

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ANAEROBİK REAKTÖR ÇIKIŞINDAKİ
AMONYUMUN MAGNEZYUM AMONYUM
FOSFAT OLARAK GERİ KAZANILMASI

109957

İpek ÇELEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

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

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

GEBZE

2001

İpek CECEN'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.02.2001 tarih ve 2001/15 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çeire Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

ÜYE

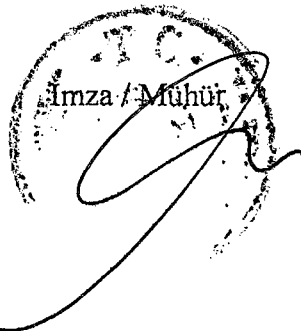
: Prof. Dr. Mehmet KARPUZCUYAN

ÜYE

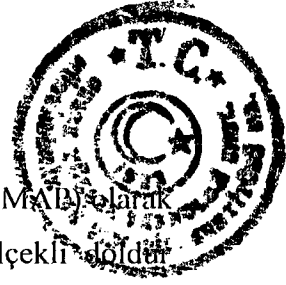
: Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.05.2001 tarih ve 2001/13 sayılı kararı.

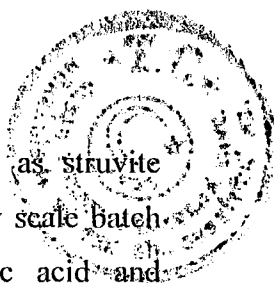


ÖZET



Atıksulardaki amonyumun, struvit (magnezyum amonyum fosfat, $MgNH_4PO_4$) olarak çöktürülerek giderimi üzerine çevresel şartların etkileri laboratuvar ölçekli bir çalışmada boşalt reaktörde incelenmiştir. MAP çökmesi, fosforik asit ve $MgCl_2$ veya MgO ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, pH, $Mg:NH_4:PO_4$ oranlarının etkileri araştırılmıştır. 25-40°C arasında sıcaklığın önemli bir etkisi görülmemiştir ve %90'nın üzerinde giderim elde edilmiştir. Öte yandan, pH'nın etkisinin önemli olduğu görülmüş ve pH 8,5-9,0'da yüksek giderime ulaşılmıştır. Amonyuma göre değişik molar oranlarında Mg^{2+} ve PO_4^{3-} in artırılması denenmiştir ve amonyağın struvit olarak çöktürülerek giderimi için Mg^{2+} ve PO_4^{3-} in bir miktar artışının verimi arttırdığı görülmüştür. Ancak Mg^{2+} ve PO_4^{3-} miktarlarının daha da artırılması, daha yüksek amonyak giderimi sağlamamıştır. Magnezyum kaynağı olarak MgO , kullanıldığında, amonyak giderimi %60-70 iken, $MgCl_2$ kullanıldığında amonyak giderimi %95'e kadar yükselmiştir. Ayrıca iki basamaklı saflaştırma prosesi ile MAP kristallerinin anaerobik çürütücüdeki parçacıklardan uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, çökelti asitte çözülmüş ve partiküller santrifüj yapılarak uzaklaştırılmıştır. Üst sıvı fazın pH'sı kostik ile düzenlenerek yeniden çöktürme yapılmıştır. İki basamaklı bu proseste beyaz MAP kristallerinin %85'in üzerinde geri kazanıldığı gösterilmiştir. Maliyet analizi, giderilen amonyağın kg başına 7,5-8,0\$'lık maliyet ile geri kazanılabileceğini göstermiştir. Reaksiyon çok hızlıdır, saniyeler sonra sona ermektedir Reaksiyon 3. dereceden bir reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Reaksiyon çok hızlı gerçekleştiği için reaksiyon derecesinin belirlenmesi çok güçtür ve ileri tekniklerin kullanımını gerektirir. Kimyasal denge modeli, giderim artışının belirlenmesi için kullanılmıştır. K_{sp} değeri, literatürdeki değerlerden daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi, iyonik gücün ve K-struvitin çökme ihtimalinin hesaba katılmaması olabilir.

SUMMARY



The effects of environmental conditions on ammonia removal as struvite (Magnesium ammonium phosphate, MAP) were studied in a laboratory scale batch reactor. MAP precipitation was carried out by adding phosphoric acid and magnesium source either as MgCl_2 or MgO . The effect of temperature, pH, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ ratios were studied. Temperature did not significantly affect ammonia removal between 25-40 $^{\circ}\text{C}$ and over 90% removal was obtained. The effect of pH, however, was significant and highest removal was reached at pH 8.5-9.0. The various stoichiometric ratios of ammonium to Mg^{2+} and PO_4^{3-} have been tested and slight excess of Mg^{2+} and PO_4^{3-} was found to be beneficial for higher recovery of ammonia as struvite. However further increase in Mg^{2+} and PO_4^{3-} ratios did not result in further ammonia removal which is also costly for the practical application of the process. When MgO was used as Mg^{2+} source, the ammonia recovery was 60-70% whereas the use of MgCl_2 has increased this figure up to 95%. In addition, two step purification process was developed to recover MAP crystals from impurities of anaerobic digester. Firstly, precipitates were dissolved in acid and impurities were removed by centrifugation. The clarified supernatant was re-precipitated by adjusting its pH with caustic. It was shown that in the two step process white MAP crystals could be obtained with over 85% recovery to be used for other applications. The economical analysis of the process has shown that ammonia in the digester effluents can be recovered at the cost of \$7.5-8.0/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$. The rate of reaction is very fast completed almost in seconds and the rate of reaction was found to fit 3rd order reaction model. At this stage difficult to distinguish the reaction order due to the fact that the rate of reaction is very fast and requires advanced techniques. The chemical equilibrium model was established to predict the extent of the removal. It was found that the K_{sp} value obtained was lower than the literature values. However, this may be due to the fact that, ionic strength was not taken into account and neglecting the possibility of a second precipitate.

TEŞEKKÜR



Tez çalışmam süresince bana tüm kolaylıkları sağlayan ve manevî desteğini eksik etmeyen GYTE-Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU'ya, Tez Danışmanım Prof.Dr.Ferruh ERTÜRK'e, Bölüm Hocalarına ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma yürekten teşekkür ederim.

Matlab programının kullanılması ve çalıştırılmasında, bana yaptığı yardımlarından dolayı GYTE Elektronik Mühendisliği Araştırma Görevlilerinden Fatih DİKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarında desteğini ve yardımlarını gördüğüm Pakmaya Arıtma Şefi Sayın Celal AKŞİT'e ve Arıtmada çalışan tüm dostlara gönülden teşekkürler ederim.

Tezimin tüm aşamalarında bilgi, görüş, yorum ve desteğini sonuna kadar hissettiğim dolayısıyla bu tezde kendisinin benden daha çok paya sahip olduğunu bildiğim, kendisinden çok şey öğrendiğim Sayın Doç.Dr. Mustafa TÜRKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde bana destek olan yardım eden Aileme, Sevenlerime ve Sevdiklerime...

Mayıs 2001

İpek ÇELEN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. AZOT ÇEVİRİMİ:AZOT KİRLENMESİNİN KAYNAKLARI	2
2.1. Doğal Çevrede Azotun Önemi	2
2.2. Azot Çevrimi	3
2.3. Azot Bileşiklerinin Kaynakları	7
3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAN AZOT GİDERİM METODLARI	14
3.1. Genel	14
3.2. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri	14
3.2.1. Nitrifikasyon	15
3.2.2. Denitrifikasyon	17
3.2.3. Nitrit Üzerinden Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon	19
3.2.3.1. Azot Giderim Proses Şekilleri	20
3.2.4. Anaerobik Amonyum Oksidasyonu	22
3.2.4.1. SHARON Prosesi	23
3.2.4.2. Anammox Prosesi	24
3.2.4.3. Birleştirilmiş SHARON-Anammox Prosesi	26
3.2.5. Membran Biyoreaktör	27
3.3. Fiziksel/Kimyasal Azot Giderme Yöntemleri	28
3.3.1. Amonyak Sıyırma	28
3.3.2. İyon Değişirme	30
3.3.3. Magnezyum Amonyum Fosfat ile Azot Giderimi	33
3.3.4. Kırılma Noktası Klorlaması	41
3.3.5. Brom ve Ozon ile Amonyak Giderimi	42
3.4. Azot Giderim Teknolojilerinin Ekonomik Değerlendirilmesi	44

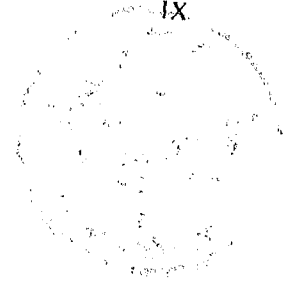
4. DENEYSEL ÇALIŞMA ve YÖNTEMLER	51
4.1. Deney Düzenegi	51
4.2. Analiz Yöntemleri	52
5. ANAEROBİK REAKTÖR ÇIKIŞ SUYUNDAKİ AMONYUMUN MAP OLARAK GERİ KAZANILMASININ OPTİMİZASYONU	54
5.1. Giriş	54
5.2. Sürenin Etkisi	54
5.3. pH'nın, Buharlaşma ile Amonyak Kaybına Etkisi	55
5.4. pH'nın, Amonyumun Struvit Olarak Çökelmesine Etkisi	57
5.5. Mg:NH ₄ :PO ₄ Oranlarının Amonyumun Struvit Olarak Çökelmesine Etkisi	57
5.6. Amonyumun Giderimi Üzerine Magnezyum Kaynağının Etkisi	60
5.7. Sıcaklığın Etkisi	62
5.8. MAP'ın Saflaştırılarak Geri Kazanımı	63
5.9. Maliyet Analizi	64
5.10. Değerlendirme	68
6. ANAEROBİK REAKTÖR ÇIKIŞINDAKİ AMONYUMUN MAP OLARAK GERİ KAZANILMASININ KİNETİK ve KİMYASAL DENGE MODELİ	71
6.1. Homojen Reaksiyonların Kinetiği	71
6.1.1. Anaerobik Reaktör Çıkışındaki Amonyumun Struvit Olarak Çökelmesinin Kinetiği	73
6.2. Homojen Reaksiyonların Kinetiği	71
6.2.1. Çöktürme	77
6.2.2. Kimyasal Denge Modeli	79
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	97
EKLER	98
EK-1	
EK-2	
EK-3	
EK-4	

EK-5

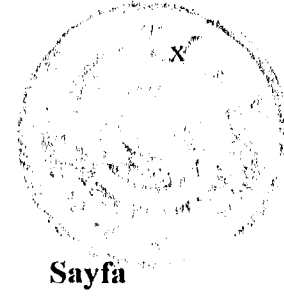
EK-6

EK-7

EK-8



ŞEKİLLER DİZİNİ



Şekil

Sayfa

2.1.	Azotlu Gübre Tüketiminin Artışı ile 20. Yüzyıldaki Dünya Nüfusunun Arasındaki Paralellik	2
2.2.	Doğada Azot Çevrimi	4
2.3.	Azot Çevriminin Biyokimyasal Adımları	5
2.4.	Doğal Küresel Azot Çevrimi ve İnorganik Azotlu Bileşiklerin Nedene Olduğu Çevresel Problemler	12
3.1.	Azot Giderimi İçin Kullanılan Prosesler	14
3.2.	Biyolojik Arıtma Proseslerinde Azot Dönüşümleri	15
3.3.	Aktif Çamur Azot Giderimi için Proses Konfigürasyonları	22
3.4.	Klasik Nitrifikasyon ve Denitrifikasyona Alternatif Olarak Önerilen Sistem	23
3.5.	Membran Biyoreaktör	27
3.6.	Hava ile Amonyak Sıyırma Pilot Tesisi	29
3.7.	İyon Değiştirme ile Amonyak Giderim Akış Diyagramı	31
3.8.	İyon Değiştirme ve Biyorejenerasyon Basamaklarını içeren Prosesin Şematik Gösterimi	33
3.9.	MAP Çöktürmesi için Pilot Tesis	37
3.10.	Çürütülmüş Çamur ile MAP Çökeltisinin Kütle Akış Karşılaştırılması	37
3.11.	REM-NUT Tesis Dizaynı	39
3.12.	MAP/CAFR Prosesi	40
3.13.	Ozon ile Amonyumun Parçalanması	44
3.14.	NH ₃ Sıyırma, MAP Çöktürmesi ve Denitrifikasyonun Maliyet Açısından Karşılaştırılması	46
3.15.	Giderilen kg Azot Başına İşletim Maliyeti	50
4.1.	DeneySEL Düzenek	51
5.1.	NH ₄ ⁺ Konsantrasyonunun Deney Süresine Göre Değişimi	55
5.2.	pH'ya göre NH ₄ ⁺ /NH ₃ Konsantrasyonu	57
5.3.	pH ile NH ₄ ⁺ Giderim Verimi Arasındaki İlişki	58



5.4.	Amonyum ve Fosfat Konsantrasyonlarına Göre Magnezyum Konsantrasyonunun Arttırılması ile % NH_4^+ Giderimi	59
5.5.	Amonyum Konsantrasyonuna Göre Magnezyum ve Fosfat Konsantrasyonlarının Arttırılması ile % NH_4^+ Giderimi	59
5.6.	Amonyum ve Magnezyum Konsantrasyonlarına Göre Fosfat Konsantrasyonlarının Arttırılması ile % NH_4^+ Giderimi	60
5.7.	Mg kaynağı MgO iken Amonyum Giderim Verimleri	61
5.8.	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve MgO Kullanımının Amonyum Giderimine Etkisi	62
5.9.	Sıcaklığın Amonyum Giderimine Etkisi	62
5.10.	Deney Süresince Yapılan İşlemler	63
5.11.	MAP'ın Sallaştırılarak Geri Kazanılması	64
6.1.	$\ln[\text{Mg}^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (Birinci dereceden)	74
6.2.	$\ln[\text{Mg}^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (İlk üç değer alınmıştır)	74
6.3.	$1/[\text{Mg}^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (İkinci dereceden)	75
6.4.	$1/[\text{Mg}^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (İlk üç değer alınmıştır)	75
6.5.	$1/2[\text{Mg}^{2+}]^2$ 'nin Zamana göre Grafiği (Üçüncü dereceden)	76
6.6.	$1/2[\text{Mg}^{2+}]^2$ 'nin Zamana göre Grafiği (İlk dört değer alınmıştır)	76
6.7.	Doygun Çözeltinin Oluşumu	77
6.8.	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranı 1:1:1 iken Alınan Sonuçlar	84
6.9.	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranı 1,2:1:1 iken Alınan Sonuçlar	85
6.10.	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranı 1,4:1:1 iken Alınan Sonuçlar	85
6.11.	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranı 1,2:1:1,2 iken Alınan Sonuçlar	86
6.12.	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ Molar Oranı 1:1:1,2 iken Alınan Sonuçlar	86

ÇİZELGELER DİZİNİ



Çizelge

	Sayfa
2.1	Kanalizasyon Çamuru Azot İçeriği 8
2.2	Kişi ile İlişkili Kirlilik Yüğü 8
2.3.	Bazı Endüstriyel Atıksularda Tipik Amonyak ve Nitrat Konsantrasyonları 9
2.4.	Yanma Sonucu Oluşan Azot ve diğer Bileşiklerin Emisyon Değerleri 10
3.1.	Çamur Çürütme Çıkışı ile Beslenen Sharon Reaktörü ve Anammox Akışkan Yatak Reaktörünün Parametreleri 25
3.2.	Birleştirilmiş Sharon-Anammox Prosesinde Azot Dengeleri 26
3.3.	Önerilen Sistemle Konvansiyonel Sistemlerin Karşılaştırılması 27
3.4.	Tuz Çözeltilerinde Struvit Çözünürlüğü 35
3.5.	Struvit için verilen pK_{sp} Değerleri 35
3.6.	100 000 Nüfuslu Şehrin Arıtma Tesisinin Sıyırma ve MAP çöktürmesinin İşletim ve Yatırım Maliyeti 45
3.7.	Azot Gideriminde Kimyasal ve Biyolojik Metotların İşletim ve Yatırım Maliyeti Açısından Kıyaslanması 47
3.8.	Anaerobik Arıtma Çıkışlı Üst Sıvı Fazın Kimyasal Analiz Sonuçları 47
3.9.	Çürütölmüş Üst Sıvı Fazdan Struvit Eldesi için Kullanılan Kimyasalların Maliyeti ve Oluşan Hacimler 48
3.10.	1200 kg NH_4^+-N /gün yükleme ve 1000 mg NH_4^+-N/l Konsantrasyonu için Yıllık Maliyet Tahmini 49
5.1.	40 Dakika Sonra Farklı pH'larda Havaya Sıyrılan Amonyak 56
5.2.	Deneylerde Kullanılan Kimyasalların Fiyatları 65
5.3.	Deneyde Kullanılan Kimyasalların Miktarları ve Fiyatları 66
5.4.	Deney Şartları ve Sonuçları 66



5.5.	Magnezyum Kaynağı Olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Kullanıldığında Yapılan Maliyet Analizi	
5.6.	Magnezyum Kaynağı Olarak MgO Kullanıldığında Yapılan Maliyet Analizi	67
5.7.	Değişik Çalışmalara Ait Maliyet Sonuçları	68
6.1.	Kinetik Data	74
6.2.	Atıksuyun Karakterizasyonu	79
6.3.	Bileşiklere Ait Çözünürlük Sabitleri	79
6.4.	Zayıf Asit Ayrışma Sabitleri ve Struvit Çözünürlük Sabitleri ve Bunların Sıcaklığa Bağlılıkları	83
6.5.	Denge ve Çözünürlük Sabitleri	83



1. GİRİŞ



Azotlu bileşikler endüstriyel atıksularda olduğu kadar evsel atıksularda da bulunmaktadır. İnsanoğlunun azot çevrimine etkisi nedeniyle reaktif azot bileşikler yeryüzünde birikerek alıcı sularda ötrofikasyona neden olur ve bunun sonucunda su kalitesi bozulur. Bu durumun önlenmesi için bir çok fizikokimyasal ve biyolojik azot giderim yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ve kırılma noktası klorlaması azot bileşiklerini azot gazına indirgemektedir. Öte yandan, amonyağın yeniden kullanılabilirdiği ve değerli bir ürüne dönüştürüldüğü alternatif teknolojiler vardır. Bunlardan biri de amonyağın, struvit adlı bir gübre olarak geri kazanımıdır.

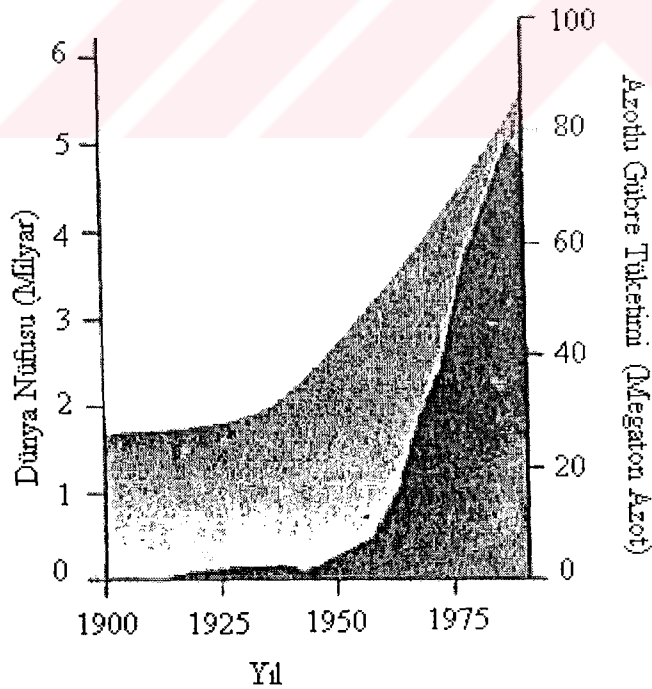
Bu çalışmanın amacı, yüksek amonyum içeren anaerobik olarak arıtılmış endüstriyel atıksudan, amonyumun struvit (magnezyum amonyum fosfat, MAP) olarak çöktürülerek giderimi ve bu çökelmeye etki eden faktörlerin araştırılmasıdır:

- İkinci bölümde, azot evrimi incelenmiştir.
- Üçüncü bölümde mevcut ve potansiyel azot giderim teknolojileri kritik olarak değerlendirilmiştir. Bu teknolojiler fizikokimyasal ve biyoteknolojik olarak iki grupta toplanarak olumlu ve olumsuz yanları incelenmiş ve ekonomik olarak değerlendirilmiştir.
- Dördüncü bölümde deneysel yöntemler açıklanmıştır.
- Beşinci bölümde, amonyumun struvit olarak çökmesine etki eden faktörler optimize edilmiştir ve ekonomik değerlendirme yapılmıştır.
- Bu proses için kimyasal reaksiyon hızı incelenmiştir ve termodinamik kimyasal denge modeli kurulmuştur. Teorik olarak çökelmenin nasıl gerçekleştirilebileceği incelenmiştir.

2. AZOT ÇEVİRİMİ : AZOT KİRLENMESİNİN KAYNAKLARI

2.1. Doğal Çevrede Azotun Önemi

Azot, karbon, hidrojen ve oksijen gibi, yeryüzünde yaşamın devamı için gerekli en önemli elementlerden biridir. Çünkü azot, genetik bilgiyi saklayan ve transfer eden DNA ve RNA ile bitki ve hayvan hücrelerinin, katalizörleri ve yapısal elemanları olan proteinlerin yapımında en önemli rolü oynar. Azotun bir diğer önemi de topraktaki ve sudaki çoğu mikroorganizmaların, amonyak, azot gazı, nitrit ve nitrat gibi azot kaynaklarını amino asit üretimi, protein sentezi, hücre büyümesi ve enerji transferinde kullanmalarıdır (Smil,1997). 19. yüzyılda bilimadamları, azotun yiyecek üretimindeki önemini ve kullanılabilen formlarının kısıtlılığını ifade etmişlerdir. 20. yüzyıl başlarında azot gübresi kullanılmaya başlanarak üretim artmış ve buna bağlı olarak dünya nüfusu çoğalmaya başlamıştır. Şekil 2.1’de azot gübresi kullanımıyla dünya nüfüsündeki artış görülmektedir.



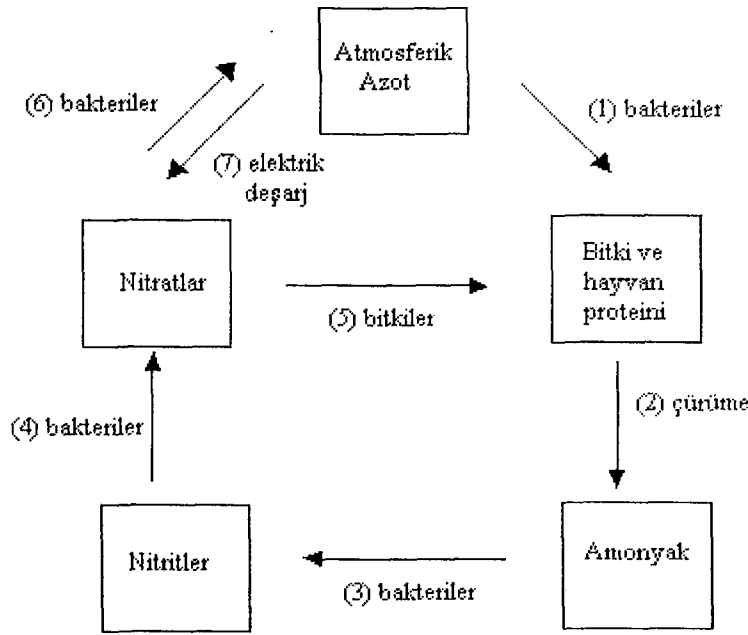
Şekil 2.1. Azotlu Gübre Tüketiminin Artışı ile 20. Yüzyıldaki Dünya Nüfusunun Artışı Arasındaki Paralellik (Smil,1997).

Ancak çeşitli atıklarla reaktif azotun fazla miktarda toprağa ve suya verilmesi, ötrofikasyon, küresel ısınma, asit yağmurları, hava kalitesinin bozulması, fotokimyasal duman, biyostimulasyon, oksijenin fazla tüketilmesi, balık zehirlenmesi gibi yeraltından stratosfere kadar uzanabilen ciddi sorunlar doğurmuştur (Chameides and Perdue, 1996; Orhon and Artan, 1994). Bu sorunları oluşturan azotlu bileşiklerin başında nitrit (NO_2), nitrat (NO_3), ve amonyak (NH_3) gelmektedir (Chameides and Perdue, 1996).

Atıksudaki azot bileşiklerinin başlıca kaynakları üre, kimyasal gübreler, çöp sızıntı suları ve endüstriyel atıklardır. Organik azot, proteinler, aminler, nükleik asitler, peptidler, amino asitler ve dışkıdan salgılanan diğer hücresel öğelerden gelir. Ham atıksu nitrifikasyon için serbest oksijen içermediği için nitritler ve nitratlar ham atıksuda bulunmazlar. Nitratlar, yalnızca yüksek nitrat konsantrasyonu içeren sularda veya endüstriyel atıksularda bulunur. Ham atıksuda toplam azotun yaklaşık %60'ını amonyum teşkil eder. Bu amonyumun en önemli kaynağı, proteinlerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizidir. Ancak amonyum, atıksuyun pH ve sıcaklığına bağlı olarak amonyağa dönüşür (Reddy et al., 1994).

2.2. Azot Çevrimi

Sürekli olarak dünyaya gelen güneş enerjisinin aksine, yaşam için gerekli elementlerin miktarları kısıtlıdır. Bununla beraber hayati öneme sahip elementler yeniden çevrime katılabilmektedir. Bunların içinde en iyi bilineni, bir besin çevrimi olan azot çevrimidir. Bu çevrimde, şekil 2.2'de görüldüğü gibi, atmosferden alınan N_2 , hayvansal ve bitkisel proteinlerde kullanıldıktan sonra, yeniden atmosfere N_2 şeklinde döner. Azot çevriminde azot deposu atmosferdir ve çevrim sırasında iki tip dönüşüm vardır; (1) atmosferdeki azotun azot bileşiklerine dönüşümü (asimilasyon), (2) azotlu bileşiklerin parçalanması ve azotun atmosfere geri transferi (disimilasyon). (Petrucci and Harwood, 1989).

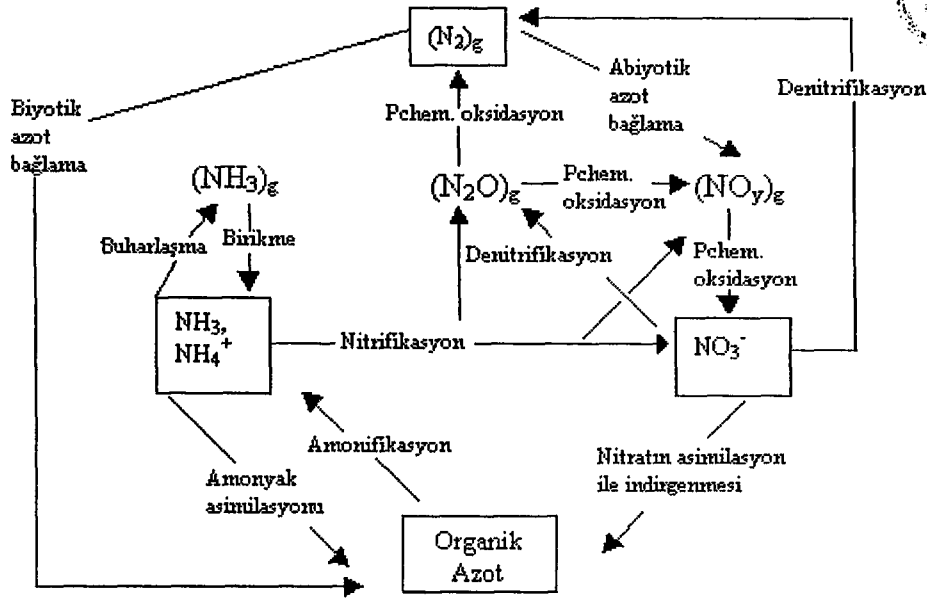


Şekil 2.2. Doğada Azot Çevrimi (Petrucchi and Harwood, 1989).

Azot çevrimi aşağıdaki kademelerden oluşur:

- (1) Bazı bitkiler bakterilerin de yardımıyla azotu bitkisel proteinlere dönüştürebilirler. Bu bitkiler hayvanlar tarafından yenir ya da ölür ve bozunurlar.
- (2) Bitki ve hayvan proteinlerinin çürütmesiyle amonyak oluşur.
- (3) ve (4) Bakteriyel faaliyetlerle amonyak, nitrit ve nitrata dönüşür.
- (5) Nitratlar, bitki ve hayvanlar tarafından tekrar proteinlere dönüştürülür.
- (6) Bazı denitrifikasyon bakterileri, nitratları elementel azota dönüştürürler ve oluşan N_2 tekrar atmosfere döner.
- (7) Meteorolojik olaylar sırasında birtakım seri kimyasal reaksiyonlar neticesinde nitrik asit gibi nitratlar oluşur. (Petrucchi and Harwood, 1989).

Şekil 2.3'de azot çevriminin biyokimyasal adımları görülmektedir. Aşağıda bu adımlar özetle açıklanmıştır.



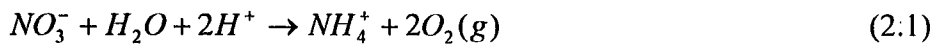
Şekil 2.3 Azot Çevriminin Biyokimyasal Adımları ("Pchem oksidasyon" atmosferik kimyasal reaksiyonlar yolu ile fotokimyasal oksidasyonu ifade etmektedir) (Chameides and Perdue, 1997).

Azot Bağlama (Biyotik ve Abiyotik); Moleküler azotun biyokimyasal proses yardımıyla organik azota dönüştürülmesine *bağlama (nitrogen fixation)* denir. Biyotik ve abiyotik olmak üzere iki çeşit azot bağlama vardır. Atmosferik azot, canlı organizmalar tarafından bağli azota (genellikle amonyak) dönüştürülür buna *biyotik azot bağlama* denir, biyolojik müdahalenin olmadığı bağli azotun oluşumuna ise *abiyotik azot bağlama* denir. *Biyotik azot bağlama*, ototroflar tarafından veya ototroflarla yardımlaşan organizmalar tarafından yürütülür ve bu sebeple organik azot oluşumuyla sonuçlanır. Doğada *abiyotik azot bağlaması* ise çoğu zaman enerjinin (genellikle ısı veya radyasyon olarak) havaya hızlı enerji boşalması sırasında gerçekleşir. Enerjinin boşalmasından oluşan yüksek sıcaklık, kararlı N_2 molekülünün ayrışmasına neden olur ve bu nedenle oluşan azot atomlarının küçük bir parçası atmosferik oksijenle reaksiyona girerek nitrik oksidi (NO) oluşturur. Yani, organik azot oluşturan biyotik bağlamaya karşın, abiyotik bağlama doğada atmosferik azot oksit gazını oluşturur. (Chameides and Perdue, 1997).



Amonyak Asimilasyonu; Ototroflar tarafından tutulan çözünmüş amonyağı organik azota dönüştürüldüğü *amonyak asimilasyonu* yoluyla, azot kolaylıkla biyokütleyle bağlanır (Chameides and Perdue,1997).

