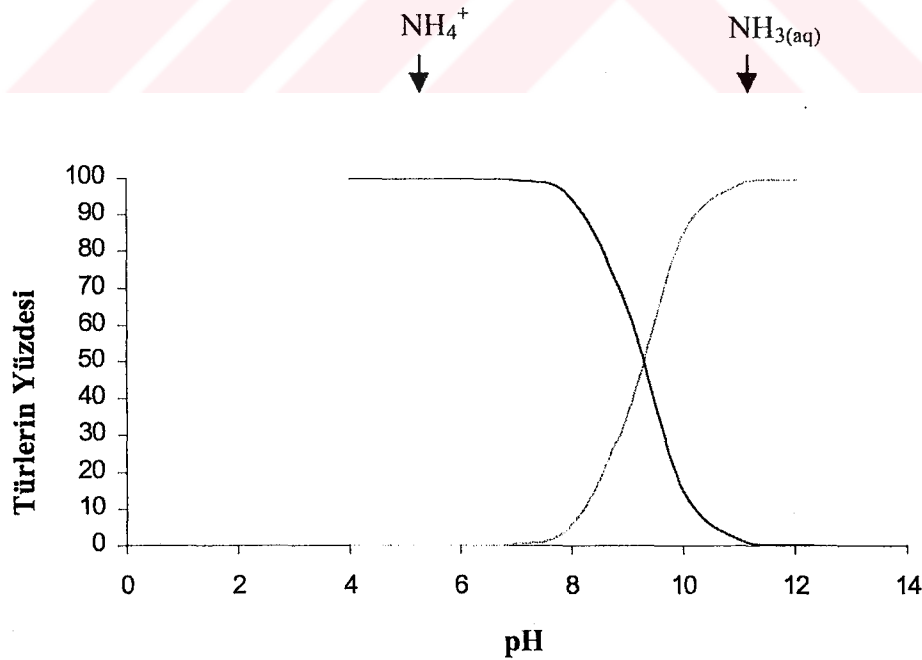


pH yükselince denklem 5.9'da denge sağa kayar ve pH, pK_a değerini aşınca ($pH > 9,3$) önemli miktarda iyonize olmamış amonyak $[NH_{3(aq)}]$ oluşur. pH'ın NH_4^+/NH_3 konsantrasyonundaki bu etkisi çöktürme deney sonuçlarından da anlaşılmaktadır. Yapılan çöktürme deneylerinin tutarlılığı kütle denkliği ile kontrol edilmiştir. Kütle korunumunun bir gereği olarak, üst sıvı faz ve çökelekteki amonyum miktarlarının toplamının, ham atıksudaki amonyum miktarına eşit olması gerekir. Ancak Çelen (2001)' in çalışma sonuçlarından da görüldüğü gibi pH yükseldikçe çöktürme deneylerinde amonyum için hesaplanan kütle dengesindeki eşitlik bozulmaktadır. Bunun sebebi; optimum çöktürme koşullarının ayarlanması dolayısıyla atıksuyun başlangıç pH ve sıcaklığı artırıldığı için, sudaki toplam amonyum miktarının pH artışıyla $NH_{3(aq)}$ ' ya ve sıcaklık artışıyla da Henry kanunu gereğince $NH_{3(aq)}$ formundan, $NH_{3(g)}$ formuna dönüşmesiyle azalmasıdır. Bu nedenle, başlangıç amonyum konsantrasyonu bilinen ham atıksuya, magnezyum ve fosfat kaynaklarının ilavesi yapılmaksızın, diğer çöktürme deneylerinin yapılışındaki şartlar sağlanarak sudaki toplam amonyağın çöktürme haricinde Henry kanunu dolayısıyla azalmasının kontrol edilmesi için atıksu 37°C sabit sıcaklıkta 40 dakika süre bekletilmiştir. Buharlaşma ile kaybı engellemek için çöktürme kabı olan beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ham atıksuyun pH'sı 7,9 olduğundan pH 8,5 ve 9,0 değerlerini sağlamak için NaOH kullanılmıştır. Buna göre alınan sonuçlar Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5.5 Ham Atıksuyun Yalnızca pH' sı Değiştirilerek Elde Edilen NH_4^+ Konsantrasyonları (Çelen, 2001)

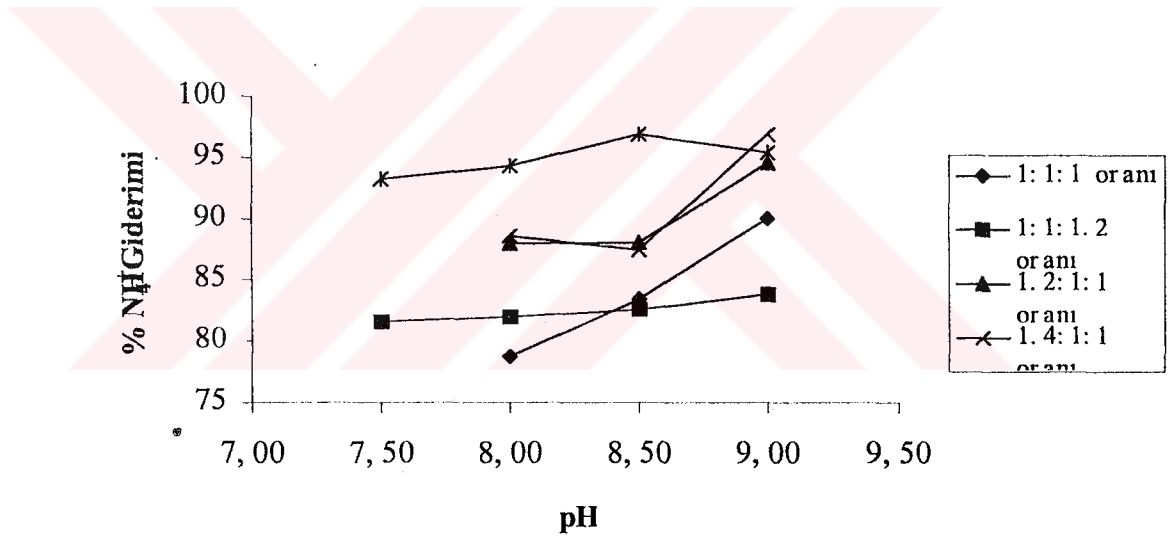
Yapılan deneylerden alınan sonuçlara göre pH 7,9'da sudaki toplam amonyum miktarında bir azalma olmaz iken pH 8,5 ve 9,0' da azalma olmuştur. Denklem 5.10 kullanılarak, değişik pH' larda sudaki $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ve NH_4^+ konsantrasyonlarının durumu Şekil 5.6'da görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi pH arttıkça sudaki amonyak dengesi gereğince $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ artmaktadır.



Şekil 5.6 pH' ya Göre $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ Konsantrasyonu (Çelen, 2001)

5.4.2. pH'nın, Amonyumun MAP Olarak Çökmesine Etkisi

Çelen (2001), amonyak giderim verimini pH'ın ne şekilde etkilediğini görebilmek için 37°C'de, pH 7,5, 8,0, 8,5 ve 9,0'da amonyumu MAP olarak çöktürme deneyleri yapmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçların Şekil 5.7 (% NH₄⁺ gideriminin değişik molar oranlarda, pH'ya karşı çizilen grafik)'de görüldüğü gibi pH arttıkça NH₄⁺ giderim verimi artmaktadır. Öte yanda molar orandaki değişimler de pH'nın bu etkisini değiştirmiştir. Yani, pH'daki artış sonucu NH₄⁺ giderim verimi, bazı molar oranlarda daha dikkat çekicidir. pH'nın artışı; Molar oran (Mg⁺² : NH₄⁺ : H₃PO₄) 1:1:1 iken NH₄⁺ giderim verimini oldukça etkilerken, 1:1:1,2 ve 1,2:1:1,2 oranlarında fazla etkili olmamıştır. 1,2:1:1 ve 1,4:1:1 oranlarında ise pH 9'a çıktığında oldukça önemli bir NH₄⁺ giderim verimi elde edilmiştir.

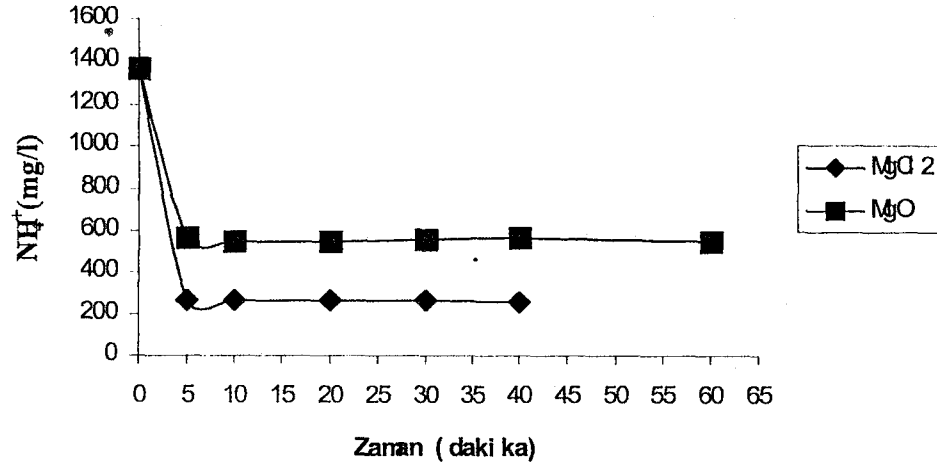


Şekil 5.7 pH ile NH₄⁺ Giderim Verimi Arasındaki İlişki (Çelen, 2001)

5.4.3. Sürenin Etkisi

Çelen (2001), MAP oluşum reaksiyonunun ne kadar sürede dengeye ulaştığını belirlemek için, aynı atıksuda iki çeşit deneme yapmıştır. İlk denemede MgCl₂.6H₂O ve %75'lik H₃PO₄ kullanılmıştır. Molar oran (Mg⁺² : NH₄⁺ : H₃PO₄) 1:1:1 ve pH 8,0'a ayarlanırken, sıcaklık 37°C'de tutulmuştur. Belirli sürelerde numuneler alınarak amonyum konsantrasyonundaki değişiklik incelenmiştir. İkinci denemede ise MgO ve %75'lik H₃PO₄ kullanılmıştır. Deneyler, molar oran (Mg⁺² : NH₄⁺ : H₃PO₄)

1,2:1:1,2, pH 9,0 ve sıcaklık 37°C iken yapılmıştır ve amonyum konsantrasyonundaki değişiklik incelenmiştir (Şekil 5.8). Her iki deney sonucuna göre amonyum konsantrasyonunun zamana göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.8 Deney Süresinin Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Deney
($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve MgO kullanılmıştır) (Çelen, 2001)

Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi reaksiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. Ancak sistemin dengeye gelmesi ve pH'nın sabitlenmesi için tüm deneylerin süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir. Andrade and Schuiling (1999) de MAP çökmesinin 10-40 dakika içinde gerçekleştiğini açıklamıştır.

6. ÇÖKTÜRME TEORİSİ

6.1. Çöktürme

Bir maddenin bir sıvıdaki çözünürlüğü, çözünürlük çarpımı ile karakterize edilir (Snoeyink and Jenkins, 1980):

$$A_z B_{y(s)} \Leftrightarrow zA^{y+} + yB^{z-} \quad (6.1)$$

Genellikle çözünürlük sabiti K_{sp} olarak gösterilir ve

$$K_{sp} = [A^{y+}]^z [B^{z-}]^y \quad (6.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Yukarıdaki denge ifadesi ideal çözeltiler için geçerlidir. Yani bahsi geçen reaksiyon dengede iken bu reaksiyondaki iyonların çözeltideki diğer iyonlardan etkilenmeden hareket ettiği durumlarda geçerlidir. Yukarıdaki durum ancak seyreltik çözeltiler için doğrudur. Elektrolit çözelti içinde iyonlar çözücü moleküllerden tabakalar yardımı ile ayrılırlar bile, çözeltide şiddetli etkileşim kuvvetleri oluşmaktadır. Çözeltide birbirini bağlayan özellikler (donma noktası, buhar basıncı, kaynama noktası gibi...) çözeltide etkileşen iyonlar arasında etkileşim, eşit sayıdaki elektrolit olmayan moleküllerden daha fazla sayıdadır. Bir sistemdeki tepki, ideallikten sapma olarak tanımlanır. Aktivite ile konsantrasyon arasındaki ilişki;

$$a = \gamma * C \quad (6.3)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Bu eşitlikte ; a = Aktivite (mol/l)

γ = Aktivite katsayısı

C = Analitik konsantrasyon (mol/l)

İdeal hareketten negatif sapma görülünce aktivite katsayısı 1' den farklı bir değerdedir. Bundan dolayı, aktivite katsayısının değeri çözeltinin seyrelmesi sonsuza gittikçe bire yaklaşmaktadır.

6.1.1. İyonik Gücün Önemi

Çözeltilerde görülen ideal olmayan davranış, çözelti-çözelti ve çözelti-çözücü etkileşimlerinden dolayıdır. Bu etkileşimlerin büyüklüğü birkaç faktöre bağlıdır. Çözeltide bulunan her bir iyonik tür arasındaki ilişki, elektriksel etkileşim ve çözelti konsantrasyonudur. Bir çözeltinin iyonik gücü (I), bu iki parametre etkilerinin integrasyonu değeridir. İyonik gücü aktivite katsayılarını hesaplamak için kullanılır. İyonik gücü;

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=i} C_i Z_i^2 \quad (6.4)$$

(Stumm and Morgan, 1996)

denklemleri ile verilir.

Bu eşitlikte; I = İyonik gücü

C_i = i. türün analitik konsantrasyonu (mol/l)

Z_i = i. türün değeri.

Kimyasal türler iyonik gücü ile, çözeltide toplam çözünmüş katıların (TDS) konsantrasyonu arasındaki ilişki, 1936 yılında Langelier tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$I = (2,5 \cdot 10^{-5}) \cdot (TDS) \quad (Stumm \text{ and } Morgan, 1996). \quad (6.5)$$

6.5 eşitliğinde TDS suda çözünmüş katıların konsantrasyonu (mg/l)' dir. TDS konsantrasyonu 1000 mg/l' den daha küçük olduğunda 6.5 eşitliği uygulanır. Eğer, ortamda iyonik olmayan silikat mevcut ise, bu durumda Kemp 1971 yılında aşağıdaki ilişkiyi önermiştir.

$$I = (2,5 * 10^{-5}) * (TDS-20) \quad (\text{Stumm and Morgan, 1996}) \quad (6.6)$$

6.5 ve 6.6 denklemlerinin hiçbiri çözünmüş organik madde (iyonik olmayan) bulunma sebebini açıklamamaktadır. Özellikle atıksularda TDS konsantrasyonu birçok parametrenin bulunmasına yardımcı olmaktadır. Bundan dolayı, Kemp (1971) aktivite katsayılarını g, iyonik gücündeki küçük değişimlerde seçici olmadığını belirtmiştir. Doğal suyun iyonik kuvveti (TDS konsantrasyonunun başlıca sebebi mineral tuzlardır) EC, elektriksel iletkenliğin ölçülmesinden oluşmaktadır. Kemp (1971), iyonik gücü ve elektriksel iletkenlik arasında aşağıdaki denklemi önermiştir.

$$I = (2,5 * 10^{-5}) * (EC) (g) \quad (\text{Stumm and Morgan, 1996}) \quad (6.7)$$

Burada ; EC = 20 °C' de elektriksel iletkenlik ($\mu\text{mho cm}^{-1}$)

g = Orantı faktörüdür. 0,55-0,70 arasında bir değerdir. Genellikle g için 0,60-0,67 değeri kullanılır.

6.1.2. Aktivite Katsayıları İçin Kullanılan Teorik Eşitlikler

İyonik kimyasal türlerin aktivite katsayısı aşağıdaki ilişkilerden biri yardımıyla hesaplanabilir.

- Çözeltilerde, iyonik gücü 0,005 M' ın altında olduğu durumlarda Debye-huckel ilişkisi kullanılır. Bu ilişki;

$$\text{Log } \gamma = - A * Z^2 * I^{0,5} \quad (6.8)$$

- Çözeltilerde, iyonik gücü 0,1 M' ın altında ise Debye-huckel ilişkisine göre;

$$\text{Log } \gamma = - A * Z^2 * (I^{0,5}) / (1 + b * B * I^{0,5}) \quad (6.9)$$

➤ Çözeltilerde, iyonik gücü 0,1 M' ın altında ise Gültenberg ilişkisi;

$$\text{Log } \gamma = - A * Z^2 * (I^{0,5}) / (1 + I^{0,5}) \quad (6.10)$$

➤ Çözeltilerde iyonik gücü 0,5 M' ın altında ise Davies ilişkisi;

$$\text{Log } \gamma = - A * Z^2 * (I^{0,5}) / (1 + I^{0,5}) - 0,2 * I \quad (6.11)$$

(Stumm and Morgan, 1996)

Bu eşitliklerde;

$A = 1,82 * 10^6 * (D * T)^{-1,5}$ (A, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı bir sabittir.)

Z = Türlerin değeri

I = Çözeltinin iyonik gücü (mol/l)

b = İyonun boyutuna bağlı ayarlama parametresi

$$B = 50,3 * (D * T)^{-1/2} \quad (6.12)$$

T = Çözeltinin sıcaklığı (K)

D = Suyun dielektrik sabiti, genellikle 78,3' dür.

Stumm ve Morgan (1996) Davies' in eşitliğinde son terimdeki 0,2 katsayısının daha büyük olduğunu, bu değerin 0,3 olduğunu öne sürmüştür.

6.1.3. İyonik Gücün Denge sabiti değeri üzerine etkisi

Atıksular, değişen miktarlarda çözünmüş iyonik madde konsantrasyonlarına sahip olduklarından, üzerinde çalışılan atıksuyun iyonik gücünün saptanması ve her bir iyonik türün termodinamik düzeltilmiş aktivite terimleri analitik konsantrasyonlara yansıtılması gerekmektedir. Aşağıdaki reaksiyon gözönüne alınırsa;



$$(K_{sp}) = (A^{y+})^z * (B^{z-})^y \quad (6.14)$$

• (Ksp) = termodinamik denge sabiti (aktivite denge sabiti)

() = aktivite (mol/l)

() = $\gamma \cdot []$

$A_zB_{y(s)}$, sıvı ve katı fazlardaki A^{+y} ve B^{-z} türleri arasında denge durumu oluşana kadar çökecek veya çözelti içinde çözünecektir.