Nitratin Asimilasyon ile İndirgenmesi; Enerji bakımından amonyak asimilasyonu kadar etkin olmasada nitrat iyonu, karmaşık biyomolekülleri oluşturmak için ototroflar tarafından doğrudan kullanılabilir. Bunu yapmak için organizmalar, öncelikle nitrati ortamdan alır ve amonyağa indirgerler (Chameides and Perdue,1997):

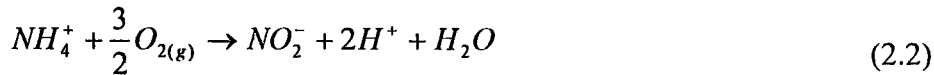


Bu amonyum, proteinleri oluşturmak için asimile edilir.

Amonifikasyon veya Mineralizasyon; Organik maddelerin oluşmasında amonyak gerektiğinden, organik maddeler, solunum ve çürüme sırasında parçalanarak, amonyağı serbest bırakırlar. Bu nedenle, azot çevriminde, solunum ve çürümeye aynı zamanda *amonifikasyon* denir (Chameides and Perdue,1997).

Nitrifikasyon; nitrifikasyon bakterileri, indirgenmiş azotun yükseltgenmesi için katalizör görevi görürler ve yükseltgenmeden açığa çıkan enerjiyi alarak, metabolik proseslerini yürütürler. Nitrifikasyon bakterileri iki grupta incelenir:

(1) *Nitrosomonas* bakterileri, amonyumu nitrite dönüştürürler.



(2) *Nitrobakteriler*, nitriti nitrata yükseltirler.

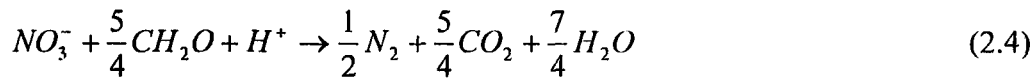


Nitrifikasyon, sırasında azot -3 değerlikten +5' e yükseltgenir.

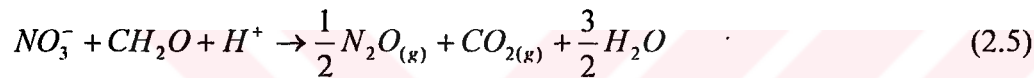
Nitrifikasyon prosesi sırasında amonyum azotu tamamen nitrata dönüşmez. Azotun bir kısmı daha az yükseltgenmiş gaz türleri olan NO, NO₂ ve N₂O'ya çevrilir ve atmosfere yayılır (Chameides and Perdue,1997).

Amonyak Buharlaşması; Amonyak uçucudur ve NH₄⁺ iyonu gibi çözünmüş formda bulunduğunda, özellikle alkali veya bazik şartlar altında gaz formuna dönüşebilir. (Chameides and Perdue,1997).

Denitrifikasyon: Azotun biyokimyasal çevriminin son adımı denitrifikasyondur. Bu proseste bağlı azot, moleküler forma tekrar çevrilir ve atmosfere geri döner, böylece çevrimin bitişi, azot bağlamasıyla başlar. Denitrifikasyon prosesi, nitrattaki azotu indirgeyen, oksijeni alan ve bunu organik maddeleri yükseltmek için kullanan bazı bakteriler tarafından yürütülür. Çoğu zaman, denitrifikasyonun son ürünü moleküler azottur. Prosesin stokiyometrisi şu şekildedir:



Öte yandan, denitrifikasyonda N içeriğinin az bir kısmı (genellikle yüzde 1-2), N_2 yerine N_2O 'ya çevrilir ve bu durumda toplam stokiyometri şöyle yazılabilir:



Her iki reaksiyon ekzotermiktir, ilki ikincisinden daha fazla ekzotermiktir ve açığa çıkan enerji denitrifiye ediciler tarafından metabolik fonksiyonlarını desteklemek amacıyla kullanılır. Öte yandan, denitrifikasyon, solunum gibi çok enerji oluşturmaz ve bu nedenle proses, havalı ortamlarda dezavantajlıdır. Sonuç olarak denitrifikasyon, serbest oksijen eksikliğinin solunuma mani olduğu havasız ortamlarla sınırlandırılmıştır. Denitrifikasyon, fakültatif bakteriler tarafından yürütülür. Fakültatif bakteriler, aerobik ortamlarda solunum yaptıkları gibi metabolik fonksiyonları sürdürmek için moleküler oksijen yerine başka elektron alıcıların bulunduğu anaerobik ortamlarda da bulunabilir. (Chameides and Perdue,1997).

2.3. Azot Bileşiklerinin Kaynakları

Özellikle bazı endüstriyel ve evsel atıksular, ormanlık alanların yanması, fosil yakıtların ve azot içeren minerallerin kullanımı, ve artan dünya nüfusunu beslemek için, yoğun tarımı destekleyen amonyağa dayalı gübrelerin kullanılması, küresel azot dengesini bozmaktadır (Smil, 1997).

Esas olarak amonyak ve organik azot içeren evsel atıksularda toplam azot miktarı çizelge 2.1'de görüldüğü gibi 20 ile 50 mg/l arasında değişmektedir. Arıtma çamurundaki amonyağın organik azota oranı, atıksuyun sıcaklığına ve toplama

hattındaki etkin taşınma süresine göre değişebilir. Bu oran, yazın kanalizasyonda organik azot formunun hidrolizi nedeniyle artar (Orhon and Artan, 1994).

Çizelge 2.1. Arıtma Çamuru Azot İçeriği (Orhon and Artan, 1994)

Konsantrasyon	Ham atıksu (mg/l)
Organik azot	10 – 25
çözülmüş	4 – 15
askıda	4 – 15
Amonyak azotu	10 – 30
Nitrit azotu	0 – 0,1
Nitrat azotu	0 – 0,5
Toplam azot	20 - 50

Atıksuyun bileşiminin anlaşılmasında, günlük veya yıllık kirlilik yükü iyi bir kaynak olabilir. Çizelge 2.2’de çeşitli ülkelere ait toplam azot yükü verilmiştir. Evsel atıksuyun bileşimi yer ve zamana göre önemli ölçüde değişir. Bunun nedeni yaşam standardı ve en önemlisi su tüketimindeki değişimdir.

Çizelge 2.2. Kişi ile İlişkili Kirlilik Yükü (Henze et al., 1996)

Ülke	N-Toplam (kg/kişi.yıl)
Danimarka	5-7
Brezilya	3-5
Mısır	3-5
İtalya	3-5
İsveç	4-6
Türkiye	3-5
Uganda	3-5
A.B.D.	3-5
Almanya	4-6

Azot konsantrasyonu yüksek olan endüstriyel atıksular, çevre kirliliği açısından büyük problemler yaratmaktadır. Biyolojik parçalanma sırasında organik azot amonyağa dönüşür. Bu nedenle endüstri atıksularında amonyak konsantrasyonu genellikle daha yüksektir. Bazı endüstri atıksuları yüksek nitrat konsantrasyonlarıyla karakterize edilir Çizelge 2.3’de bazı endüstriyel atıksulardaki amonyak ve nitrat konsantrasyonları verilmiştir (Wiesmann,1994).



Çizelge 2.3. Bazı Endüstriyel atıksularda Tipik Amonyak ve Nitrat Konsantrasyonları (Wiesmann, 1994)

endüstri/proses	amonyak konsantrasyon aralığı [kg N.m ³ -]	nitratkonsantrasyon aralığı [kg N.m ³ -]
çamur çürütme	1	
kömür koklaştırma	0,45 – 4,1	
yağ rafineri	0,02 – 0,9	
kömür gazlaştırma	1 – 2,5	
gübre	0,2 – 1	1 -6
sentetik iplik	0,8	
mezbaha	0,15	
çiftlik hayvanları: domuz	2,3	
çiftlik hayvanları: sığır	0,5 - 2,3	
rendering plant	0,8	
süt	0,6	
içki imalathanesi	0,1 – 0,4	
patlayıcılar	1,5	2 – 12,5
selüloz ve kağıt	0,25	
cam	0,3 – 0,65	
ilaçlar	0,48	
elektronik		0,5 – 2
pektin		1 – 2,7
uranyum prosesi		4 – 11,3

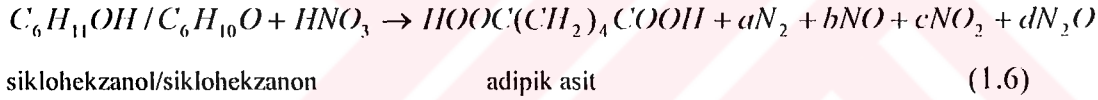
Azot kirliliği kaynaklarından olan ormanlık, ağaçlı arazilerin yanması, özellikle tropik yağmur ormanlarının yok oluşu, topraktan açığa çıkan N₂O miktarını etkileyebilir. Ağaçsız ve bitki örtüsü bulunmayan toprakta, ormanlık alandakinden üç kat fazla N₂O emisyonu tespit edilmiştir. Biyolojik materyaller (tahta, sebze atığı, v.b.) yandığında bağlı azotun %5-50'si atmosfere döner. Bunun büyük bir kısmı N₂ olmasına rağmen, NO_x, N₂O, HCN, nitritler ve yüksek organik azot bileşikler buhar ve dumanda tespit edilmiştir. Çizelge 2.4'de yanma sonucu oluşan azot emisyonları görülmekte ayrıca birkaç farklı bileşik kıyaslama amacıyla eklenmiştir. NO emisyonu yüksektir, fakat özellikle N₂O, atmosferde uzun süre (130 yıl) kalır ve bu gazın etkisi yavaş fakat sürekli (Robertson and Kuenen, 1992).

Çizelge 2.4. Yanma Sonucu Oluşan Azot ve diğer Bileşiklerin Emisyon Değerleri
(Robertson and Kuenen, 1992)

Bileşik	Biyokütle Yanmasından Gelen Emisyon (her element başına *Tg/yıl)
NO _x	15-46
RCN	2.1-5.5
NH ₃	0.5-2.0
N ₂ O	0.1-0.3
NO	2-6
N ₂	<11-19
CO ₂	1600-4100
CO	120-510
CH ₄	11-53
SO ₂	1.0-4.0

*: Tera gram (~10¹² gram)

Avrupa'da çoğu fabrika yüksek amonyak atığı üretmekte ve arıtma tesislerinde amonyak nitrata çevrilmektedir. Petrokimya endüstrisi ve motorlu taşıtlar, azot oksitlerin diğer emisyon kaynaklarıdır. Ayrıca azot oksitlerin son yıllarda önem kazanan kaynaklarından biri de adipik asitin üretimi sırasında oluşan N₂O'dır. Reaksiyon aşağıda verilmiştir:



Dünyada adipik asit üretimi yaklaşık 2.2x10⁹ kg/yıl' dır ki bu da 1,5x10¹⁰ mol N₂O üretimi demektir (Robertson and Kuenen, 1992).

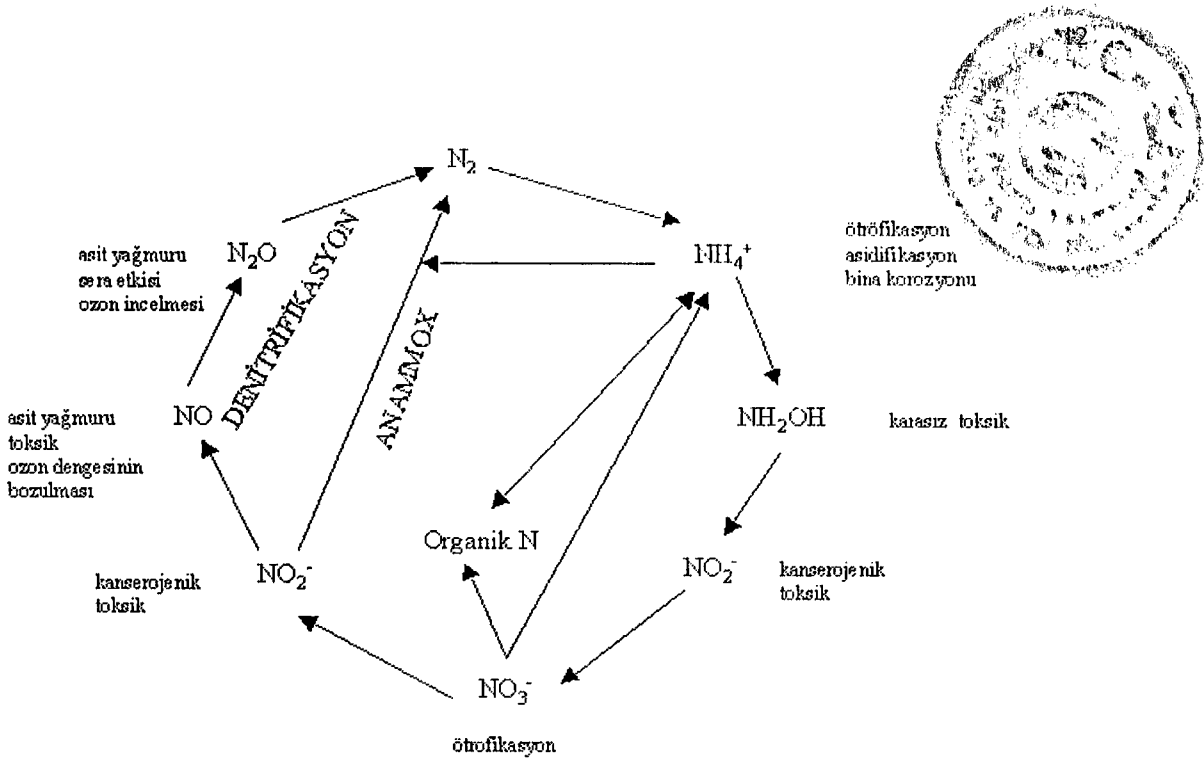
Tarımla ilişkili azot kirliliği kaynağı olan bazı türdeki gübrelerin toprağa verilmesi ile oluşan N₂O (nitröz oksit), hava kirliliğine neden olduğu gibi, endüstri devriminden bu yana %13'lük bir artışla küresel ısınmaya katkıda bulunmaktadır (Robertson and Kuenen, 1992; Chamides and Perdue, 1996). Ayrıca N₂O, troposferde reaktif değildir, fakat stratosferde fotolizle veya oksijen atomlarıyla reaksiyona girerek yokedilir, bu arada stratosferik ozonun zarar görmesinde katalizör görevini yapar. N₂O'dan farklı olarak nitik oksit (NO) ve amonyak (NH₃), atmosferde oldukça reaktifler. NO, atmosferdeki en önemli yükseltideyici olan hidroksil (OH) radikalının konsantrasyonunu etkiler. Ayrıca troposferik ozonun (O₃) fotokimyasal oluşumuna neden olur ki bu, insan sağlığı ve bitkiler üzerinde olumsuz etkisi olan en önemli kirleticilerden biridir. NO konsantrasyonu yüksek olduğunda, karbon monoksitin (CO), metan olmayan hidrokarbonların ve metanın (CH₄)

11

yükseltgenmesi troposferik ozon oluşumuna neden olur. NO yükseltgenmesi sonucunda oluşan nitrik asit, asit yağmurlarının en önemli kısımlarından biridir. Yüksek miktarda ürik asit içeren tavuk gübresi de amonyak azotunun önemli emisyon kaynaklarından biri olup, nötral pH değerlerinde ve 25⁰C'nin üzerinde, ürik asit bakteriler tarafından amonyağa parçalanması suretiyle oluşur. (Robertson and Kuenen, 1992). Ayrıca amonyak atmosferde en önemli asit nütürleştiricidir, aerosollerin, bulut ve yağmur suyunun pH'sını etkiler (Peter M. Vitousek et al., 1997).

Bunların dışındaki azot kaynakları, çamur arıtma proses atıksuyu ve septik tank atıklarıdır. Anaerobik çürütücüler ve çamur susuzlaştırma prosesleri, tesis girişine önemli miktarda azot geri devrettirir. Koku-sıyırıcılar, çamur susuzlaştırma ve çamur çökeltme tanklarından çıkan sular azot çevrimine katılır. Geri dönüştürülmüş azotun, ham atıksudaki azot konsantrasyonunu %20 veya 30'a çıkarması normaldir. Ayrıca septik tanklarındaki atıkların her bir litresi, çoğu atıksudaki azotun 25 katını içermektedir. Bu nedenle nütrient kontrolünde, geri dönüştürülmüş azot ve septik tankındaki atık girişinin hesaba katılması gereklidir (Benthum,1998).

Evsel, endüstriyel ve zirai kaynaklı azot bileşikleri, hidrosfer ve atmosfere girerek küresel azot dengesini bozarlar (Benthum, 1998). Şekil 2.4'de, küresel azot çevrimi, azotlu bileşiklerin sebep olduğu bazı çevre problemleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Doğal Azot Çevrimi ve İnorganik Azotlu Bileşiklerin Neden Olduğu Çevre Problemleri (Benthum, 1998).

İnorganik azotlu bileşikleri içeren atıksuların, yüzeysel sulara verilmesi halinde, aşağıdaki problemler ortaya çıkar:

1. Su ortamına karışan azotlu gübre, ötrofikasyona neden olur, sonrasında ortamdaki oksijen azalır, bu durum suda ki canlı türlerinin yaşamını tehlikeye sokar.
2. Amonyak ve amonyum kimyasal olarak dengededir; ancak, sıcaklığın ve pH'nın artmasıyla balıklar için zehirli olan amonyak artar .
3. Nitrat, yüzeysel sularda ötrofikasyona neden olan alglerin büyümesi için bir azot kaynağıdır. Budurumda, su kaynaklarından içme suyu sağlanabilmesi, balık yetiştirme ve rekreasyon gibi yararlı kullanım amaçları zarar görür. Ötrofikasyon problemi çözünmüş nitratların uzak mesafelere taşınabilmesi nedeniyle büyür.
4. İçme suyunda yüksek konsantrasyonda nitrat ve nitritin bulunması, halk sağlığı açısından tehlikeli olabilir ve bu durum, kanserojen olan nitrosaminlerin oluşumunu artırır. Nitratlı su içildiğinde nitrite dönüşür. Nitrit iyonu, kanın oksijen taşıma özelliğini etkiler. Yüksek konsantrasyonlarda nitrat içeren içme suları özellikle bebeklerde methemoglobin (mavi bebek) hastalığına yol açabilmektedir ki öldürücü olabilir.

Azotlu bileşiklerin yüzey sularına ulaşmasını ve atmosfere karışmasını önlemenin en iyi yolu, bu maddelerin üretimini kısıtlamaktır. Ayrıca, diğer kaynakların ayrılmalıdır. Bir azot kirliliği probleminin analizinde, ana kaynağın belirlenmesine özen gösterilmelidir. Farklı kaynaklar, her konuma göre değişen bir probleme sebep olabilirler bu nedenle belirli bir problemin çözümü, diğer bir problem için uygun olmayabilir.

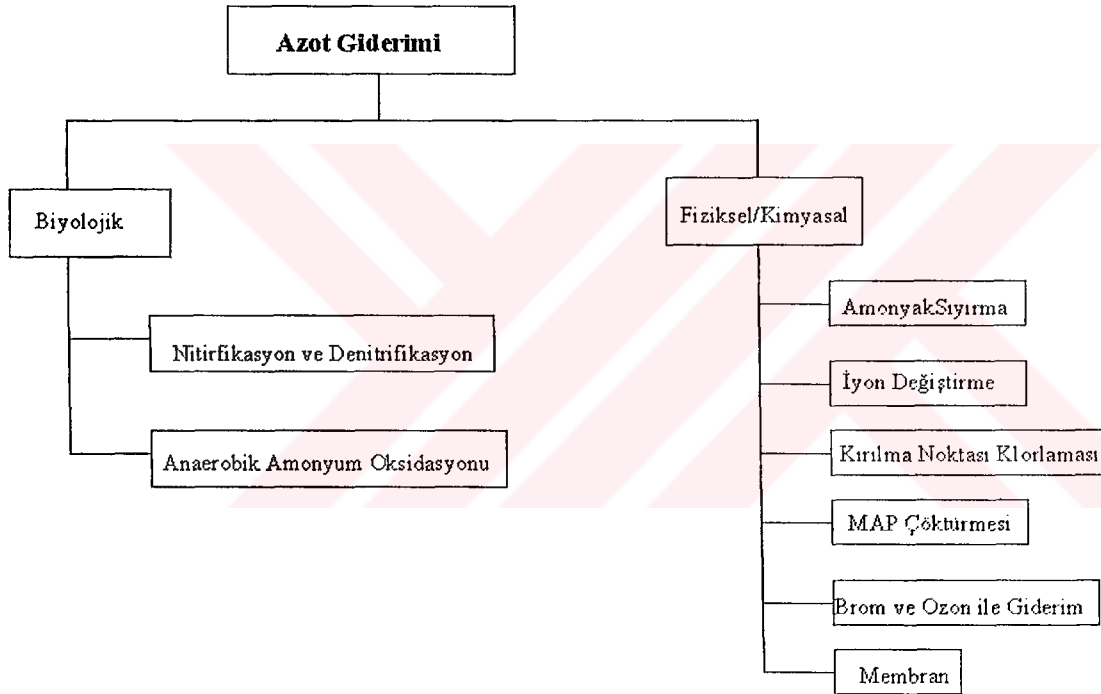




3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAN AZOT GİDERİM METODLARI

3.1. Genel

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi atıksulardan azotu gidermek için kullanılan yöntemler biyolojik ve fiziko-kimyasal olmak üzere iki grupta toplanabilir. Öncelikle bu proseslerin prensipleri ve azot içeren atıksularda nasıl uygulandıkları, olumlu ve olumsuz yönleri ele alınmıştır daha sonra ise bu prosesler hakkında bir değerlendirme yapılmıştır.



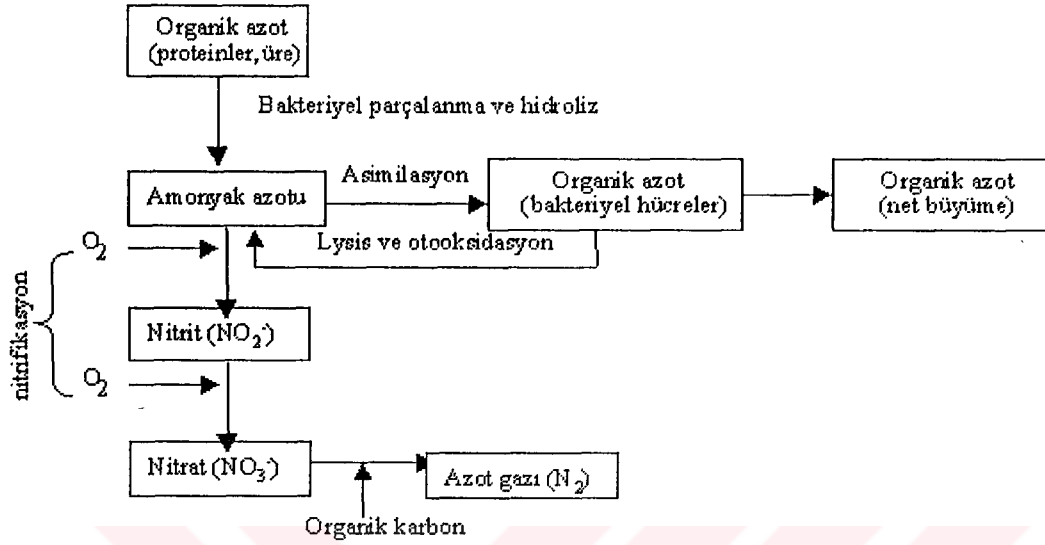
Şekil 3.1. Azot Giderimi İçin Kullanılan Prosesler

3.2. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri

Klasik azot giderim yöntemi olan nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin yanı sıra yeni biyolojik arıtma yöntemleri ve anaerobik amonyum oksidasyonu prosesleri kısaca bir özetlenmiştir.

Azot bileşiklerinin kullanıldığı ve dönüştürüldüğü bir çok mikrobiyal proseslerin görüldüğü şekil 3.2’de, atıksu arıtımı sırasında organik azotun amonyuma metabolize edildiği de görülmektedir. Amonyum bakteriye asimile edilir veya

nitratlara yükseltgenir (nitrifikasyon). Biyolojik azot giderme prosesleri, organik azot ve amonyumun, nitrat azotuna dönüşümünü sağlar. Ayrıca bu prosesler, anaerobik ortamlarda nitratları moleküler azota dönüştürür (denitrifikasyon).



Şekil 3.2. Biyolojik Arıtma Proseslerinde Azot Dönüşümleri (Reddy et al., 1994).

3.2.1. Nitrifikasyon

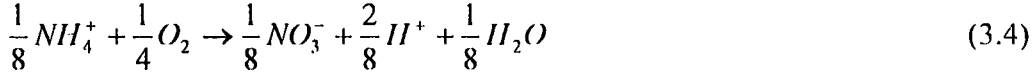
Nitrifikasyon, NH_4^+ 'un elektron verici, O_2 'nin elektron alıcı olduğu ve CO_2 'in karbon kaynağı olduğu kemoototrofik bir prosestir. Burada, amonyağın yükseltgenmesiyle bakterilerin üremesi için gerekli enerji sağlanır ve bu proses iki basamaktan oluşur; (i) amonyağın nitrite yükseltgenmesi ve (ii) nitritin nitrata yükseltgenmesi. Nitrifikasyon bir grup kemoototrofik bakteri ile yürütülür. *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):



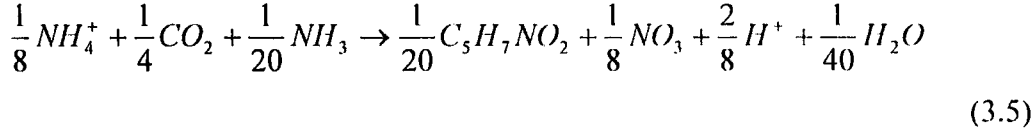
Amonyumun yükseltgenmesi enerji ve biyosentez reaksiyonlarında yer almaktadır. Amonyagın yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronların bir kısmı, reaksiyondaki O_2 'ne transfer edilir. Nitrifikasyon toplam reaksiyon (3.6)

stokiyometrisi, enerji üreten (3.4) ve enerji tüketen (3.5) iki reaksiyonun toplamından oluşur.

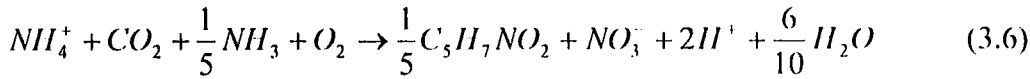
Enerji reaksiyonu:



Biyosentez reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:



Denklem (3.3)'de görüldüğü gibi nitrifikasyon proton oluşturur. Dolayısıyla, proses sırasında açığa çıkan proton miktarı kadar alkalinite tüketir. Ayrıca biyosentezde, azot kaynağı olarak amonyağın kullanılarak hücrede organik azota dönüştürülmesi nedeniyle de alkalinite azalımı olur. Denklem (3.4)'de azot elektron alıcısıdır, biyokütle oluşumu hesaba katılmadığı zaman amonyağın nitrata yükseltgenmesi için 4,57 gO₂/gN gereklidir. Öte yandan, nitrifikasyon stokiyometrisinde gözlenen genellikle her bir gram nitrat azot oluşumu için 4,33 gO₂/gN'un tüketildiğidir (KOİ). Dolayısıyla gözlenen şartlar altında biyokütle oluşumunun O₂ eşdeğeri şu şekilde hesaplanabilir: (Orhon and Artan, 1994).

$$4,57 - 4,33 = 0,24 \text{ g O}_2/\text{g N}$$

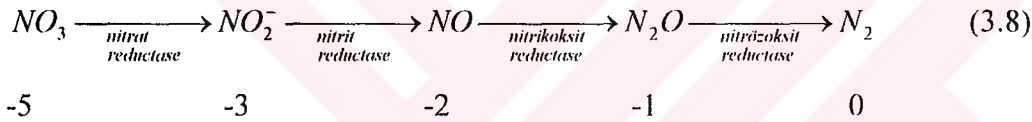
Çözünmüş oksijenin 1 mg/l'nin altına düşmesi nitrifikasyonu yavaşlatır veya durdurur ayrıca nitrifikasyon bakterilerinin gelişimine engel olan bir çok organik ve inorganik inhibitörler vardır (Metcalf and Eddy, 1991). Bu proses için sıcaklık önemli bir parametredir. Nitrifikasyon prosesi en düşük 10⁰–22⁰C 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 (Benthum, 1998).

3.2.2. Denitrifikasyon

Denitrifikasyon, yükseltgenmiş inorganik azotun (nitrat), azot gazına dönüştürüldüğü bir biyokimyasal reaksiyondur. Havasız koşullarda, nitratı elektron alıcı olarak kullanan heterotrofik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmalara *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Spirillum* ve *Bacillus* örnek olarak verilebilir. (Timur ve ark., 1983). Denitrifikasyon nitratın olduğu ve oksijenin bulunmadığı (veya çok olmadığı) her yerde gerçekleşir. Çoğu denitrifikasyon mikroorganizmaları fakültatifdir ve bu nedenle eğer ortamda varsa oksijeni yükseltgeyici olarak kullanırlar. Nitrat, elektron alıcı olduğu için proses anoksiktir (Henze et al., 1996).



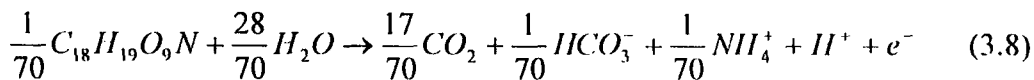
Denitrifikasyon yolu şu şekilde gösterilebilir:



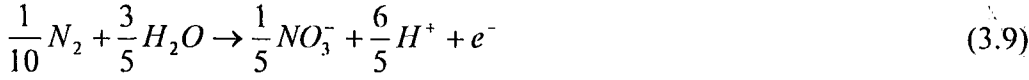
Burada, azot bileşiklerinin oksidasyon durumları ile enzimler görülmektedir. Biyolojik denitrifikasyon için dört şart gereklidir:

- 1) Nitratın (veya nitrit) bulunması,
- 2) çözülmüş oksijenin olmaması,
- 3) fakültatif biyokütle ve uygun elektron vericinin (enerji kaynağı) bulunması.
- 4) Atıksuların denitrifikasyonu için üç çeşit karbonlu elektron verici kaynak düşünülebilir:
 - a) Dışardan ilave edilen karbonlu enerji kaynağı (en yaygın olanı metanoldur),
 - b) atıksuda bulunan organik madde nedeniyle mevcut karbonlu enerji kaynağı,
 - c) endogenez çürüme fazında biyokütlelenin ölümü ve lizis (lysis) sonunda oluşan enerji kaynağı (Orhon and Artan, 1994):

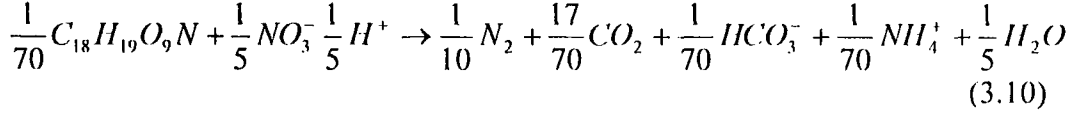
Atıksudaki organik maddeyi enerji ve karbon kaynağı olarak kullanan denitrifikasyon bakterileri için enerji veren proses, iki yarı reaksiyondan oluşmaktadır (Henze et al., 1996): Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



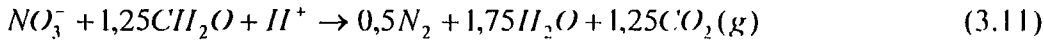
ve



Toplam reaksiyon;



Denitrifikasyon, kemoototrofik bir prosestir. Aşağıdaki reaksiyonda, organik bileşik elektron verici ve karbon kaynağıdır, NO_3^- ise elektron vericidir (Orhon and Arlan, 1994):



Organik maddeler, genellikle anaerobik şartlar altında ve mikrobiyal ortamda nitrati azota indirgeyebilirler. Denitrifikasyon dolaylı yoldan NO_2^- yoluyla gerçekleşir. NO_2 ve diğer azot oksitler ara kademelerde oluşurlar. Biyolojik denitrifikasyon tersinir değildir yani $N_{2(g)}$, NO_3^- 'a yükseltgenemez (Stumm and Morgan, 1997).

Denitrifikasyon, çevreye zarar verebilecek çözünmüş azot formlarını, çevreye zararı olmayan çözünmeyen gaz formlarına dönüştürür. 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 nitrate yükseltgenmelidir. Bu nedenle, biyolojik denitrifikasyon ve nitrifikasyon birleştirilir. Uygun şartlar altında hemen hemen tüm azotlu bileşikler yani organik veya inorganik bileşikler (amonyak, nitrat ve nitrit), N_2 'e dönüştür ve azot bileşiklerinin konsantrasyonu istenilen seviyeye indirilebilir. Ancak bu uygulama yalnızca azot yükleme oranı düşük ise uygulanabilir (Yang et al.,1999).

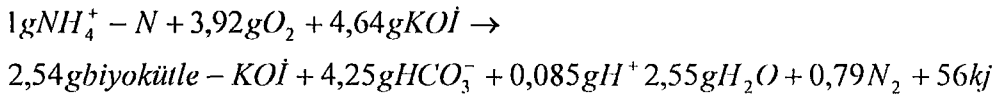
Denitrifikasyon prosesinde, çözünmüş oksijenin varlığı denitrifikasyon için gerekli enzimlerin oluşumunu önler. Proseste etkin olan bakteri türlerine göre optimum pH'nın 7-8 olması gereklidir, ancak nitratın azot gazına dönüşümü

sırasında alkalinite artışı olur ve pH artar. Sıcaklık değişimleri nitrifikasyon prosesinde olduğu gibi bu proses üzerinde de etkilidir (Metcalf and Eddy, 1991).

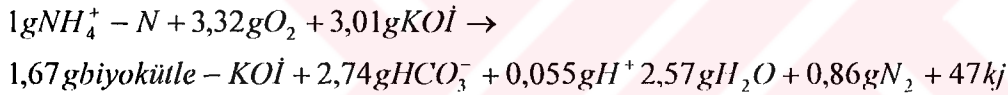
3.2.3. Nitrit Üzerinden Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon

Nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesinde NO_3^- yerine NO_2^- üzerinden yürütülürse proses, oksijen kullanımı ve karbon kullanımı açısından daha ekonomik olabilir. Aşağıda nitrit ve nitrat üzerinden gerçekleştirilen nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri karşılaştırılmıştır: (Benthum, 1998)

Nitrat Yolu:



Nitrit Yolu:



Sonuç olarak nitrit kullanımı ile KOİ gideriminin yaklaşık %35 azaldığı görülmektedir (Nitrit kullanıldığında 3,01 gKOİ/gN ve nitrat kullanıldığında 4,64 gKOİ/gN) (Benthum, 1998). Oksijen tüketimi de nitrit kullanıldığında yaklaşık %15 azalmaktadır (Nitrit kullanıldığında 3,32 gO₂/gN ve nitrat kullanıldığında 3,92 gO₂/gN oksijen tüketimi). Ayrıca nitrit kullanımı ile ısı ve asit üretimi azalmaktadır.

Yukarıda bahsedilen azalmalar reaksiyonların molar oranlarına bağlıdır. Düşük oksijen tüketimi olumludur, çünkü böylece havalandırma maliyeti düşer.

3.2.3.1. Nitrifikasyon-Denitrifikasyonlu Azot Giderim Proses

Şekilleri

Azot giderimi için çeşitli proses konfigürasyonları ilk olarak 1960'larda ve 1970'lerin sonlarında geliştirilmiştir.

Şekil 3.3 A'da görülen tek bir çamur sistemi olan post-denitrifikasyon, Wuhrmann (1964) tarafından önerilmişti. Bu konfigürasyonda, nitrat indirgenmesi

için gereken enerji, biyokütleinin çürütmesi ve liziz (lysis) ile sağlanır. Denitrifikasyon prosesinin verimli olması için reaktörün anoksik kısmının geniş olması gereklidir.

Ludzack ve Ettinger (LE prosesi) prosesinde girişten (Q_i) gelen organik madde, anoksik bölgedeki denitrifikasyon için enerji kaynağı olarak kullanılır. Bu konfigürasyona genellikle şekil 3.3 B'de görülen ön denitrifikasyon sistemi denir. Her iki bölgenin belirsiz bir ayrımı nedeniyle ve nitrifikasyon bölgesinden (Q_{ic}) anoksik bölgeye (yalnızca çamur çevrimi Q_r sağlanır) nitrateca zengin geri çevrimin olmaması nedeniyle, denitrifikasyon değişken LE prosesinde son bulur. Anoksik ve aerobik reaktörler arasında tam bir ayırım ile ve dönüşüm akışının anoksik reaktöre girişi ile, LE prosesinin performansının kontrolünde önemli bir gelişme saptanmıştır.

Ön denitrifikasyon ile debinin bir kısmı çıkış suyu ile deşarj edileceğinden, modifiye edilmiş LE prosesi ile (MLE) denitrifikasyon tamamlanması sağlanamaz. Nitrat içermeyen çıkış suyunu oluşturmak için Barnard (1973), Wuhrmann prosesi ile MLE prosesini birleştirerek Bardenpho prosesini geliştirmiştir. Ayrıca yapılan deney sonunda, biyolojik azot gideriminin üstesinden gelmek için oksidasyon havuzlarının kolaylıkla ayarlanabileceği belirlenmiştir. Yüksek geri çevrim oranı nedeniyle, oksidasyon havuzlarında farklı bölgeler oluşmaz ve şekil 3.3 C'de görülen eş zamanlı nitrifikasyon-denitrifikasyon (simultaneous nitrification-denitrification) ortaya çıkar.

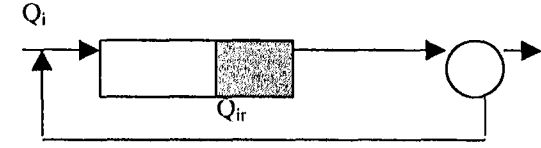
Toplam azot giderim verimi, kısmen reaktördeki oksijen durumundan saptanır. Daha kontrollü bir çıkış suyu kalitesi seri olarak iki oksidasyon havuzu yapılarak elde edilebilir. Şekil 3.3 D'de görülen dönüşümlü nitrifikasyon-denitrifikasyon (alternating nitrification denitrification) kavramı ikili oksidasyon havuzu ile geliştirildi ve ilk olarak Danimarka'da işletildi (Biodenitro prosesi). Bu dönüşümlü işletimde, nitrifikasyon-denitrifikasyon, paralel tanklar arasındaki atıksu debisinin periyodik olarak değiştirildiği yarı doldur boşalt usulu ile (semi-batch manner'da) gerçekleştirilir. Havalandırma sabit veya kontrollü şekildedir.

Kesikli nitrifikasyon-denitrifikasyon (intermittent nitrification denitrification) (Klapwijk, 1974, 1978) dönüşümlü nitrifikasyon-denitrifikasyon kavramını kullanır fakat tek reaktörde gerçekleştirilir. Havalandırmalı ve anoksik bölgeler, fazlara göre

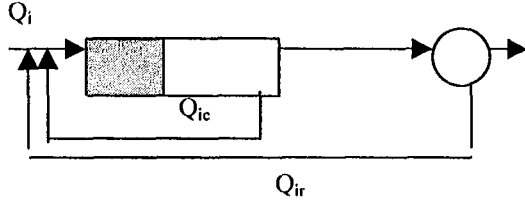
ayrılır fakat yere göre ayrılmaz. Yüksek azot giderim verimi sağlamak için ön denitrifikasyon tercih edilir. Denitrifikasyon fazının sonunda havalandırma yapılır ve biriken S_{NH} nitrifiye edilir. Bu kavramda nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin ne zaman tamamlandığını bilmek önemlidir. Şekil 3.3 E’de kesikli nitrifikasyon-denitrifikasyon konfigürasyonu görülmektedir.

Şekil 3.3 F’de görülen ardışık doldur boşalt reaktörleri (sequencing batch reactors), kesikli nitrifikasyon-denitrifikasyon kavramını da kullanabilen sistemlerdir. Bir çevrimde değişik işletim şartları görülür. Atıksu ile doldurma, karıştırma (tepkime), havalandırma (tepkime), çökeltme ve çökeleğin alınması. SBR reaktörleri daha çok aktif çamur proseslerinde araştırma için kullanılır (Orhon and Artan, 1994).

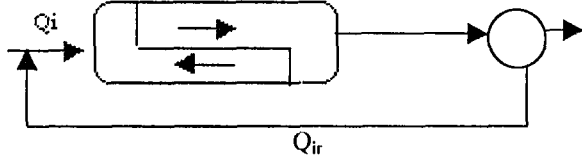




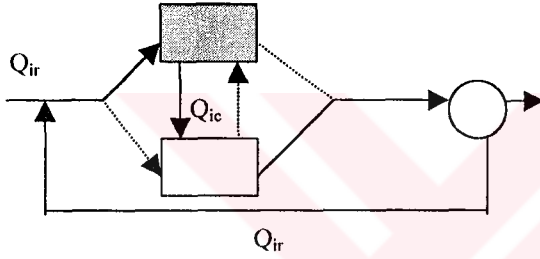
A. Post-Denitrifikasyon
(Wuhrmann)



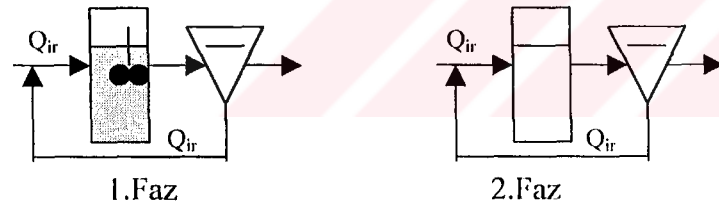
B. Ön-Denitrifikasyon
(Ludzack-Ettinger prosesi)



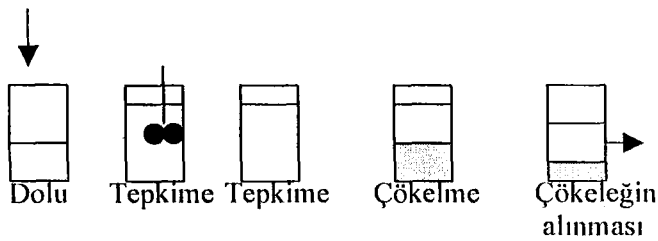
C. Eş zamanlı nitrifikasyon
denitrifikasyon
(Bordenpho prosesi)



D. Dönüşümlü nitrifikasyon
denitrifikasyon
(Biodenitro prosesi)



E. Kesikli nitrifikasyon
denitrifikasyon



F. Ardışık doldur boşalt
reaktörleri

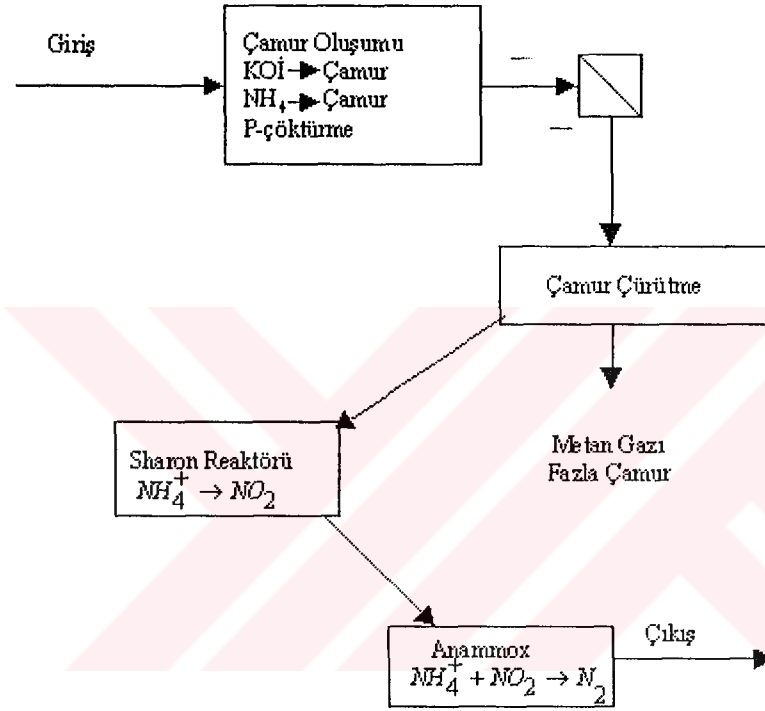
Şekil 3.3. Nitrifikasyon-Denitrifikasyon Uygulamaları

3.2.4.: Anaerobik Amonyum Oksidasyonu

Atıksuda KOİ olarak bulunan enerjiyi geri kazanmak için, bu KOİ metana (biyogaz) dönüştürülmelidir. KOİ, çöktürme veya yumaklaştırma ve bekletme ile konsantre edilebilir. Ayrıca çöktürme sırasında fosforun bir kısmı giderilir. Şekil



3.4'de görüldüğü gibi çamur çürütüldükten sonra esas olarak iki atıksu akışı olur bunlar az konsantre edilmiş bir çıkış (0,5-1,5 kg N/l) ile çok seyrektilmiş KOI 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 ve Anammox prosesleridir (Jetten et al., 1997).



Şekil 3.4. Klasik Nitrifikasyon ve Denitrifikasyona Alternatif Olarak Önerilen Sistem

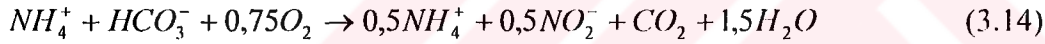
3.2.4.1. SHARON Prosesi (Single reactor for High Ammonium Removal Over Nitrite process)

Bu sistem, ilk olarak çamur bekletimi olmayan tek bir biyoreaktörde çalışılmış, biyoreaktör sürekli (çamur çevriminin olmadığı sistem) olarak işletilmiştir. Böylece azot giderimi için çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşit olmaktadır Yüksek sıcaklık nedeniyle (35°C) bekletme süresi azdır. Sistem, ayrı nitrifikasyon ve denitrifikasyon çevrimlerinin olduğu bir ardışık doldur boşalt reaktöründe işletilmiştir. Aerobik fazın süresinin kontrolü ile, nitrit (nitrat yerine) üzerinden nitrifikasyon sağlanmıştır. Bu nedenle daha az havalandırma enerjisi ve karbon tüketimi olmuştur (Janus and Roest, 1997).



Bu proses, yüksek amonyak konsantrasyonu ($>0,5 \text{ gN/l}$) içeren yüksek sıcaklıktaki atıksulardan azot giderimi için uygundur (Kuenen et al., 1998). Yüksek sıcaklıkta yüksek spesifik üreme hızı sağlanması nedeniyle çamur bekleme süresi gerek kalmamasının yanında, yüksek sıcaklığın ($30-40^{\circ}\text{C}$) başka bir olumlu tarafı daha vardır. Normal sıcaklıkta ($5-20^{\circ}\text{C}$) nitrit yükseltgeyiciler, amonyum yükseltgeyicilerden daha hızlı büyürler, bunun anlamı amonyumun tamamıyla nitrata yükseltgenmesidir. Oysa yüksek sıcaklıkta bunun aksi söz konusudur. Prosesin en olumlu tarafı, basit bir sürekli karıştırılmalı tank reaktörde çamur bekletimine gerek kalmadan işletilebilmesidir ki bu da maliyet ve işletim açısından olumlu bir durumdur. Reaktör yüksekliğinin çapa oranı düşük tutularak CO_2 için yüksek kütle transfer oranı sağlanır ve böylece pH ayarı için maliyet düşer (Hellinga et al., 1998).

Yapılan bir çalışmaya göre amonyumun yalnızca %50' sinin nitrite dönüşmesi gereklidir, böylece fazladan baz ilavesine gerek kalmamıştır, çünkü anaerobik çürütme çıkışı atıksuyunun çoğu, oluşan asite karşı yeterli alkaliniteye (bikarbonat formunda) sahiptir. Ancak bu, amonyumun %50' sinin yükseltgenmesi gerekliyse yeterli olacaktır (Kuenen et al., 1998; Jetten et al., 1997).



3.2.4.2. Anammox Prosesi (Anaerobic Ammonium Oxidation)

Anammox prosesinde, anaerobik koşullar altında nitrit, azot gazına çevrilir. amonyum elektron verici, nitrit elektron alıcıdır (Jetten et al., 1997).



Anammox reaksiyonunu katalizleyen bakteriler ototrofiktir. Yani nitrit, azot gazına KOI kullanımı olmadan veya metanol eklenmeden dönüşebilir. Anammox prosesi, bir pilot tesiste keşfedilmiştir. Burada çok miktarda amonyum yokolurken, nitrat tüketimi ve azot gaz üretimi artmıştır (Mulder et al., 1995). Reaksiyon stokiyometrisi doldur boşalt deneylerle doğrulanmıştır (Jetten et al., 1997) Sonradan bu prosesi asetilen, fosfat ve oksijenin inhibe ettiği bulunmuştur (Mulder et al., 1995; Strous et al., 1997). Anaerobik amonyum oksidasyonunun başlıca ürünü N_2 'dir, ancak amonyum ve nitritin %10' u nitrata dönüşür (Jetten et al., 1999).

Yapılan bir çalışmada çürütülmüş çıkış suyunda ölçülen pII (7,0 – 8,5) ve sıcaklık (30–37°C) değerlerinin, proses için optimum olduğu belirlenmiştir (Jetten et al., 1998). Laboratuvar ölçekli akışkan yatak reaktöründe yapılan deneylerde çizelge 3.1’de görüldüğü gibi anammox biyokütlesi, çamur çürütme çıkışından amonyumun %88’ini ve nitritin %99’unu gidermiştir. Anammox akışkan yatak reaktörünün azot yüklemesi $0,46 \text{ kg N}_{\text{top}} \text{ m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$ ’den $2,6 \text{ kg N}_{\text{top}} \text{ m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$ ’e arttırılabilir. Çamur çürütme çıkışıyla yapılan deney boyunca azot dönüşüm oranı, $0,05 \text{ kg N}_{\text{top}} \text{ SS}$ $1/\text{gün}$ ’den $0,26 \text{ kg N}_{\text{top}} \text{ SS}$ $1/\text{gün}$ ’e yükseltilmiştir. Bu çalışmalarda nitrit, konsantre bir nitrit stok çözeltisinden sağlanmıştır. Ancak gerçek bir atıksu uygulamasında nitrit, biyolojik nitrit üreten bir sistem olan Sharon prosesinden alınabilir (Jetten et al., 1998).

Çizelge 3.1 Çamur Çürütme Çıkışı ile Beslenen Sharon Reaktörü ve Anammox

Akışkan Yatak Reaktörünün Parametreleri. Anammox Prosesi için Nitrit Ayrıca Sağlanmıştır (Jetten et al., 1998).

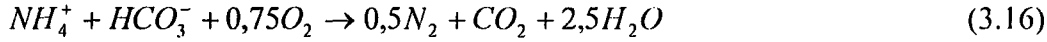
	Sharon	Anammox	Birim
Amonyum yüklemesi	0,63 – 1,0 ^a	0,24 – 1,34	$\text{kg NH}_4^+ \text{ N m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$
Nitrit yüklemesi	–	0,22 – 1,29	$\text{kg NO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$
Azot yüklemesi	0,63 – 1,0	0,46 – 2,63	$\text{kg N}_{\text{top}} \text{ m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ çıkışı	199	27 ± 85	mg N l^{-1}
$\text{NO}_2^- - \text{N}$ çıkışı	469	3 ± 3	mg N l^{-1}
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ giderim verimi	76-90	88 ± 9	%
$\text{NO}_2^- - \text{N}$ giderim verimi	n/a	99 ± 2	%
Çamur yüklemesi	10,3	0,05 – 0,26	$\text{kg N}_{\text{top}} \text{ SS gün}^{-1}$

^aBu değer giriş konsantrasyonuyla doğru orantılıdır.

Eğer Anammox prosesi nitrifikasyon basamağıyla birleştirilirse, amonyumun bir kısmının nitrifikasyonla nitrite dönüşümü yeterlidir, çünkü Anammox prosesi, geriye kalan amonyumla bu nitriti birleştirerek azot gazını oluşturur. Bu nitrifikasyon reaktöründe oksijen ihtiyacını azaltacaktır ve böylece maliyet düşecektir (Strous et al., 1997). Ayrıca bu proseste, mikroorganizmaların düşük üreme hızı nedeniyle düşük biyokütle oluşumu dolayısıyla çok az çamur oluşumu söz konusudur. Bu da işletim maliyetini düşüren bir etkidir (Jetten et al., 1997). Ancak reaktördeki tüm çamuru tutmak için uzun çamur bekletimi gereklidir ve yeterli biyokütlenin büyümesi için uzun çalışma süreleri gerekmektedir (Strous et al., 1997; Jetten et al., 1997).

3.2.4.3. Birleştirilmiş SHARON – Anammox Prosesi

Anammox prosesi ve SHARON prosesinin birleştirilmesi, laboratuvarda çamur çürütme çıkışı kullanılarak denenmiştir. Proses için net reaksiyon denklemi şöyledir (Jetten et al., 1997):



Sharon reaktörü, günde yaklaşık 0.8 kg N/m³ azot yüklenerek ve pH kontrolü yapılmaksızın işletilmiştir (Kuenen et al., 1998). Çamur çürütme çıkış suyunda bulunan amonyum, nitrite ve az miktarda nitrate (%11) dönüştürülmüştür (çizelge 2.4) (Jetten et al., 1998). Sharon reaktör çıkışı, Anammox akışkan yataklı reaktör için giriş olarak kullanılmıştır. Anammox reaktöründeki tüm nitrit uzaklaştırılmıştır, artan amonyum kalmıştır. Test periyodu esnasında, amonyum giderim verimi %83 olmuştur. Çizelge 3.2’de sistemin azot dengesi özetlenmiştir

Çizelge 3.2. Birleştirilmiş Sharon-Anammox prosesinde azot değerleri (Jetten et al., 1997).

	Sharon		Anammox
	Giriş	Çıkış/Giriş	Çıkış
NH_4^+	584 (%100)	267 (%46)	29 (%5)
NO_2^-	<1	227 (%39)	1.4
NO_3^-	<1	64 (%11)	83 (%14)
N_2O^a	<1	4	<1
N_2^a	<1	<1	476 ^b (%82)

Sonuçlar mg N l⁻¹’dir, yüzdeler parantez içinde verilmiştir.

^agiriş debisine bağlı konsantrasyon.

^bçözünmüş ve gaz azot bileşikleri arasındaki fark olarak saptanmıştır

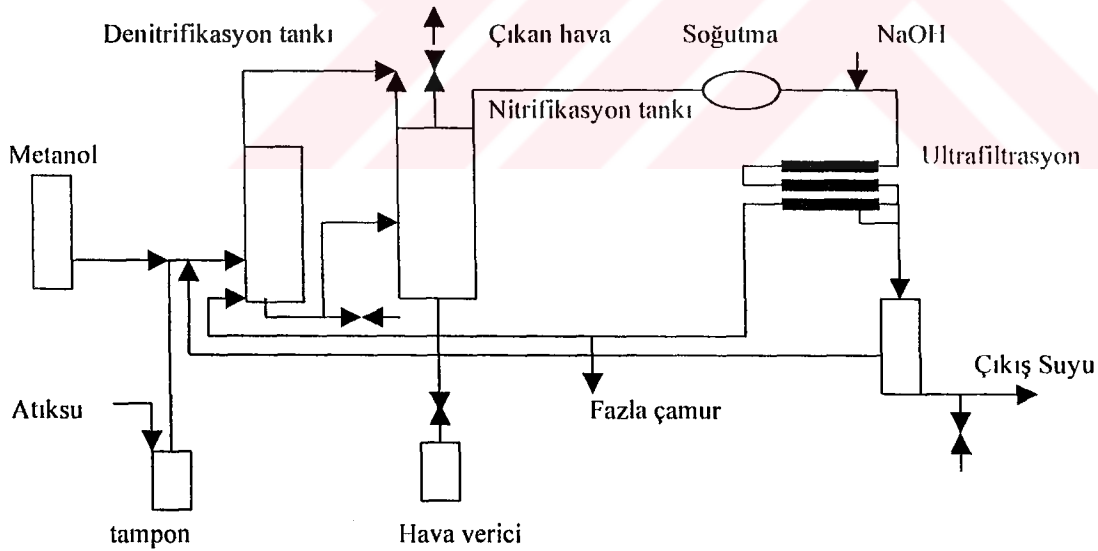
Birleştirilmiş prosesin kullanımı ile giderilen NH_4^+ -N başına 1,7 kg oksijen gerekirken KOİ ilavesine ihtiyaç yoktur. Klasik proseslerde ise 4,6 kg oksijen ve 4,5 kg KOİ gereklidir. Bu sistemle klasik sistemlerin karşılaştırılması çizelge 3.3’de görülmektedir.

Çizelge 3.3 Birleştirilmiş Sharon-Anammox Prosesi ile Klasik Sistemlerin Karşılaştırılması (Jetten et al., 1997).

	Klasik Sistem	Sharon-Anammox Prosesi
Oksijen ihtiyacı		
kg O ₂ /giderilen kg N	4,65	1,7
kg O ₂ /giderilen kg KOİ	0,6	0,2
Oksijen ihtiyacı		
kg KOİ/giderilen kg N	4-5	0
Metan üretimi		
kg CH ₄ -KOİ/giderilen kg KOİ	0	0,5
Çamur üretimi		
kg çamur-KOİ/giderilen kg KOİ	0,4	0,3

3.2.5. Membran Biyoreaktör

Şekil 3.5’de görülen membran biyoreaktörde membran filtrasyonla yapılan biyokütle bekletimi ile biyolojik prosesler birleştirilmiştir. Bu şekilde yüksek biyokütle konsantrasyonları (15-50 kg MLSS/m³) sağlanabilir. Membran filtrasyon prosesinin enerji dağıtımı nedeniyle sistemin sıcaklığı yüksektir (35⁰C). Amonyum yükseltgenmesi dönüşüm oranları için en uygun olan koşul bu sıcaklıktır. Çamur bekletimi için çoğunlukla ultra-filtrasyon modülleri kullanılır.



Şekil 3.5. Membran Biyoreaktör (Janus and Roest, 1997).

Sluisjesdijk’deki çamur arıtma tesisinde araştırma yapılmıştır (Janus and Roest, 1997). Çalışmanın amacı sistemin maksimum azot yüklemesi ile çalışmasıdır. Oksijen transferi membran biyoreaktör sisteminin sınırlayıcı faktörüdür. 1 kgO₂/(m³.saat) oksijen transfer oranında nitrifikasyonun tamamlanması için sistemin

maksimum azot yüklemesi 4,4 kg N/(m³.gün) olur. Optimum biyokütle konsantrasyonu 20 kg MLSS/m³'dür. Maksimum denitrifikasyon kapasitesi 9,8 kg NO₃-N/(m³.gün)'dür (Janus and Roest, 1997).



3.3. Fiziksel/Kimyasal Azot Giderme Yöntemleri

Fizikokimyasal azot giderimi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Kimyasal olarak azot giderimi, NH_{3(g)} sıyrılması, iyon değiştirme prosesi, magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi, kırılma noktası klorlaması ve brom ve ozon ile sağlanabilir

3.3.1. Amonyak Sıyırma

Daha çok amonyak konsantrasyonu yüksek atıksularda (>1000mg/l) uygulanan bu yöntem, yüksek pH'da amonyağın atmosfere transferi esasına dayanır. Amonyak azotu, suda amonyum iyonu olarak bulunur ve amonyak ile dengededir pK_a değeri yaklaşık 9,5'dir.



Henry kanununa göre, sudaki amonyak, gazdaki amonyak ile denge halindedir.

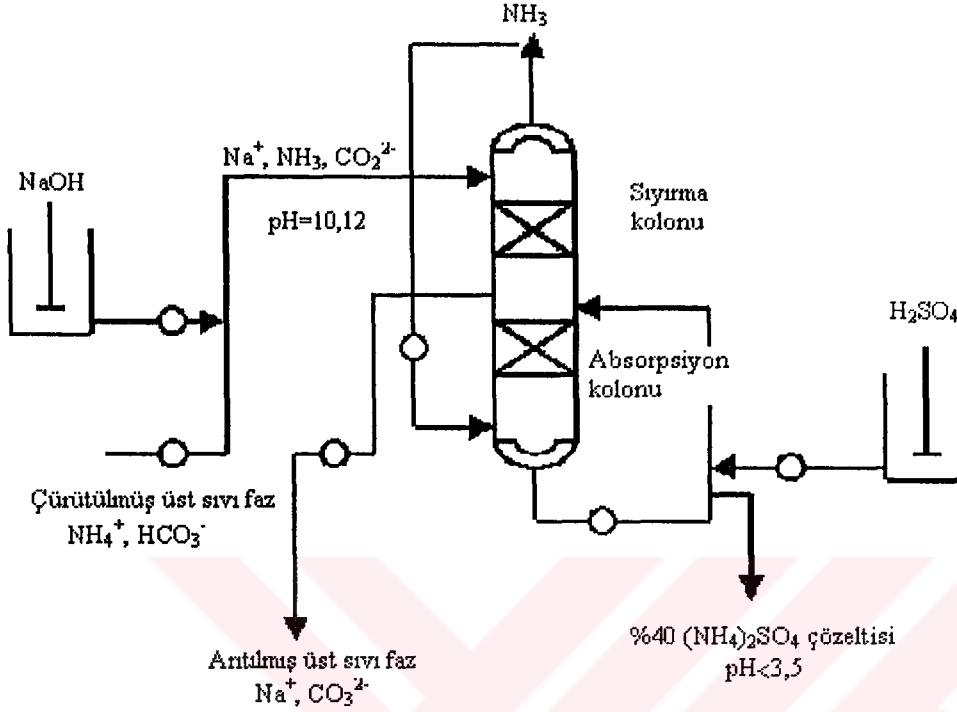
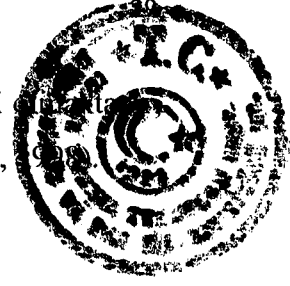


pH yükselince denklem (3.17)'de denge sağ tarafa kayar ve pH, pK_a değerini aşınca (pH>9,5) önemli miktarda iyonize olmamış amonyak [NH_{3(aq)}] oluşur, daha sonra amonyak gazı hava ile sıvıdan ayrılır. (Reddy et al., 1994).

Amonyak sıyırma prosesinde öncelikle bu prensibe uygun olarak atıksuya NaOH veya Ca(OH)₂ eklenerek pH 10'un üzerine çıkarılır. Serbest amonyak hava veya buhar ile sıyrılır. Genellikle arıtma tesislerinde buhar bulunmadığından, hava ile sıyırma tercih edilir. Amonyak, sıyırma kolonunda hava ile sıyrılır ve tutucu kolonda sülfürik asit ile tutulur. Şekil 3.6'da amonyak sıyırma pilot tesisi görülmektedir (Siegrist, 1996).