Sıcaklık hem çöktürme reaksiyonunu hem de reaksiyon hızını etkiler. Genel olarak yükselen sıcaklıkla çözünürlük artar, ancak su kimyasında önemli olan $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$ ve $FePO_4$ bu genellemenin dışındadır (Snoeyink and Jenkins, 1980). Basıncın çözünürlüğe etkisi önemsizdir, ancak okyanus diplerindeki yüksek basınç önemsenmelidir. Örneğin, $CaCO_3$ 'ün çözünürlük sabiti yüksek basınçta artar (Stumm and Morgan, 1996).

7. KİMYASAL DENGİ MODELİ

7.1. Sistemin Tanımlanması

Bu çalışmada, bir maya fabrikası anaerobik arıtma çıkış atıksuyudan amonyumun MAP, potasyumun da MKP olarak çöktürülerek geri kazanılmasında, atıksudaki NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} ve PO_4^{-3} miktarlarına göre çökebilecek MAP, MKP, trimagnezyumfosfat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) ve üst sıvıda kalacak olan NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} ve PO_4^{-3} bileşiklerini önceden tahmin etmek için kimyasal denge modeli geliştirilmiştir. Bu modeli kurabilmek için bu çıkış atıksuyunu kullanarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin ve modelin anlaşılabilmesi için sistemin çok iyi tanımlanması gerekir.

Modelin kurulması için yapılan deneylerde kullanılan maya fabrikası anaerobik arıtma çıkış atıksuyu karakterizasyonu Tablo 7.1'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, bu atıksuda oldukça yüksek konsantrasyonda NH_4^+ ve K^+ mevcuttur. Bunun yanı sıra NH_4^+ ve K^+ konsantrasyonuna göre oldukça düşük konsantrasyonda Mg^{+2} ve PO_4^{-3} mevcuttur. Sisteme Mg^{+2} ve PO_4^{-3} ilave edilerek oldukça iyi verimle MAP ve MKP' nin çöktürülebileceği açıktır. Kısım 7.2.' de bu atıksuda çökebilecek muhtemel bileşikler belirtilmiştir.

Tablo 7.1 Maya Fabrikası Anaerobik Arıtma Çıkış Atıksuyunun Özellikleri

* NH_4^+ (mg/l)	1526,4
K^+ (mg/l)	2551.67
** PO_4^{-3} (mg/l)	53.84
Mg^{+2} (mg/l)	2.69
*** NO_2^- (mg/l)	2,63
*** NO_3^- (mg/l)	118
*** Ca^{+2} (mg/l)	21,2
*** SO_4^{-3} (mg/l)	150
*** KOH (mg/l)	3240
pH	7,9
Sıcaklık	35-38
***Alkalinite mgCaCO_3/l	6953
***TDS (mg/l)	7600

* NH_4^+ , atıksudaki NH_3 ve NH_4^+ iyonlarının toplamıdır.

** PO_4^{-3} atıksudaki H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{-3} iyonlarının toplamıdır.

*** Bu parametreler Çelen (2001) tarafından ölçülmüştür. Aynı dönemde aynı atıksu ile çalışıldığı için bu parametre değerleri İpek (2001)' den alınmıştır.

7.2. Sistemde Çökebilecek Potansiyel Bileşikler

Magnezyum, fosfat ve kalsiyumlu bileşiklerin pK_s değerleri Tablo 7.4'de verilmiştir. Mg^{+2} , NH_4^+ , ve PO_4^{-3} içeren çözeltilerde, dört çeşit magnezyum fosfat türünün çökebileceği literatürde verilmiştir: Magnezyum amonyum fosfat veya MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), magnezyum potasyum fosfat veya MKP ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$), Magnezyum hidrojen fosfat trihidrat veya newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) ve trimagnezyum fosfat ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ve $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). MAP, yüksek pH'da ve $Mg/Ca > 0,6$ iken çöker (Musvoto et al., 2000). Deneylerin yapılacağı atıksuyun üst sıvı fazındaki Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonlarının çarpımı $9,02 \cdot 10^{-11}$ civarındadır ve Tablo 7.2' den de görüldüğü gibi MAP' ın literatürdeki K_{sp} değerlerinden (10^{-12} - 10^{-13} civarında) daha büyüktür. Bu nedenle MAP, bu atıksuda çökebilir. Ayrıca üst sıvı fazdaki Mg^{+2} , K^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonlarının çarpımı $6,96 \cdot 10^{-11}$ ($10^{-10,15}$) civarındadır. Literatürde MKP' nin K_{sp} değeriyle ilgili herhangi bir yayın olmamakla beraber Liberti (Aralık, 2000)' den alınan bilgiye göre MKP' nin K_{sp} değeri $10^{-10,47}$ (Tablo 7.3)' dir ve bu değer bu çalışmada yapılan deneylerin yapılacağı atıksuyun üst sıvı fazındaki Mg^{+2} , K^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonlarının çarpımından ($6,96 \cdot 10^{-11}$ ($10^{-10,15}$)) büyüktür. Dolayısıyla MKP de, bu atıksuda çökebilir.

Tablo 7.2 MAP' ın Termodinamik Çözünürlük Sabiti Değerleri (Andrade ve Schuiling, 2001)

pK_{sp}	T (°C)	Köken	Kaynak
12,6	38	İdrar	Elliot ve ark, 1959
12,33	38	Su	Jonhson ve ark, 1959
13,15	25	Sulu çözelti	Taylor ve ark, 1963
12,6	25		Bube, 1964
13,12	25	Su	Burns ve Finlayson, 1982
12,97	35	Su	Burns ve Finlayson, 1982
12,94	38	Su	Burns ve Finlayson, 1982
12,84	45	Su	Burns ve Finlayson, 1982
12,6	20	Simulasyon	Loewenthal ve ark, 1994
11,84	25	Simulasyon	Booram ve ark, 1975
12,76	25	Su	Webb ve Ho, 1992
12,36		Simulasyon	Buchanan ve ark., 1994
9,41	20	Atıksu	Borgerding, 1972
9,94	25	Sulu çözelti	Abbona ve ark., 1982
11-12	37	Atıksu	Türker ve Çelen, 2001

Tablo 7.3 MKP' nin 25 °C' deki Çözünürlüğü (Liberti, 2001).

Çözücü	MgKPO ₄ .H ₂ O (mmol/lit)				MgKPO ₄ .6H ₂ O (mmol/lit)			
	K ⁺	Mg ⁺²	PO ₄ ⁻³	Hesaplanan * <i>K_{sp(mkp)}</i>	K ⁺	Mg ⁺²	PO ₄ ⁻³	Hesaplanan * <i>K_{sp(mkp)}</i>
Su	12,3	0,1	3,0	10 ^{-10,22}	8,5	0,08	3,1	10 ^{-10,47}
0,001 M HCl	11,5	0,1	3,6	10 ^{-10,17}	9,2	0,12	4,1	10 ^{-10,13}
0,01 M HCl	21,6	2,6	7,1	10 ^{-8,19}	27,5	0,93	10,1	10 ^{-8,38}
0,001M NaOH	11,1	0,2	7,1	10 ^{-9,59}	7,7	0,08	3,9	10 ^{-10,41}
0,001 M NaOH	13,3	0,1	7,5	10 ^{-9,79}	9,8	0,08	5,8	10 ^{-10,13}

* Liberti (Aralık, 2000) ile yapılan yazışmadan alınan bilgiler (1.,2.,3.,4.,6.,7. ve 8. kolon) ışığında Bölüm 7.3' de hesaplanan aktivite katsayıları da dahil edilerek hesaplanan *K_{sp(mkp)}* değerleridir.

Newberyite (MgHPO₄.3H₂O) yalnızca düşük pH (<6,0) ve yüksek Mg⁺² ile PO₄⁻³ konsantrasyonlarında çöker (Musvoto et al., 2000). Trimagnezyum fosfat düşük çökme hızına sahiptir ve 6<pH<9 arasında hiç görülmemiştir (Musvoto et al., 2000). Ancak üst sıvı fazdaki Mg⁺² ve PO₄⁻³ konsantrasyonlarıyla hesap yapılırsa bulunan değer, trimagnezyum fosfatın *K_{sp}* değerinden (Tablo 7.4) daha büyüktür. Dolayısıyla deneylerin yapılacağı atıksuda trimagnezyum fosfat çökebilir ($1,6 \cdot 10^{-22,158} > 10^{-25,2}$). Ca ve P içeren çözeltilerde beş kalsiyum fosfat türünün çökebilme ihtimali vardır: Hidroksiapatit [HAP, Ca₅(PO₄)₃OH], trikalsiyum fosfat (whitlockite) [TCP, Ca₃(PO₄)₂], oktakalsiyum fosfat [OCP, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O], monenit (DCP, CaHPO₄) ve dikalsiyum fosfat dihidrat (brushite (DCPD, CaHPO₄.2H₂O). Hidroksiapatit (HAP)'ın çökmesi için Ca/Mg oranının 5,5 olması beklenir (Batistoni et al., 96). DCPD; düşük pH (<7,0) ve OCP; yüksek pH'da çöker (Musvoto et al., 2000). Deneylerin yapılacağı atıksuda ise Ca⁺² konsantrasyonun düşük olması sebebiyle oluşabilecek potansiyel Ca bileşiklerinin (TCP, ACP, HAP) miktarı çok azdır. Çelen (2001) ' in çalışmasının deney sonuçlarına göre atıksuda 21,2 mg/l olan Ca⁺² konsantrasyonu üst sıvı fazda 11,8 mg/l'e inmiştir. Yani Ca⁺² miktarı ihmal edilir düzeyde çökmüştür. Ayrıca Mg/Ca oranının da yüksek olması kalsiyumlu bileşiklerin çökemeyeceğini göstermektedir. Öte yandan, alkalinitenin azalması olan bir CaCO₃ çökmesini ortadan kaldırmaktadır.

Tablo 7.4 Bileşiklere Ait Çözünürlük Sabitleri (Stumm and Morgan 1996)

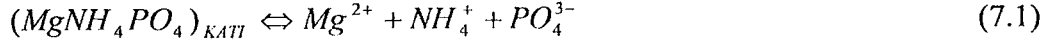
Bileşik Adı	Reaksiyon	pK _s
Kalsit/Aragonite	$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-3}$	8,42;8,22
Magnesite	$MgCO_3 \Leftrightarrow Mg^{+2} + CO_3^{-2}$	7,46;7,2
Nesquehonite	$MgCO_3 \cdot 3H_2O \Leftrightarrow Mg^{+2} + CO_3^{-2} + 3H_2O$	5,19
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 \Leftrightarrow Ca^{+2} + Mg^{+2} + 2CO_3^{-2}$	16,7
Kalsiyum hidroksit	$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2OH^{-}$	5,2
Brucite	$Mg(OH)_2 \Leftrightarrow Mg^{+2} + 2OH^{-}$	11,16
DCPD	$CaHPO_4 \Leftrightarrow Ca^{+2} + HPO_4^{-2}$	6,6
Hidroksiapatit (HAP)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2 \Leftrightarrow 10Ca^{+2} + 6PO_4^{-3} + 2OH^{-}$	11,4
Trikalsiyumfosfat (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2 \Leftrightarrow 3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3}$	32,63;32,7
ACP	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O \Leftrightarrow 3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3} + xH_2O$	25,46
Struvit	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \Leftrightarrow Mg^{+2} + NH_4^{+} + PO_4^{-3} + 6H_2O$	12,6
Newberyite	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O \Leftrightarrow Mg^{+2} + HPO_4^{-2} + 3H_2O$	5,8
Trimagnezyum fosfat (Bobierrite)	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \Leftrightarrow 3Mg^{+2} + 2PO_4^{-3} + 8H_2O$	25,2
Trimagnezyum fosfat	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O \Leftrightarrow 3Mg^{+2} + 2PO_4^{-3} + 22H_2O$	23,1

7.3. Denge Modelinin Kurulması

Yukarıda yapılan değerlendirme ışığında anaerobik reaktör çıkışındaki amonyumun MAP olarak geri kazanılması için kimyasal denge modeli oluşturulmuştur. Çöktürme sonrası ortamda oluşan türler, Mg^{+2} , NH_3 , NH_4^{+} , K^{+} , H_3PO_4 , $H_2PO_4^{-}$, HPO_4^{-2} , PO_4^{-3} , H^{+} , ve katı fazdaki $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, ve $Mg_3(PO_4)_2$ 'dir. Aşağıda herbiri için reaksiyonlar ve denge denklemleri (sıvı faz) verilmiştir. Kütle balansında MAP MAP, MKP MKP ve Trimagnezyum fosfat da TMF ile gösterilmiştir. Sistemde varolan 11 bilinmeyen, yine sistemde varolan 11 denklemin çözümü; matematiksel simulasyon yöntemlerine dayanarak çözüm yapan bir program olan MAPLE 6.0 (Bu program 1981' den beri Waterloo Maple şirketi tarafından sürekli olarak geliştirilmektedir. Bu programla

ilgili daha fazla bilgi www.maplesoft.com adresinden alınabilir.) kullanılarak yapılmıştır.

* MAP ($MgNH_4PO_4$), sıvı ve katı fazlardaki magnezyum, amonyum ve fosfat türleri arasında denge durumu oluşana kadar çökecek veya çözelti içinde çözünecektir. Dengede iken reaksiyon,



termodinamik çözünürlük sabiti denklemi,

$$(Mg^{2+}) * (NH_4^+) * (PO_4^{3-}) = K_{sp(MAP)} \quad (7.2)$$

$$[Mg^{2+}] * \gamma_2 * [NH_4^+] * \gamma_1 * [PO_4^{3-}] * \gamma_3 = K_{sp(MAP)} \quad (7.3)$$

şeklindedir.

Burada;

γ_1 : Atıksudaki bir değerlikli iyonun aktivite katsayısı

γ_2 : Atıksudaki iki değerlikli iyonun aktivite katsayısı

γ_3 : Atıksudaki üç değerlikli iyonun aktivite katsayısını ifade etmektedir ve bu

katsayıların hesapları için ihtiyacımız olan formül, I (iyonik gücü)' nın değeri

sayesinde tesbit edilir. İyonik gücü, 6.5 eşitliğinden yararlanılarak hesabedilirse;

$$I = 2,5 * 10^{-5} * (TDS)$$

Bu eşitlikte;

$$I = \text{çözeltinin iyonik gücü (mol/l)}$$

TDS = Suda çözünmüş katıların konsantrasyonu (mg/l)' dir.

$$TDS = 7600 \text{ mg/l}$$

$$I = 2,5 * 10^{-5} * (7600)$$

$$I = 0,19 \text{ M}$$

I (0,19) < 0,5 M olduğundan aktivite katsayılarının hesabı için Davies eşitliği yani denklem 6.11. kullanılır. denklem 6.11. ifadesi;

$$\text{Log } \gamma = - A * Z^2 * ((I^{0,5}) / (1 + I^{0,5}) - 0,2 * I) \text{ ' dir. Burada;}$$

Z = türlerin değeri

A = Bir sabit olup, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Ve ;

$A = 1,82 * 10^6 * (D * T)^{-1,5}$ formülü ile hesaplanır.

T = çözeltinin sıcaklığı (K)

D = suyun dielektrik sabiti, genellikle 78,3 değeridir.

$$D = 78,3$$

Çöktürme deneyleri 37 °C'de yapıldığından;

$$T = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$A = 1,82 * 10^6 * (78,3 * 310)^{-1,5}$$

$$A = 0,481267133$$

$$\text{Log } \gamma_1 = -0,481267133 * 1^2 * ((0,19^{0,5}) / (1 + 0,19^{0,5}) - 0,2 * 0,19)$$

$$\text{Log } \gamma_2 = -0,481267133 * 2^2 * ((0,19^{0,5}) / (1 + 0,19^{0,5}) - 0,2 * 0,19)$$

$$\text{Log } \gamma_3 = -0,481267133 * 3^2 * ((0,19^{0,5}) / (1 + 0,19^{0,5}) - 0,2 * 0,19)$$

Sonuçta;

$$\gamma_1 = 0,7450582$$

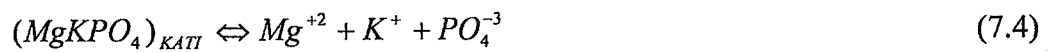
$$\gamma_2 = 0,308149023$$

$$\gamma_3 = 0,070747612$$

olarak hesaplanır.

Labaratuvar cihazlarının genellikle analitik konsantrasyonları ölçtüğü dikkat edilecek önemli bir husustur. Ancak pH metrenin aktivite konsantrasyonunu ölçtüğü unutulmamalıdır.

MKP (MgKPO_4), sıvı ve katı fazlardaki magnezyum, potasyum ve fosfat türleri arasında denge durumu oluşana kadar çökecek veya çözelti içinde çözünecektir. Denge de iken reaksiyon,



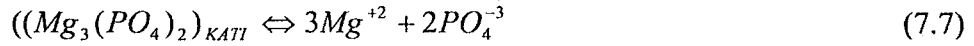
termodinamik çözünürlük sabiti denklemi,

$$(\text{Mg}^{+2}) * (\text{K}^{+}) * (\text{PO}_4^{-3}) = K_{sp(\text{MKP})} \quad (7.5)$$

$$[\text{Mg}^{+2}] * \gamma_2 * [\text{K}^{+}] * \gamma_1 * [\text{PO}_4^{-3}] * \gamma_3 = K_{sp(\text{MKP})} \quad (7.6)$$

şeklindedir.

Trimagnezyum fosfat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), sıvı ve katı fazlardaki magnezyum ve fosfat türleri arasında denge durumu oluşana kadar çökecek veya çözelti içinde çözünecektir. Dengede iken reaksiyon,



termodinamik çözünürlük sabiti denklemi,

$$(\text{Mg}^{+2})^3 * (\text{PO}_4^{-3})^2 = K_{sp(\text{TMF})} \quad (7.8)$$

$$[\text{Mg}^{+2}]^3 * (\gamma_2)^3 * [\text{PO}_4^{-3}]^2 * (\gamma_3)^2 = K_{sp(\text{TMF})} \quad (7.9)$$

şeklindedir.