Anaerobik arıtma tesisi çıkış suyundan hava ile sıyırma prosesi kullanılarak amonyak giderim verimi çalışması yapılmış, 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 olmaz. Sıyırma kolon yüksekliği düşer ve havanın suya oranı azalmaktadır (Katchis et al.,



Şekil 3.6 Hava ile Amonyak Sıyırma Pilot Tesisi (Siegrist, 1996).

Bu yöntemin olumlu yanları; sistemin zehirli maddelerden etkilenmemesi, sadece amonyak azotu için uygulanabilmesi, yüksek verim elde edilebilmesi ve gerekli olması halinde, mevsimlik olarak kireç sistemiyle birleştirilerek fosfor giderimi için uygulanabilir olmasıdır (Metcalf and Eddy,1991). Öte yandan bu sistemin bir çok olumsuz yanı da vardır; amonyak konsantrasyonu azaldıkça ekonomik üstünlüğü azalır. Çünkü yüksek atıksu debisi için büyük reaktörlere ve daha çok enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle genelde 1000 mg/l'den fazla $\text{NH}_4^+\text{-N}$ içeren atıksulara uygulanır. Daha önemli bir nokta, bu metotla amonyak, zararsız N_2 'a ayrılmaz, atıksudan atmosfere transfer edilir (Yang et al.,1998). Diğer bir problem de, kule ve besleme yollarında kalsiyum karbonat kabuğu oluşabilmektedir. Kalsiyum karbonat kabuğu atıksudaki kireç ile (kalsiyum hidroksit) havadaki CO_2 'nin reaksiyonu ile meydana gelir (Timur ve ark, 1983). Ayrıca prosesin verimliliği sıcaklığa oldukça bağlıdır ve soğuk iklimde sis ve buzlanma oluşur. Bir diğer olumsuzluk da, amonyağın sülfürik asitle reaksiyona girerek hava kirliliğine neden olmasıdır. Gürültü ve estetik problemleri de mevcuttur (Metcalf&Eddy,1991).

3.3.2. İyon Değişirme

İyon değişirme, iyon değiştirici reçine yüzeyinde elektrostatik kuvvetler ile tutulu iyonların, katının içinde bulunduğu çözeltideki farklı iyonlarla değişimidir.

İyon değişirme tekniği uygulandığı zaman amonyum içeren atıksu, bir değiştiricinin bulunduğu kolon içinden geçirilir ve amonyum atıksudan ayrılır (Hedström, 2000). Amonyaga karşı değişken iyon olarak örneğin sodyum veya kalsiyum iyonları kullanılabilir. Farklı iyonların seçilme nedeni, bu iyonların yük değeri, fiziksel özellikleri ve diğer reaksiyonlara girme eğilimidir.



Aşağıdaki reaksiyonda değişken iyon kalsiyumdur:

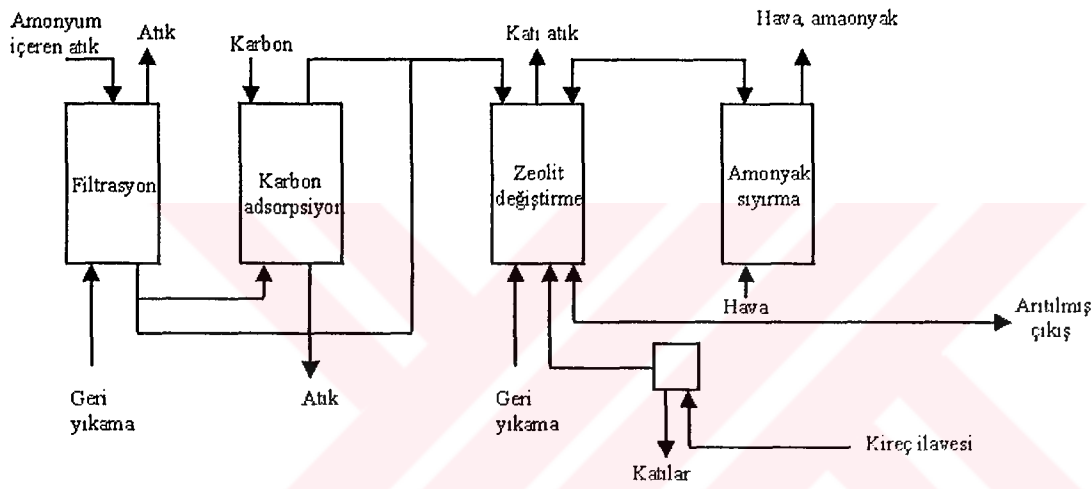


Hem doğal, hem de sentetik iyon değişirme reçineleri mevcut olmasına rağmen sentetik reçineler, dayanıklılıkları nedeniyle daha çok kullanılır. (Metcalf and Eddy, 1991). Zeolit, doğal veya sentetik mineral iyon değiştiricidir (kristal aluminosilikatlar), atıksulardan ve balık yetiştirme havuzlarından amonyumu gidermek için kullanılabilirler. Atıksudan amonyum iyonlarının giderimi için, doğal bir mineral olan “klinoptilolite” zeoliti kullanılır. Bu zeolit amonyum iyonlarını diğer iyon değişirme maddelerinden hem daha yüksek oranda tutma kabiliyetine sahiptir hemde sentetik maddelerden daha ucuzdur (Metcalf and Eddy, 1991).

İyon değiştirici, amonyum iyonlarıyla doygunlaştığı zaman kolonun içinden tuz çözeltisi geçirilerek kimyasal olarak rejenere edilmiş olur. Kimyasal rejenerasyon, biyolojik rejenerasyon ile birleştirilebilir. Bu faz, konsantre amonyum klorür çıkışı (kimyasal rejenerasyon) veya sodyum nitrat çıkışı (biyolojik rejenerasyon) ile sonuçlanır. Tuzlu su çözeltisi geri kazanıldığı zaman, iyon değişirme prosesinin ardından amonyak sıyırma uygulanabilir ve amonyak gazı sülfürik veya nitrik asitte tutulabilir. Eğer azot bileşiği değerli bir kaynak şeklinde görülmüyorsa, tuz çözeltisinin biyolojik rejenerasyonunun ardından denitrifikasyon

basamağı uygulanabilir (Hedström, 2000). İyon değiştirme prosesi için şekil 3.7’de akış diyagramı görülmektedir (Metcalf and Eddy, 1991).

İyon değiştirme prosesi, BOİ/N oranı, atıksu sıcaklığı ve azot konsantrasyonu düşük iken konvansiyonel biyolojik azot giderimine (nitrifikasyon-denitrifikasyon) alternatiftir (Hedström, 2000). Ayrıca yüksek reaksiyon hızı, çıkış kalitesinin iyi kontrol edilebilmesi, NH_4^+ giriş konsantrasyonunda düzensiz değişikliğe prosesin hassasiyetinin olmaması, nitrifikasyonu engelleyen iklimsel koşullarda kullanılabilirliği, ürün kalite kontrolü kolaylığı ve toplam azot standartlarına uygunluğu olumlu yanlarıdır (Lahav and Green, 1997; Metcalf and Eddy, 1991).

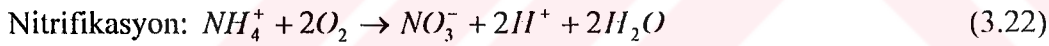
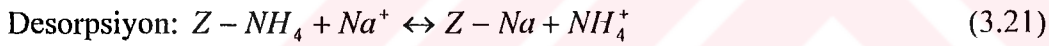


Şekil 3.7. İyon değiştirme ile Amonyak Giderim Akış Diyagramı (Metcalf&Eddy, 1991).

Öte yandan, kimyasal rejenerantların yüksek maliyeti, (toplam maliyetin %80'i) yüksek konsantrasyonda nütrient içeren kullanılmış tuzun uzaklaştırılması gibi olumsuzlukları da vardır (Lahav and Green, 1997); (Liberti et al., 1981). Ayrıca genellikle filtrasyonla ön arıtma yapılması gerekliliği vardır. Bunun nedeni askıda katıların birikimi nedeniyle oluşacak tıkanma ve yük kaybını engellemektir. (Metcalf and Eddy, 1991). İyon değiştirmenin en büyük olumsuzluğu zeolit masrafıdır. En azından $1-2 \text{ kg/m}^3$ zeolit dozlaması gereklidir ve zeolit ton başına fiyatı \$100'dır, işletme maliyeti $0,1-0,2 \text{ \$/m}^3$ olacaktır. Yalnızca, amonyakla doymuş zeolit gübre olarak satılması prosesin ekonomisinde biraz iyileştirme yapar (Priestley et al., 1997).

Leakovic et al (2000), gübre atıksuyundan iyon değiştirme ile azot giderimi çalışması yapmışlardır. Atıksu 180 mg/l NH_4^+-N ve 110 mg/l'den az NO_3^--N içerdiğinde olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Atıksu, 180 mg/l'den fazla NH_4^+-N içerdiğinde iyon değiştirmeden evvel atıksuyun seyreltilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca nitrik asitin, anyon reçinesinin iyon değiştirme kapasitesine zararlı etkilerinin olduğu vurgulanmıştır. Laboratuvar çalışmaları ile, anyon reçinesinin fazla yüklenmesinin durdurulması halinde atıksu arıtma tesisinin daha verimli çalışacağı gösterilmiştir.

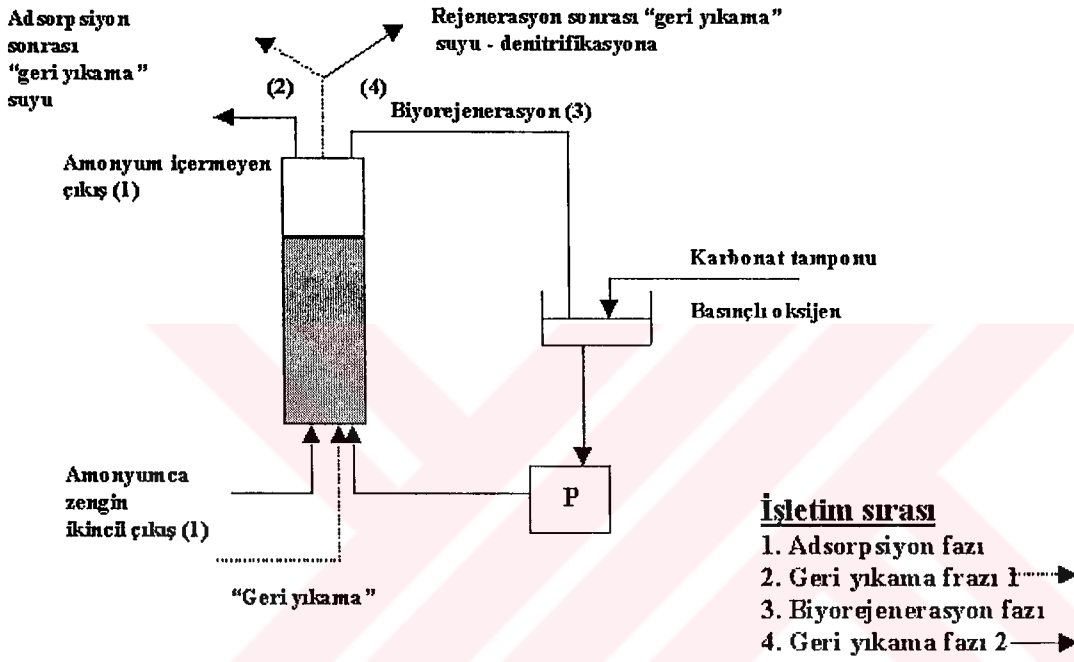
Lahav ve Green (1998) iyon değiştirme prosesi ile biyolojik azot giderimini birleştirmiştir. Buna göre, amonyumca zengin atıksu zeolitten geçirilmiştir ve bunu takiben biyorejenerasyon basamağı uygulanmıştır. Yani proses, *iyon değiştirme* ve *biyorejenerasyon* basamaklarını içermektedir. *İyon değiştirme* basamağında, zeolitle doldurulmuş bir kolon atıksudaki amonyumu tutmak için kullanılmıştır. *Biyorejenerasyon* basamağında ise, amonyumca zengin zeolit içeren kolon biyolojik nitrifikasyon için akışkan yatak reaktörü olarak kullanılır, zeolit biyofilm için taşıyıcı rolünü üstlenir. Çözeltiye geçmiş mikroorganizmalar amonyumu yalnızca yükseltgeyebilirler, bu nedenle katyon içeren rejenerant çözeltisi, NH_4^+ 'u çözeltiye geçirmek için yatağın içine verilir.



Kısa bir süre sonra çözelti belirli bir amonyum denge konsantrasyonuna ulaşır (3.21), aniden biyokütle amonyağı yükseltgemeye başlar (3.22). İkinci reaksiyonda serbest kalan amonyumun nitrat anyonlarına yükseltgenmesi birinci reaksiyondaki dengeyi sağa kaydırır ve desorpsiyon, çözeltide amonyum konsantrasyonu ihmal edilir değerlere düşene kadar devam eder.

Rejenerasyon basamağında, reaktör neredeyse kesikli olarak (çıkış yok, çok az giriş var) çalışır ve nitrifikasyon prosesi için basınçlı oksijen temin edilir, bikarbonatla pH'nın sabit kalması sağlanır. Desorbe edilmiş amonyumun nitrat anyonlarına yükseltgenmesi, bir çok nitrifikasyon çevriminde rejenerantların yeniden kullanımını sağlar. Adsorpsiyon ve rejenerasyon basamaklarının sonunda geri yıkama yapılır: Adsorpsiyon basamağından sonra, askıda katı maddeler yatağın tıkanmasına ve hetetrof bakterilerin birikimine neden olabileceğinden geri yıkama

yapılır. Biyorejenerasyon basamağından sonra, geriye kalan rejenerant çözeltisi, adsorpsiyon basamağının başında iyon değiştirme verimini düşürebileceği için yataktan geri yıkama yapılarak uzaklaştırılır. Nitrat içeriği yüksek olan bu geri yıkama suyu değişik amaçlar için kullanılabilir (zirai amaçla veya elektron alıcı olarak) veya denitrifikasyon reaktörüne alınabilir. Sistem şekil 3.8’de görülmektedir (Lahav and Green, 1998).



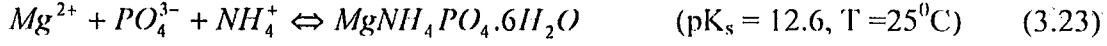
Şekil 3.8. İyon Değiştirme ve Biyorejenerasyon Basamaklarını içeren Prosesin Şematik Gösterimi (Lahav and Green, 1998).

3.3.3. Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi ile Azot Giderimi

Atıksulardaki amonyum, magnezyum amonyum fosfat (MAP veya struvit) şeklinde çöktürülerek giderilebilir. Struvite anaerobik çürütücülerde, fakültatif lagün sistemlerinde, yiyecek ve tekstil proses endüstrilerinde, çöp sızıntı suları ve kimyasal endüstrilerde rastlamak mümkündür (Webb et al., 1995)

Kristal beyaz bir toz olan MAP'ın oluşması için belirli kimyasal şartlar gereklidir. Özellikle $Mg:NH_4:PO_4$ molar oranının 1:1:1 olması ve pH'nın 8 ile 10 arasında olması ideal olanıdır (Shulze and Rettmer, 1991). Bir çok araştırmacı $pH > 7$ iken struvit oluştuğunu vurgulamaktadır ancak yüksek amonyum, fosfat ve düşük magnezyum konsantrasyonu gibi özel şartlar altında pH 5,3'e düşürüldüğünde bile

struvit oluşabilmektedir (Andrade and Schuiling, 1999). Uygun şartlar sağlandığında bir kaç dakika içinde çöken $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ tuzunun oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Schulze and Rettmer, 1991):



MAP kristalleri 6 mol su içerir, moleküler ağırlığı 245g'dır ve teorik olarak 17.5 g MAP/g NH_4^+ -N oluşur, MAP bazik bir tuzdur ve asitte çözünür. Bu nedenle pH arttıkça, çökelme daha etkin olur. Ancak pH 9.5'u geçince, oluşan amonyanın gaz fazına geçmesinden dolayı kuvvetli amonyak kokusu yayılır. pH'nın yanısıra struvit oluşumunda sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır ve çeşitli sonuçlar ortaya çıkmıştır. Borgerding (1972), anaerobik arıtma çıkışlı atıksuyun sıcaklığını, 20°C'ye yükseltildiğinde struvitin çözünürlüğünün maksimuma çıktığını ancak bu sıcaklığın üstünde çözünürlüğün azaldığını belirtmiştir. Sığır gübresi arıtma tesisi atıksuyu kullanılarak yapılan çalışmaya göre de struvit çözünürlüğünün 30°C'de maksimum olduğu bulunmuştur (Webb and Ho, 1992). Öte yandan Wenger (1911), 0-80°C arasında yaptığı çalışmalar sonucu sıcaklık arttıkça, özellikle konsantre çözeltilerdeki struvit çözünürlüğünün arttığını bulmuştur. Genel olarak inorganik ve organik tuz içeren çözeltilerde, struvit çözünürlüğü artar. Araştırmalara göre, 25°C'de iyonik gücün struvite etkisi araştırılmış ve amonyum tuzlarının Na ve K tuzlarına göre daha büyük bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Molibdat (MoO_4^{2-}) ve okzalit ($C_2O_4^{2-}$) anyonları MAP'ı çözme etkisine sahiptirler. Molibdat iyonu kararlı molibdo fosforik asit kompleksi oluşturur. Araştırılan tüm tuzlar içinde yalnızca Na_2HPO_4 'ün struvit çözünürlüğünü azaltıcı etkisi vardır (Andrade and Schuiling, 1999). Bundan başka atıksudaki sitrik asit ve diğer kompleks yapıcılar ile karbonat veya asetat gibi anyonların da struvit çözünürlüğünü arttırdığı bulunmuştur (Schulze-Rettmer, 1992; Durrant et al., 1999). Kalsiyum ve baryum katyonlarının struvit çözünürlüğünde etkisi çizelge 3.4'de görülmektedir. Çalışma yapılan her bir tuz çözeltisine az miktarda amonyum hidroksit eklenmesinin struvit çözünürlüğünü önemli oranda azalttığı görülmüştür. Fosfor içeren atıksuda kalsiyum ve magnezyum bulunduğunda ise uygun sıcaklık ve pH'da magnezyum fosfatlar ve kalsiyum fosfatlar oluşur. En önemli sonuç, magnezyumun, fosfat ve amonyakla çözünür kompleksler oluşturarak, kalsiyum bileşiklerinin çözünürlüğünü etkilemesidir ancak magnezyum fosfatlarının çökmesi, magnezyum konsantrasyonu kalsiyumunkinin

en azından 10 katı ise oluşur. Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi kalsiyumun struviti çözme etkisi yüksektir

Çizelge 3.4. Tuz Çözeltilerinde Struvit Çözünürlüğü (Andrade and Schuiling, 1999).

Tuz çözeltisi	Tuz Çözeltisinin Normalitesi		
	0,1	0,5	1
CaCl ₂	Çözeltideki Mg (mg/l)		
Sulu çözelti	296	499	622
0,1N NH ₄ OH içinde	131	311	416
1,0N NH ₄ OH içinde	18,3	26,9	27,9
BaCl ₂			
Sulu çözelti	125	184	199
0,1N NH ₄ OH içinde	70	140	155
1,0N NH ₄ OH içinde	15,3	26	27,6

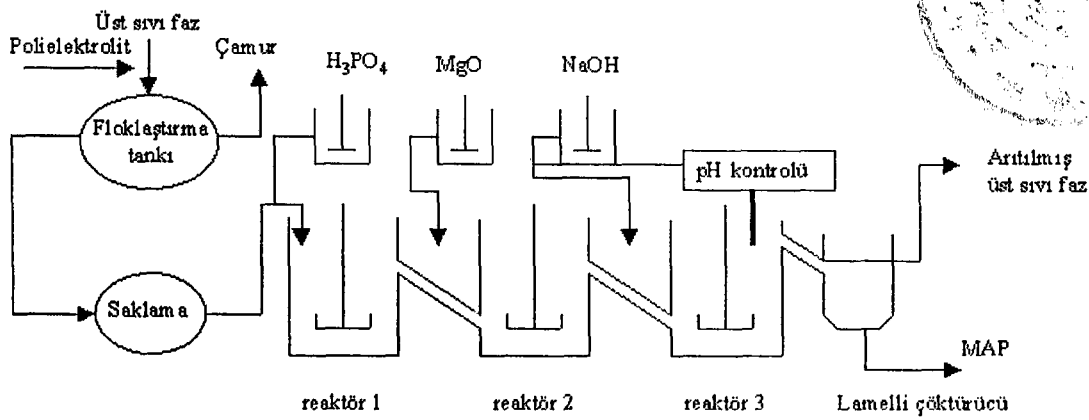
Struvitin K_{sp} değerinin hesabı pH, sıcaklık ve iyonik gücün hesaba katıldığı deneysel şartlar altında yapılmıştır. Ayrıca hesaplamalar değişik termodinamik veriler kullanılarak yapılabilmektedir (Andrade and Schuiling, 1999). Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi struvitin çözünürlük çarpımı 9,41 ile 13,2 arasında değişik değerlerde bulunmuştur. pK_{sp} değerinin 9,41 gibi düşük bir değerde olmasının anlamı, deneyin yapıldığı bu koşullarda struvit saf sudakine oranla daha çözünürdür (Durrant et al., 1999; Andrade and Schuiling, 1999).

Çizelge 3.5. Struvit için verilen pK_{sp} Değerleri (Andrade and Schuiling, 1999).

pK_{sp}	T(°C)	Kaynağı	Referans
12,60	38	üre	Elliot et al., 1959
12,33	38	su	Jonhson, 1959
13,15	25	su da çözelti	Taylor et al., 1963
12,6	25		Bube, 1964
13,12	25	su	Burns and Finlayson, 1982
12,97	35	su	Burns and Finlayson, 1982
12,94	38	su	Burns and Finlayson, 1982
12,84	45	su	Burns and Finlayson, 1982
12,6	20	simulasyon	Loewenthal et al., 1994
11,84	25	simulasyon	Booram et al., 1975
12,76	25	su	Webb and Ho., 1992
12,36		simulasyon	Buchanan et al., 1994
9,41	20	atıksu	Borgerding, 1972
9,94	25	su da çözelti	Abbona et al., 1982

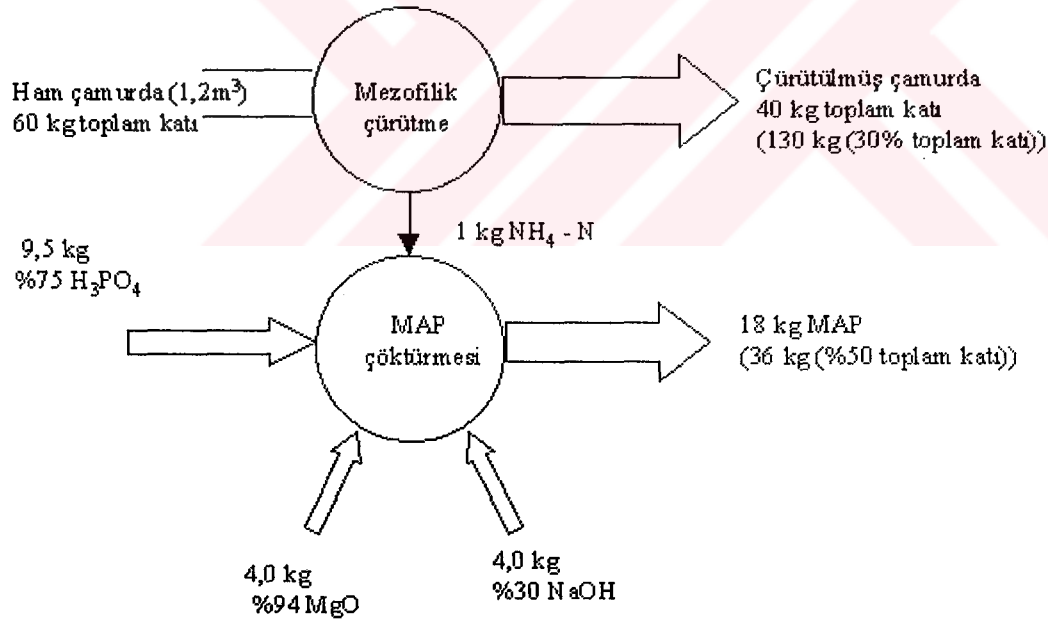
Anaerobik atıksuya tampon kapasitesi nedeniyle, etkin pH'ya ulaşmak için fazlasıyla alkali eklenmesi gereklidir. Buna alternatif olarak, Pitman et al., (1991) tarafından, pH'nın yükseltilmesi için havalandırma yapılması önerilmiştir. Böylece CO₂ sistemden uzaklaştırılarak pII'nın, struvit çökmesi için optimum pII'ya yükselmesi sağlanmıştır. Loewenthal et al., (1994) CO₂ kısmi basıncının bir anaerobik çürütücü içinde çöken MAP'ı kontrol ettiğini göstermişlerdir. Havalandırma yapıldığında daha az alkali kullanılmıştır (Battistoni et al., 1999). Alkali sarfiyatını, kullanılan magnezyum kaynağı da etkilemektedir. Bir magnezyum kaynağı olan MgO ile aynı zamanda pII ayarı da yapılmaktadır. Ancak MgO'in çözünürlüğü, MgCl₂'den daha düşüktür (soğuk su da 6mg/l) (Schuiling and Andrade, 1999). Öte yandan, MgCl₂ eklendiğinde, MgO kullanıldığı şartlara göre daha fazla NaOH eklenmesi gereklidir ve atıksuyun klorür konsantrasyonu artmaktadır (Siegrist et al, 1992). Bazı araştırmacılar magnezyum kaynağı olarak deniz suyu ve tuzlu su (bittern) kullanmışlardır. Deniz suyu kullanıldığında amonyak giderimi %72 iken, tuzlu su kullanıldığında bu oran %62 olmuştur (Shin and Lee 1997). Kumashiro et al (2001) MAP pilot tesis reaktörüne Mg kaynağı olarak deniz suyu vererek çalışma yapmışlardır ve maliyetin düştüğünü belirtmişlerdir, ayrıca işletim avantajından da söz edilmiştir. NH₄⁺'un denge konsantrasyonunu düşürmek, NaOH ve fosforik asit sarfiyatını azaltmak için magnezyumun biraz fazlasının ilave edilmesi gerektiği iddia edilmiştir (Siegrist et al., 1992).

Siegrist et al (1992) MAP çöktürmesiyle amonyak giderim miktarı, pII'nın etkisi ve elde edilen MAP miktarının tesbiti için, her biri 0,5 m³ hacminde üç reaktör içeren bir pilot tesis kurmuşlardır. Bu tesis şekil 3.9'da görülmektedir. MAP çökeltmesinden evvel çürütülmüş üst fazdaki askıda katılar, katyonik polielektrolit ilave edilerek yumaklaştırma (*floculation*) ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Oluşan CO₂'in sıyrıldığı birinci reaktöre fosforik asit ilave edilmiştir. Daha sonra ikinci reaktöre MgO ilave edilerek %70 oranında amonyum giderimi sağlanmıştır. Üçüncü reaktörde pH 9'a getirilerek %85–90 oranında amonyak giderimi sağlanmıştır. MAP kristalleri, lamelli çöktürücüde bekletildiğinde %30 toplam katı çökeldeği görülürken, santrifüj ile %50 toplam katı tesbit edilmiştir



Şekil 3.9. MAP Çöktürmesi için Pilot Tesis (Siegreß et al., 1992).

Ayrıca belli bir miktar ham çamura, mezofilik çürütme uygulandıktan sonra gelen 1 kg NH_4^+-N 'a belirli oranlarda kimyasallar eklenerek 18 kg MAP elde edildiği şekil 3.10'da görülmektedir (Siegreß et al., 1992).



Şekil 3.10. Çürütülmüş Çamur ile MAP Çöktürmesinin Kütle Akış Karşılaştırılması (Siegreß et al., 1992).

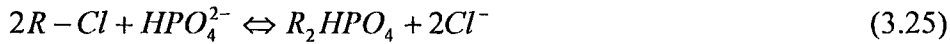
Japonya'da üç yıldır büyük ölçekli bir tesiste (Unitika Ltd.) atıksudan magnezyum kullanılarak fosforik asit ve amonyum giderilmektedir ve sonunda

struvit elde edilmektedir. Elde edilen bu struvit, gübre hammaddesi olarak gübre fabrikalarına satılmaktadır (Ueno and Fujii, 2001).

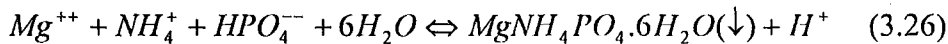


MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi ham çöp sızıntı suyuna ve anaerobik olarak arıtılmış çöp sızıntı suyuna uygulanmıştır. Her iki atıksuda da %90 amonyak giderimi sağlanmıştır. Çalışılan atıksuyun pH'sı kimyasal çöktürme için istenilen aralıklarda olduğu için pH ayarı yapılmasına gerek kalmamıştır. Diğer bir olumlu yanı da çöktürme ile KOİ giderimi sağlanmıştır (Kabdaşlı et al., 2000). Amonyak konsantrasyonunun yüksek olduğu deri endüstrisine ait bir atıksuda MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi denenmiştir. Amonyak gideriminin %50 üzerinde ve çoğunlukla %75 üzerinde olduğu belirtilmiştir (Tünay et al., 1997). Hollanda'da bir sığır gübresi arıtma tesisi atıksuyu ile ilgili yapılan çalışmada, struvit teknolojisi ile fosfat ve amonyak gideriminin yanı sıra %40 oranında çamur hacmi azalımı da elde edilmiş ve yıllık 1 000 000 Hollanda Florini kadar tasarruf sağlanmıştır (Schuiling and Andrade, 1999).

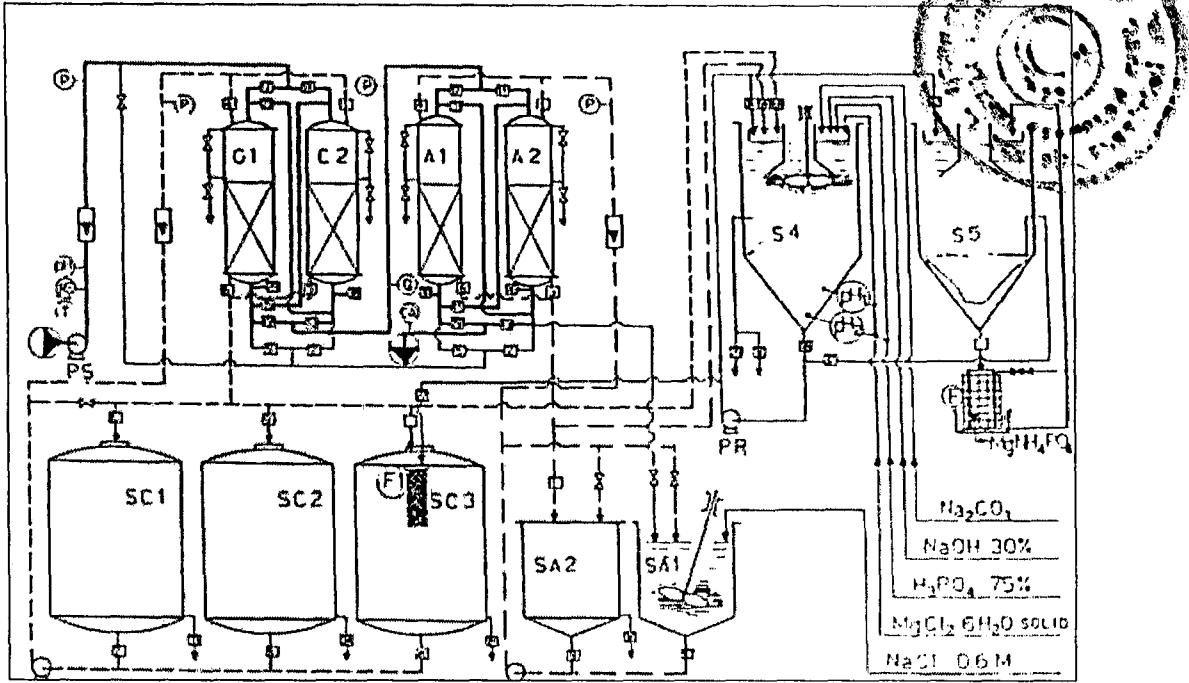
Liberti et al. (1985), amonyak ve fosfat giderimi için yeni bir fiziko-kimyasal yöntem geliştirmişlerdir. Evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilen bu proses ile iyon değiştirme ve kimyasal çöktürme ile amonyak ve fosfat giderimi elde edilmiştir. Atıksu, seri olarak iki iyon değiştirme reçinesinden geçirilmiş (doğal katyonik zeolit ve delikli anyon değiştirici), iyon değiştiricilerin uygun kullanımı her iki nütrient iyonununda %90 oranında giderimi sağlandığı görülmüştür. Nütrient iyonları aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi yerdeğistirirler:



Reçineler, 0,6 M NaCl çözeltisi ile rejenere edilmekte ve sonunda katyonik ve anyonik rejenerasyon sıvılarına Mg tuzu eklenerek $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'nun çökmesi sağlanmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Çökelek ayrıldıktan sonra sıvı kısım tekrar çevrime katılır. (Liberti et al., 1986). Şekil 3.11'de REM-NUT (removal of nutrient) tesisi görülmektedir.



Şekil 3.11. REM-NUT Tesis Dizaynı (Liberti et al., 1995)

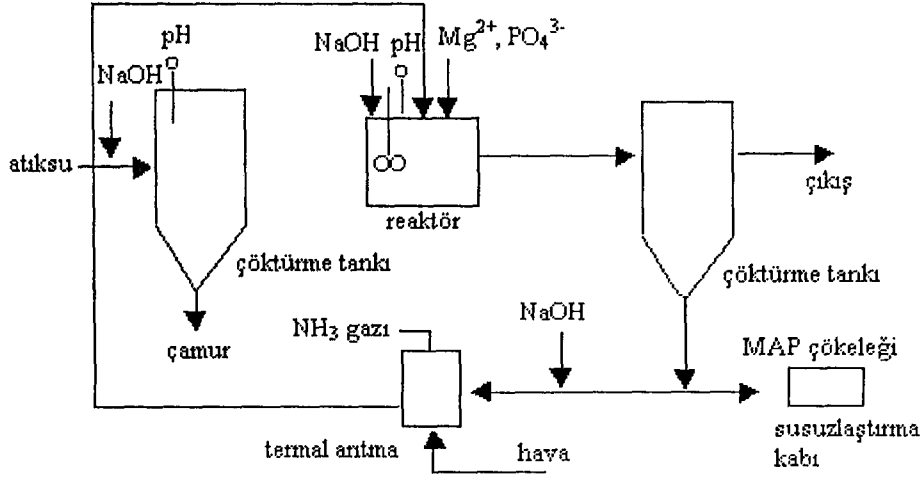
C1, C2 ve A1, A2 kation ve anyon reçine kolonlarıdır. S4, S5 ise çöktürme tanklarıdır

Fosfatın klasik metodlarla çöktürülerek giderimi (kireç, alum (Al_2SO_4), demir, vb. kullanılması ve giderilmesi çamur oluşumuyla sonuçlanması) ve biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleriyle amonyağın giderilmesi yöntemleriyle karşılaştırıldığında, REM-NUT prosesi sonunda gübre elde edilmesi nedeniyle maliyet açısından olumlu olduğu iddia edilmiştir. Ayrıca soğuk iklimlerde ve konsantre atıksuların (zooteknik, gübre veya çelik endüstrisinden gelen amonyak ve/veya fosfat içeren atık, biyolojik çamurların çürütülmüş üst sıvı fazı gibi) arıtımında tercih edilebilir (Liberti et al., 1987).

MAP çökmesi için kullanılan kimyasalların sarfiyatını azaltmak için Chemische Ammonium Fallung und Rezekklierung (CAFR) prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste MAP'ın bir kısmı işlemde geçirilir ve şekil 3.12'de görülen MAP prosesine geri döndürülür (Janus et al., 1997). CAFR prosesi, amonyak giderimi ve önceden kristalleştirilen struvitten amonyağın kazanımını içerir. Amonyak, yüksek pH ve 80 ile 90°C arasında açığa çıkarken, MgHPO_4 katı olarak kalır ve MAP prosesinde struvitin çökmesi için tekrar kullanılabilir. Deneyler, pH 9,5 ve



N:P:Mg=1:1:1 oranında karıştırmalı bir reaktörde 20 dakika bekletilerek %90'ın üzerinde amonyak giderimi sağlanmıştır. (Schuiling and Andrade, 1999). Ancak uygulama problemleri nedeniyle CAFR prosesi pilot tesiste test edilememiştir (Janus et al., 1997).



Şekil 3.12. MAP/CAFR Prosesi (Janus et al., 1997).

MAP'ın biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesine göre bazı üstünlükleri vardır. En önemlileri, MAP'ın çok çabuk kristallenmesi ve çökmenin 10-40 dakikada bitmesidir. Ayrıca MAP kristallenmesinde, biyolojik prosesin aksine N_2 ve N_2O 'nun havaya kaçması söz konusu değildir (Andrade and Schuiling, 1999). Nitrifikasyon verimi sıcaklık azaldıkça düşerken, MAP çökeltme verimi artmaktadır. MAP çökmesi sonucu oluşan çamur yeniden kullanılabilirken nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesinden çıkan çamur bir değer taşımamaktadır. Ayrıca MAP çöktürmesi, yüksek giderme verimlerine sahip olması, elde edilen çökeltinin gübre olarak kullanılabilmesi ve yüksek konsantrasyonlarda amonyak azotu içeren atıksulara uygulanabilmesi açısından avantajlıdır. İlk yatırım ve işletim maliyeti açısından da avantajlı olan sistem, zehirli maddelerden etkilenmemektedir (Schulze-Rettmer 1991). MAP çökmesi için kimyasalların eklenmesi dışında eklenecek bir sisteme veya ekipmana ihtiyaç yoktur.

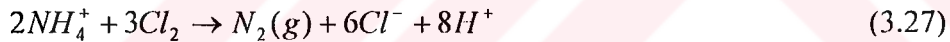
Bir gübre olarak MAP süs, saksı ve orman bitkileri, çimen ve meyva ağaçları için kullanılabilir. Bu gübrenin, düşük süzülme hızı ve tek kullanımı ile bitkinin büyüme süresince nütrientlerin açığa çıkmasının sürmesi gibi olumlu özellikleri vardır. Ayrıca amonyum polifosfat, diamonyum fosfat ve süperfosfat gibi

klasik gübrelerle kıyaslandığında, struvitin bazı saksı bitkileri için daha iyi fosfat kaynağı olduğu, pH'sı 5,2 olan toprakta yapılan 45 günlük laboratuvar testleri sonucunda bulunmuştur (Gaterell et al., 2000). Ayrıca bu gübre, aşırı miktarda tuz içermediğinden, toprağın elektriksel iletkenliğini arttırmaz bu nedenle bu gübre doğa dostu olarak tanıtılmaktadır (Kumashiro et al., 2001). Az sıklıkta kullanımının yeterli olması ve yüksek kullanım oranlarında bile gübre yanmasının, bir problem oluşturmaması struvit gübresinin olumlu özelliklerindendir (Münch and Barr, 2000).

Öte yandan, struvit, anaerobik çamur çürütücülerde kireçlenme problemi yaratabilmektedir. Anaerobik çürütme sırasında struvit oluşumunu engellemek için demir tuzlarının (klor ve sülfat) ilavesi önerilmiştir (Mamais et al., 1994). Böylece daha az çözünür fosfat tuzu vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) oluşmaktadır.

3.3.4. Kırılma Noktası Klorlaması

Kırılma noktası klorlamasında, amonyum klor gazı ile reaksiyona girerek azot gazına yükseltgenmektedir. Amonyak klorla reaksiyona girdiğinde monokloramin (NH_2Cl), dikloramin ($NHCl_2$) ve trikloramin (NCl_3) gibi yan ürünler oluşmaktadır. Bu reaksiyonların mekanizmaları oldukça karmaşık iken, kırılma noktası reaksiyonunun stokiyometrisi basittir:



Denklem (3.27)'e göre, amonyumun azot gazına yükseltgenmesi için 7,6mg Cl_2 /mg NH_4^+-N gereklidir. Amonyakın bir kısmı nitrata ve diğer yükseltgenmiş azot türlerine dönüştüğü için pratikte klor dozu genellikle ortalama 10mg Cl_2 /mg NH_4^+-N 'dur. Ayrıca kırılma noktası prosesi, alkaliniteyi 10,7mg $CaCO_3$ /mg NH_4^+-N 'a kadar tüketebilecek önemli miktarda asit (hidroklorik asit [HCl]) üretmektedir (Reddy et al., 1994).

Yapılan çalışmalar kırılma noktası klorlaması için, optimum pH aralığının 6 ile 7 arasında olduğunu göstermiştir. Bu aralığın dışında kırılma noktasına ulaşmak için gereken klor dozajının önemli miktarda arttığı ve reaksiyon hızının yavaşladığı gözlemlenmiştir (Metcalf and Eddy, 1991).

Bu prosesin olumlu yanları; düzenli kontrol ile tüm amonyak azotunun yükseltgenebilmesi, diğer azot giderme proseslerini takiben kullanılabilmesi

(biyolojik nitrifikasyonu takiben kullanılabilir), sınırlı alan gereksinimi, toksik maddelere ve sıcaklığa bağlı olmaması, düşük yatırım maliyeti ve varolan tesisata adapte edilebilmesidir (Metcalf and Eddy, 1991). Öte yandan, klorun çok reaktif bir yükseltgen olması ve yan ürünler oluşturmaya büyük bir problemdir. Klorlu organik bileşiklerin özellikle trihalometanların (CHCl_3), kansere sebep oldukları uzun zamandır bilinmektedir (Reddy et al., 1994). Ayrıca trihalometan oluşumu su kaynaklarının kalitesini etkileyebilir. Diğer bir zorluda azot triklorid gazının oluşumundan kaçınmak için pH'nın dikkatle kontrol edilmesi gerekliliğidir. Kimyasal gereksinimleri nedeniyle yüksek işletim maliyetine ve yetenekli operatörlere ihtiyaç duyulması bu prosesin olumsuz yanlarındandır. (Metcalf&Eddy, 1991).

3.3.5. Brom ve Ozon ile Amonyak Giderimi

Atıksuda, ozon ve brom varlığında amonyak yüksek verimle N_2 'e dönüşür. Bu olayın mekanizması, hipoklorit ile gerçekleştirilen amonyağın kırılma noktası reaksiyonu mekanizmasına benzemektedir. Farkı, ozonlama prosesinde hipobromit, Br^- 'nin ozonlamasıyla devamlı üretilir ve Br^- tekrar tekrar kullanılabilir. Kırılma noktası klorlamasıyla amonyak N_2 'e parçalanabilir:



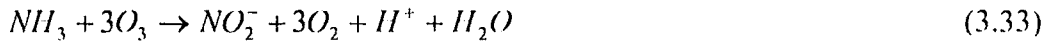
NHCl_2 konsantrasyonu en fazla pH 4 ve 5 arasında, NH_2Cl konsantrasyonu ise pH 8' in üzerinde bulunur. Kırılma noktası klorlaması için en uygun koşul pH 6' dır. pH 6,4 iken NCl_3 ve NO_3^- -N konsantrasyonları düşüktür. Benzer olarak, Br^- ve ozon ile amonyak giderimi, NHBr_2 ve NH_2Br arasında bir kırılma noktası reaksiyonu olarak düşünülmüştür. NHBr_2 ve NH_2Br , NH_3 ve HBrO arasındaki reaksiyon ürünleridir.



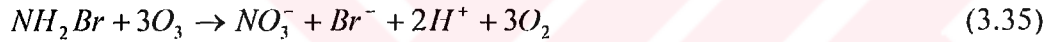
Yapılan çalışmalar sonunda, amonyağın klorlu ve bromlu türevlerinin oluşma şartlarında benzerlik olduğu bulunmuştur. Ozonlama prosesinde bromun ozonlanması önemli bir rol oynamaktadır. Bu noktada ozonlama prosesi, kırılma

noktası klorlamasından farklıdır. Buna rağmen her iki kırılma noktası reaksiyonunda optimum pH hemen hemen aynıdır ve 6 civarındadır.

Bu yeni amonyak ayırıştırma metodunun endüstride uygulanabilmesi için laboratuarda bir doldur boşalt ölçekli deney yapılmış ve amonyak gideriminin performansını hangi faktörlerin etkilediği araştırılmıştır. Sentetik atıksu reaktöre üstten beslenmiştir ve ozon gazı alttan şekil 3.13’de görüldüğü gibi dağıtım sistemi aracılığıyla verilir Çıkış pH’sı NaOH ile verilen değerlere getirilir. Çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ ise ozon üretim oranı düzenlenerek 5 mg/l’de tutulur. Brom varlığında amonyak, N_2 ile azotun yan ürünü olan nitrata parçalanır. Nitratin oluşma nedenlerinden birisi de reaktörün üst kısımlarında oluşan nitritin alt kısımlarda ozon tarafından neredeyse tamamen nitrata yükseltgenmesidir. Öncelikle amonyak ozon ile reaksiyona girerek nitriti oluşturur:



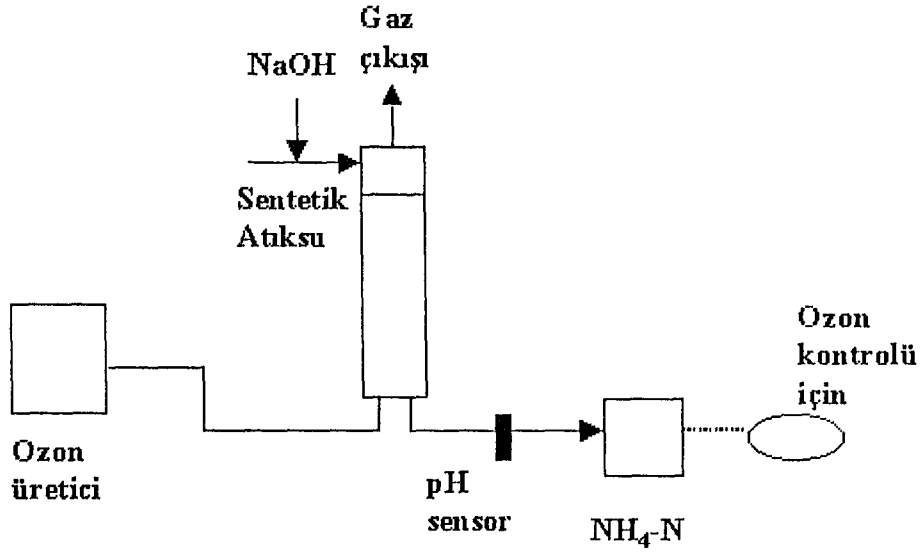
Nitratin diğer bir oluşum reaksiyonu da şöyledir:



İki reaksiyon sonucu oluşan NO_3^- -N oranını saptamak imkansızdır. Öte yandan, atıksu reaktöre verilmeden önce bromid ile karıştırılarak ozonun amonyak ile reaksiyona girme şansı azaltılmalıdır.

Nitratin oluşumunu en aza indirmek için optimum koşullar araştırılmıştır. Nitrat oluşumu, Br’un NH_4^+ -N’ a oranı artırıldığında, N yüklemesi azaltıldığında ve pH 6 civarında tutulduğunda etkin bir şekilde azaltılmaktadır.

Bu proses sırasında iki önemli yan ürün olan bromat ve bromlu organikler oluşmaktadır. Bromun azalmasıyla çözünmüş ozon artar bunun sonucunda BrO_3^- -Br artar. Yapılan bir çalışma, işleme tabi tutulmuş suda biraz amonyak (amonyanın bromlu türevleri dahil) bırakmanın, bromat ve bromlu organikleri azalttığını göstermiştir. Amonyak giderimi sırasında oluşan bromat ve bromlu organikler, belli şartlar altında aktif karbon arıtımıyla neredeyse tamamen uzaklaştırılmaktadır (Yang et al., 1998).



Şekil 3.13 Ozon ile Amonyumun Parçalanması

3.4. Azot Giderim Teknolojilerinin Ekonomik Değerlendirilmesi

Azot giderimi, biyolojik ve fiziksel-kimyasal yöntemlerle sağlanabilir. Atıksuyun özelliklerine, içerdiği azot bileşiklerine ve miktarına bağlı olarak nitrifikasyon-denitrifikasyon, amonyak sıyırma, iyon değiştirme, kırılma noktası klorlaması, MAP çöktürmesi, brom ve ozon ile giderim prosesleri azot gidermek için kullanılabilir. Bu proseslerden MAP çöktürmesinin ekonomik bir değerlendirmesinin yapılması bu çalışmanın amaçlarından biridir. Ayrıca bu bölümde MAP çöktürmesinin diğer yöntemlerle de ekonomik olarak karşılaştırılmasına yer verilmiştir.

Bir çalışmada, fiziksel-kimyasal azot giderim yöntemlerinden amonyak sıyırma, MAP çöktürmesi ve denitrifikasyonun maliyet açısından bir karşılaştırılması yapılmıştır (Siegrist et al., 1992). Bu çalışmaya göre çizelge 3.6'da hava ile sıyırma ve MAP çöktürmesinin işletim ve yatırım maliyeti açısından karşılaştırılması görülmektedir.

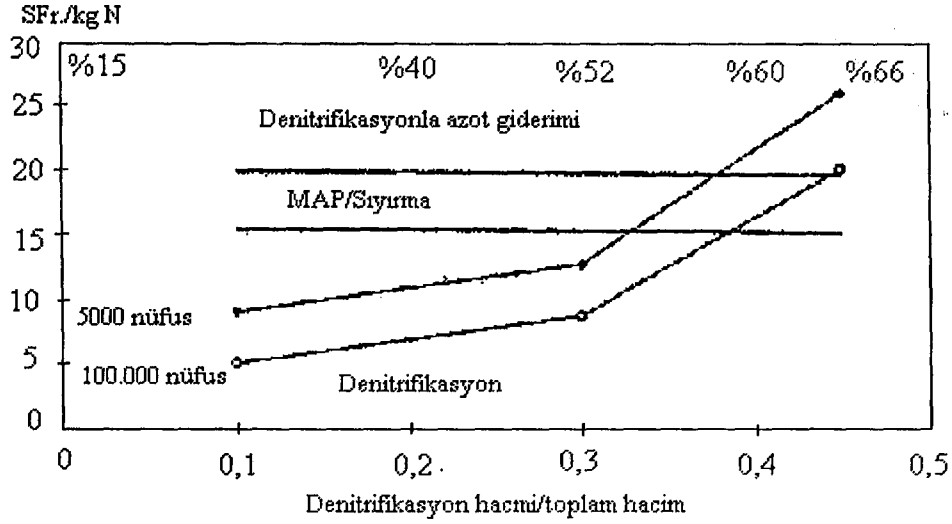
Çizelge 3.6. 100 000 Nüfuslu Şehrin Arıtma Tesisinin Sıyırma ve MAP

Çöktürmesinin İşletim ve Yatırım Maliyeti (Siegrist et al., 1992).

	Hava ile sıyırma	MAP çöktürmesi
	\$/kg NH ₄ – N	\$/kg NH ₄ – N
Kimyasallar	3,70	4,83 – 7,10
İşletim(elektrik, kontrol, bakım)	1,99	1,42
Yatırım (12 yıl taksit, %4 faiz)	2,84	2,84
Ürün prosesi(minus income)	0,57	-
Toplam	9,10	9,10 – 11,38

TABD Doları=1,7575sfr

Çürütülmüş üst sıvı fazdan amonyak giderim maliyeti 9,10 – 11,38 \$/kg NH₄-N arasında olduğu çizelge 3.6'da görülmektedir. Dorr (yeşil) fosforik asit kullanıldığında, MAP çöktürmesinin maliyeti (9,10 - \$/kg NH₄-N) hava ile sıyırmanın maliyetine eşittir. Ancak Dorr (yeşil) fosforik asit MAP'ta ve çürütülmüş çamurda krom, çinko ve kadmiyum gibi ağır metal artışına neden olur, termal fosforik asit ile ağır metal girişi düşüktür fakat bu durumda MAP çöktürmesinin maliyeti, hava ile sıyırmadan %20 daha fazla olmaktadır (11,38 - \$/kg NH₄-N). Öte yandan, gelecekte NaOH' in fiyatının artacağı düşünülürse, hava ile sıyırmanın maliyetinin artacağı kaçınılmaz olur. Ca(OH)₂ kullanılması CaCO₃ çamuru zirai amaçla kullanılacaksa avantajlı bir durumdur. MAP çöktürmesinde, fosfor ve magnezyum geri devrettirilerek tekrar kullanıldığında, kimyasal tüketim azalacaktır. Bu durumda prosesin daha ucuza malolacağı iddia edilmektedir. Çürütülmüş üst sıvı fazdan %60'ın üzerinde amonyak giderimi hedeflenmişse nitrifikasyon/denitrifikasyonun avantajlı olduğu iddia edilmiştir. Bu da şekil 3.14'de görülmektedir.



Şekil 3.14. NH_3 Sıyırma, MAP Çöktürmesi ve Denitrifikasyonun Maliyet Açısından Karşılaştırılması (Siegrist et al., 1992).

Schulze-Rettmer'e göre (1991), MAP çöktürmesi ile ilgili ekonomik analiz çalışmalarından bir diğerinde de 1 kg $\text{NH}_4\text{-N}$ 'u çöktürmek için 1,9 kg Mg, 2 kg P ve bir miktar NaOH kullanılmıştır 1kg $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un MAP formunda çöktürülmesi için yaklaşık 4,25\$/kg N harcanmıştır. Eğer atıksuda önemli miktarda magnezyum ve fosfat mevcut ise bu fiyat biraz daha düşer. Atıksudan $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu örneğin, 55 mg/l'den 20 mg/l'e düşürülecekse maliyet 0,18\$/m³'dür. Hesaplar bu fiyatların, aynı atıksuya nitrifikasyon ve denitrifikasyon uygulandığı zaman da yaklaşık bu civarda olduğunu göstermektedir. Karşılaştırmak gerekirse, MAP prosesinin sonunda değerli bir ürün elde edilir, ancak nitrifikasyon ve denitrifikasyon sonucunda oluşan çamur kullanılamaz üstelik atmosfere amonyak, azot veya N_2O uçuşuna sebep olur. Öte yandan MAP proses maliyetinin, magnezyum ve fosfatı prosese geri döndürerek ve amonyum çöktürmesi için defalarca kullanılarak düşürülebileceği iddia edilmiştir. Bunun da MAP'ı termal olarak MgHPO_4 ve NH_3 'a parçalayarak başarılabileceği belirtilmiştir (Schulze-Rettmer, 1991). Yani bu çalışma düşük konsantrasyonlarda (yaklaşık 20 mg/l) MAP prosesinin biyolojik proseslere göre üstün olduğunu iddia etmektedir. Hollanda'lı araştırmacılar da, yüksek NH_4^+ konsantrasyonlarında, kullanılan kimyasalların toplam maliyetin %70'i kadar olduğundan prosesin daha pahalı olabildiğini (5,85-12,74\$/kgN) savunmuşlardır (Andrade and Schuiling, 1999). Ayrıca Siegrist (1996), çürütülmüş üst sıvı fazdan

amonyanın, MAP çöktürmesi ve hava ile sıyırma ile uzaklaştırılmasını araştırarak denitrifikasyon ile kıyaslamıştır. Çizelge 3.7’de verilen bu çalışmanın sonuçlarına göre MAP çöktürmesi uygundur ancak kullanılan kimyasallar ve çökeleğin susuzlaştırma ve kurutulması nedenleriyle pahalıdır. Hava ile sıyırma biraz daha ucuzdur ancak karmaşık prosesi, kimyasallar ve amonyum sülfat çözeltisinin gübre haline getirilmesi için gereken maliyeti nedenleriyle bu süreçte biyolojik arıtmaya göre daha pahalıdır. Nutrient giderim tesislerinde, eklenen azot, çürütülmüş üst sıvı fazdan anoksik hacim artırılarak veya bir karbon kaynağı kullanılarak uzaklaştırılabilir. Bugünün metanol fiyatına göre metanolla denitrifikasyon en ucuz çözüm olacaktır. Eğer çürütülmüş üst sıvı faz nitrifikasyonu inhibe ederse veya anoksik bölge organik karbon ilavesi için çok küçük ise bir karbon kaynağının eklenmediği ayrı, aralıklı denitrifikasyon, iyi bir çözüm olabilir.

Çizelge 3.7. Azot Gideriminde Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İşletim ve Yatırım Maliyeti Açısından Kıyaslanması (Siegrist, 1996)

(\$/kg N)	Çöktürme	Sıyırma \$/kg N	İlave hacimli Denitrif.	Metanolla Denitrif.	Filtrede.Met İle Den.	Ayrı aralıklı Metanolla Den
Kimyasallar	7,96	3,75	-	1,25	1,59	1,25
İşletim (elek., kontrol, bakım)	1,59	1,25	0,85	0,57	0,57	0,57
Yatırım (faiz)	2,96	4,10	5,41	0,74	0,40	1,02
Proses ürünü	-	0,57	-	0,40	0,57	0,40
Toplam	12,51	9,67	6,26	2,96	3,13	3,24

1 ABD Doları=1,7575 İsviçre Frangı

MAP’la ilgili diğer bir maliyet analizi de anaerobik çürütülmüş üst sıvı fazdan alınan numuneler üzerinde yapılmıştır (Webb et al., 1995). Atıksuyun özellikleri çizelge 3.8’de verilmiştir:

Çizelge 3.8. Anaerobik Arıtma Çıkışlı Üst Sıvı Fazın Kimyasal Analiz Sonuçları

NH ₃ -N	800ppm
Toplam Alkalinite	55mg/l CaCO ₃
KOİ	300mg/l
PO ₄ -P	290ppm
Mg	Yok

1000L arıtımında %90 NH₃-N (720g) giderimi için eklenmesi gereken kimyasallar 13,6 g NaOH (900\$/ton NaOH baz alınırsa 0,01\$); 11,8 kg superfosfat, Ca₃(PO₄)₂ (150\$/ton baz alınırsa 1,77\$); 7,5 kg MgSO₄ (1,2\$/kg baz alınırsa 8,97\$) ilaveler sonunda 12,6 kg struvit (500\$/ton baz alınırsa 6,30\$değerinde) (tesis

ekipmanı ve bakım maliyeti de eklenmelidir) oluşmaktadır. 1000L 800ppm $\text{NH}_3\text{-N}$ 'un 80ppm'e indirilmesi için net maliyet 4,45\$'dır. MgCl_2 veya MgSO_4 tuzlarının fiyatı 3010\$/ton iken MgO fiyatı 300\$/tondur (Webb et al., 1995).

Booker et al (1999), anacrobik arıtma çıkışlı bir atıksudan kimyasal çöktürme yolu ile amonyak giderimi yapmışlardır. Çalıştıkları atıksuda 300mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$, 800mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ ve 20 mg/l'den az Mg bulunmaktadır. MgO , hem magnezyum kaynağı hem de struvit oluşumu için gereken hidroksit iyonlarının kaynağı olduğu için kullanılmıştır. Fosfor kaynağı ise fosforik asittir. Çizelge 3.9'da üst sıvı fazdan struvit eldesi için eklenen kimyasalların fiyatları ABD doları olarak verilmiştir.

Çizelge 3.9. Çürütülmüş Üst Sıvı Fazdan Struvit Eldesi için Kullanılan

Kimyasalların Maliyeti ve Oluşan Hacimler (Booker et al., 1999).

	$\text{NH}_4\text{-N}$ 'un tamamıyla giderimi	Yalnız $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi
Gereken $\text{PO}_4\text{-P}$:		
kg/m ³	1,5	0
\$m ³	1,58	0
Gereken MgO :		
kg/m ³	1,4	0,2
\$m ³	0,37	0,06
Oluşan Struvit:		
kg/m ³	14	2,4
\$/ton (yalnız kimyasal maliyet)	143	25,8

1ABD Doları=1,8990Avustralya Doları (%75 H_3PO_4 =263\$/ton, MgO =158\$/ton)

Eğer çürütülmüş üst sıvıdaki mevcut fosfat kullanılarak struvit eldesi düşünülüyorsa, bu procesten yalnızca %20 amonyak giderimi sağlanabilir. Geri kalan amonyak arıtma tesisine geri verilir. Çizelge 3.8'de görüldüğü gibi eğer üst sıvı fazdaki amonyağın hepsi giderilecekse, maliyet eklenen fosforik asit miktarından oldukça etkilenmektedir. Eğer struvit toplanıp gübre olarak satılacaksa da maliyet struvit satışına göre değişecektir. Görüldüğü gibi struvitin oluşumunda kullanılan kimyasalların maliyeti 145\$/ton'dur. Avustralya pazarında magnezyum amonyum fosfatın fiyatı yaklaşık 895\$/ton'dur. Ancak Avustralya'da bu gübrenin kullanımı çok azdır (Booker et al., 1999).

İyonik değiştirme ve MAP proseslerini içeren REM-NUT prosesi sonucu yapılan ekonomik analizde, 311m³ atıksudan 252 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elde edildiği ve kimyasallar için harcamanın 0.39\$/m³ olduğu belirtilmektedir, yani kazanılan kg

MAP başına 0.48\$ ($0.39\$/m^3 \times 311/252 = 0.48\$/kg$) harcanmaktadır. A.B.D. pazarında bu gübrenin fiyatı 0.40\$/kg'dır. Aradaki fark $(0.48-0.40) \times 252/311 = 0.06\$/m^3$ 'dir ve bu artım maliyetine eklenmelidir (Liberti et al., 1987).

Helinga et al., 1998, sharon prosesi ile ilgili bir maliyet analizi yapmışlardır. Büyük ölçekli bir proses için yapılan çalışmada günlük yükleme 1200 kg NH_4^+-N /gün, giriş konsantrasyonu 1 g NH_4^+-N/l 'dir. Maliyet hesabı çizelge 3.10'da görülmektedir. Ortalama maliyet yaklaşık giderilen kg NH_4^+-N başına 1,7\$ olarak tahmin edilmiştir.