Denklem 7.3, 7.6 ve 7.9'da sol taraftaki türlerin molar konsantrasyonlarının çarpımı, sırasıyla $K_{sp(\text{MAP})}$, $K_{sp(\text{MKP})}$ ve $K_{sp(\text{TMF})}$ değerinden fazlaysa, çözelti sırasıyla MAP, MKP ve TMF (Trimagnezyum fosfat) bakımından aşırı doymun demektir. Ancak bu K_{sp} 'lerin değeri, çarpımlardan küçük ise MAP, MKP ve TMF, çözelti içinde çözünmeye meyillidir.

Kimyasal çöktürme deneyleri Bölüm 9' da anlatıldığı gibi yapılmış, atıksuda ve çöktürme sonrasında üst sıvıda kalan ve katı olarak çöken magnezyum, fosfat, potasyum ve amonyum konsantrasyon değerleri sayesinde bir model oluşturulmuş ve hangi bileşikten, hangi başlangıç koşulları altında ne kadar çökeceği tesbit edilmiştir.

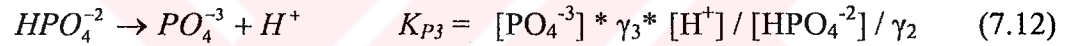
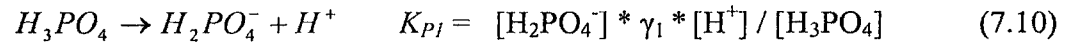
Modelde 11 bilinmeyen için gerekli olan 11 denklem aşağıdadır:

$$[Mg^{+2}] * \gamma_2 * [NH_4^+] * \gamma_1 * [PO_4^{-3}] * \gamma_3 = K_{sp(MAP)} \quad (7.3)$$

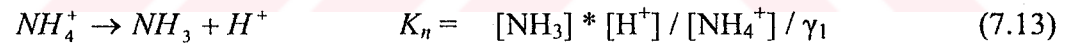
$$[Mg^{+2}] * \gamma_2 * [K^+] * \gamma_1 * [PO_4^{-3}] * \gamma_3 = K_{sp(MKP)} \quad (7.6)$$

$$[Mg^{+2}]^3 * (\gamma_2)^3 * [PO_4^{-3}]^2 * (\gamma_3)^2 = K_{sp(TMF)} \quad (7.9)$$

Fosfat Sistemi;



Amonyak Sistemi;



Kütle Balans Denklemleri;

$$M_T = [Mg^{+2}] + MAP + MKP + 3TMF \quad (7.14)$$

$$P_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}] + MAP + MKP + 2TMF \quad (7.15)$$

$$N_T = [NH_4^+] + [NH_3] + MAP \quad (7.16)$$

$$N_T = [K^+] + MKP \quad (7.17)$$

Denklem takımının çözümü, MAPLE 6.0 programıyla gerçekleştirilmiştir. Bilinen $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, K_{sp(TMf)}, M_T$ (toplam magnezyum), P_T (toplam fosfat), N_T (toplam azot), K_T (toplam potasyum) ve H^+ değerleri girilmiştir. Bu bilgiler programa girildikten sonra sistemde 11 denklem ve 11 bilinmeyen oluşmaktadır. Bu denklem takımını, 11 denklem sayesinde (7.3, 7.6, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16 ve 7.17) MAPLE 6.0 programı çözebilmekte ve 11 bilinmeyen değerler olan üst sıvı konsantrasyonları yani; $Mg^{+2}, NH_3, NH_4^+, K^+, H_3PO_4, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$ ve katı faz konsantrasyonları MAP, MKP ve TMF'ı hesaplar. Elde edilen bu teorik model sonuçları ile deneysel sonuçlar aynı grafik üzerinde karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Deney sonuçlarından çıkan üst sıvı fazdaki Mg^{+2}, N_T (toplam azot), K^+, P_T (toplam fosfat) ve katı fazdaki MAP, MKP, ve TMF değerleri model sonuçlarından çıkan teorik dedeğerlerle aynı grafik üzerine konarak yorumlanmıştır. Hesaplamalarda, MAP'ın K_{sp} değeri $10^{-12.6}$ ile $10^{-13.26}$ arasında değiştirilirken, MKP' nin $10^{-11.9}$ ile $10^{-12.2}$ arasında değiştirilmiş ve ortamın pH'sı da 8 ile 11 arasında değiştirilmiştir. Her bir deneyin yapıldığı $Mg^{+2}:NH_4^++K^+:PO_4^{3-}$ molar oranına göre başlangıç konsantrasyonları verildikten sonra hesaplamalar MAPLE 6.0 programında yapılmıştır. Alınan sonuçlar grafik olarak gösterilmiştir. Bu noktalara göre MAP'ın ve MKP' in K_{sp} değerleri tahmin edilmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak, denge ve çözünürlük sabitlerinin hesaplanması için Tablo 7.5' de ilgili değerler verilmiştir. Deneylerde kullanılan atıksuyun $37^{\circ}C$ 'de olması nedeniyle denge sabitleri bu sıcaklığa göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.6'da görülmektedir.

Tablo 7.5 Zayıf Asit Ayrışma Sabitleri , Katıların Çözünürlük Sabitleri ve Sıcaklıkla Değişimleri (Loewenthal et al., 1994)

	pK=(A/T)-B+CT	T (Kelvin)			
		pK 25 ⁰ C	A	B	C
Fosfat	pK _{p1}	2,148	799,3	4,5535	0,01349
	pK _{p2}	7,198	1979,5	5,3541	0,01984
	pK _{p3}	12,023		verilmemiş	
Amonyum	pK _n	9,245	2835,8	0,6322	0,00123
TMF'in Çözünürlük Sabiti	pK _{sp}	25,2			

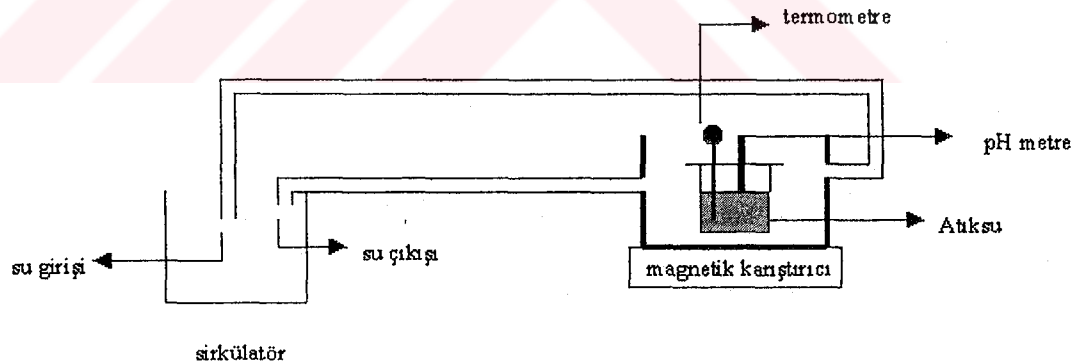
Tablo 7.6 Denge ve Çözünürlük Sabitleri

$(Mg_3(PO_4)_2)_s, 6H_2O_{(k)}$	$K_{sp(TMf)} = [Mg^{+2}]^3 (\gamma_2)^3 [PO_4^{-3}]^2 (\gamma_3)^2$	$10^{-25,2}$
H_3PO_4	$K_{p1} = [H_2PO_4^-] * \gamma_1 * [H^+] / [H_3PO_4]$	$10^{-2,21}$
$H_2PO_4^-$	$K_{p2} = [HPO_4^{-2}] * \gamma_2 * [H^+] / [H_2PO_4^-] / \gamma_1$	$10^{-7,18}$
HPO_4^{-2}	$K_{p3} = [PO_4^{-3}] * \gamma_3 * [H^+] / [HPO_4^{-2}] / \gamma_2$	$10^{-12,23}$
NH_4^+	$K_n = [NH_3] * [H^+] / [NH_4^+] / \gamma_1$	$10^{-8,9}$

8. METERYAL VE METOD

8.1. Deney Düzenegi

Bir anaerobik arıtma reaktörünü terkeden atık suyun içindeki amonyum ve potasyumun MAP ve MKP olarak çöktürülerek giderildiği deneylerin yapıldığı deney düzenegi şekil 8.1’de gösterilmiştir. Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, fosfat kaynağı olarak da %75’lik H_3PO_4 kullanılmıştır. pH ayarları NaOH ile yapılmıştır. Eklenen miktarlar atıksudaki amonyum ve potasyum konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır. 200 ml’ lik atıksu numunelerinde yapılan çalışmalarda, pH-meter E588 marka pH metre ile pH ölçümleri yapılırken, sıcaklık HAAKE D8 marka bir sirkülatör ile 37 C’de sabit tutulmuştur. Deney süresince karışım, IKAMAG REC-G marka magnetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Ayrıca buharlaşma ile kütle kaybının önlenmesi için beherin üstü alüminyum folyo ile kapatılmıştır.

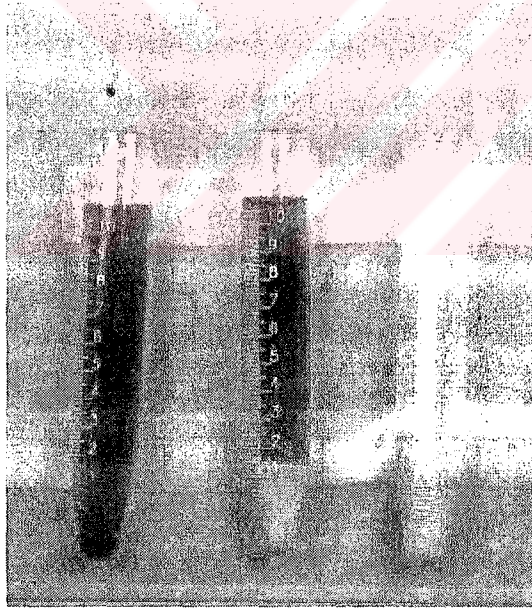


Şekil 8.1 Deneyel Düzenek.

8.2. Deneylerin Yapılması

Üç deney yapılmıştır. Bu deneylerde atıksuyun içerdiği amonyum ve potasyumun molar konsantrasyonlarının toplamı kadar magnezyum kaynağı ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve fosfat kaynağı (%75'lik H_3PO_4) $((\text{NH}_4^+) + (\text{K}^+))/(\text{PO}_4^{3-})/(\text{Mg}^{+2})=1/1/1$ olacak şekilde eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH'nın sabitlendiğinin gözlenmesi ve dengeye gelmesi için 40 dakika beklenmiştir.

Çöktürme işlemlerinden sonra çökeleklerin üst sıvı fazlarından ayrılması için 5 dakika boyunca santrifüj (NÜVEFÜJ 815 markalı; 4000devir/dak) yapılmıştır. Hamsu ve santrifüj sonrası oluşan çökelek fotoğrafları şekil 8.2' de görülmektedir. Bu fotoğraf , bu çalışmadaki deneylerin benzerini yapan Çelen (2001)' den alınmıştır.



Şekil 8.2 MAP ve MKP Çöktürmesi .

Birinci tüpte görülen ham atıksuya $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve %75'lik H_3PO_4 ilavesi yapıp pH ayarlanmıştır ve ikinci tüpte görüldüğü gibi çökeltme gerçekleşmiştir. Üçüncü tüpte ise dibe çöken katı kısım görülmektedir.

Santrifüj tüpleri içindeki sıvı kısım (üst sıvı) alındıktan sonra kalan çökelekler, 1 hafta boyunca 50°C' deki etüvde kurutulmuşlardır (Siegrist et al., 1992). Üst sıvı fazdaki magnezyum, amonyum, potasyum ve toplam fosfor konsantrasyonları ve katı fazdaki amonyum, potasyum ve fosfat konsantrasyonları ölçülmüştür. Buradan giderilen amonyum ve potasyum konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Birinci deney pH 8, 8,5, 9, 10 ve 11' de, ikinci deney 8, 9 , 10 ve 11' de, üçüncü deney ise 8 , 9 ve 10' da yapılmıştır.

8.3. Analiz Yöntemleri

Üst Sıvıların Amonyum ölçümü: Standarts Methods (1989)'daki distilasyon ve titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. Buna göre 25 ml borik aside bir kaç damla protein indikatörü konulur. 20 ml numune üzerine 25 ml NaOH konularak pH yükseltilir ve distilasyon yapılır açığa çıkan amonyak gazı borik asitte tutulur pembe renkli çözelti yeşil olmaya başlayınca 8 dakikalık süre başlatılır. Süre bitince yeşil renkteki borik asit çözeltisi 0,1 N H₂SO₄ ile titre edilir. Sarfiyat ile gerekli hesap yapılarak numunedeki NH₄⁺ konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Çökelekteki Amonyum ölçümü: 0,2 gr çökelek numunesi alınıp saf su ile 500 ml' ye tamamlanır. Üzerine 25 ml borat tamponu koyulup 6 N' lik NaOH ile pH 9,5' lara getirilir. Daha sonra distilasyon ünitesine koyularak analiz edilir.

Kalsiyum (Ca²⁺) ölçümü: Merck reflektometrik metodu ile test edilmiştir. Ayrıca EDTA ile titrasyon yapılarak da ölçülmüştür. 50ml numune alınır. 2ml 1N NaOH ilave edilir, 0,2 g Ca indikatörü konur ve renk pembe olur. Soluk pembe renkteki çözelti 0,01N EDTA ile mor renk olana dek titre edilmiştir.

KOI ölçümü: Dr Lange kitleri ile ölçülmüştür. Numune uygun konsantrasyona seyreltilir. 2ml numune alınıp kite konduktan sonra 148°C'de Dr Lange LT 100 Termostatlı ısıtıcıda 2 saat bekletilip, spektrometrede okuma yapılmıştır.

Alkalinite ölçümü; standart metoda göre yapılmıştır, buna göre 50ml numune alınarak pH'sı 0,1N H₂SO₄ ile 4'e indirilmiştir. Yapılan sarfiyata göre hesaplama yapılmıştır.

Magnezyum (Mg²⁺) ölçümü; Numuneler yakıldıktan sonra Unicam marka 929 model Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile okunmuştur.

Potasyumum (K⁺) ölçümü; Numuneler yakıldıktan sonra JENWAY marka PFP7 Modelindeki Flame Fotometresi ile okunmuştur.

Fosfat ölçümü; Numune alındıktan sonra 1 ml konsantre H₂SO₄ ve 5 ml HNO₃ ilave edilip parçalama reaktöründe yaklaşık 1 ml kalıncaya kadar kaynatılır. Soğuduktan sonra fenolftalein indikatörü ilave edildikten sonra kuvvetli baz (6 N NaOH) ile pH 8.3' ün üzerine çıkıncaya kadar titre edilir. Renk döndüğünde 1-2 damla kuvvetli asit çözeltisi ilave edilip 100 ml' ye tamamlanır. 4 ml amonyum molibdat ve 0.5 ml kalay klorür ilave edildikten 10 dakika sonra 1 cm ışık yollu küvet ile ölçüm yapan Novaspec marka Pharmacia Biotech ve 2 cm ışık yollu küvette ölçüm yapan JENWAY marka 6105 uv/vis Modelindeki spektrofotometrelerde 690 nm dalga boyunda okunan yakın sonuçların ortalamaları alınmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMA

9.1. I. Deney

Birinci deneyde, atıksuyun içerdiği amonyum ve potasyumun molar konsantrasyonlarının toplamı kadar magnezyum kaynağı ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve fosfat kaynağı (%75'lik H_3PO_4) $((\text{NH}_4^+) + (\text{K}^+))/(\text{PO}_4^{3-})/(\text{Mg}^{+2})=1/1/1$ olacak şekilde eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH'nın sabitlendiğinin gözlenmesi ve sistemin dengeye gelmesi için 40 dakika beklenmiştir. I. deney, pH 8, 8,5, 9, 10 ve 11'de yapılmıştır. Bu beş çöktürme deneylerinde kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 7.1 de verilmiştir. Çöktürme deneyleri öncesinde ilaveler yapıldıktan sonra atıksuyun karakterizasyonu ise Tablo 9.1' de görülmektedir.

Tablo 9.1 İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu

pH	* NH_4^+ (M)	K^+ (M)	Mg^{+2} (M)	** PO_4^{3-} (M)
8	0,085	0,065	0,150	0,150
8,5	0,085	0,065	0,150	0,150
9	0,085	0,065	0,150	0,150
10	0,085	0,065	0,150	0,150
11	0,085	0,065	0,150	0,150

* NH_4^+ , atıksudaki NH_3 ve NH_4^+ iyonlarının toplamıdır.

** PO_4^{3-} atıksudaki H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} iyonlarının toplamıdır.

Çöktürme işlemlerinden sonra çökeleklerin üst sıvı fazlarından ayrılması için 5 dakika boyunca santrifüj (NÜVEFÜJ 815 markalı; 4000devir/dak) yapılmıştır. Santrifüj sonrası numunelerin üst sıvı fazlarının NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} ve Mg^{+2} analizleri yapılmıştır. Çökelekler de 50 C'deki etüvde bir hafta kurutululmaya bırakılmıştır. Daha sonra da çökeleklerin NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} ve Mg^{+2} analizleri yapılmıştır. Üst sıvı fazların analiz sonuçları tablo 9.2' de, çökeleklerin analiz sonuçları da tablo 9.3' de görülmektedir. Bölüm 7.2.' de verildiği bilgilere ve Tablo 9.3' de çökelekte kalan bileşiklerin oranlarına göre çöktürme sonucu çökelekte oluşması muhtemel bileşikler Tablo 9.4' dedir.

Tablo 9.2 Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
8	0,004	0,036	0,015	0,015
8,5	0,003	0,035	0,010	0,008
9	0,003	0,032	0,007	0,005
10	0,007	0,029	0,004	0,004
11	0,022	0,021	0,005	0,005

* NH₄⁺, atıksudaki NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamıdır.