Çizelge 3.10. 1200 kg NH_4^+-N /gün yükleme ve 1000 mg NH_4^+-N/l

Konsantrasyonu için Yıllık Maliyet Tahmini (Helinga et al., 1998)

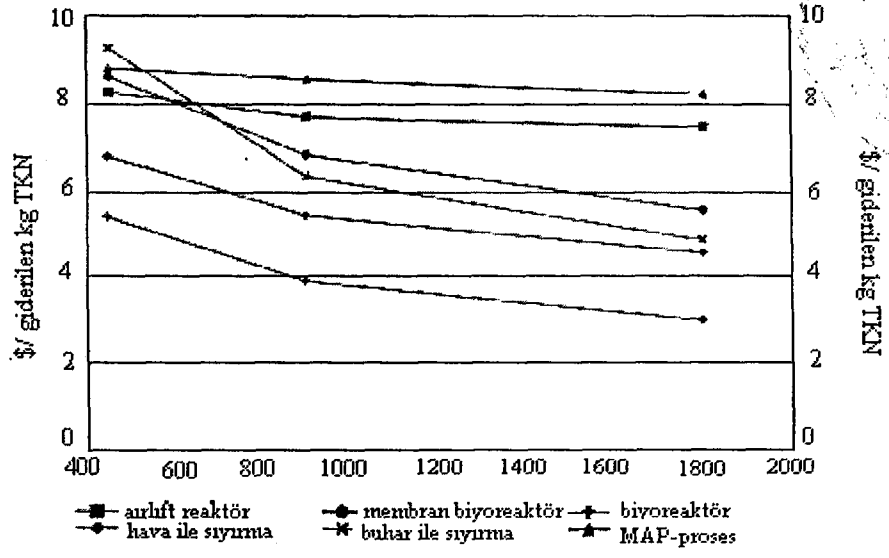
Sermaye/Bakım/işletim	226\$
Elektrik (>%90 havalandırma)	225\$
Metanol	162\$
NaOH	32\$
Toplam	645\$

Güç girişi (>%90 havalandırma) toplam maliyetin %35'i iken metanolün dozajlanması %25'i kadardır.

Bir araştırma yapılarak azot giderimi için kullanılan airlift reaktör, hava ile sıyırma, membran biyoreaktör, buhar ile sıyırma, Sharon prosesi ve MAP prosesi maliyet açısından karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma için şu kriterler göz önüne alınmıştır:

- maliyet
- kimyasal ihtiyaç
- enerji gereksinimi
- işletim tecrübesi
- proses güvenilirliği

Şekil 3.15'de 400.000 nüfus kapasitesi için azot içeren bir atıksudan giderilen kg azot başına maliyet görülmektedir. Grafik incelendiğinde, düşük konsantrasyonlarda hava ile sıyırma ve Sharon prosesinin, yüksek konsantrasyonlarda ise buhar ile sıyırma ve membranın en uygun seçenekler olduğu görülmektedir (Janus and Roest, 1997).



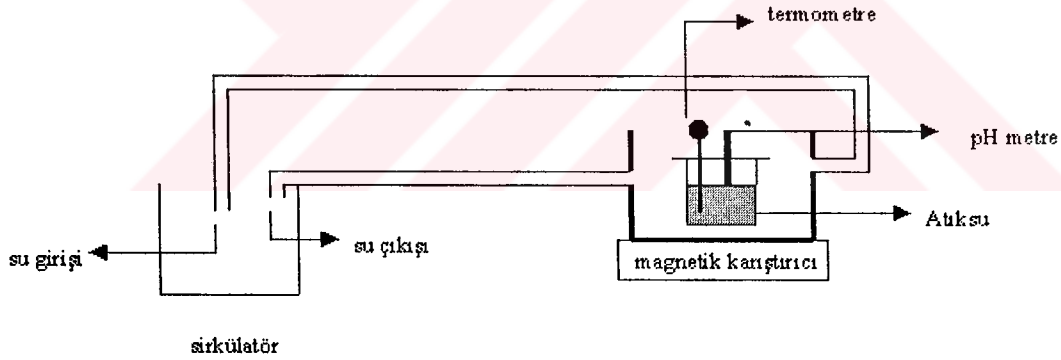
Şekil 3.15. Giderilen kg Azot Başına İşletim Maliyeti (Janus and Roest, 1997).



DENEYSEL ÇALIŞMA ve YÖNTEMLER

4.1. Deney Düzenegi

Bir anaerobik arıtma reaktörünü terkeden atığın içindeki amonyumun kimyasal çöktürme yöntemiyle arıtımı için deneyler yapılan deney düzenegi şekil 4.1’de gösterilmiştir. Magnezyum kaynağı olarak, ticari $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ veya MgO kullanılırken, fosfat kaynağı olarakta %75’lik ticari H_3PO_4 kullanılmıştır. pH ayarları $NaOH$ ile yapılmıştır. Eklenen miktarlar atıksudaki amonyum konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır. Deney için kullanılan sistem şekil 4.1’ de gösterilmiştir. 200 ml’ lik atıksu numunelerinde yapılan çalışmalarda, pH-meter E588 marka pH metre ile pH ölçümleri yapılırken, sıcaklık HAAKE D8 marka bir sirkülatör ile 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 4.1. Deneysel Düzenek.

Atıksuya içerdiği amonyum konsantrasyonuna göre magnezyum ve fosfat kaynağı eklendikten sonra pH ayarı yapılmıştır. pH’nın sabitlendiğinin gözlenmesi ve sistemin dengeye gelmesi için 40 dakika beklenmiştir. Çöktürme işleminden sonra çökeleğin üst sıvı fazından ayrılması için 5 dakika boyunca santrifüj (NÜVEFÜJ 815 markalı; 4000devir/dak) yapılmıştır. Santrifüj tüpleri içindeki sıvı kısım alındıktan sonra kalan çökelekler, 1 gün boyunca $40^{\circ}C$ ’ deki etüvde kurutulmuşlardır. (Siegrist et al., 1992). Üst sıvı fazdaki magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları

ölçülmüştür. Buradan giderilen amonyum konsantrasyonu hesaplanmıştır. Kurutulduktan sonra tartımları alınan çökelekler, 0.5 M HCl ile çözülerek bir behere alınmış ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çökeleği ancak asidik ortamda çözünebileceğinden pH'sı 4-5'e getirilmiştir (Mg ölçümleri pH 4-9 aralığında yapılabilir, bu nedenle pH 4'ün altına düşürülmemiştir). Elde edilen çözelti tekrar santrifüj edilmiş ve çözünmemiş kısım tüplerin dibinde bırakılmıştır. Bu kısım kurutulduktan sonra tartımı alınmıştır. Başta tartılmış olan çökelek ile çözünmeyen katı arasındaki farktan MAP'ın ağırlığı bulunmuştur. Çözelti ise distile su ile 250 ml'e tamamlanmıştır ve kütle denkleğinin kontrolü için magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları ölçülmüştür.

4.2. Analiz Yöntemleri

Amonyak ölçümü Standarts Methods (1989)'daki distilasyon ve titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. Buna göre 25ml borik aside bir kaç damla protein indikatörü konulur. 20ml numune üzerine 25ml 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 0,1N H₂SO₄ ile titre edilir. Sarfiyat ile gerekli hesap yapılarak numunedeki NH₄⁺ konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Magnezyum (Mg²⁺) ölçümü, Dr. Lange kitleriyle ölçülmüştür. Ölçüm aralığına göre 3ml veya 3,5ml A çözeltisinden tüpe konulup çalkalanır, 2 dakika beklendikten sonra CADAS-30S modelindeki Dr Lange spektrometresinde ölçüm yapılmıştır. Tüpe 2 ml veya 0,5ml (okuma aralığına göre seçiliyor) numune konulup, çalkalanır ve 1 dakika bekletilir.

Fosfat (PO₄³⁻) ölçümü; Merck reflektometrik metodu ile test edilmiştir. Ayrıca yapılan analizlerin doğruluğundan emin olmak için fosfat, Dr. Lange kitleri ile de ölçülmüştür. 0,4ml numune, 0,5ml Reagent B karıştırılır Dosi Cap C'den alınan kapakla tüp kapatılmış ve çalkalanmıştır. 10 dakika sonra Dr Lange spektrometresinde okuma yapılmıştır.



Kalsiyum (Ca^{2+}) ölçümü; Merck reflektometrik metodu ile test edilmiştir. Ayrıca EDTA ile titrasyon yapılarak da ölçülmüştür. 50ml numune alınır, 2ml 4N 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.

Potasyum(K^+) ölçümü; Merck reflektometrik metodu ile test 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 H_2SO_4 ile 4'e indirilmiştir. Yapılan sarfiyata göre hesaplama yapılmıştır.

Deneyler, değişik pH, stokiyometrik oran ve sıcaklıklarda yapılmıştır, ayrıca iki farklı magnezyum kaynağı olan magnezyum klorür ve magnezyum oksitin etkileri araştırılmış, olumlu ve olumsuz tarafları tartışılmıştır.

5. ANAEROBİK REAKTÖR ÇIKIŞ SUYUNDAKİ AMONYUMUN MAP OLARAK GERİ KAZANILMASININ OPTİMİZASYONU

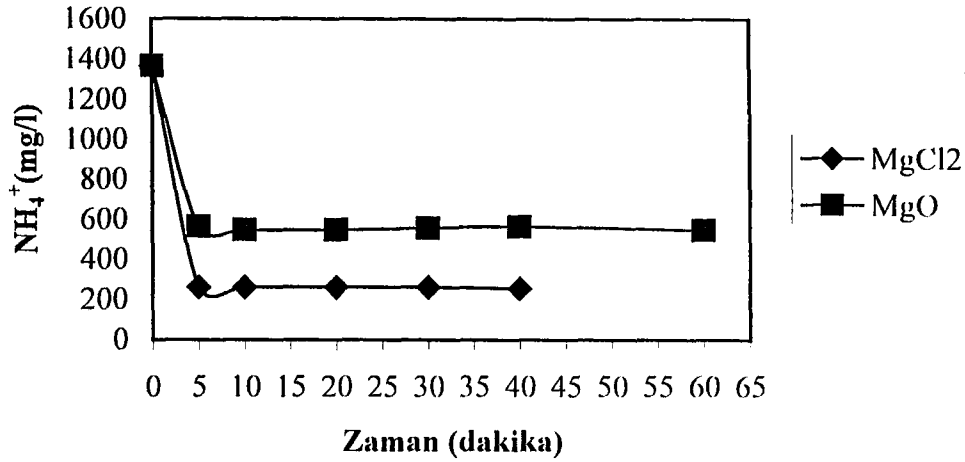


5.1. Giriş

Bu bölümde, amonyağın struvit (magnezyum amonyum fosfat, MAP) olarak çöktürülerek gideriminde optimum şartların bulunabilmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, pH'nın, buharlaşma ile amonyak kaybına ve amonyumun struvit olarak çökmesine etkisi, $Mg:NH_4:PO_4$ oranlarının, magnezyum kaynağının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca MAP'ın saflaştırılarak geri kazanımı için bir deneysel çalışma yapılmıştır. Son olarak elde edilen bu verilere göre maliyet analizi yapılmış ve daha önceden bu konu ile ilgili yapılmış maliyet analizleriyle karşılaştırılmıştır.

5.2. Sürenin Etkisi

Reaksiyonun ne kadar sürede dengeye ulaştığını belirlemek için, aynı atıksuda iki ayrı deneme yapılmıştır. İlk denemede $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve %75'lik H_3PO_4 kullanılmıştır. Molar oran 1:1:1 ve pH değeri 8.0 ve sıcaklık $37^\circ C$ 'de tutulmuştur. Belirli sürelerde numuneler alınarak amonyum konsantrasyonundaki değişiklik ölçülmüştür. İkinci denemede ise MgO ve %75'lik H_3PO_4 kullanılmıştır. Deneyler, molar oran 1.2:1:1.2, pH değeri 9.0 ve sıcaklık $37^\circ C$ iken yapılmış ve amonyum konsantrasyonundaki değişiklik incelenmiştir. Her iki deney sonucu şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. NH_4^+ Konsantrasyonunun Deney Süresine Göre Değişimi

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. Literatürde MAP çökelmesinin 10-40 dakika içinde gerçekleştiği vurgulanmaktadır (Andrade and Schuiling, 1999).

5.3. pH' nın, Buharlaşıma ile Amonyak Kaybına Etkisi

Amonyak azotuna ait pK_a değeri 9.5 ve K_a değeri $5.7 \cdot 10^{-10}$, dur (Petrucchi, 1989).



Denklem (5.1), suya bir proton veren. NH_4^+ , un asit olduğunu ifade etmektedir, Reaksiyon dengesi, amonyum iyonunun (NH_4^+), asit iyonlaşma sabiti ile tanımlanmaktadır:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5.7 \cdot 10^{-10} \quad (5.2)$$

Henry kanununa göre sudaki amonyak, gazdaki amonyak ile dengededir (Denklem 5.3).

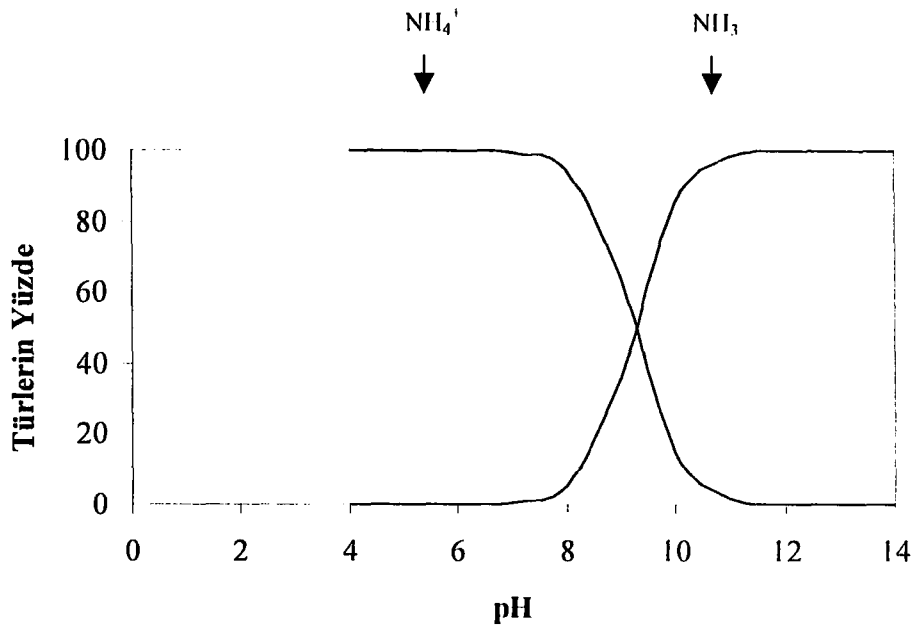


pH yükselince denklem 5.1'de denge sağa kayar ve pH, pK_a değerini aşınca ($pH > 9.5$) önemli miktarda iyonize olmamış amonyak $[NH_3]_{(eq)}$ oluşur. pH'ın NH_4^+/NH_3 konsantrasyonundaki bu etkisi çöktürme deney sonuçlarından da anlaşılmaktadır. Yapılan çöktürme deneylerinin doğruluğu kütle dengliği ile kontrol edilmiştir. Üst sıvı faz ve çökelekteki amonyum miktarlarının toplamının, ham atıksudaki amonyum miktarına eşit olması gerekir. Ancak Ek 1'de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi pH yükseldikçe amonyum için hesaplanan kütle dengesindeki eşitlik bozulmaktadır. Bu nedenle, başlangıç amonyum konsantrasyonu bilinen ham atıksuya, magnezyum ve fosfat kaynaklarının ilavesi yapılmaksızın, diğer çöktürme deneylerinin yapılışındaki şartlar sağlanarak amonyak giderimi kontrol edilmiştir, yani atıksu $37^\circ C$ sabit sıcaklıkta 40 dakika bekletilmiştir ve buharlaşmanın önlenmesi için beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ham atıksuyun pH'sı 7,9 olduğu için yalnızca pH 8,5 ve 9,0 değerlerini sağlamak için NaOH ilave edilmiştir. Buna göre alınan sonuçlar çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 5.1. 40 Dakika Sonra Farklı pH'larda Havaya Sıyrılan Amonyak

pH	NH_4^+ (mg/l)	Sıyrılan amonyak (%)
7,9	1354	-
8,5	1205	11
9,0	1112	17,9

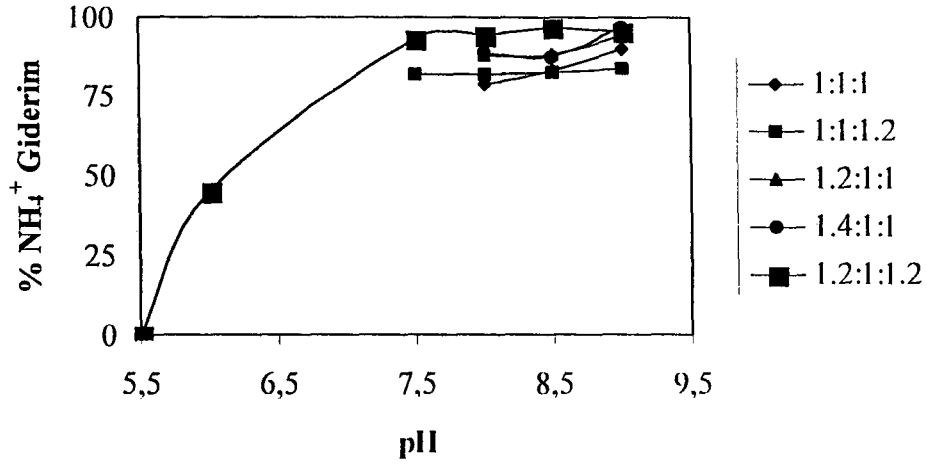
Yapılan deneylerden alınan sonuçlara göre pH 7,9'da amonyak kaybı olmaz iken 8.5 ve 9.0' da amonyum konsantrasyonunda bir azalma olmuştur. Denklem 5.2 kullanılarak, değişik pH' larda NH_3 ve NH_4^+ konsantrasyonlarının değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 5.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH arttıkça amonyak gazının yüzdesi artmaktadır, yani bir kısmı atmosfere uçmaktadır.



Şekil 5.2. pH' ya göre $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ Konsantrasyonu

5.4. pH'nın Amonyumun Struvit Olarak Çökmesine Etkisi

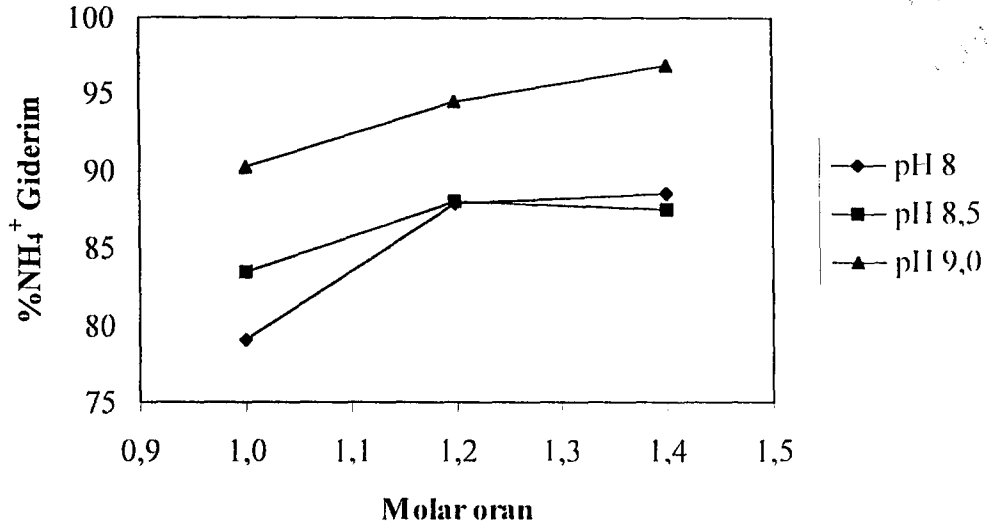
Amonyak giderim verimini pH' nın ne şekilde etkilediğini görebilmek için pH 5.5, 6.0, 7.5, 8.0, 8.5 ve 9.0 değerleri için deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Ek 1'de verilmiştir. Şekil 5.3'de % NH_4^+ gideriminin değişik molar oranlarda, pH'ya karşı çizilen grafiğinden de görüldüğü gibi pH 5.5'de amonyum giderimi olmamaktadır ancak pH arttıkça NH_4^+ giderim verimi artmaktadır. Öte yandan molar orandaki değişimler de pH'nın bu etkisini değiştirmiştir. Molar oran 1:1:1 iken NH_4^+ giderim verimini pH'nın artışı oldukça etkilerken, 1:1:1,2 ve 1,2:1:1,2 oranlarında etki daha azdır. 1,2:1:1 ve 1,4:1:1 oranlarında ise pH 9.0'a çıktığında oldukça önemli bir NH_4^+ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 5.3. pH ile NH_4^+ Giderim Verimi Arasındaki İlişki.

5.5. $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ Oranlarının Amonyumun Struvit Olarak Çökmesine Etkisi

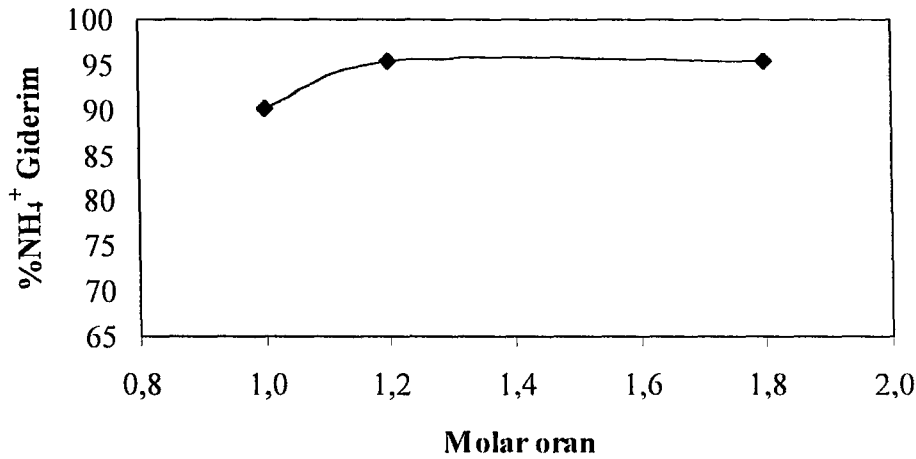
Kimyasal çöktürme ile amonyak gideriminde $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranlarının etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde, amaç en yüksek amonyum gideriminin sağlandığı oranları bulmaktır. Bu amaçla altı farklı oran ile çalışılmıştır, $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranları sırasıyla, 1:1:1, 1.2:1:1 ve 1.4:1:1 dir. amonyum konsantrasyonunun 1.2 ve 1.8 katı olan magnezyum ve fosfat konsantrasyonlarına sahip 1.2:1:1.2 ve 1.8:1:1.8 oranları ve aynı oranda olan amonyum ve magnezyum konsantrasyonlarının 1.2 katı fosfat konsantrasyonunun olduğu 1:1:1.2 oranında çalışılmıştır. Atıksudaki amonyum konsantrasyonu tesbit edildikten sonra, belirlenen konsantrasyona göre magnezyum kaynağı ve fosfat kaynağı ilave edilmiştir. Yalnız magnezyum konsantrasyonunun arttırıldığında yapılan analiz sonuçları Ek 2’de verilmiştir ve şekil 5.4’deki grafikte bu oranların, amonyum giderim üzerindeki etkileri verilmiştir. Buna göre magnezyum kaynağının arttırılmasının amonyum giderim verimini arttırdığı görülmüştür.



Şekil 5.4. Amonyum ve Fosfat Konsantrasyonlarına Göre Magnezyum

Konsantrasyonunun Arttırılması ile %NH₄⁺ Giderimi (Burada NH₄⁺ ve PO₄³⁻ = 1 iken Mg²⁺ oranı amonyuma göre şekildeki gibi arttırılmıştır).

Magnezyum ve fosfat konsantrasyonlarının arttırılmasının da amonyum giderimine etkisi araştırılmıştır. Mg:NH₄:PO₄ oranı 1:1:1, 1,2:1:1,2 ve 1,8:1:1,8 iken çöktürme deneyleri sonuçları Ek 3'te verilmiştir. Amonyum giderim sonuçları ise şekil 5.5'deki grafikte görülmektedir.

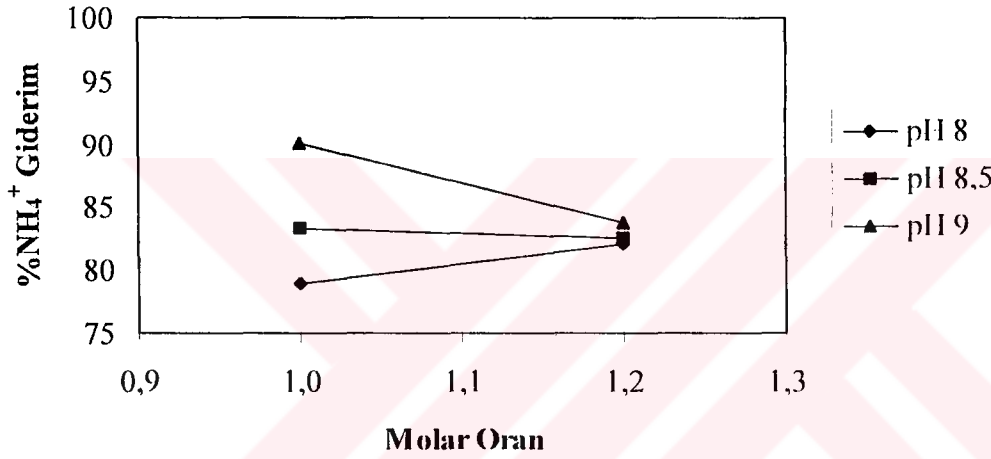


Şekil 5.5. Amonyum Konsantrasyonuna göre Magnezyum ve Fosfat

Konsantrasyonlarının Arttırılması ile %NH₄⁺ Giderimi (Burada NH₄⁺ = 1 iken magnezyum ve fosfat oranı amonyuma göre şekildeki gibi arttırılmıştır).

Magnezyum, fosfat ve amonyum konsantrasyonları eşit iken %90 olan amonyum giderimi, magnezyum ve fosfat konsantrasyonu amonyuma göre 1.2 oranında artırıldığında %95.4 olmaktadır. Bu oran daha da artırıldığında amonyum gideriminde bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu sonuca göre optimum stokiometrik oranın 1.2:1:1.2 olduğu bulunmuştur.

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi yalnızca fosfat konsantrasyonunun artırılmasında ise amonyum giderim verimi diğer denenmiş oranlara karşılık düşüktür. Üstelik pH 8,5 ve 9,0'da fosfatın artırıldığı orana ait çöktürme deneyindeki amonyum giderim verimi, 1:1:1 oranındakinden daha düşüktür, analiz sonuçları Ek 4'de verilmiştir.



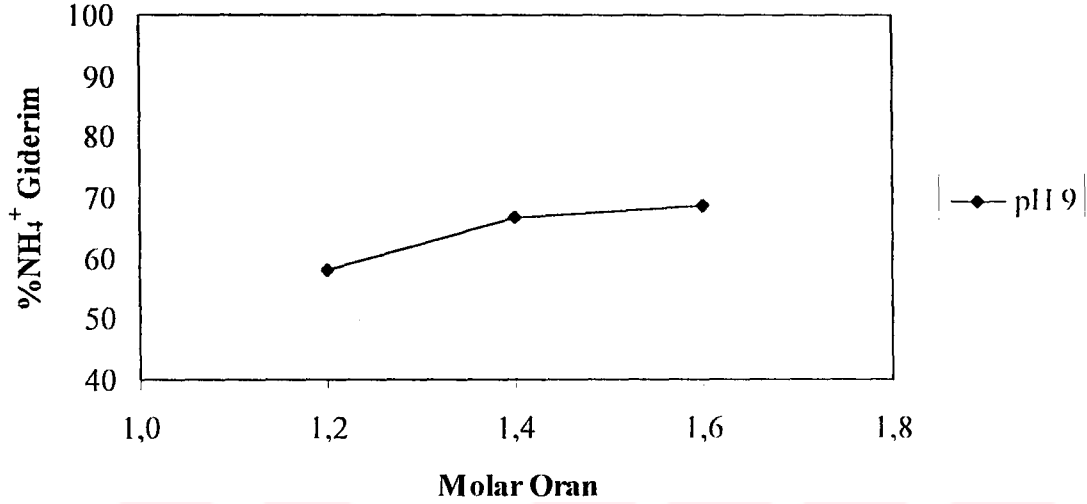
Şekil.5.6. Amonyum ve Magnezyum Konsantrasyonlarına Göre Fosfat

Konsantrasyonunun Artırılması ile %NH₄⁺ Giderimi (NH₄⁺ ve Mg²⁺ = 1 iken PO₄³⁻ oranı amonyuma göre şekildeki gibi artırılmıştır).

5.6. Amonyum Giderimi Üzerine Magnezyum Kaynağının Etkisi

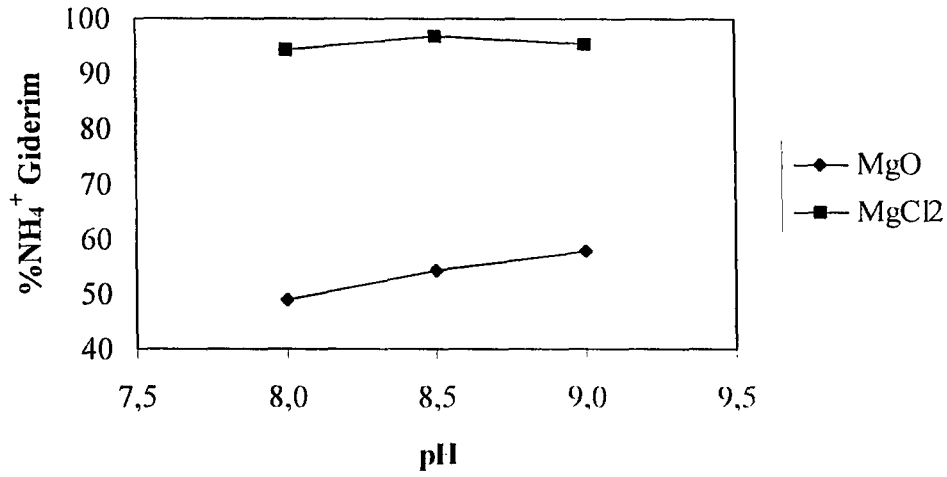
Amonyum giderimi üzerine magnezyum kaynağının etkisini incelemek için MgCl₂.6H₂O yanında MgO da denenmiştir. Literatürde MgO'nun kullanılabileceği ve bazik karakter göstermesinden dolayı pH ayarlanması için kostik sarfiyatını azaltabileceği ifade edilmiştir (Schulze-Rettmer, 1991; Schuiling and Andrade, 1999; Siegrist et al., 1992; Donnert and Salecker, 1999). MgO kullanılarak 1.2:1:1.2 oranı (MgCl₂.6H₂O ile yapılan deneylerde optimum koşulu sağlayan oran) denendikten

sonra magnezyum miktarı artırılarak 1.4:1:1.2 ve 1.6:1:1.2 oranları denenmiştir. Bu oranlara ait analiz sonuçları Ek 5’de verilmiştir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi Mg^{2+} konsantrasyonu artırıldıkça amonyum giderim verimi artmaktadır.



Şekil 5.7. Magnezyum kaynağı MgO iken Amonyum Giderim Verimleri (Molar oranlar $Mg:NH_4:PO_4$ 1.2:1:1.2, 1.4:1:1.2 ve 1.6:1:1.2’ dir.)

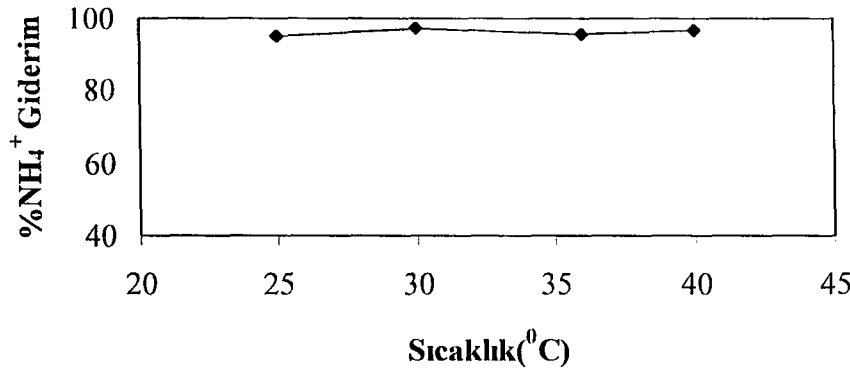
Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığı zaman 1.2:1:1.2 oranında pH 8.0 iken amonyum giderim verimi, MgO kullanıldığı zamankine göre %48 daha yüksektir. pH 8.5 ve 9.0 iken bu değer sırasıyla %43.8 ve %39.4 olmaktadır. Ancak MgO kullanıldığında harcanan NaOH miktarı daha azalır. Aynı şartlarda pH 8.0 iken %60 oranında daha az kostik sarfiyatı varken bu miktar pH 8.5 ve 9.0 iken sırasıyla %59 ve %41.6 olmaktadır. Şekil 5.8’de her iki magnezyum kaynağının aynı stokiyometrik oran ve pH’larda kullanımı sonucundaki amonyum giderim verimi görülmektedir.



Şekil 5.8. MgCl₂.6H₂O ve MgO Kullanımının Amonyum Giderimine Etkisi

5.7. Sıcaklığın Etkisi

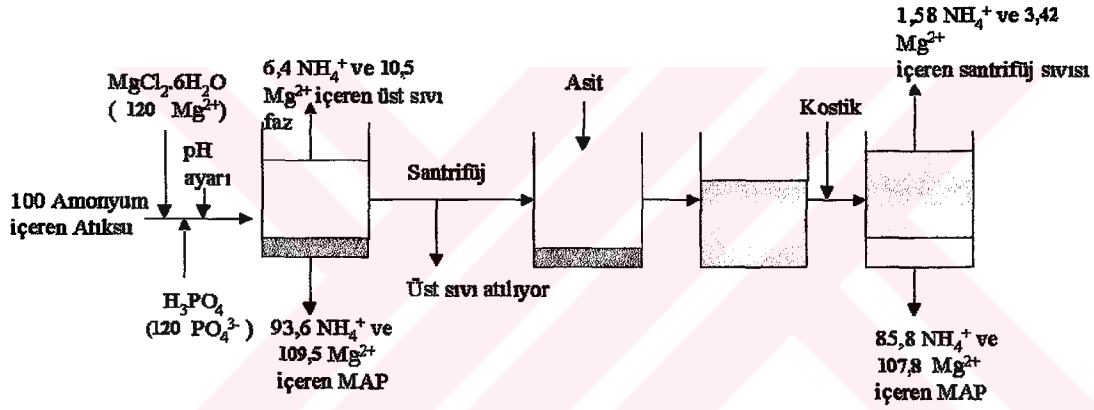
Optimum şartlar altında; pH 9 ve Mg:NH₄⁺:PO₄³⁻ oranı sırasıyla 1,2:1:1,2 iken değişik sıcaklıklar altında amonyak giderim verimleri karşılaştırılmış ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Sırasıyla 25, 30, 36 ve 40⁰C'de çalışılmıştır. Her birinin reaksiyon süresi 40 dakikadır. Sonuçlar Ek 6'da verilmiştir. Şekil 5.9'da %NH₄⁺ gideriminin sıcaklığa karşı çizildiği grafikten anlaşıldığı gibi sıcaklığın, pH, molar oran ve magnezyum miktarı kadar önemsenecek bir etkisi yoktur.



Şekil 5.9. Sıcaklığın Amonyum Giderimine Etkisi

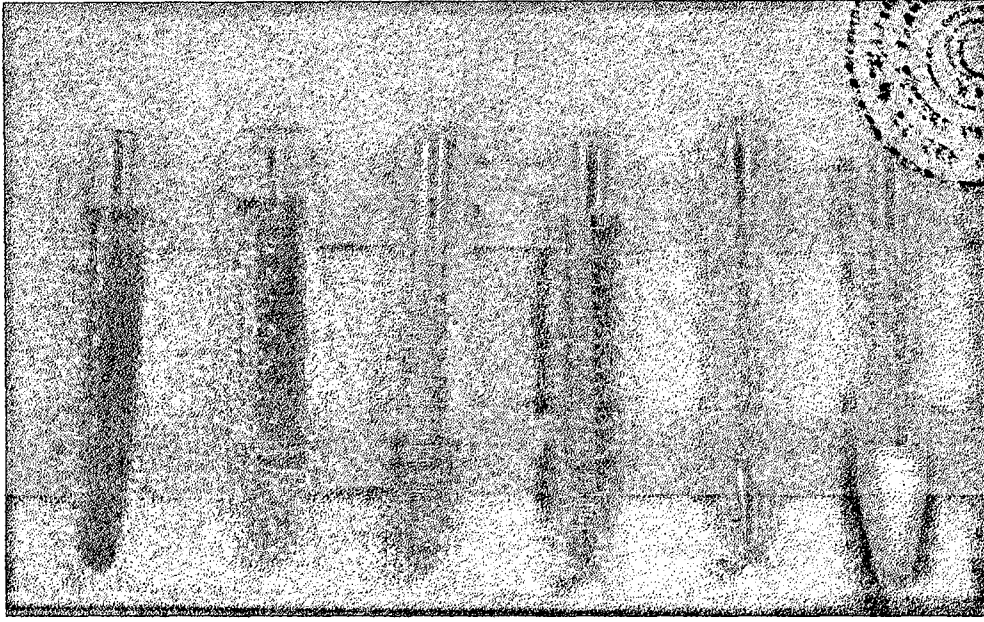
5.8. MAP' ın Saflaştırılarak Geri Kazanımı

Amonyum gideriminin yüksek olduğu optimum şartlarda MAP' ın saflaştırılarak geri kazanımı incelenmiştir. Bu şartlar pH 8,5 ve Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} stokiyometrisinin 1,2:1:1,2 olduğu şartlardır. Başlangıç amonyum konsantrasyonuna göre atıksuya $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve H_3PO_4 ilavesi yapılmıştır. Sıcaklık $37^{\circ}C$ ve reaksiyon süresi 40 dakikadır. Deney düzeneği şekil 5.10'da gösterilmiştir. Atıksudan saf MAP eldesinin aşamaları da deney süresince kullanılan tüpler ile şekil 5.11'de gösterilmiştir. Deneysel çalışmanın sonuçları Ek 7'de verilmiştir.



Şekil 5.10. Deney süresince Yapılan işlemler

100 birim amonyum içeren ham atıksuya magnezyum ve fosfor kaynağı ilave edilmiş ve pH ayarlanmıştır. Çökme işleminden sonra üst sıvı fazda amonyum 14,2 birime inmiştir dolayısıyla katı kısımda 93,6 birim amonyum kalmıştır. Katı kısım asitle çözülmüş ve tekrar çökme işlemi sırasında ki pH'a getirmek için kostik ilave edilmiştir. Ardından bu sıvı santrifüj edilmiş ve saf MAP geri kazanılmıştır. Beyaz renkteki bu katıda 85,8 birim amonyum bulunmuştur. Bunun anlamı %85,8 oranında amonyum geri kazanılmaktadır. Santrifüj sıvısında ise 1,58 birim amonyum ve 4,6 birim magnezyum bulunmuştur.



Şekil 5.11. MAP'ın Saflaştırılarak Geri Kazanılması.

Birinci tüpte görülen ham atıksuya $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve %75'lik H_3PO_4 ilavesi yapıp pH ayarlanmıştır ve ikinci tüpte görüldüğü gibi çökelme gerçekleşmiştir. Üçüncü tüpte ise dibе çöken katı kısım görülmektedir. Katı kısım, asit ile çözüldüğündeki durum ise dördüncü tüpte görülmektedir. Bu sıvı santrifüj edildiğinde dibе çamur ve diğer parçalar çökmüştür bu da beşinci tüpte görülmektedir. Dördüncü tüpteki sıvıya tekrar kostik ilavesi yapılarak saf MAP'ın eldesi sağlanmıştır. Beyaz renkteki saf MAP altıncı tüpte görülmektedir.

5.9. Maliyet Analizi

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu değişik pH ve molar oranlarda değişik sonuçlar alınmıştır. Buna göre kullanılan magnezyum ve fosfat kaynakları ile kostik miktarları, bunların satış fiyatları gözönüne alınarak bir maliyet analizi yapılmıştır. Atıksuda mevcut olan amonyak için bir harcama yapılmadığından, bu miktar bizim için bir kazanç olarak düşünülmüştür. Deneyde kullanılan kimyasalların fiyatları çizelge 5.2'de verilmiştir. Bu hesaplamalarda sadece hammadde maliyeti hesaba katılmıştır.

Çizelge 5.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasalların Fiyatları (Bugünkü T.C. TL'si ABD\$'na çevrilmiştir)*



Kimyasal	Fiyat (\$/kg)
H ₃ PO ₄ (%75)	0,404
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,31
MgO (%85)	0,44
NaOH (%100)	0,117
NH ₄ ⁺	0,227

1\$=600.000 T.L.

MAP çöktürmesi için kullanılan kimyasalların hepsinin (kullanılan baz hariç) satın alındığı düşünülürse, maliyet 0,42\$/kg MAP ve 5,72\$/kgNH₄⁺-N olmaktadır. (MgCl₂.6H₂O'nun mol ağırlığı 203,3 g/mol, NH₄⁺ 18 g/mol ve H₃PO₄ 98 g/mol'dür. Her birinin fiyatları da bilinmektedir. Hesaplama yapıldığında bu kimyasallar için toplam 0,103\$ harcandığı bulunur. MgNH₄PO₄.6H₂O'nun mol ağırlığı da 245 g/mol oluşuna göre, $0,103\$/ (245 \cdot 10^{-3}) = 0,42\$/\text{kgMAP}$ ve $0,103\$/ (18 \cdot 10^{-3}) = 5,72\$/\text{kgNH}_4^+\text{-N}$ hesaplanmıştır.

Amonyum konsantrasyonu yüksek olan anaerobik arıtma tesisi çıkış suyuna, değişik molar oranlarda kimyasal ilaveleri ile yapılan deneylerin maliyeti tek tek hesaplanmıştır. Ek 8'de bunların sonuçları verilmiştir. Çizelge 5.5'de magnezyum kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O ve çizelge 5.6'da MgO kullanıldığı zaman elde edilen deneysel verilere göre prosesin ekonomik analizi yapılmış ve sonuçları verilmiştir, bu çizelgelerde çöken struvitin maliyetini etkileyen her bir kimyasalın katkısı da görülmektedir. Ayrıca diğer çalışmaların sonuçları karşılaştırma amacıyla çizelge 5.7'de verilmiştir. Hesaplamaların ne şekilde yapıldığı aşağıdaki örneklerle açıklanmıştır.

Örnek:

Deney 1366 mg/l NH₄⁺ (0,000273 kg NH₄⁺) içeren 0,2 lt atıksuda yapılmıştır. Mg:NH₄:PO₄ molar oranı 1:1:1 ve pH 8 koşullarında amonyak giderim verimi %78,7 bulunmuştur. Çöktürme sonunda 0,00339 kg MgNH₄PO₄.6H₂O elde edilmiştir. Deney sırasında kullanılan kimyasalların miktarları ve fiyatları çizelge 5.3'de, deney şartları ise çizelge 5.4'de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Deneyde Kullanılan Kimyasalların Miktarları ve Fiyatları

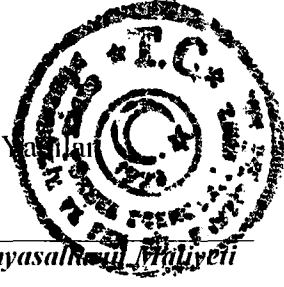
Kimyasal	Kullanılan miktar	Maliyet(\$/kg)
H ₃ PO ₄ (%75)	1,23 ml (0,001447kg)	0,000584875
MgCl ₂ .6H ₂ O	3,008 g (0,003008 kg)	0,00093248
NaOH (%30)	3,65 ml (0,001095 kg)	0,000128115
Toplam		0,0016455

Çizelge 5.4. Deney Şartları ve Sonuçları

0,2 lt Atıksuda NH ₄ ⁺ içeriği (kg)	0,000273
Mg:NH ₄ :PO ₄ Molar oranı	1:1:1
pH	8,5
Sıcaklık (°C)	38-40
Amonyum giderimi (%)	78,7
Çöken MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O katısı (kg)	0,00339

$$\text{Maliyet} = 0,0016455\$ / (0,787 * 0,000273 \text{ kg}) = 7,72\$ / \text{kg NH}_4^+ \text{-N}$$

$$0,0016455\$ / (0,787 * 0,00339 \text{ kg}) = 0,62\$ / \text{kg MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$$



Çizelge 5.5. Magnezyum Kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Kullanıldığında Yapılan
Maliyet Analizi

$Mg:NH_4^+:PO_4$ Molar Oranı ve pH	NH_3 Giderimi (%)	Maliyet (\$/kg NH_4^+-N)	Maliyet (\$/kg MAP)	Kimyasalların Maliyeti (%) $H_3PO_4 : MgCl_2 : NaOH$
1:1:1 ve 8.0	78.7	7.72	0.62	35.5 : 56.7 : 7.8
1:1:1 ve 8.5	83.4	7.48	0.66	35.3 : 56.4 : 8.3
1:1:1 ve 9.0	90.2	6.98	0.47	34.8 : 55.3 : 9.9
1.2:1:1 ve 8.0	88	7.89	0.55	31.7 : 60.5 : 7.8
1.2:1:1 ve 8.5	86	8.13	0.61	31.4 : 60.2 : 8.4
1.2:1:1 ve 9.0	94.5	7.45	0.49	31.2 : 59.4 : 9.4
1.4:1:1 ve 8.0	88.5	8.8	0.6	28.3 : 62.9 : 8.8
1.4:1:1 ve 8.5	87.4	8.79	0.62	28.5 : 64 : 7.5
1.4:1:1 ve 9.0	96.9	7.99	0.48	28.2 : 63 : 8.8
1.2:1:1.2 ve 7.5	93.2	7.96	0.52	35.2 : 56 : 8.8
1.2:1:1.2 ve 8.0	94.3	7.95	0.51	34.8 : 55.4 : 9.8
1.2:1:1.2 ve 8.5	97	7.7	0.5	35 : 55.6 : 9.4
1.2:1:1.2 ve 9.0	95.36	7.9	0.5	34.6 : 55.2 : 10.2
1:1:1.2 ve 7.5	81.6	8.3	0.65	35.4 : 56.3 : 8.3
1:1:1.2 ve 8.0	82	8.31	0.71	35.2 : 56.1 : 8.7
1:1:1.2 ve 8.5	82.6	8.02	0.6	35.4 : 56.3 : 8.3
1:1:1.2 ve 9.0	83.8	7.99	0.63	35.4 : 56.3 : 8.3

Çizelge 5.6 Magnezyum Kaynağı olarak MgO Kullanıldığında Yapılan
Maliyet Analizi

$Mg:NH_4^+:PO_4$ Molar Oranı ve pH	NH_3 Giderimi (%)	Maliyet (\$/kg NH_4^+-N)	Maliyet (\$/kg MAP)	Kimyasalların Maliyeti (%) $H_3PO_4 : MgO : NaOH$
1.2:1:1.2 ve 8.0	48.9	8.07	0.84	63.2 : 28.8 : 8
1.2:1:1.2 ve 8.5	54.4	7.26	0.79	63.2 : 28.8 : 8
1.2:1:1.2 ve 9.0	57.8	7.14	0.75	60.5 : 27.5 : 12
1.4:1:1.2 ve 8.0	53.2	8.14		60.9 : 31.3 : 7.8
1.4:1:1.2 ve 8.5	64.9	6.73		60.4 : 31.1 : 8.5
1.4:1:1.2 ve 9.0	66.9	6.59		59.8 : 30.7 : 9.5
1.6:1:1.2 ve 9.0	68.8	6.4		59.6 : 30.6 : 9.8

Çizelge 5.7. Değişik Çalışmalara Ait Maliyet Sonuçları

<i>Referans</i>	<i>Kullanılan Kimyasallar</i>	<i>Maliyet (\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$)</i>	<i>Maliyet (\$/lt. $\text{NH}_4^+\text{-N}$)</i>	<i>Maliyet (\$/kg MAP)</i>	<i>Açıklama</i>
Siegrist et al., 1992.	Dorr (yeşil) H_3PO_4 , termal	9,10			Dorr (yeşil) H_3PO_4 kullanıldığında
	H_3PO_4 ve MgO	11,38			Termal H_3PO_4 kullanıldığında
Schulze-Rettmer, 1991	MgO , H_3PO_4	3,3			
			0,00018		1 m ³ atıksuda $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu 55mg/l'den 20mg/l'e düşürülecekse
Andrade and Schuiling, 1999	MgO , H_3PO_4	4,55-9,92			Yüksek NH_4^+ konsantrasyonlarında
Siegrist, 1996	MgO , termal H_3PO_4	9,72			
Web et al., 1995	NaOH , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgSO_4	6,18	0,00445	0,39	Elde edilen struvit gübresinin maliyeti kazanç olarak hesaba katılmıştır.
Booker et al., 1999	MgO , H_3PO_4			0,145	
Liberti et al., 1987				0,48	

5.10. Değerlendirme

Bir çok araştırmacı, MAP çöktürmesi ile ilgili amonyak giderimi sonucu elde edilen veriler ile maliyet analizi yapılmışlardır. Bunlardan Siegrist et al., (1992), maliyet hesabına kimyasalları, işletim (elektrik, kontrol, bakım), ve yatırım maliyetlerini dahil ederek, 9,10-11,38 \$/kg $\text{NH}_4\text{-N}$ harcadıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca magnezyum kaynağı olarak MgO kullanmışlardır. Öte yandan yaptığımız çalışmaya ait maliyet hesaplarında, sadece hammadde maliyeti hesaba katılmıştır. MgO'ın kullanılarak yapıldığı sonuçlara göre maliyet 6,4-8,14 \$/kg $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında bulunmuştur. Her iki çalışma arasındaki bu fark, Siegrist et al., (1992)'ın hesaba kimyasallar, işletim ve yatırım maliyetlerini de ilave etmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.5 ve 5.6'da değişik magnezyum kaynakları ile yapılan deneylerde kullanılan her bir kimyasalın, çöken struvit maliyetine etkisi hesaplanmıştır. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun, Mg kaynağı olarak kullanıldığında, H_3PO_4 ve kostiğe oranla maliyetinin daha yüksek ve çizelge 5.5'de görüldüğü gibi tüm maliyetin yaklaşık %55-65'i olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, çizelge 5.6'da görüldüğü gibi MgO, Mg kaynağı olarak kullanıldığında, en yüksek maliyet H_3PO_4 'e aittir ve MgO oldukça ucuzdur. Ancak, struvit olarak giderilen amonyak başına, prosesin maliyeti

değişmemiştir çünkü giderilen amonyak, Mg kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığı zamankine göre çok daha düşüktür.

Diğer çalışmalar sonunda bulunanlar ise şöyledir; düşük amonyum konsantrasyonunda (20mg/l) 3,3 \$/kg NH_4-N (Schulze-Rettmer, 1991), yüksek amonyum konsantrasyonlarında 4,55-9,92 \$/kg NH_4-N (Andrade and Schuiling, 1999) 9,72 \$/kg NH_4-N (Siegrist, 1996) olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi sonuçlar birbiriyle ilişkilidir. Fark ham atıksuyun ve koşulların farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Düşük amonyum konsantrasyonu ve yüksek amonyum konsantrasyonu içeren atıksulara ait farklar bu sebeplerden kaynaklanmaktadır.

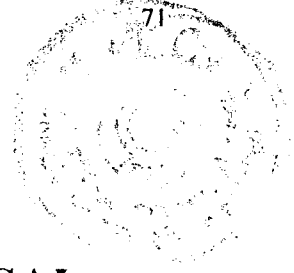
Önceden yapılmış çalışmalardan deneysel sonuçlarını bildiklerimiz ile bu çalışmaya ait sonuçları karşılaştırabiliriz. Bunlardan Webb et al.,(1995) çalışmasında harcanan kimyasalların maliyeti 10,75\$/kg olarak hesaplanmıştır. Ancak elde edilen struvit gübresinin bir kazanç olduğu ve 6,3\$/kg değerinde olduğu belirtilerek net harcamanın 4,45\$/kg olacağı vurgulanmıştır. Amonyak miktarı 800ppm, amonyak giderimi %90 ve oluşan struvit miktarı 12,6 kg olarak verilmiştir. Bu verilerle 6,18 \$/kg NH_4-N [$4,45\$/ (800mg/L * 1000L / 1000000mg/kg) * 0,9$] ve 0,39 \$/kg MAP [$4,45\$/ (12,6kgMAP * 0,9)$] hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada yapılmış olan hesaplama gözönüne alınırsa (struvit kazanç olarak hesaba katılmaz ve magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, fosfat kaynağı olarak H_3PO_4 fiyatları esas alınarak hesaplama yapılırsa) maliyet 9,57 \$/kg NH_4-N ve 0,6 \$/kg MAP olur. Buna karşılık yaptığımız bu çalışmada %90 giderim elde edildiğinde maliyet 6,98 \$/kg NH_4-N ve 0,47 \$/kg MAP olmaktadır. Maliyetteki bu farkın sebeplerinden biri bu çalışmada elde edilen struvit, hesaplara bir kazanç olarak geçirilmezken, Webb et al.,(1995), struvit için bir satış fiyatı hesaplayıp, toplam maliyetten bu fiyatı çıkarmışlardır böylece maliyet düşmüştür, diğer bir sebep ise her iki çalışmada kullanılan kimyasalların fiyatlarının farklı olmasıdır. Webb et al.,(1995) çalışmasında, kimyasallar için hesaplanmış olan toplam maliyetin %16,47'si $Ca_3(PO_4)_2$, %83,44'ü $MgSO_4$ ve %0,09'u NaOH için harcanmıştır. Benzer şekilde bu çalışma sonuçları (%90 amonyak gideriminin sağlandığı şartlarda) ise şöyledir; toplam maliyetin %34,8'si H_3PO_4 , %55,3'ü $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve %9,9'u NaOH içindir. Webb et al.,(1995)'nin çalıştıkları atıksuda bir miktar PO_4-P bulunması ilave edilen fosfatın

daha az tutulmasına sebep olmuştur (çizelge 3.8). Yaptığımız bu çalışmada kullanılan atıksuda ise $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu ihmal edilir seviyededir.

Görüldüğü gibi maliyet, atıksuyun amonyum konsantrasyonundan, giderim yüzdesinden, içerdiği kimyasallardan, elde edilen struvit maddesinden ve ham atıksu özelliklerinden etkilenmektedir.



6. ANAEROBİK REAKTÖR ÇIKIŞINDAKİ AMONYUMUN MAP OLARAK GERİ KAZANILMASININ KİNETİK ve KİMYASAL DENGİ MODELİ



6.1. Homojen Reaksiyonların Kinetiği

Kimyasal bir reaksiyonun hız ifadesi şöyle yazılabilir: (Petrucci 1989).



a, b reaksiyonun denkleği için kullanılan katsayılarıdır.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k[A]^m[B]^n \dots \quad (6.2)$$

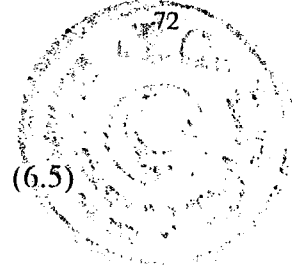
Şeklinde ifade edilebilir. Denklem (6.2)'deki $[A]$, $[B]$,...A, B'nin molaritesini ifade etmektedir. $m, n, \dots$ reaksiyonun mertebesidir ve $a, b, \dots$ katsayılarıyla ilişkisi yoktur. Reaksiyon hız denklemindeki üst değerler, reaksiyonun hız derecesini ifade eder Eğer $m=1$ ise A'nın hızı birinci derecedendir ve eğer $n=2$ ise B'nin hızı ikinci derecedendir. Reaksiyonun toplam derecesi $m+n$ 'dir (Petrucci 1989). Denklem (6.2)'deki k ise hız sabitidir ve sıcaklık ile katalizöre bağlıdır. Reaksiyon ne kadar hızlı ise k değeri o kadar büyüktür (Petrucci 1989). Aşağıda birinci ve ikinci dereceden hız denklemlerinin çıkarılışı görülmektedir: (Barrow 1988).

Deneyisel çalışmalarla elde edilen konsantrasyon c ile ifade edilmektedir. Birinci dereceden hız denklemleri:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (6.3)$$

Eğer $t = 0$ iken konsantrasyon c_0 ve belirli bir t süresindeki konsantrasyon c ise denklem 6.3'ün integrasyonu şu şekildedir:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt \quad (6.4)$$



Sonuç;

$$\ln c = -kt + \ln c_0$$

(6.5)

Eğer $\ln (c_0 / c)$ veya $\ln c$ 'nin t 'ye göre grafiği doğrusal ise bu reaksiyon *birinci derecedendir*.

Eğer reaksiyon hızı, reaksiyondaki bileşik veya bileşiklerin konsantrasyonunun karesiyle doğru orantılı ise reaksiyon ikinci derecedendir. Bu durumda reaksiyon denklemi şöyledir:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

(6.6)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

(6.7)

ve

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

(6.8)

Eğer $\ln 1/c$ 'nin t 'ye göre grafiği doğrusal ise bu reaksiyon *ikinci derecedendir* (Barrow 1988).

Eğer reaksiyon hızı, reaksiyondaki bileşik veya bileşiklerin konsantrasyonunun küpü ile doğru orantılı ise reaksiyon üçüncü derecedendir. Bu durumda reaksiyon denklemi şöyledir:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

(6.9)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^t dt$$

(6.10)

ve

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt$$

(6.11)

Eğer $\ln 1/2c^2$ 'nin t 'ye göre grafiği doğrusal ise bu reaksiyon *üçüncü derecedendir*.

6.1.1. Anaerobik Reaktör Çıkışındaki Amonyumun Struvit Olarak Çökmesinin Kinetiği

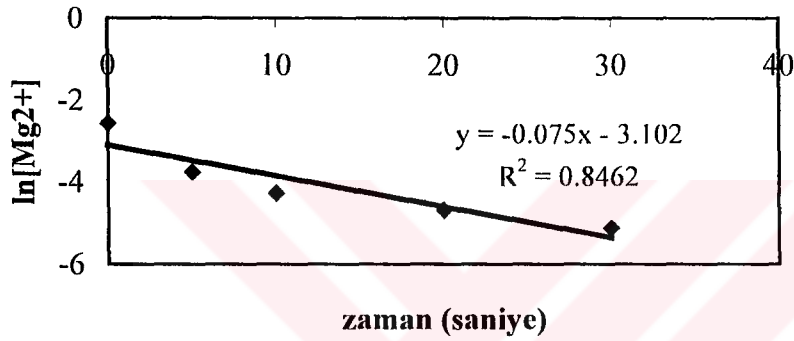
Bölüm 6.1'de verilen bilgilere dayanarak yürütülmüş üst sıvı fazın reaksiyon kinetiği araştırılmıştır ve öncelikle reaksiyon hızının kaçınca dereceden olduğu bulunmak istenmiştir. 200ml ve 37°C atıksuya Mg:NH₄:PO₄ oranı 1:1:1 olacak şekilde magnezyum ve fosfat kaynakları eklenmiştir. Öncelikle atıksuya fosforik asit eklenmiştir. pH'ın ayarlanması için vakit kaybetmemek için, önceden yapılan bir denemeye pH'nın 7'den büyük olmasını sağlayacak miktar tesbit edilmiştir. Bu da 5ml %30 NaOH' dır. En sonunda magnezyum klorür eklenerek süre başlatılmıştır. 5., 10., 20. ve 30. saniyelerde yaklaşık 10'ar ml numuneler alınarak vakum pompasından geçirilmiştir. Alınan üst sıvı fazdaki MAP oluşumunu engellemek için her birinin pH'sı 4-5 arasına getirilmiştir ve Mg²⁺ konsantrasyonlarına bakılmıştır. Deney iki ayrı atıksu ile yapılmıştır, bunların ortalamaları alınarak grafikler çizilmiş ve kaçınca dereceden olabilecekleri tartışılmıştır

Çizilen grafikler aşağıdaki sonuçlara göre değerlendirilmiştir:

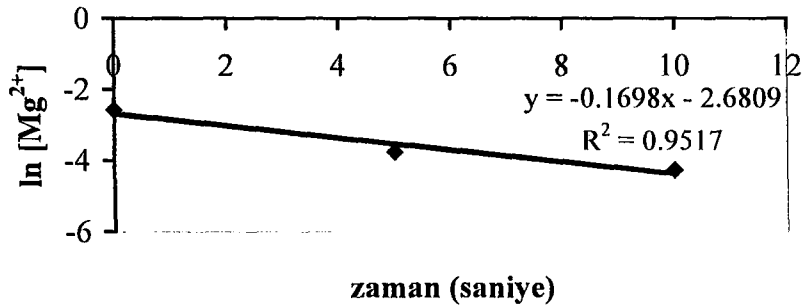
- 1) $\ln [Mg^{2+}]$ 'nin zamana göre grafiği doğrusal ise reaksiyon *birinci derecedendir*.
- 2) $1/[Mg^{2+}]$ 'nin zamana göre grafiği doğrusal ise reaksiyon *ikinci derecedir*.
- 3) $1/2[Mg^{2+}]^2$ 'nin zamana göre grafiği doğrusal ise reaksiyon *üçüncü derecedendir*.