** PO₄⁻³ atıksudaki H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.3 Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)	K ⁺ :*NH ₄ ⁺ :**PO ₄ ⁻³ :Mg ⁺²
8	0,065	0,030	0,135	0,132	1 : 2,20 : 4,47 : 4,57
8,5	0,059	0,031	0,140	0,138	1 : 1,92 : 4,50 : 4,57
9	0,058	0,033	0,143	0,140	1 : 1,77 : 4,26 : 4,37
10	0,054	0,036	0,146	0,145	1 : 1,47 : 3,99 : 4,00
11	0,036	0,044	0,146	0,150	1 : 0,82 : 3,40 : 3,29

* NH₄⁺, katıda sadece NH₄⁺ formundadır.

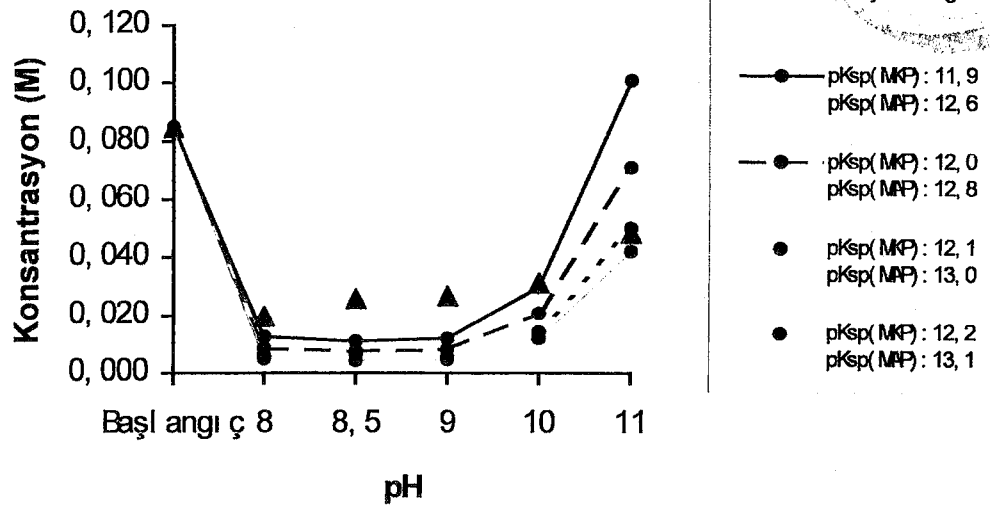
** PO₄⁻³; H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.4 Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler

pH	MAP	MKP	TMF
8	0,065	0,030	0,016
8,5	0,059	0,031	0,021
9	0,058	0,033	0,021
10	0,054	0,036	0,023
11	0,036	0,044	0,028

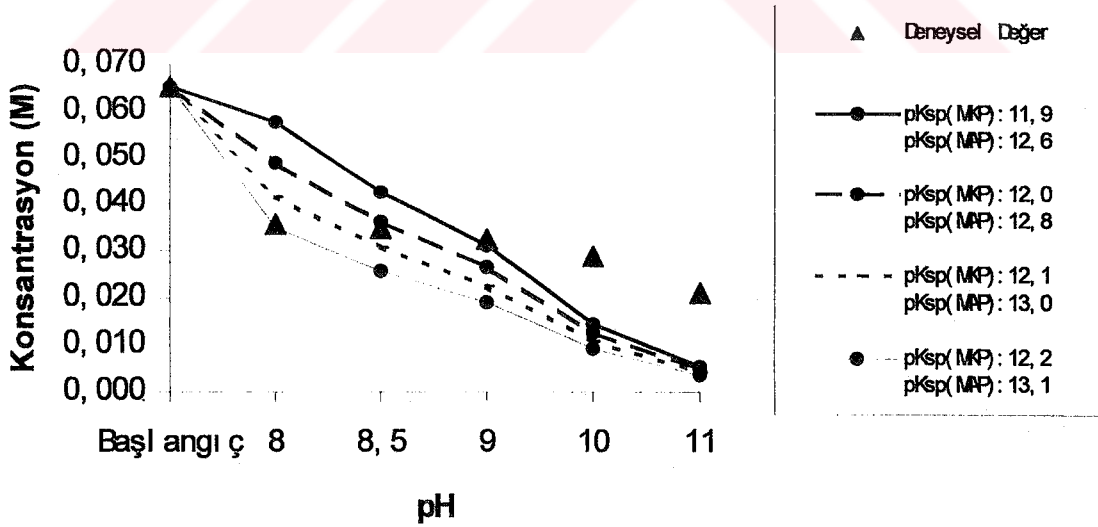
Deney I Sonuçlarının Model Sonuçları ile Mukayesesi: Bölüm 7' de anlatılan model yardımıyla Tablo 9.2 ve Tablo 9.4 verileri önceden tahmin edilmiştir. Model yardımıyla önceden tahmin edilen bu sonuçların deneysel sonuçlarla mukayesesi Şekil 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6 ve 9.7' de yapılmıştır. Modelde, $K_{sp(TM)}$ sabit ($10^{-25,2}$) alınıp, $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ değiştirilerek en uygun deneysel sonuçlara yaklaşılmaya çalışılmıştır. Deneysel sonuçların, modelden çıkan sonuçlara en yakın olan $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ belirlenmiştir.

Üst Sıvıdaki Toplam Anonyumun pH ile İlişkisi



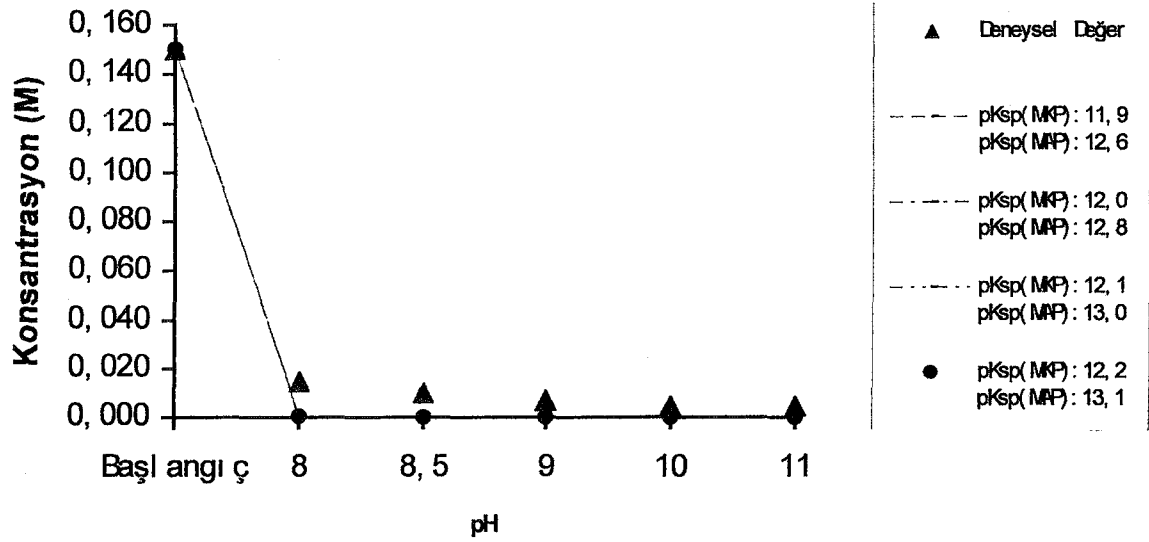
Şekil 9.1 Tablo 9.2 ve model sonuçlarından çıkan NH_4^+ un Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Potasyumun pH ile İlişkisi



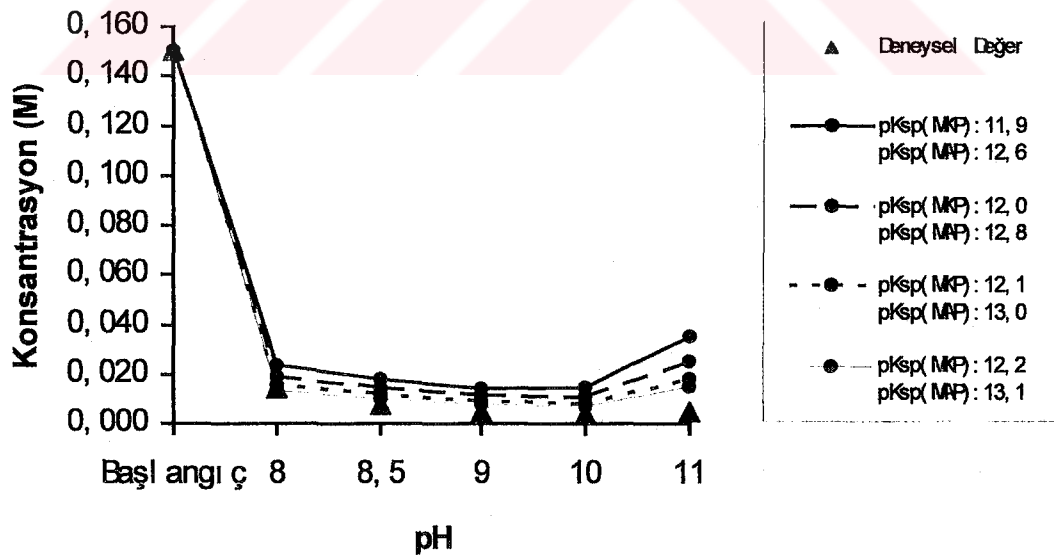
Şekil 9.2 Tablo 9.2 ve model sonuçlarından çıkan K^+ nın Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Magnezyumun pH ile İlişkisi

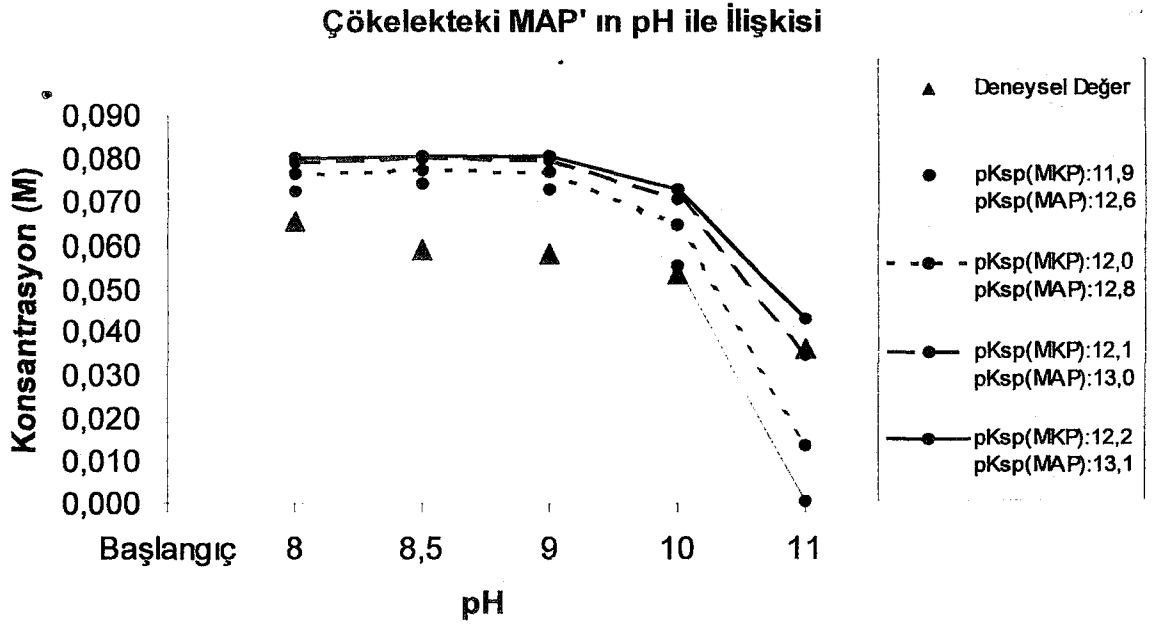


Şekil 9.3 Tablo 9.2 ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} nin Mukayesesi.

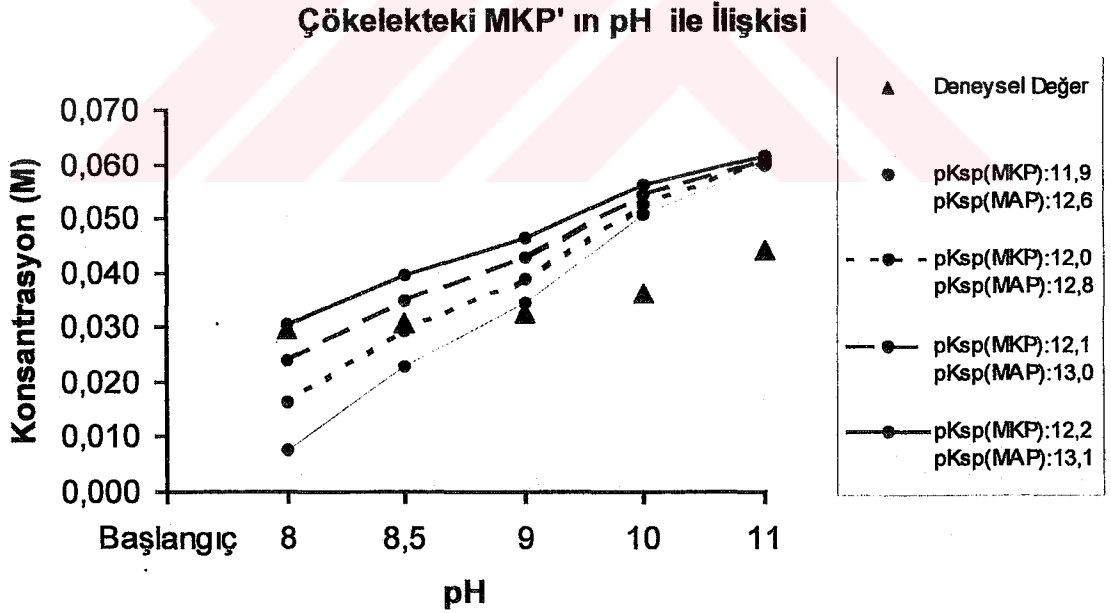
Üst Sıvıdaki Toplam Fosfatın pH ile İlişkisi



Şekil 9.4 Tablo 9.2 ve model sonuçlarından çıkan PO_4^{-3} ın Mukayesesi.

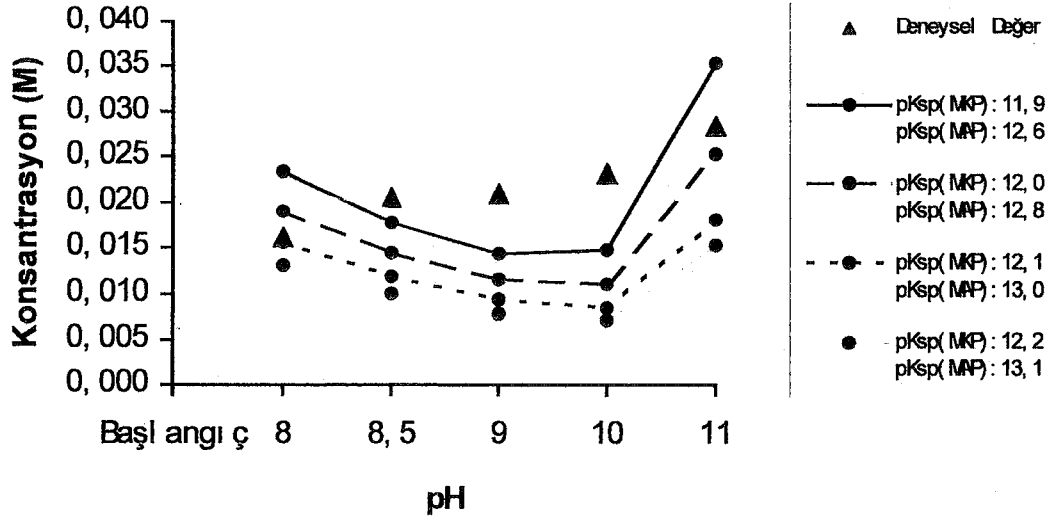


Şekil 9.5 Tablo 9.4 ve model sonuçlarından çıkan MAP' ın Mukayesesi.



Şekil 9.6 Tablo 9.4 ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi.

Çökelteki TMF' in pH ile İlişkisi



Şekil 9.7 Tablo 9.4 ve model sonuçlarından çıkan TMF' in Mukayesesi.

9.2. II. Deney

İkinci deneyde, atıksuyun içerdiği amonyum konsantrasyonu yaklaşık olarak yarıya indirilmiştir. Atıksuyun amonyum konsantrasyonunun yaklaşık olarak yarıya indirilmesi için atıksuyun pH'sını 12'lere getirip, 70-80 C'de yaklaşık olarak yarım saat kaynatıp, gerektiği kadar da amonyum klorür takviyesi yapılmıştır. Bilindiği gibi çözelti içerisindeki amonyum yüksek sıcaklıkta ve yüksek pH' larda amonyağa dönüşmeye başlar.

Amonyağı uçurulup sonra takviye amonyum ile atıksuyun amonyum konsantrasyonunu yarıya indirdikten ve atıksudaki amonyum ve potasyumun molar konsantrasyonlarının toplamı kadar magnezyum ve fosfat kaynağı ((NH₄+K)/PO₄/Mg=1/1/1) eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH'nın sabitlendiğinin gözlenmesi ve sistemin dengeye gelmesi için 40 dakika beklenmiştir. II. deney, pH 8, 9, 10 ve 11'de yapılmıştır. Çöktürme deneyleri öncesindeki ham atıksuyu kaynatma ve atıksuya gerekli ilaveleri yapma işleminden sonra atıksuyun karakterizasyonu Tablo 9.5' de görülmektedir.

Tablo 9.5 İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
8	0,038	0,059	0,093	0,097
9	0,038	0,059	0,093	0,097
10	0,038	0,059	0,093	0,097
11	0,038	0,059	0,093	0,097

* NH₄⁺, atıksudaki NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamıdır.

** PO₄⁻³ atıksudaki H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Çöktürme işlemlerinden sonra çökelekler üst sıvı fazlarından ayrılmıştır. Üst sıvı fazların analiz sonuçları tablo 9.6' da, çökeleklerin analiz sonuçları da Tablo 9.7' de görülmektedir. Bölüm 7.2.' de verildiği bilgilere ve Tablo 9.8' de çökelekte kalan bileşiklerin oranlarına göre çöktürme sonucu çökelekte oluşması muhtemel bileşikler Tablo 9.8' dadır.

Tablo 9.6 Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
8	0,003	0,032	0,013	0,014
9	0,004	0,033	0,007	0,005
10	0,010	0,031	0,006	0,002
11	0,019	0,026	0,006	0,002

* NH₄⁺, atıksudaki NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamıdır.

** PO₄⁻³ atıksudaki H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.7 Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ (M)	K ⁺ :*NH ₄ ⁺ :**PO ₄ ⁻³ :Mg ⁺²
8	0,025	0,027	0,081	0,097	1 : 0,94 : 3,66 : 3,03
9	0,024	0,026	0,087	0,067	1 : 0,93 : 2,59 : 3,36
10	0,006	0,028	0,087	0,082	1 : 0,21 : 2,96 : 3,15
11	0,007	0,032	0,087	0,086	1 : 0,21 : 2,65 : 2,71

* NH₄⁺, katıda sadece NH₄⁺ formundadır.

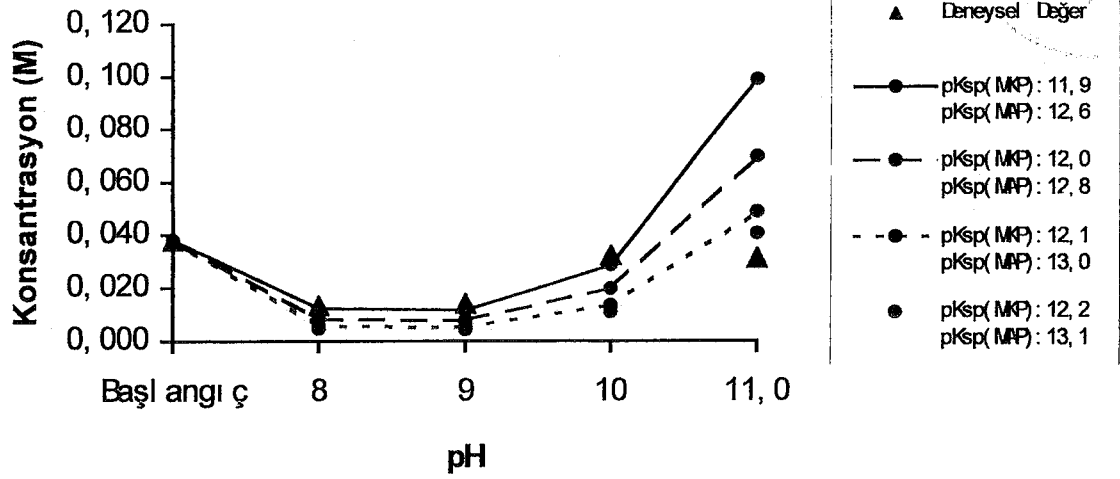
** PO₄⁻³; H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.8 Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler

pH	MAP	MKP	TMF
8	0,025	0,027	0,016
9	0,024	0,026	0,010
10	0,006	0,028	0,021
11	0,007	0,032	0,020

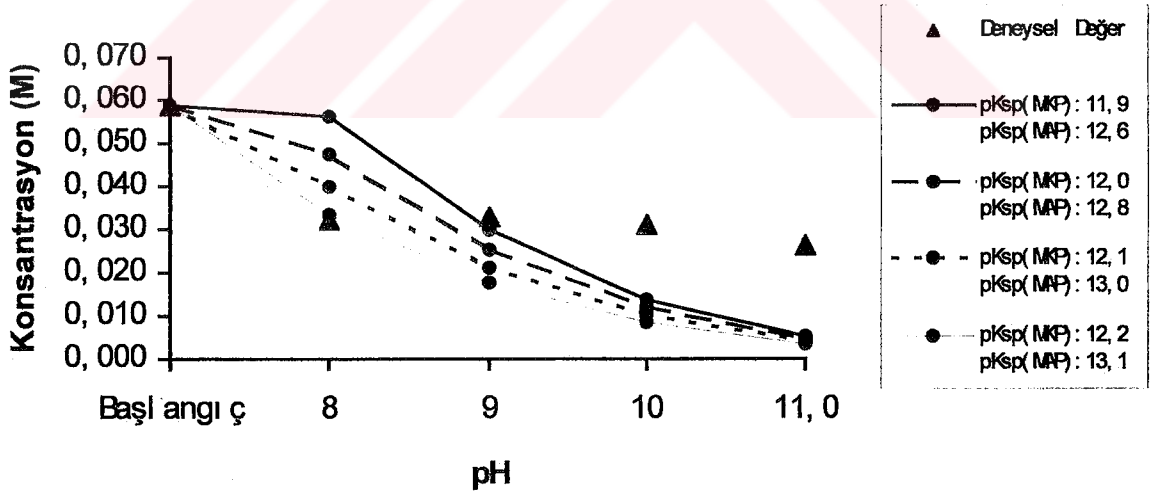
Deney II Sonuçlarının Model Sonuçları ile Mukayesesi: Bölüm 7' de anlatılan model yardımıyla Tablo 9.6 ve Tablo 9.8 verileri önceden tahmin edilmiştir. Model yardımıyla önceden tahmin edilen bu sonuçların deneysel sonuçlarla mukayesesi Şekil 9.8, 9.9, 9.10, 9.11, 9.12, 9.13 ve 9.14' de yapılmıştır. Modelde, $K_{sp(TMf)}$ sabit ($10^{-25,2}$) alınıp, $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ değiştirilerek en uygun deneysel sonuçlara yaklaşılmaya çalışılmıştır. Deneysel sonuçların, modelden çıkan sonuçlara en yakın olan $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ belirlenmiştir.

Üst Sıvıdaki Toplam Amonyum'un pH ile İlişkisi



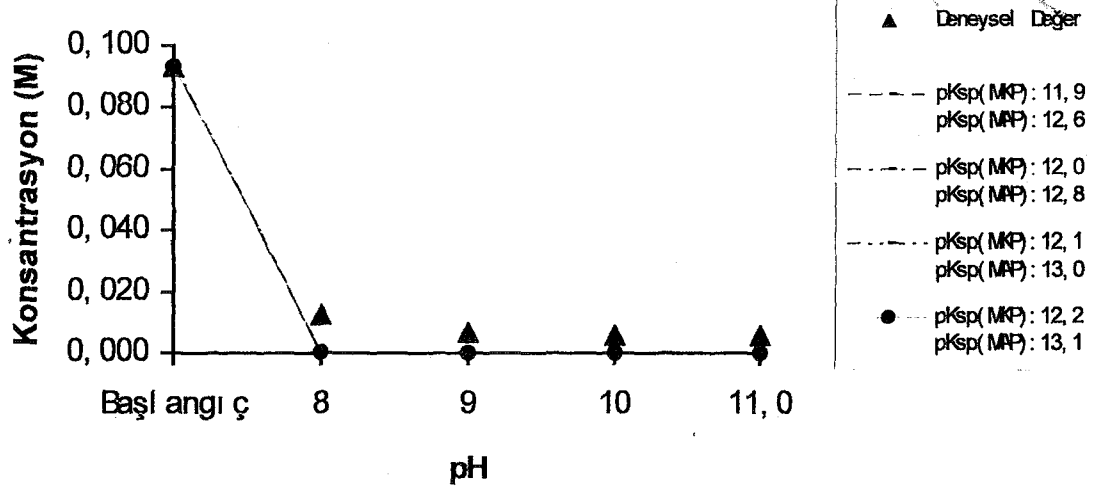
Şekil 9.8 Tablo 9.6 ve model sonuçlarından çıkan $*NH_4^+$ 'un Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Potasyum'un pH ile İlişkisi



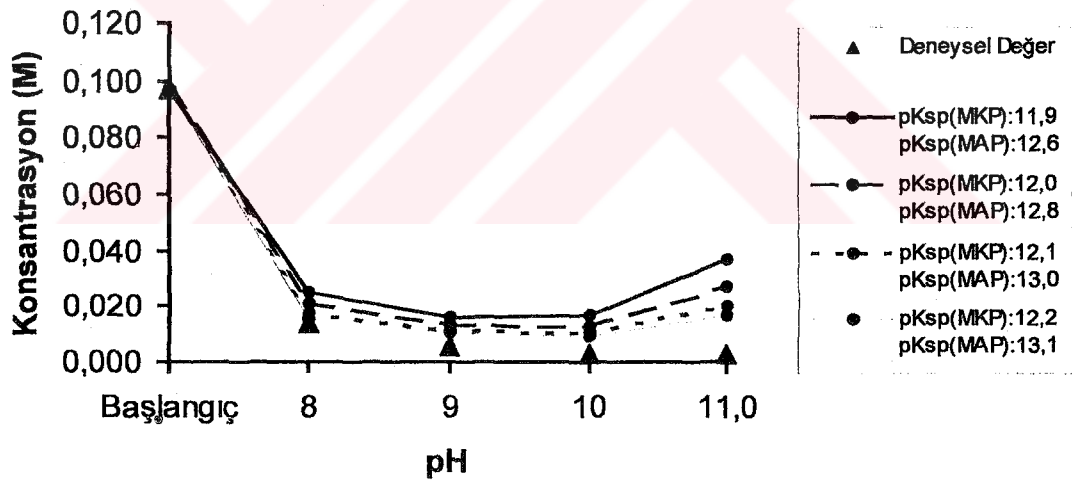
Şekil 9.9 Tablo 9.6 ve model sonuçlarından çıkan K^+ 'un Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Magnezyum'un pH ile İlişkisi

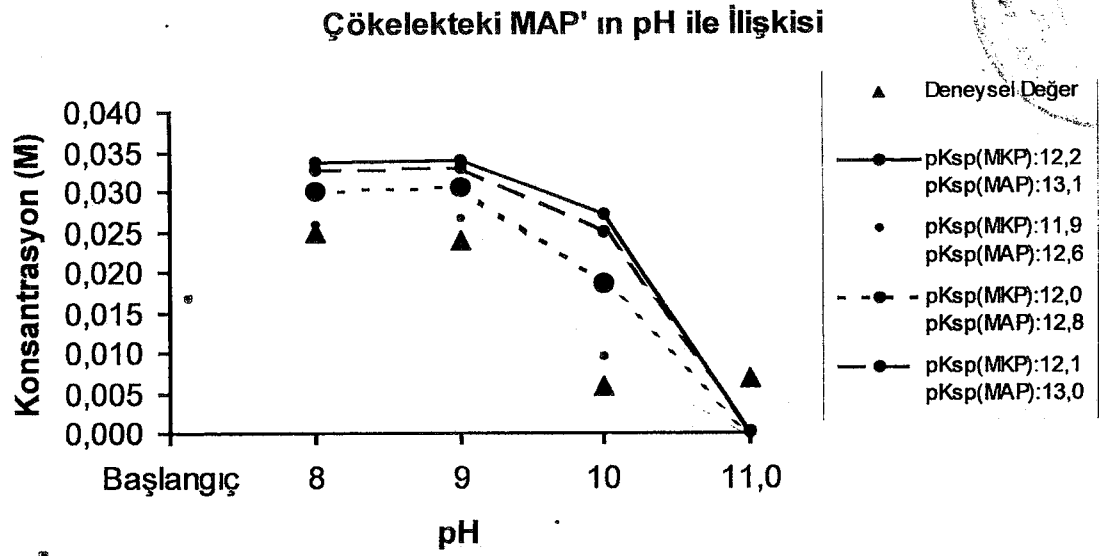


Şekil 9.10 Tablo 9.6 ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} nin Mukayesesi.

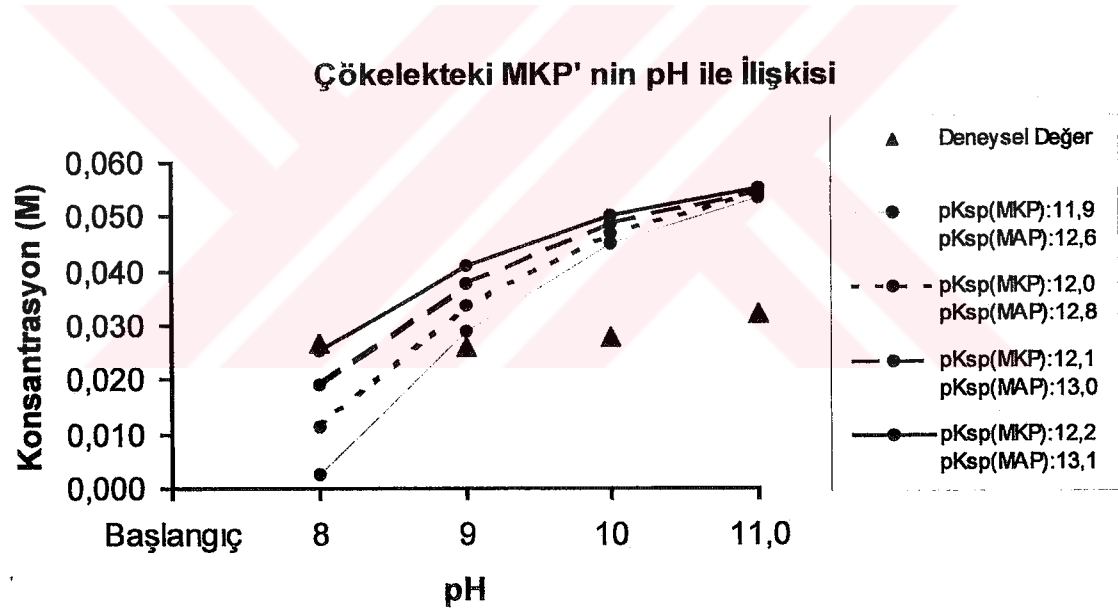
Üst Sıvıdaki Toplam Fosfat'ın pH ile İlişkisi



Şekil 9.11 Tablo 9.6 ve model sonuçlarından çıkan PO_4^{-3} in Mukayesesi.

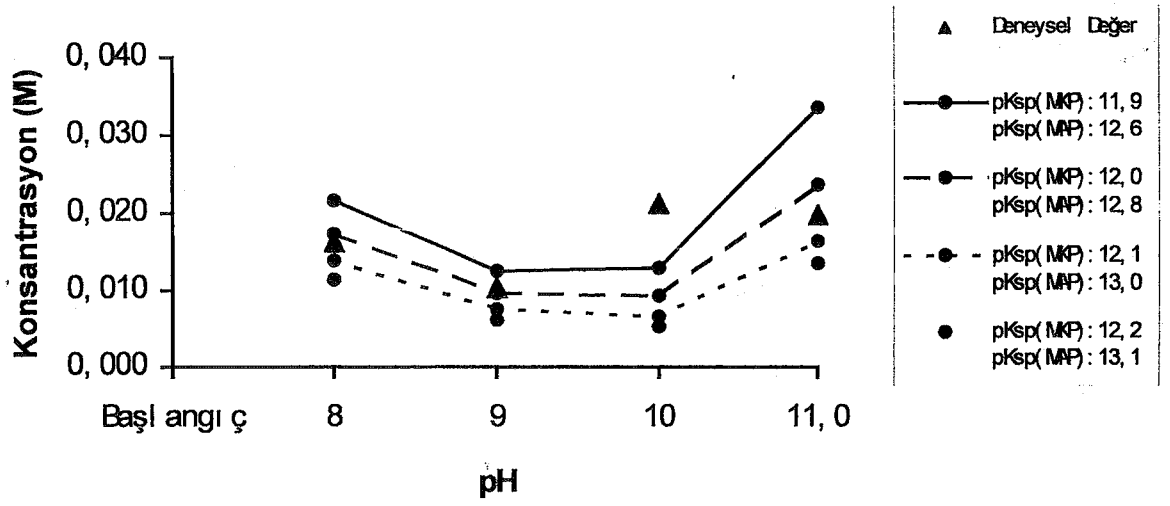


Şekil 9.12 Tablo 9.8 ve model sonuçlarından çıkan MAP' ın Mukayesesi.



Şekil 9.13 Tablo 9.8 ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi.

Çökel ekt eki TMF' in pH ile İlişki si



Şekil 9.14 Tablo 9.8 ve model sonuçlarından çıkan TMF' in Mukayesesi.

9.3. III. Deney

Üçüncü deneyde atıksudaki amonyum yaklaşık olarak tamamen uçurulmuş ve atıksudaki potasyumun molar konsantrasyonu kadar magnezyum ve fosfat kaynağı ($K/PO_4/Mg=1/1/1$) eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH'nın sabitlendiğinin gözlenmesi ve sistemin dengeye gelmesi için 40 dakika beklenmiştir. III. deney, pH 8, 9 ve 10'da yapılmıştır. Çöktürme deneyleri öncesinde, ilaveler yapıldıktan sonra atıksuyun karakterizasyonu Tablo 9.9' da görülmektedir.

Tablo 9.9 İlavelerden Sonra Atıksuyun Karakterizasyonu

pH*	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
8	0,001	0,065	0,065	0,065
9	0,001	0,065	0,065	0,065
10	0,001	0,065	0,065	0,065

* NH₄⁺, atıksudaki NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamıdır.

** PO₄⁻³ atıksudaki H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Çöktürme işlemlerinden sonra çökelekler üst sıvı fazlarından ayrılmıştır. Üst sıvı fazların analiz sonuçları Tablo 9.10.' de, çökeleklerin analiz sonuçları da Tablo 9.11' de görülmektedir. Bölüm 7.2.' de verildiği bilgilere ve Tablo 9.11' de çökelekte kalan bileşiklerin oranlarına göre çöktürme sonucu çökelekte oluşması muhtemel bileşikler Tablo 9.12' dedir.

Tablo 9.10 Çöktürme Sonrası Üst Sıvı Fazların Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
8	0,000	0,044	0,013	0,014
9	0,000	0,034	0,010	0,007
10	0,000	0,033	0,009	0,002

* NH₄⁺, atıksudaki NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamıdır.

** PO₄⁻³ atıksudaki H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.11 Çöktürme Sonrası Çökeleğin Analiz Sonuçları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)	K ⁺ :*NH ₄ ⁺ :**PO ₄ ⁻³ :Mg ⁺²
8	0,000	0,021	0,052	0,034	1 : 0 : 1,63 : 2,49
9	0,000	0,032	0,055	0,052	1 : 0 : 1,63 : 1,73
10	0,000	0,033	0,056	0,052	1 : 0 : 1,60 : 1,73

* NH₄⁺, katıda sadece NH₄⁺ formundadır.

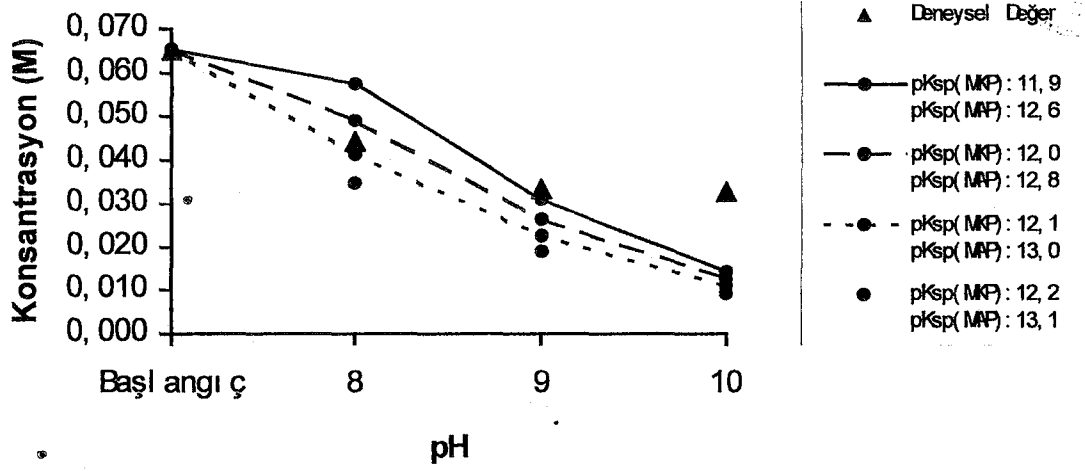
** PO₄⁻³; H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.12 Çöktürme Sonrası Çökelekte Oluşması Muhtemel Bileşikler

pH	MAP	MKP	TMF
8	0,000	0,021	0,009
9	0,000	0,032	0,009
10	0,000	0,033	0,009

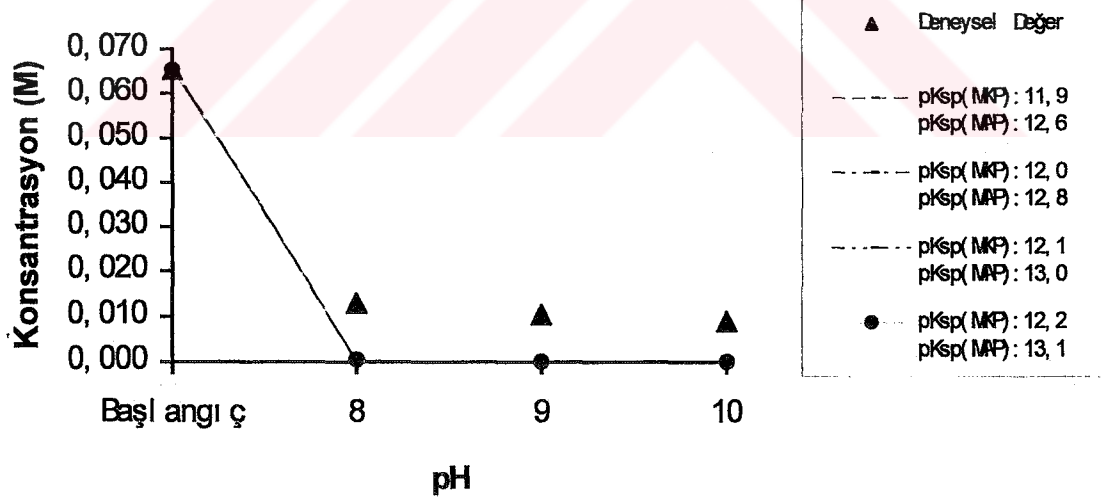
Deney III Sonuçlarının Model Sonuçları ile Mukayesesi: Bölüm 7' de anlatılan model yardımıyla Tablo 9.10 ve Tablo 9.12 verileri önceden tahmin edilmiştir. Model yardımıyla önceden tahmin edilen bu sonuçların deneysel sonuçlarla mukayesesi Şekil 9.15, 9.16, 9.17, 9.18 ve 9.19' da yapılmıştır. Modelde, $K_{sp(TM)}$ sabit ($10^{-25,2}$) alınıp, $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ değiştirilerek en uygun deneysel sonuçlara yaklaşılmaya çalışılmıştır. Deneysel sonuçların, modelden çıkan sonuçlara en yakın olan $K_{sp(MAP)}$ ve $K_{sp(MKP)}$ belirlenmiştir.

Üst Sıvıdaki Potasyum'un pH ile İlişkisi



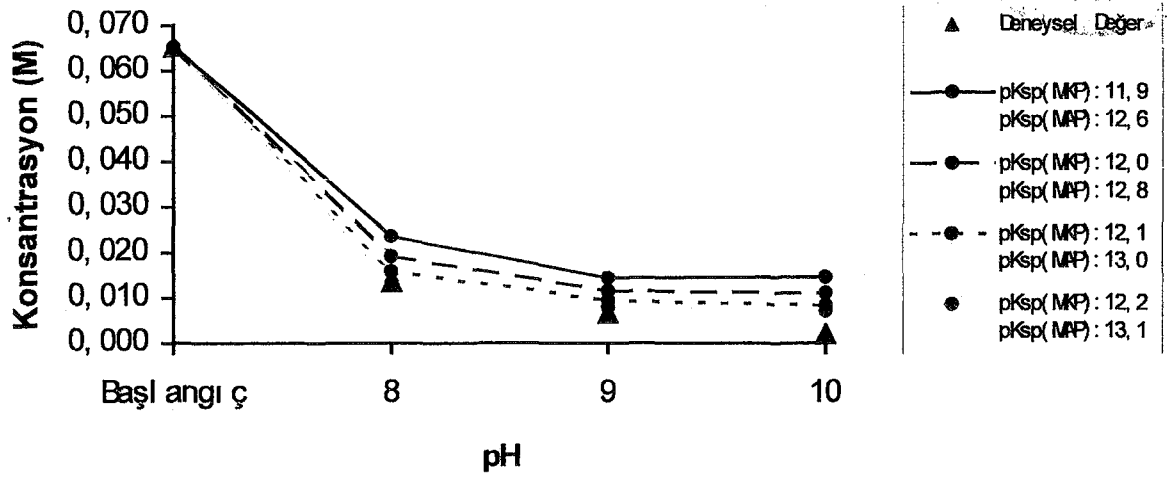
Şekil 9.15 Tablo 9.10 ve model sonuçlarından çıkan K^{+} 'un Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Magnezyum'un pH ile İlişkisi



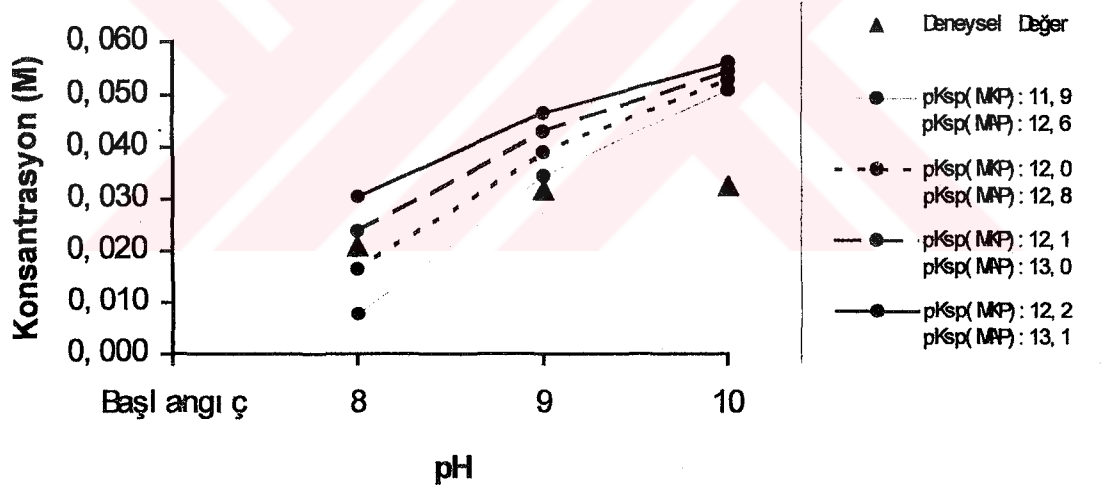
Şekil 9.16 Tablo 9.10 ve model sonuçlarından çıkan Mg^{+2} 'nin Mukayesesi.

Üst Sıvıdaki Toplam Fosfat' ın pH ile İlişkisi

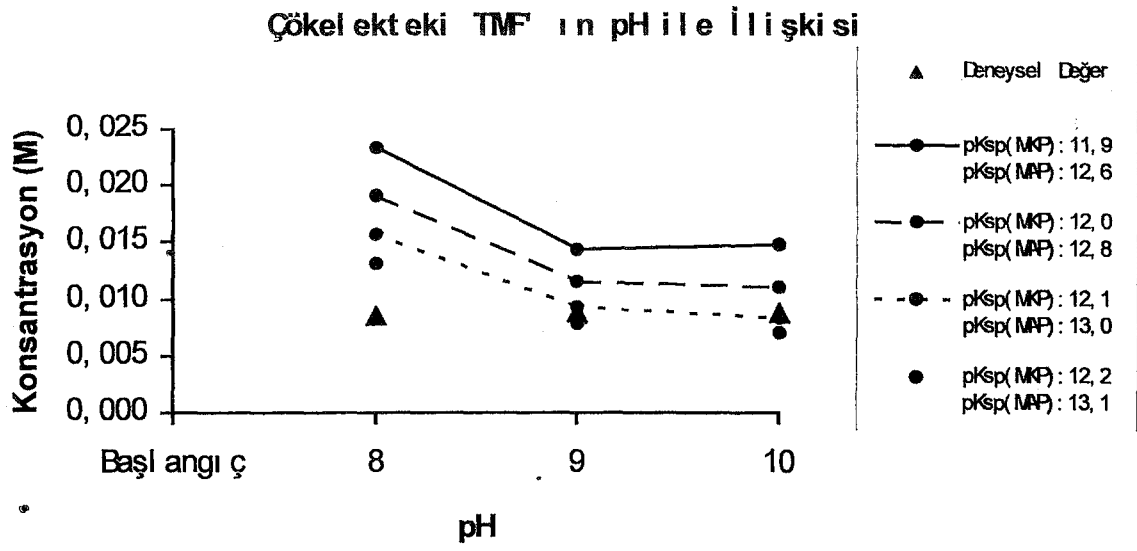


Şekil 9.17 Tablo 9.10 ve model sonuçlarından çıkan PO_4^{3-} ' ın Mukayesesi.

Çökel ekt eki MKP' ın pH ile İlişkisi



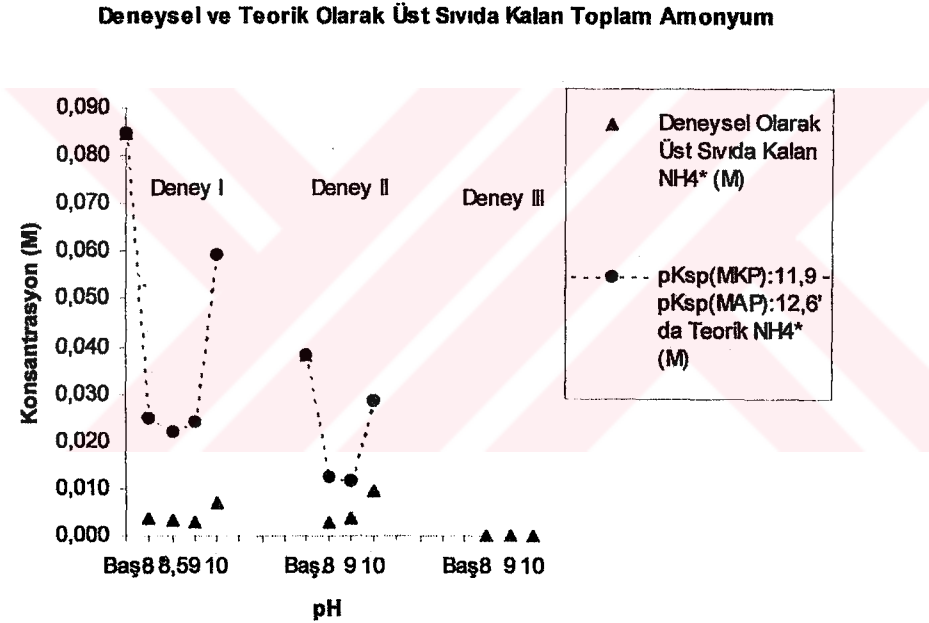
Şekil 9.18 Tablo 9.12 ve model sonuçlarından çıkan MKP' ın Mukayesesi.



Şekil 9.19 Tablo 9.12 ve model sonuçlarından çıkan TMF' in Mukayesesi.

9.4. Deney ve Model Sonuçlarının Yorumu

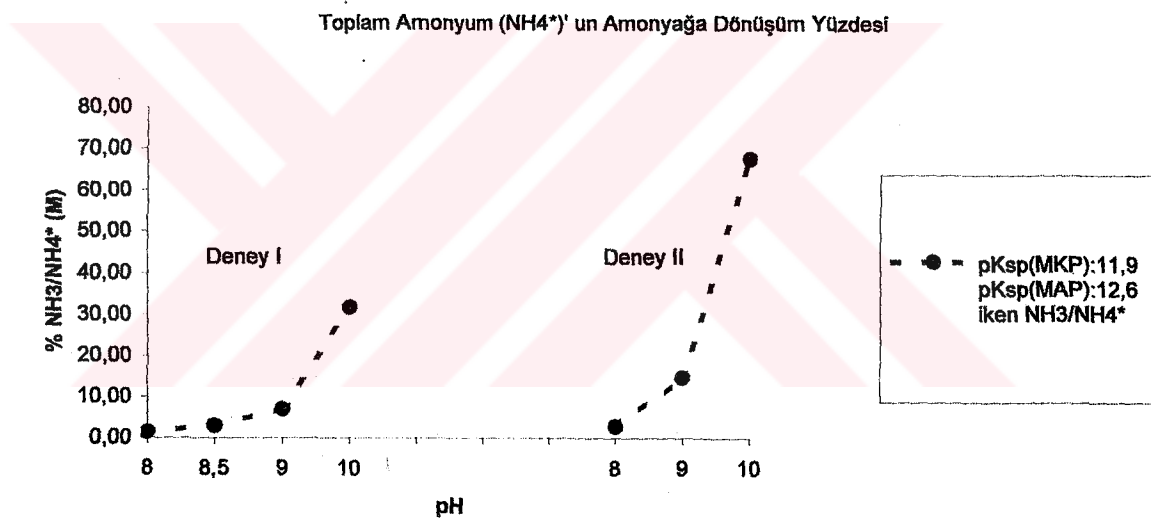
Bölüm 9' daki deneysel sonuçların modelle kıyaslandığı grafiklerden $pK_{sp(Map)}$ değerinin yaklaşık olarak 12,6-13,2, $pK_{sp(Mkp)}$ değerinin de 11,9-12,2 arasında olduğu hatta bu değerleri biraz daha daraltacak olursak deneysel değerlerin genelde $pK_{sp(Map)}=12,6$ ve $pK_{sp(Mkp)}=11,9$ ' dan çıkan model sonuçlarının etrafında yoğunlaştığı, çoğu verilerin de çakıştığı anlaşılmaktadır. Bu fikirden yola çıkılarak en optimum gibi görünen $pK_{sp(Map)}$ (12,6) ve $pK_{sp(Mkp)}$ (11,9) değerlerinden çıkan üst sıvı ve katı faz konsantrasyonları ile deneysel sonuçları 9.20, 9.21, 9.22, 9.23, 9.24, 9.25, 9.26 9.27, 9.28, 9.29 ve 9.30 grafiklerinde kıyaslanmıştır.



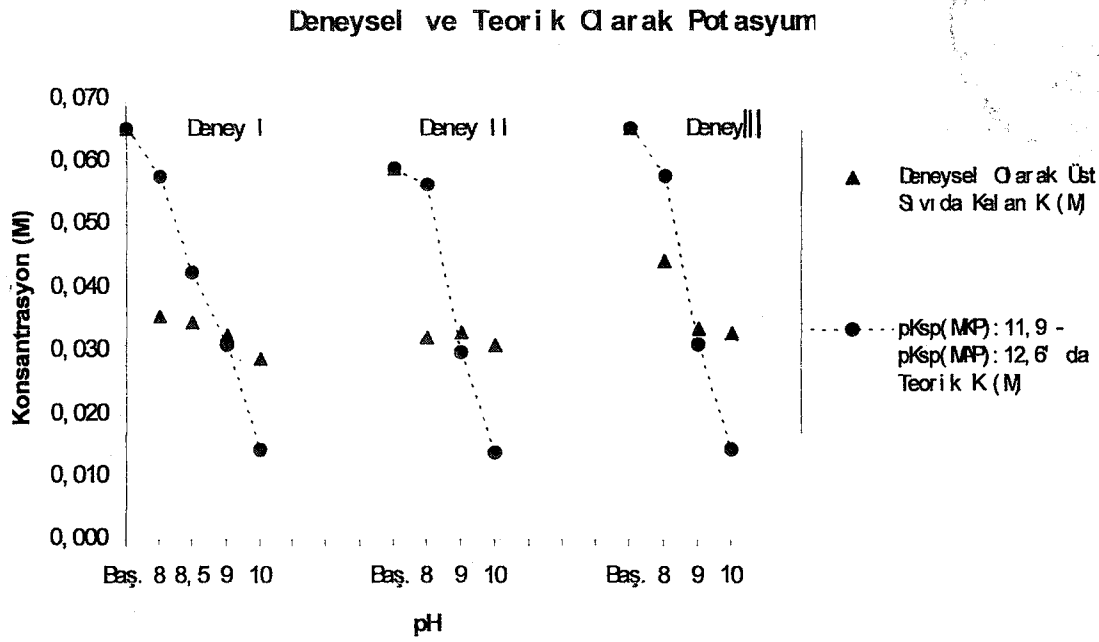
Şekil 9.20 Deneysel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Toplam Amonyum Konsantrasyonlarının Mukayesesi. ($NH_4^* = NH_3 + NH_4^+$)

Şekil 9.20' deki gibi deneysel toplam amonyum sonuçlarının model sonuçlarına kıyasla daha az çıkmasının sebebi tahminlere göre deney esnasında amonyak kaçığının olmasından kaynaklanmaktadır. Modelde Henry sabiti dikkate alınmamış, dolayısıyla atmosfere kaçan amonyak modele yansıtılmamıştır. Ayrıca, her ne kadar deney esnasında

deney reaktörü folyo ile kapatılmışsa da deney sonrası üst sıvı fazın amonyum konsantrasyonu tayini için üst sıvı faz 5-10 dakika kadar atmosferle temas halinde kalmıştır. Bu kayıplardan dolayı üst sıvı fazın amonyum konsantrasyonunun modele göre daha az çıkması beklenen bir durumdur. pH 8, 8,5 ve 9' da üst sıvıda kalan toplam amonyum yaklaşık aynıdır. Ancak pH 10' da toplam amonyumda bariz bir artış söz konusudur. pH arttıkça toplam amonyumun amonyağa dönüşmesi şekil 5.8.' den görüldüğü gibi logaritmik olarak artmaktadır. Şekil 5.8' de pH 8' de toplam amonyumun amonyağa dönüşümü %5,8 iken 9' da %36 10' da da %85' dir. Bu sistemde de (Şekil 9.21) toplam amonyumun amonyağa dönüşümü pH 8 ve 9' da çok az artış gösterirken 10' da %35' lerde olduğu için amonyağın bir kısmı atmosfere karışacağından ve büyük bir kısmı suda kalacağından dolayı pH 10' daki toplam amonyumun fazla olması beklenen bir durumdur.



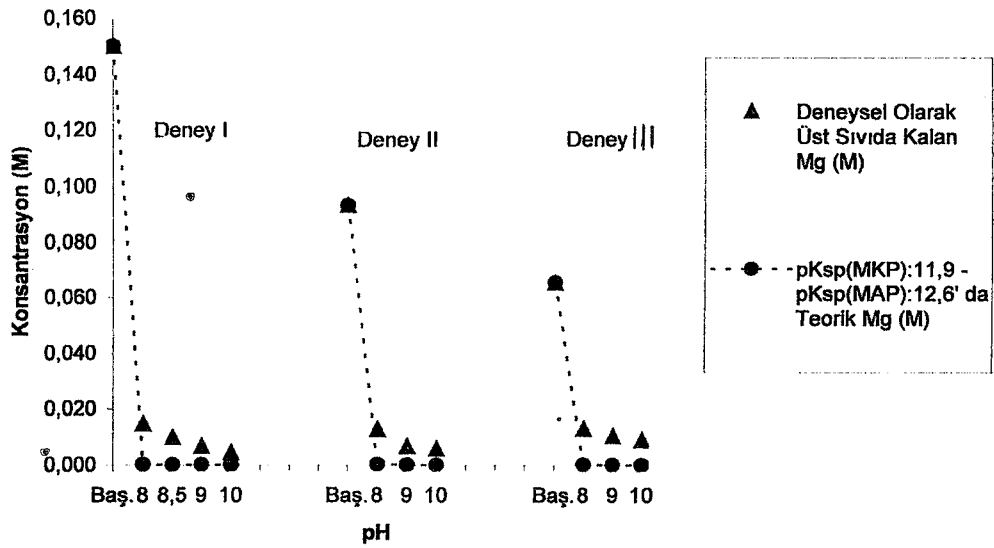
Şekil 9.21 Modelde Hesaplanan Deney I ve Deney II' deki Toplam Amonyumun Teorik Olarak Amonyağa Dönüşüm Yüzdesi Grafiği. NH₄⁺ = NH₃ + NH₄⁺



Şekil 9.22 Deneysel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Potasyum Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik.

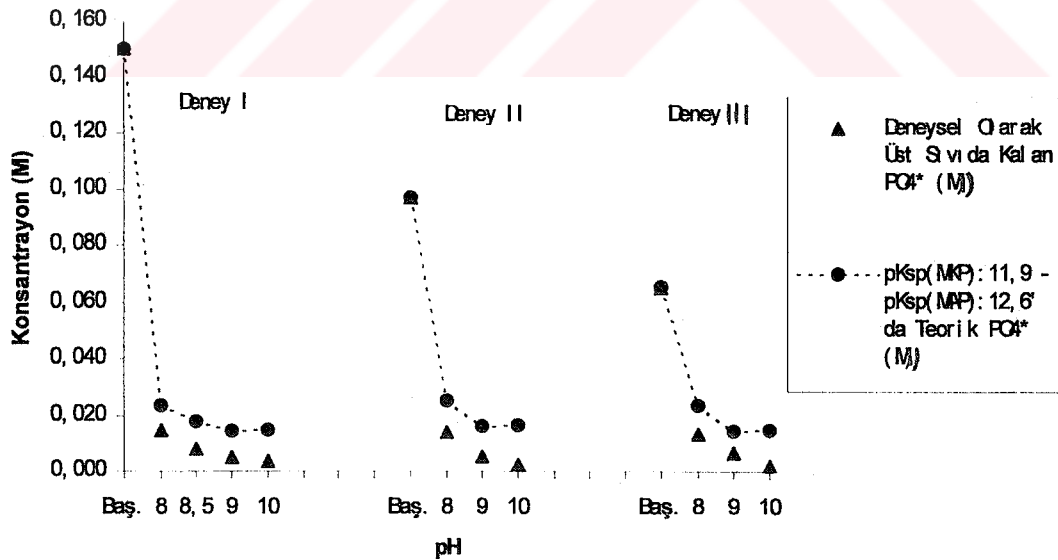
Şekil 9.22' den görüldüğü gibi üst sıvıdaki potasyum, pH artışıyla azalmaktadır. Özellikle pH 8 ve 10' da model sonuçları ile deney sonuçları arasında çok fark vardır. Bu beklenmeyen bir durum idi. Tahminlere göre bunun sebebi pH 8 ve pH 10' da oluşabilecek olan başka bileşiklerdir ki bu bileşikler ortamdaki magnezyum ve fosfat bileşiklerini çekecek, dolayısıyla sistemdeki oluşacak MKP' yi ve üst sıvıda kalacak olan potasyumu değiştirecektir. Bu bileşikler newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) ve brucite ($Mg(OH)_2$) olabilir. Bunlar incelenip yeni bir sistem kurulmalı ve diğer oluşabilecek bileşiklerin MKP çökmesine dolayısıyla üst sıvıda kalan potasyuma etkisi araştırılmalıdır.

Deneysel ve Teorik Olarak Magnezyum



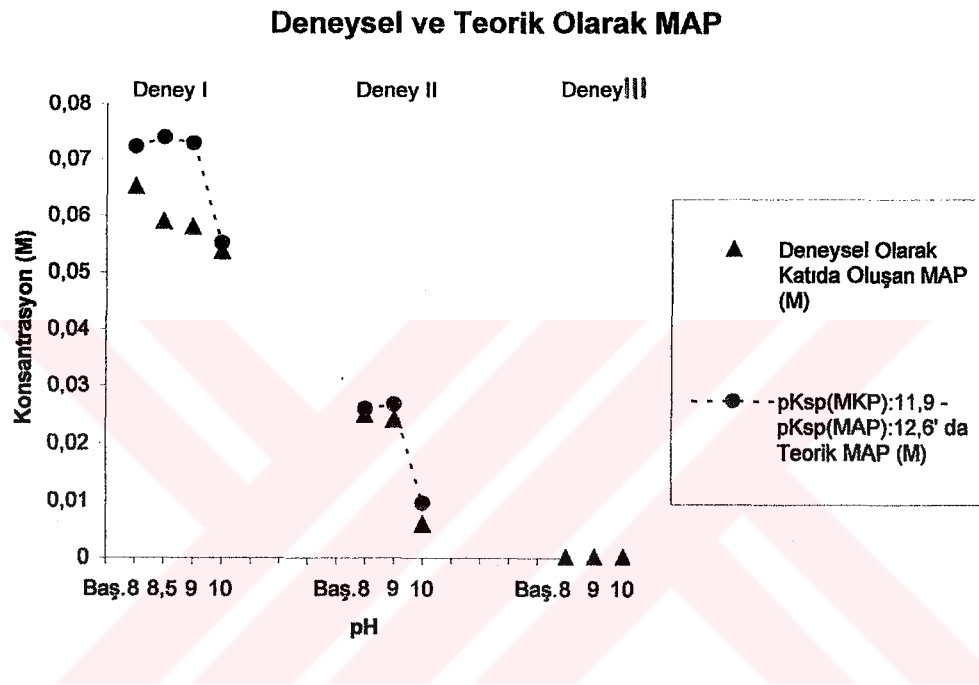
Şekil 9.23 Deneysel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Magnezyum Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik.

Deneysel ve Teorik Olarak Toplam Fosfat (PO₄^{*})



Şekil 9.24 Deneysel ve Teorik Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Toplam Fosfat Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik. PO₄^{*} = H₃PO₄ + H₂PO₄⁻ + HPO₄⁻² + PO₄⁻³

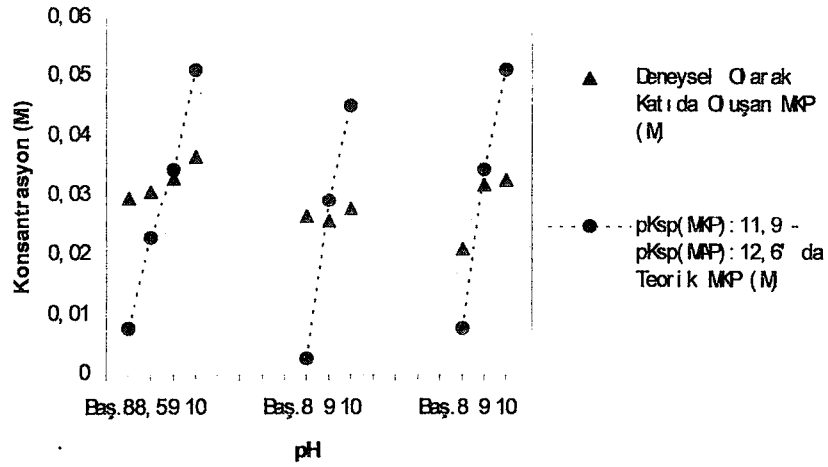
Şekil 9.23 Şekil 9.24' den de görüldüğü gibi deney sisteminde üst sıvı fazda kalan magnezyum ve fosfat model sonuçlarıyla az da olsa farklılık göstermektedir. Deney sisteminde magnezyum bileşiklerinin modele göre daha fazla, fosfat bileşiklerinin ise daha az olması MKP ve Trimagnezyum fosfat' dan başka bileşik veya bileşiklerin de az da olsa katı fazda oluştuğunun ve model sistemine bu bileşik veya bileşiklerin ilave edilmesi gerektiğinin göstergesidir.



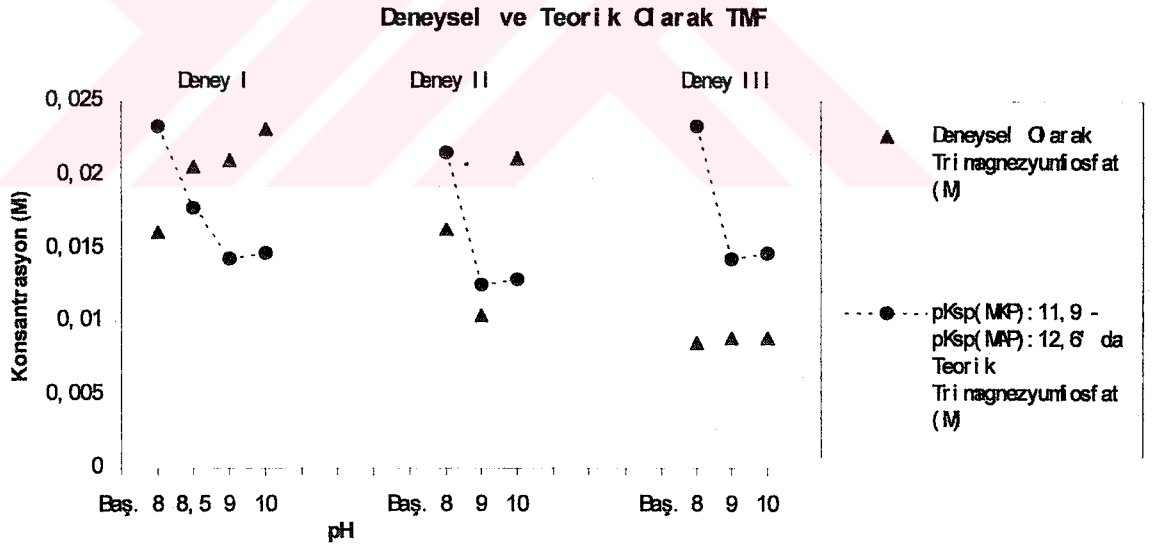
Şekil 9.25 Deneysel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan MAP Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik.

Şekil 9.25' deki sonuçlar (I. deneydeki pH 8,5' deki sonuç hariç), tezde savunulan fikirlerle bağdaşan ve beklenen sonuçlardır. pH 8,5' deki sonucun deneysel hatalardan kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü MAP oluşumu pH 8,5' de pH 8' e nazaran daha büyüktür. Bunu, model ve bu deney öncesi yapılan ön çalışma deney sonuçları desteklemektedir.

Deneysel ve Teorik Olarak MKP



Şekil 9.26 Deneysel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan MKP Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik.



Şekil 9.27 Deneysel ve Teorik Olarak Katı Fazda Oluşan Trimagnezyum Fosfat Konsantrasyonlarının Kıyaslandığı Grafik.

Şekil 9.26 ve 9.27 de üst sıvı faz sonuçlarında yapılan yorumla bağdaşmaktadır.

Model sonuçları bir yana deneysel sonuçların yorumunu yapacak olursak açıklanan deneylerin üst sıvı faz ve katı faz sonuçları tablo halinde Tablo 9.13 ve 9.14’de görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak % amonyum giderimi, MAP oluşumu ve K giderimi hesaplanmıştır (Tablo 9.15).

Tablo 9.13 Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları

pH	*NH ₄ ⁺ (M)	K ⁺ (M)	Mg ⁺² (M)	**PO ₄ ⁻³ (M)
DENEY I.				
Başlangıç	0,085	0,065	0,150	0,150
8	0,004	0,036	0,015	0,015
8,5	0,003	0,035	0,010	0,008
9	0,003	0,032	0,007	0,005
10	0,007	0,029	0,004	0,004
DENEY II.				
Başlangıç	0,038	0,059	0,093	0,097
8	0,003	0,032	0,013	0,014
9	0,004	0,033	0,007	0,005
10	0,010	0,031	0,006	0,002
DENEY III.				
Başlangıç	0,000	0,065	0,065	0,065
8	0,000	0,044	0,013	0,014
9	0,000	0,034	0,010	0,007
10	0,000	0,033	0,009	0,002

* NH₄⁺, NH₃ ve NH₄⁺ iyonlarının toplamını ifade etmektedir.

** PO₄⁻³; H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻², PO₄⁻³ iyonlarının toplamıdır.

Tablo 9.14 Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları

pH	MAP (M)	MKP (M)	Trimagnezyum fosfat (TMF) (M)
DENEY I.			
8	0,065	0,030	0,016
8,5	0,059	0,031	0,021
9	0,058	0,033	0,021
10	0,054	0,036	0,023
DENEY II.			
8	0,025	0,027	0,016
9	0,024	0,026	0,010
10	0,006	0,028	0,021
DENEY III.			
8	0,000	0,021	0,009
9	0,000	0,032	0,009
10	0,000	0,033	0,009

Tablo 9.15 Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Üst Sıvı Fazda Kalan Bileşiklerin Konsantrasyonları

pH	% NH_4^+ Giderimi	MAP Olarak % NH_4^+ Kazanımı (M)	MKP Olarak % K^+ Giderimi (M)
DENEY I.			
Başlangıç			
8	95,75	76,81	45,35
8,5	96,21	69,47	46,98
9	96,39	68,31	50,24
10	91,67	63,23	55,82
DENEY II.			
Başlangıç			
8	92,46	65,26	45,29
9	89,92	62,80	43,95
10	74,53	15,33	47,26
DENEY III.			
Başlangıç			
8	-	-	32,24
9	-	-	48,67
10	-	-	49,93

$$\% \text{ } \text{NH}_4^+ \text{ giderimi} = ((\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)_{\text{çöktürme öncesi}} - (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)_{\text{çöktürme sonrası}}) * 100 /$$

$$(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)_{\text{çöktürme öncesi}}$$

$$\% \text{ } \text{NH}_4^+ \text{ kazanımı} = (\text{NH}_4^+)_{\text{MAP' a giden}} * 100 / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)_{\text{çöktürme öncesi}}$$

$$\% \text{ } \text{K}^+ \text{ giderimi} = (\text{K}^+)_{\text{MKP' a giden}} * 100 / (\text{K}^+)_{\text{çöktürme öncesi}}$$

Tablo 9.15’ den görüldüğü gibi potasyum giderimi MAP varlığında daha fazla olmaktadır. MAP oluşumu pH arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi diğer bölümlerde de anlatıldığı gibi, pH artışıyla toplam amonyumun amonyağa dönüşmesidir.

Deney sonuçlarını düzenleyerek katı fazda oluşan bileşiklerin molar olarak yüzdeliklerinin değerleri Tablo 9.16’ da, katı fazda oluşan bileşiklerin molar olarak birbirlerine oranı ise Tablo 9.17’ dedir.

Tablo 9.16 Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Oluşan Bileşiklerin Molar Olarak Yüzdelik Oranları.

pH	Çökeleğin Molar Olarak % MAP İçeriği	Çökeleğin Molar Olarak % MKP İçeriği	Çökeleğin Molar Olarak % TMF İçeriği
DENEY I.			
8	58,75	26,69	14,56
8,5	53,51	27,84	18,65
9	51,86	29,36	18,78
10	47,38	32,19	20,43
DENEY II.			
8	36,72	39,23	24,05
9	39,81	42,89	17,30
10	10,69	50,70	38,62
DENEY III.			
8	0,00	71,10	28,90
9	0,00	78,19	21,81
10	0,00	78,64	21,36

Tablo 9.17 Üç Deneyde Çöktürme Sonrası Deneysel Olarak Katı Fazda Oluşan Bileşiklerin Molar Olarak Birbirlerine Oranı.

pH	TMF : MKP	MAP:MKP:TMF
DENEY I		
8	1 : 1,833	1: 0,454 : 0,248
8,5	1 : 1,493	1: 0,520 : 0,348
9	1 : 1,563	1: 0,566 : 0,362
10	1 : 1,576	1: 0,679 : 0,431
DENEY II		
8	1 : 1,631	1: 1,068 : 0,655
9	1 : 2,479	1: 1,077 : 0,435
10	1 : 1,313	1: 4,744 : 3,614
DENEY III		
8	1 : 2,460	-
9	1 : 3,586	-
10	1 : 3,681	-

Tablo 9.17' den görüldüğü gibi, pH artışıyla MKP ve Trimagnezyum fosfat (TMF) artmaktadır. Özellikle pH 8' den 9' a kadar MKP, TMF' a göre daha fazla artış göstermektedir. pH 9' dan sonra bu artış çok az olmaktadır.

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Amonyum, fosfat, magnezyum veya potasyum içeren atıksularda bu iyonların herhangi birini özellikle ötrofikasyona sebep olan amonyum ve fosfatı gidermek için değişik yöntemler vardır. Bu iyonların tekrar kullanılabilir hale gelmesini sağlayarak doğal denge sürekliliğini de devam ettirdiği için bu yöntemlerin en uygunu, bu iyonları MAP ve MKP şeklinde çöktürme yöntemidir. Bu çalışmadan çıkan sonuçlara göre;

1. Atıksuda MAP ve MKP' den başka bir de Trimagnezyum fosfat çökmektedir.
2. MAP elde etme yöntemi ile amonyum giderimi için atıksuda bire bir oranda fosfat ve magnezyum bulunmalıdır. Amonyum iyonu yanısıra fosfat iyonu da yüksek olan atıksularda MAP eldesi için fosforik asit ilave maliyeti düşeceğinden dolayı bu atıksuların arıtımı için bu yöntem özellikle tavsiye edilir. Amonyum giderimi için saptanan optimum pH 8,5' dir. Modelde bu pH biraz daha duyarlılaştırıldı ve MAP oluşumunun en fazla olduğu pH' nın 8,59 olduğu saptandı.
3. Eğer amonyum giderimi yapılacak olan atıksuyun fosfat iyonuyla birlikte potasyum iyonu da fazla ise MKP gübresi MAP gübresine karıştırıldığında MAP gübresinin fiyatı katlanarak arttığından dolayı MAP ve MKP yöntemi özellikle tavsiye edilir. Eğer arıtma MAP ve MKP yöntemi kullanılarak yapılacaksa model iyi araştırılmalı ve ne kadar MAP' ın, ne kadar MKP içermesi isteniyorsa çöktürme pH' sı ona göre tesbit edilmelidir. MKP üretimi için optimum pH 11'dir. Bu pH' da % 65-70 K⁺ giderimi söz konusudur. MAP gübresi için optimum olan pH (8,59)' da K⁺ giderimi yani MKP üretimi yaklaşık % 35-45' dir. MAP ve MKP yöntemi ile arıtma yapmaya karar vermek için atıksuyun karakterizasyonu ile birlikte, çöktürme pH' larına göre oluşturulacak ürünün fiyatı, harcanan kostik, fosforik asit ve magnezyum klorür sarfiyatını gözönünde bulundurarak optimum pH tesbiti

ile sistemim fayda-maliyet analizi yapılarak bu artımın uygun olup olmadığına karar verilmelidir.

4. MAP ve MKP çöktürme deneylerinden çıkan sonuçlara göre, oluşturulan kimyasal denge modeli çalışması neticesinde MAP'ın K_{sp} değerinin $10^{-12,6} - 10^{-13,2}$ aralığında, fakat $10^{-12,6}$ 'ya daha yakın olduğu gözlenmiştir. ve MKP' nin K_{sp} değeri ise $10^{-11,9} - 10^{-12,4}$ civarlarında, fakat $10^{-11,9}$ 'a daha yakın olduğu gözlenmiştir. MAP'ın K_{sp} değeri literatürdeki değerlere oldukça uygundur. MKP' nin K_{sp} değeri ile ilgili Liberti (2001) dışında hiçbir çalışma yayınlanmamıştır. Liberti (2001), MKP' nin K_{sp} değeri $10^{-10,47}$ civarında olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada bulunan K_{sp} değeri ile bu açıklamadaki değer arasında ihmal edilemeyecek bir fark vardır. Eğer modelde Liberti' nin K_{sp} değeri ($10^{-10,47}$) kullanılacak olsaydı bu şartlarda MKP çökmesi gözlenmeyecekti.

Bu konuda bundan sonra yapılması gereken çalışmalar aşağıda önerilmiştir.

1. Bu çalışmada özellikle MKP oluşumu noktasında (pH 8 ve pH 10' dan sonra) deney sonuçlarının model sonuçlarıyla uyumunun yeterli hassasiyette olmaması bu pH' larda başka bileşikler de oluşabileceğini göstermektedir. Bu bileşikler newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) ve brucite ($Mg(OH)_2$) olabilir. Bunlar incelenip yeni bir sistem kurulmalı ve diğer oluşabilecek bileşiklerin MKP çökmesine dolayısıyla üst sıvıda kalan potasyuma etkisi araştırılmalıdır. Bunlar gözönünde tutulursa daha hassas bir deney, sistemde bu bileşiklerin tamamını kapsayan bir model oluşturulabilir.
2. Oluşan bu üç bileşikle, yarışmalı reaksiyon oluşturabilecek maksimum kalsiyum iyonu konsantrasyonu araştırılabilir.
3. Deniz suyu magnezyum kaynağı olarak kullanılabilir (Schulze et al., 2001, Liberti et al., 2001 ve Kumashiro et al., 2001). Bu durumundaki MAP ve MKP üretimi araştırılabilir.

4. Büyük ölçekli bir pilot tesiste ,bu çalışmanın yapılması ve oluşan kristallerin proses hızına etkisi ve gerçek koşullar altında bu kristallerin kinetiği incelenebilir.



KAYNAKLAR

1. Andrade A. and Schuiling, R.D., *Literature Search, Digest and Assessment Concerning Struvite Recovery for Recycling from Wastewaters*, Final Report for CEEP (CEFIC), Geochem. Research BV/utrecht Universty, Holland, 1999.
2. Abbona, F., Lundager Madsen, H.E. and Boistelle, R., *Crystallization of Two Magnesium Phosphates, Struvite and Newberyite: Effect of pH and Concentration*. J. Crystal Growth 57 6-14, 1982.
3. Andrade A. and Schuiling, R.D., *The Chemistry of Struvite Crystallisation*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12-13 March, 2001, The Netherlands.
4. APHA, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed, American Public Health Association., Washington D.C., 1989.
5. Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J., *Ammonium Remaval from Sewage Using Natural Australian Zeolite*, Wat. Sci. Tech., Vol:34 pp 17-24, 1996.
6. Booram, C.V., Smith, R.J. and Hazen, T.E., *Crystalline Phosphate Precipitation from Anaerobic Animal Waste Treatment Lagoon Liquors*, Transactions of the ASAE, pp.340-3, 1975.
7. Borgerding, J. *Phosphate Deposits in Digestion Systems*, Journal WPCF, Vol. 44, No. 5, May, pp.813-9, 1972.
8. Bube (1910) Z. anal. Chem, 49, p. 525 (in: Taylor, A.W., Frazier, A.W. and Gurney, E.L. (1963) *Solubility Products of Magnesium Ammonium and Potassium Phosphates*, Trans. Faraday Soc. Vol. 59, pp. 1580-84).

9. Buchanan, R.J., Mote, C.R. and Robinson, R.B. *Thermodynamics of Struvite Formation*, Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, Vol. 37, No.2, pp. 617-21, 1994.
10. Buday, M., *Reutilization of Ammonia from Waste-Water Using Cation-Exchange Resins* Wat. Sci. Tech., Vol:30 pp 111-119, 1994.
11. Burns, J.R. and Finlayson, B. *Solubility Product of Ammonium Magnesium Phosphate Hexahydrate at Various Temperatures*, The Journal of Urology, Vol. 128, pp. 426-28, 1982.
12. Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C. and Stevens, G.W., *Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite; I. Characterization of The Zeolite*, Separation Science and Tech. 34, 2307-2327, 1999.
13. Çelen İ., *Anaerobik Reaktör Çıkışındaki Amonyumun Magnezyum Amonyum Fosfat Olarak Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, 2001, G.Y.T.E.
14. Driver J., Lijmbach D. and Steen I., *Why Recovery Phosphorus for Recycling and How?* Env. Tech., Vol 20 Number 7 pp 651-662, 1999.
15. Elliot, J.S., Sharp, R.F. and Lewis, L. *The solubility of Struvite in Urine*, The Journal of Urology, Vol. 81, No. 3, pp. 366-8, (1959).
16. Gisvold, B., Odegaard, H. and Follesdal, M., *Enhanced Removal of Ammonium by Combined Nitrification/Adsorption in Expanded Clay Aggregate Filters*, Wat. Sci. Tech., Vol:41 pp 409-416, 2000.
17. Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D. and Haygarth, P., *Prospects for the Recovery of Phosphorus from Animal Manures: a Review*, Env. Tech. 20,7 697-708, 1999.

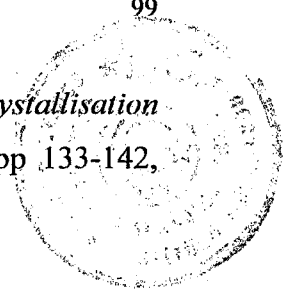
18. Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J.C. Arvin, E., *Wastewater Treatment*, Germany, 1996.
19. Ibrahim, K.M., *Evaluation of Jordanian Faujasite Tuff by Comparison with Other Natural and Synthetic Zeolites*, *Environmental Geology*, 40, 440-445, 2001.
20. Jetten, M.S.M., Horn, S.J. and Loosdrecht, M.C.M., *Towards a more Sustainable Municipal Wastewater Treatment System*, *Wat. Sci. Tech.*, Vol:35 pp 171-180, 1997.
21. Jetten, M.S.M. et al., *The Anaerobic Oxidation of Ammonium*, *FEMS Microbiology Reviews*, No:22, pp 421-437, 1998.
22. Johnson, R.J. *The Solubility of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate at 38 °C. With Considerations pertaining to the Urine and the Formation of Urinary Calculi*, *The Journal of Urology* Vol. 81, No. 5, pp. 681-90, 1959.
23. Kemp, P.H., *Chemistry of Natural Waters*, *Water Res.*, 5, 297- (1971)
24. Komarowski, S. and Yu, Q., *Ammonium Ion Removal from Wastewater Using Australian Natural Zeolite; Batch Equilibrium and Kinetic Studies*, *Env. Tech.* 18, 1085-1097, 1997.
25. Kumashiro, K., Ishiwatari, H. and Nawamura, Y., *A Pilot Plant Study on Using Seawater as a Magnesium Source for Struvite Precipitation*, *Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, 12-14 March 2001, The Netherlands.
26. Lahav, O. and Green, M. *Ammonium Removal from Primary and Secondary Effluents Using a Bioregenerated Ion-Exchange Process*, *Wat. Sci. Tech.*, Vol:42 pp 179-185, 2000.

27. Liberti L., Petruzzelli D., De Florio L., *Rem Nut Ion Exchange Plus Struvite Precipitation Process*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12-13 March, 2001, The Netherlands.
28. Liberti (Çevre ve İnşaat Bölümü, Polytechnic University of Bari, Italy) ile 7/ 12 / 2000 tarihinde yapılan yazışma.
29. Lowenthal, R.E., Kornmüller, U.R.C. and Heerden, E.P.V., *Struvite Precipitation in Anaerobic Treatment Systems*, pp 498-507, 1994.
30. Maurer, M. Muncke, J. T.A. Larsen, T.A., *Nitrogen Recovery and Reuse*, Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, 12-14 March 2001, The Netherlands.
31. Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering Treatment Disposal and Reuse*, McGraw Hill Inc., 1991.
32. Musvato, E.V., Wentzel, M.C. and Ekama, G.A., *Integrated Chemical-Physical Processes Modelling-II, Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants*, Water Research Vol:34, No:6 pp. 1857-1867, 2000.
33. Münch E.V. Benesovsky-Scott A., Josey J. and Barr K., *Making a Business from Struvite Crystallisation for Wastewater Treatment: Turning Waste into Gold*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12-13 March, 2001, The Netherlands.
34. Münch E.V. and Barr K., *Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams*, Water Research, Vol 35 No 1 pp.151-159, 2001.

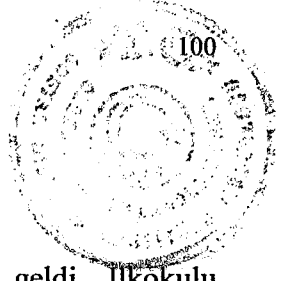
35. Nguyen, M.L. and Tanner, C.C., *Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural New Zealand Zeolites*, New Zealand Journal of Agricultural Research 41, 427-446, 1998.
36. Nishimura, F., Somiya, I., Tsuno, H. and Iwabu, H., *Development of a Combined Bac and Bz Reactor for Removal of Nitrogen in Wastewater from Sludge Drying Process*, Wat. Sci. Tech., Vol:34 pp 145-151, 1996.
37. Parsons S.A. Wall F., J. Doyle, Oldring K. and Churchley J., *Assesing the Potential for Struvite Recovery at Sewage Treatment Works*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12-13 March, 2001, The Netherlands.
38. Petrucci, R.H., *General Chemistry*, Collier Macmillan Canada, Inc., 1985
39. *P-Recovery conference*, Scope Newsletter, August 2001, page:2
40. Schuiling R.D. and Andrade A., *Recovery of Struvite from Calf Manure*, Env. Tech. Vol 20 Number 7 pp 765-768, 1999.
41. Schuiling R.D. and Zijlstra J.J.P., *Geochemical Engineering : Natural Solutions for Enviromental Problems*, Geochemical Research, 2001.
42. Schulze-Rettmer, R., *The Simultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in the Form of Magnesium-Ammonium-Phosphate*, Wat. Sci. Tech., Vol:23 pp 659-667, 1991.
43. Schulze-Rettmer R., Metzen P., Petra Alfter, and Simbach B. *MAP Precipitation for Recovering Nutrients from Manure*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12-13 March, 2001, The Netherlands.
44. Siegrist, H., Gajey, D., Sulzer, S., Roeleveld, P., Oschwald, R., Frischknecht, H., Pfund, D., Mörgeli, B. and Hungerbühler, E., *Nitrogen*

Elimination from Digester Supernatant with Magnesium-Ammonium-Phosphate Precipitation, Chemical Water and Wastewater Treatment II, pp 457-464, France, 1992.

45. Siegrist, H., *Nitrogen Removal from Digester Supernatant-Comparison of Chemical and Biological Methods*, Wat. Sci. Tech., Vol:34 pp 399-406, 1996.
46. Snoeyink V.L. and Jenkins D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.
47. Stratful I., Brett S., Scrimshaw M.B. and Lester J.N. *Biological Phosphorus Removal, its Role in phosphorus Recycling*, Env. Tech. Vol 20 Number 7. pp 681-695, 1999.
48. Stumm, W. and Morgan J.J., *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
49. Taylor, A.W., Frazier, A.W. and Gurney, E.L. *Solubility Products of Magnesium Ammonium and Potassium Phosphates*, Transactions of the Faraday Society, Vol. 59, pp. 1580-84, 1963.
50. Thorndale, U., *Nitrogen Removal from Returned Liquors*, Journal of the Institution of Water and Environmental Management, 7, 492-496, 1993.
51. Türker M. And Çelen İ., *Kinetic and Chemical Equilibrium Model of Struvite Precipitation from Anaerobic Digester Effluents*, Env. Tech. Vol 22 Number 11. pp 1263-1272, 2001.
52. Ueno, Y., and Fujii, M., *Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant*, Env. Tech. Vol 22 Number 11. pp 1373-1381, 2001.

- 
53. Van Dijk, J.C. and Braakensiek H., *Phosphate Removal by Crystallisation in a Fluidized Bed*, Wat. Sci. Tech. (Amsterdam), Vol:17 pp 133-142, 1984.
54. Van Dijk, J.C. and Eggers, E., *Phosphate Removal with Pellet Reactors – A Promising Dutch Development*, DHV Consulting Engineers, 1988.
55. Villalba, G., Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Segarra, M., Espiell, P., *Removal of Ammonium and Phosphates from Wastewater Resulting from the Production of Carmin Red Dye From Cochineals*, Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, 12-14 March 2001, The Netherlands.
56. Webb, K.M., Bhargava, S.K., Priestley, A.J., Booker, N.A. and Cooney, E., *Struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) Precipitation: Potential for Nutrient Removal and Re-use from Wastewaters*, Chemistry in Australia 62 (10) 42-44, 1995.
57. Webb, K.M. and Ho, G.E. *Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) Solubility and its Application to a Piggery Effluent Problem*, Wat. Sci. Tech., Vol. 26, No. 9-11, pp. 2229-2232, 1992.

ÖZGEÇMİŞ



06.04.1978' de Magosa'nın Boğaziçi köyünde dünyaya geldi. İlkokulu Boğaziçi İlkokulunda bitirip ortaokul ve liseyi de İskele Bekirpaşa Lisesi'nde tamamladı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 1995'de kazanıp 1999'da tamamladı. Bundan sonraki bir yıl market işletip 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsüne girdi. Aynı zamanda 2000 yılının bahar döneminde Gültepe Endüstri Meslek Lisesi' nde sözleşmeli ingilizce öğretmenliği yaptı. Kasım 2001 – nisan 2002 tarihleri arasında merkezi İkitelli/İstanbul da bir su arıtma şirketi olan Aquamatch firmasının satış departmanında görev yaptı. 2002'nin ekim ayında bu tezinin sunulmasıyla da mezun olacaktır.



**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**