Çizelge 6.1. Kinetik Data (İki Deney sonucunun ortalaması)

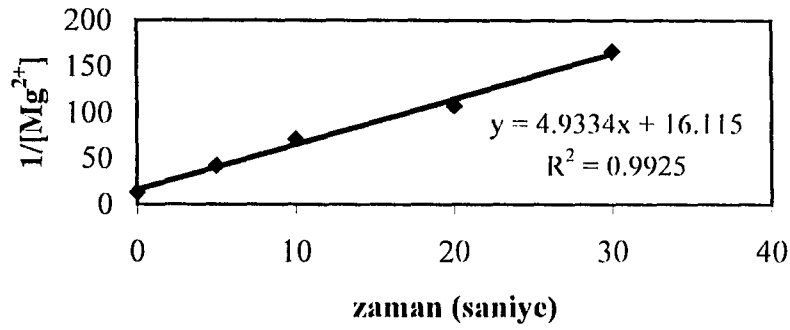
Süre (saniye)	Mg^{2+} (M)	$\ln [Mg^{2+}]$	$1/[Mg^{2+}]$	$1/2[Mg^{2+}]^2$
0	0,0765	-2,57046	13,0719	85,43722
5	0,0235	-3,75075	42,55319	905,3871
10	0,014	-4,2687	71,42857	2551,02
20	0,0093	-4,67774	107,5269	5781,015
30	0,006	-5,116	166,6667	13888,89



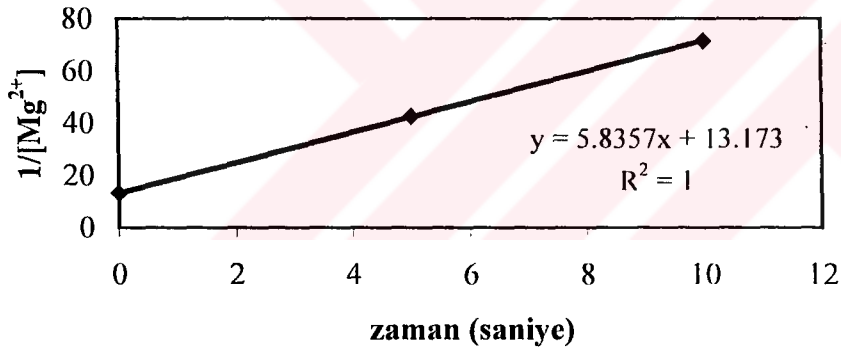
Şekil 6.1. $\ln[Mg^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (Birinci Dereceden)



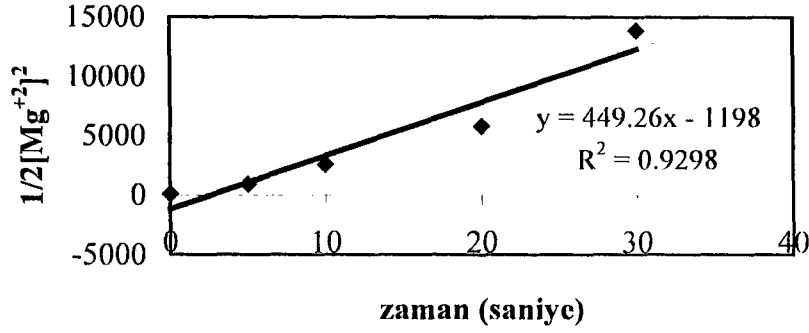
Şekil 6.2. $\ln[Mg^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (Birinci Dereceye ait İlk Üç Değer Alınmıştır)



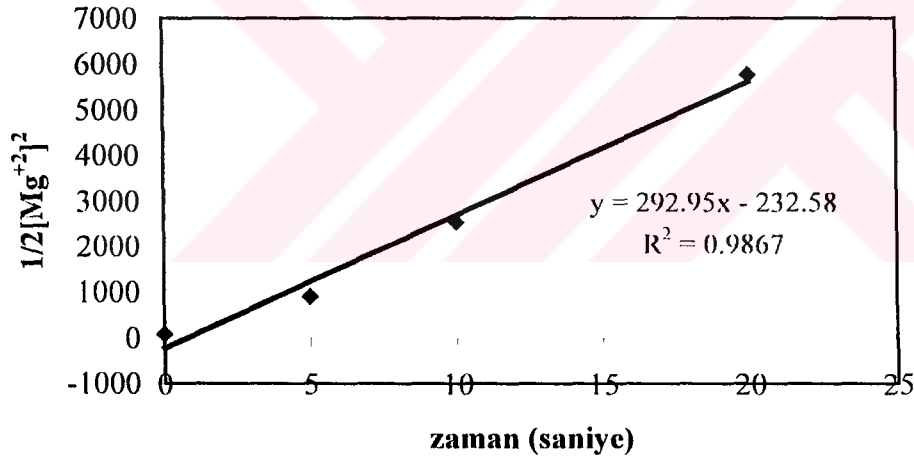
Şekil 6.3. $1/[Mg^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (İkinci Dereceden)



Şekil 6.4. $1/[Mg^{2+}]$ 'nin Zamana göre Grafiği (İkinci Dereceye ait İlk Üç Değer Alınmıştır).



Şekil 6.5. $1/2[Mg^{2+}]^2$ 'nin Zamana göre Grafiği (Üçüncü Dereceden)



Şekil 6.6. $1/2[Mg^{2+}]^2$ 'nin Zamana göre Grafiği (Üçüncü Dereceye ait İlk Dört Değer Alınmıştır).

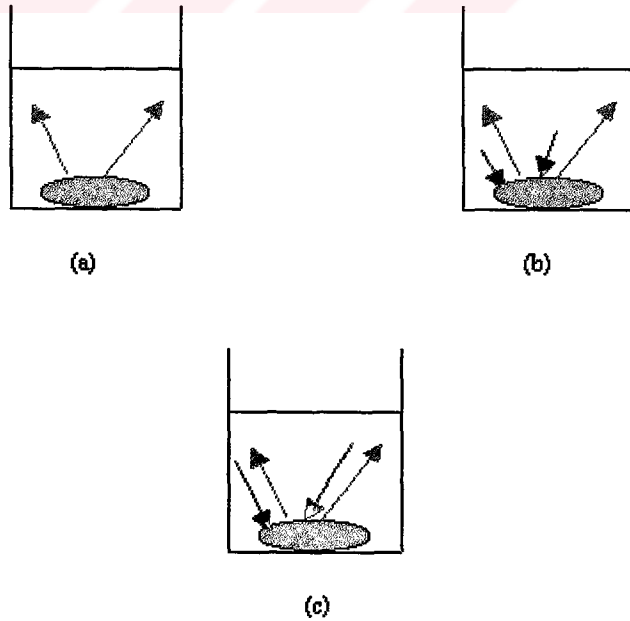
Grafikler incelendiğinde reaksiyonun kesinlikle birinci dereceden olmadığı söylenebilir. İkinci ve üçüncü dereceden yapılan çözümler birbirine yakın görünmektedir. Bu konuda yapılmış çalışma çok azdır. Gunn (1976), struvit çökmesinin kinetiğinin üçüncü dereceden olduğunu iddia etmiştir. Reaksiyonun çok hızlı olması mevcut yöntemle elde edilen verilerin hassasiyetini azaltmaktadır. Ayrıca

burada reaksiyonun homojen olduğu varsayılmıştır. Reaksiyon süresi ilerledikçe kristal oluşumunun reaksiyon hızını etkileyebileceği burada hesaba katılmamıştır. Fakat daha ayrıntılı çalışmalarda bunun hesaba katılması gerekir.

6.2. Homojen Reaksiyonların Kinetiği

6.2.1.Çöktürme

Çözücü ile çözünen karıştığında öncelikle, yalnızca çözünme olmaktadır. Bir süre sonra çözünme durur ve madde dibe çökmeye başlar. Bu prosese *çöktürme* denir. Çözünme ve çökelme aynı oranda gerçekleşirse, dinamik denge kurulur ve çözünen maddenin çözünmesi, zamanla sabit kalır. Bu çözeltiye *doygun çözelti* denir. Eğer şekil 6.7’de görülen proseste, madde, tamamiyle çözünmüş ise ve çökelek oluşumu görülüyor ise bu çözeltiye *doymamış çözelti* denir. Öte yandan, çözeltide, çözünen maddenin fazlasıyla çökmesi yani çözünürlüğün azalması da gerçekleşebilir. Çünkü bu çözeltide doygun çözeltidekine oranla daha fazla çözünen madde kalmıştır. Bu durum genellikle belli bir sıcaklıktaki doygun bir çözeltinin sıcaklığının değiştirilmesiyle (genellikle sıcaklığın azaltılması) olur. Bu çözeltiye de aşırı *doygun çözelti* denir (Petrucchi, 1985).



Şekil 6.7 Doygun Çözeltinin Oluşumu (Petrucchi, 1985).

Şekil 6.7’de görülen mavi renkli oklar çözünmeyi ve kırmızı renkli oklar çökelmeyi temsil etmektedirler.

- (a) Çözünen ve çözücü biraraya geldikleri zaman yalnızca çözünme prosesi gerçekleşir.
- (b) Bir süre sonra çökelme belirginleşmeye başlar.
- (c) Çözünme ve çökelme aynı oranda olursa, çözelti doygunudur. Çözelti konsantrasyonunda zamanla dahi değişim olmaz.

Çökelti iki basamaktan oluşur: *Çekirdek oluşumu (nucleation)* ve *tanecik büyümesi*. *Çekirdek oluşumu*, az sayıda atom, iyon veya molekülün bir araya gelerek kararlı bir katı oluşturmalarıdır. Çökelekler, *çekirdek oluşumu (nucleation)* veya *tanecik büyümesi* ile oluşur. *Çekirdek oluşumu*, *tanecik büyümesinden* daha fazla ise çok miktarda ince tanecik oluşur. Eğer tam tersi söz konusu ise, az sayıda büyük tanecikler oluşur (Skoog et al., 1990).

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



Genellikle çözünürlük sabiti K_{sp} olarak gösterilir:

$$K_{sp} = [A^{y+}]^z [B^{z-}]^y \quad (6.12)$$

ile ifade edilir.

Sıcaklık hem çöktürme reaksiyonunu hem de reaksiyon hızını etkiler. Genel olarak yükselen sıcaklıkla çözünürlük artar, ancak su kimyasında önemli olan CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 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 ’ın çözünürlük sabiti yüksek basınçta artar (Stumm and Morgan, 1996).

6.2.2. Kimyasal Denge Modeli

Bu çalışmada, amonyumun anaerobik arıtma çıkışından struvit olarak çöktürülerek geri kazanılması için kimyasal denge modeli geliştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı anaerobik arıtmadan çıkan atıksu karakterizasyonu aşağıda çizelge 6.2’de verilmiştir. Kimyasal çöktürme yapıldıktan sonra üst sıvı fazda bulunan iyonların konsantrasyonlarına göre, hangi bileşiklerin çökebileceği ve şartları araştırılmıştır.

Çizelge 6.2. Atıksuyun Karakterizasyonu

NH_4^+ (mg/l)	1327	KOI (mg/l)	3240
Mg^{2+} (mg/l)	21,4	pH	7,9
PO_4^{3-} (mg/l)	24	Sıcaklık	35-38
SO_4^{3-} (mg/l)	150	Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)	6953
NO_2^- (mg/l)	2,63		
NO_3^- (mg/l)	118		
Ca^{2+} (mg/l)	21,2		
K^+ (mg/l)	2150		

Magnezyum, fosfat ve kalsiyumlu bileşiklerin pK_s değerleri çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Bileşiklere ait Çözünürlük Sabitleri (Stumm and Morgan 1996)

Bileşik Adı	Reaksiyon	pK _s
Kalsit/Aragonite	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8,42;8,22
Magnesite	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	7,46;7,2
Nesquehonite	$MgCO_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O$	5,19
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	16,7
Kalsiyum hidroksit	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$	5,2
Brucite	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$	11,16
DCPD	$CaHPO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	6,6
Hidroksiapatit (HAP)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2 \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^-$	114
Tri-kalsiyum fosfat (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	32,63;32,7
ACP	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} + xH_2O$	25,46
Struvit	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O$	12,6
Newberyite	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O$	5,8
Bobierite	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \rightleftharpoons 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O$	25,2
Trimagnezyum fosfat	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O \rightleftharpoons 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} + 22H_2O$	23,1

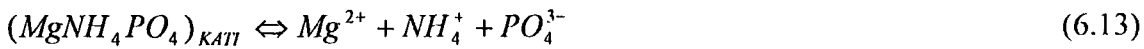
Mg, NH_4^+ , ve PO_4^{3-} içeren çözeltilerde, dört çeşit magnezyum fosfat türünün çökelebileceği literatürde verilmiştir: magnezyum amonyum fosfat veya struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), Magnezyum hidrojen fosfat trihidrat veya newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) ve iki hidrasyon durumundaki trimagnezyum fosfat, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ve $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (bobierite). Struvit yüksek pH'da ve $Mg/Ca > 0,6$ iken çöker (Musvoto et al., 2000). Ayrıca üst sıvı fazdaki Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} konsantrasyonlarının çarpımı (10^{-9} civarında) struvitin K_{sp} değerinden ($10^{-12,6}$) daha büyüktür bu nedenlerle struvit, bu atıksuda çöker. Newberyite yalnızca düşük pH (<6,0) ve yüksek Mg^{2+} ile PO_4^{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 PO_4^{3-} konsantrasyonlarıyla hesap yapılırsa bulunan değer, trimagnezyum fosfatın K_{sp}

değerinden daha büyüktür ki bunun anlamı trimagnezyum fosfat çökmüştür. ($1,6 \cdot 10^{-13} > 10^{-25,2}$). Ca ve P içeren çözeltilerde beş kalsiyum fosfat türünün çökelebilmeye ihtimali vardır: Hidroksiapatit [HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$], trikalsiyum fosfat (whitlockite) [TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], oktakalsiyum fosfat [OCP, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], monenit (DCP, CaHPO_4) ve dikalsiyum fosfat dihidrat (brushite (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). Hidroksiapatit (HAP)'ın çökmesi için Ca/Mg oranının 5,5 olması beklenir (Batistoni et al., 96). DCPD, düşük pH (<7,0) ve ACP yüksek pH'da çöker (Musvoto et al., 2000). Deneylerin yapıldığı atıksuda ise Ca^{2+} konsantrasyonunun düşük olması sebebiyle oluşabilecek potansiyel Ca bileşiklerinin (TCP, ACP, HAP) miktarı çok azdır. 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 olası bir CaCO_3 çökmesini ortadan kaldırmaktadır.

Yukarıda yapılan değerlendirme ışığında anaerobik reaktör çıkışındaki amonyumun struvit olarak geri kazanılması için kimyasal denge modeli oluşturulmuştur. Çöktürme sonrası ortamda oluşan türler, Mg^{2+} , NH_3 , NH_4^+ , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , H^+ , ve katı fazdaki $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dır. Aşağıda herbiri için reaksiyonlar ve denge denklemleri (sıvı faz) verilmiştir. Kütle balansında struvite (MAP) S ile gösterilmiştir.

Struvit (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



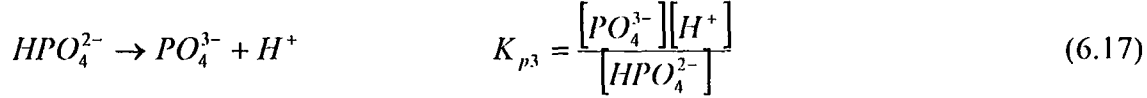
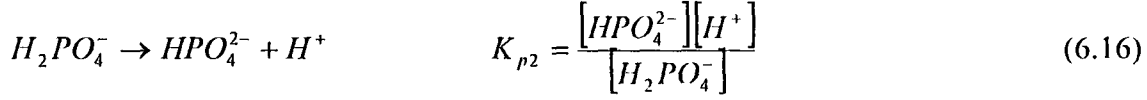
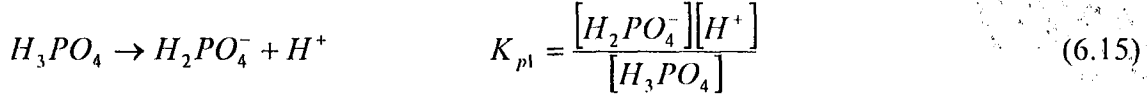
termodinamik çözünürlük sabiti denklemi;

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = K_{sp} \quad (6.14)$$

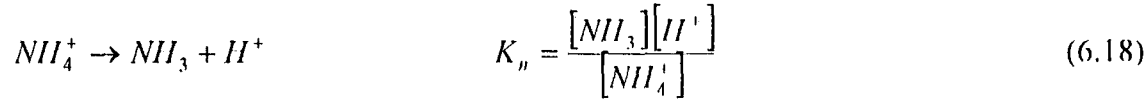
denklemi ile ifade edilir.

Denklem (6.13)'de sol taraftaki türlerin konsantrasyonlarının çarpımı, K_{sp} 'nin değerinden fazlaysa, çözelti aşırı doymun demektir. Ancak K_{sp} 'nin değeri, çarpımdan küçük ise struvit, çözelti içinde çözünmeye meyillidir.

Fosfat Sistemi;



Amonyak Sistemi;



kütle balans denklemleri aşağıda görülmektedir:

$$M_T = [Mg^{2+}] + S \quad (6.19)$$

$$P_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + S \quad (6.20)$$

$$N_T = [NH_4^+] + [NH_3] + S \quad (6.21)$$

Sıcaklığa bağlı olarak, denge ve çözünürlük sabitlerinin hesaplanması için çizelge 6.4'de ilgili değerler verilmiştir. Deneylerde kullanılan atıksuyun 37°C'de olması nedeniyle denge sabitleri bu sıcaklığa göre hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 6.5'de görülmektedir.

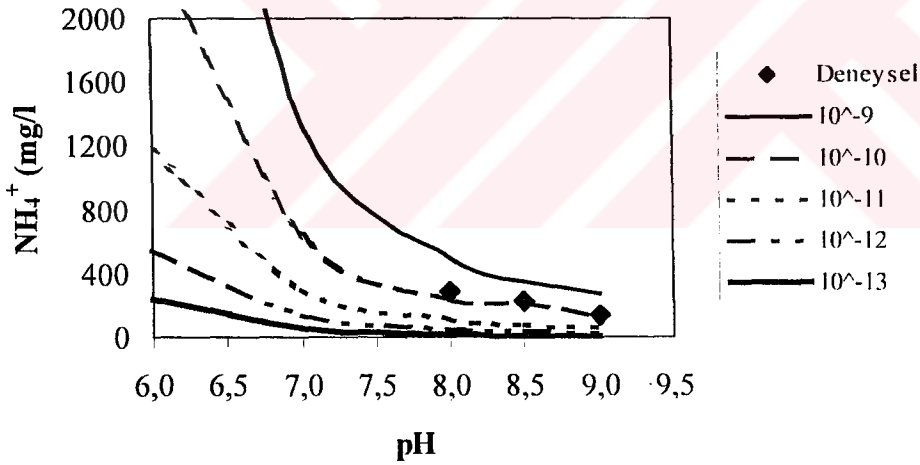
Çizelge 6.4. Zayıf Asit Ayrışma Sabitleri Struvit Çözünürlük Sabitleri ve Sıcaklıkla Değişimleri (Loewenthal et al., 1994)

	pK=(A/T)-B+CT	T (Kelvin)			
	pK 25°C	A	B	C	
Su	pK _w	14,000			
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
Struvit Çözünürlük Sabiti	pK _{sp}	12,60			

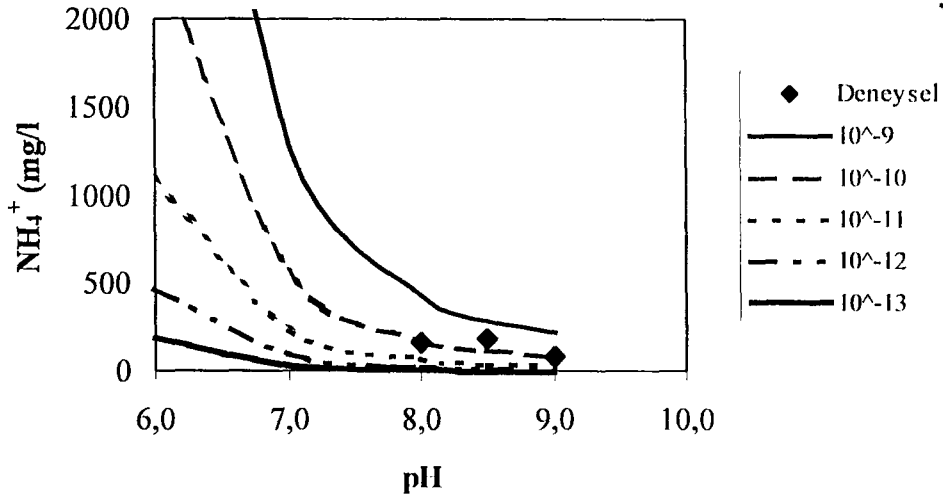
6.5. Denge ve Çözünürlük Sabitleri

$(MgNH_4PO_4).6H_2O_{(k)}$	$K_{spm} = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]$	12,60
H_3PO_4	$K_{p1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}$	2,21
$H_2PO_4^-$	$K_{p2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}$	7,18
HPO_4^{2-}	$K_{p3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$	12,23
NH_4^+	$K_n = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$	8,9
H_2O	$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$	14

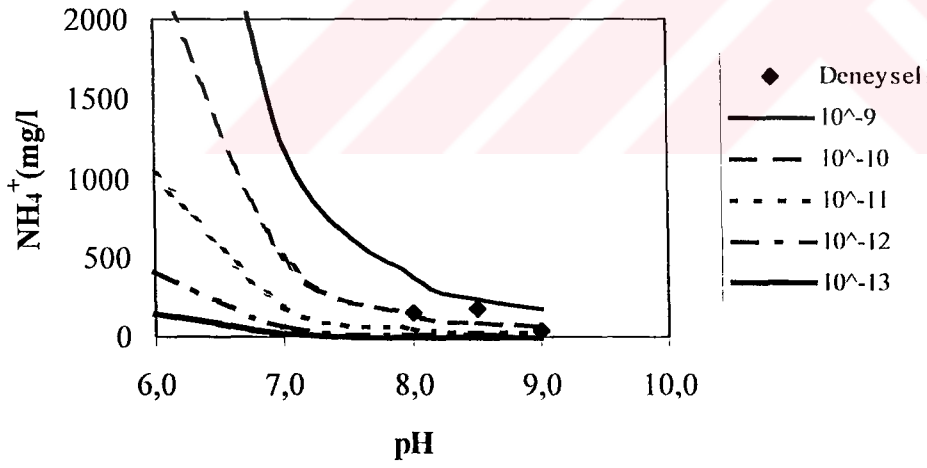
Denklemlerin çözümü, MATLAB programıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir tür bir harf ile tanımlanmıştır. Bilinen M_T (toplam magnezyum), P_T (toplam fosfat), N_T (toplam azot) ve H^+ değerleri girilmiştir. Program verilen bu bilgilerle, Mg^{2+} , NH_3 , NH_4^+ , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve $MgNH_4PO_4$ 'ı hesaplar. Elde edilen bu teorik model sonuçları ile deneysel sonuçlar aynı grafik üzerinde karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Aşağıda, NH_4^+ için hesaplanan değerler ve deney sonuçları aynı grafik üzerine konarak yorumlanmıştır. Hesaplamalarda, MAP'ın K_{sp} değeri 10^{-9} ile 10^{-13} arasında değiştirilirken ortamın pH'sı 6 ile 9 arasında değiştirilmiştir. Her bir deneyin yapıldığı $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranına göre başlangıç konsantrasyonları verildikten sonra hesaplamalar MATLAB programında yapılmıştır. Alınan sonuçlar excel'de grafiğe geçirilmiştir. Aynı molar oranda ve şartlarda elde edilmiş deneysel sonuçlarda bu grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu noktalara göre MAP'ın K_{sp} değeri tahmin edilmiştir. Şekillerdeki sürekli çizgiler değişik K_{sp} değerleri için hesaplanan konsantrasyonlardır.



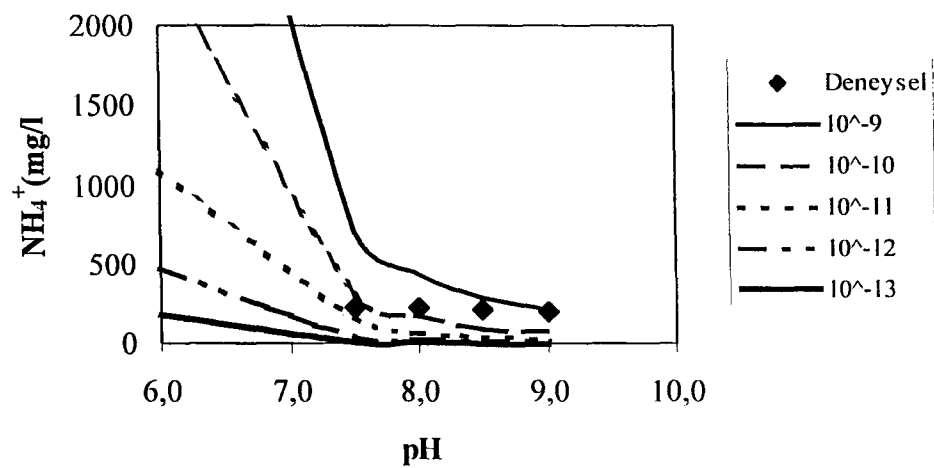
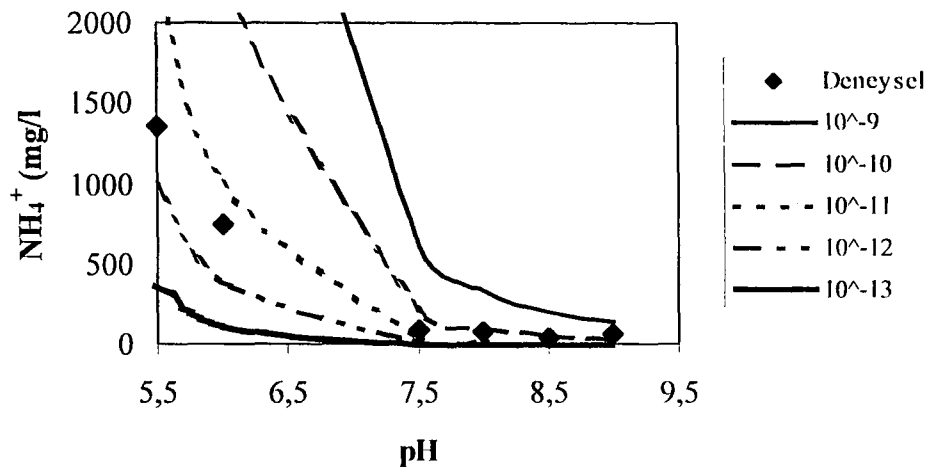
Şekil 6.8. $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1:1:1 iken alınan sonuçlar.



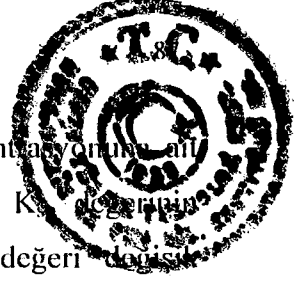
Şekil 6.9. $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı 1,2:1:1 iken alınan sonuçlar.



Şekil 6.10. $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı 1,4:1:1 iken alınan sonuçlar.



Şekil 6.12. $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranı 1:1:1,2 iken alınan sonuçlar.



Şekil 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 ve 6.12’de görüldüğü gibi amonyum konsantrasyonunun artmasıyla MAP’ın K_{sp} değeri de artmaktadır. Deney sonuçları ile hesaplanan değerler karşılaştırıldığında MAP’ın K_{sp} değeri yaklaşık 10^{-10} olduğu görülmektedir. Literatürde de MAP’ın K_{sp} değeri değişik aralıklarda verilmiştir (çizelge 3.5). Çoğunlukla 10^{-12} ile 10^{-13} arasında olduğu belirtilmektedir (Taylor et al, 1963; Loewenthal et al., 1994). Öte yandan bazı araştırmacılarda bu değeri $10^{-9,94}$ (Abbona et al., 1982) veya $10^{-11,84}$ (Booram et al., 1975) olarak belirlemişlerdir. Bu durumda amonyum daha az çökelmektedir sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu da ortamdaki potasyumun magnezyumla bir miktar K-struvit ($MgKPO_4$) şeklinde çökmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca burada iyonların etkileri (iyon gücü) hesaba katılmamıştır. Bunun hesaba katılmasıyla K_{sp} değeri biraz değişebilir.



7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER



Amonyak içeren atıksuların arıtımı, azotlu suların alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olması ve su kalitesini olumsuz etkilemesi sebepleri ile önemlidir. Amonyak içeren atıksuyun deşarj konsantrasyonunu düşürmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak, amonyumu tekrar kullanılabilir bir ürüne dönüştürmek azot çevrimi açısından daha uygun olmaktadır. Bu çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Struvit çökmesi son derece hızlı bir reaksiyondur.
2. Amonyak giderimi için optimum pH 8,5-9,0 arasındadır. Ancak yüksek pH'da amonyak sıyrılması söz konusudur. Struvit çökmesi pH 6,0'da bile görülmektedir. Bu pH değerinin altında amonyak giderimi olmamaktadır.
3. Amonyak gideriminin optimum olabilmesi için magnezyum ve fosfat miktarlarının belirli oranlarda olması gerekmektedir.
4. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO ile kıyaslandığında $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nun daha uygun olduğu ve bu kimyasal kullanıldığında, daha yüksek amonyum giderimi sağlandığı tesbit edilmiştir. Ancak MgO bazik olduğundan, MgO 'in kullanılması halinde pH ayarı için daha az kostik gerekmektedir.
5. Amonyak gideriminde, 25-40°C arasında yapılan deneyler sonucu sıcaklığın bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
6. İki kademeli saflaştırma prosesinde, ham atıksuda bulunan amonyum, %85 oranında saf struvit kristali olarak geri kazanılabilmektedir.
7. Amonyak giderim maliyeti yaklaşık 7,5-8,0\$/kg NH_4^+-N olarak bulunmuştur. Bu sonucu giderim oranı ve ilave edilen kimyasallar etkilemektedir. Struvitin ekonomik olarak değerlendirilmesi halinde diğer metodlara alternatif olabilecek durumdadır.
8. Struvit reaksiyonunun kinetiği incelenmiş, reaksiyonun 3. dereceden bir reaksiyona uyduğu görülmüştür.
9. Kimyasal denge modeli çalışması neticesinde struvitin K_{sp} değerinin 10^{-10} civarında olduğu bulunmuştur. Ancak iyonik güç hesaba katılmamıştır. Ayrıca atıksuda bulunan potasyumun, K-struvit şeklinde çökelebileceği ihtimali de gözönüne alınmamıştır. Başka bir ifade ile sistemde magnezyum veya fosfat başka bir kimyasal tarafından kullanılmaktadır. Bu

da K'dur. Çünkü ham atıksuda birleşmenin olabileceği başka bir bileşik yoktur. Bu şekilde sistemde bir miktar K-struvit oluşur.



Bu konuda bundan sonra yapılması önerilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

- Kimyasal denge modeli çalışmasında iyonik güç düzeltmesinin ve diğer oluşabilecek bileşiklerin hesaba katılarak daha duyarlı çalışılması
- Reaksiyon hızı ile ilgili çalışmada daha ileri tekniklerin kullanılması ve kristal oluşumunun etkilerinin gözönüne alınması
- Büyük ölçekli bir pilot tesiste bu çalışmanın yapılması ve oluşan kristallerin proses hızına etkisinin araştırılması



KAYNAKLAR



1. Andrade, A. and Schuling, O., *Literature Search, Digest and Assessment Concerning Struvite Recovery for Recycling from Waste Waters*, Final Report for CEEP (CEFIC), Geochem Research BV / Utrecht University Holland, 1999.
2. APHA, *Standarts Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed, American Public Health Association., Washington D.C., 1989.
3. Barrow, G.M., *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., 1988.
4. Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A. and Cecchi, F., *Phosphate Removal in Anaerobic Liquors by Struvite Crystallization without Addition of Chemicals: Preliminary Results* Wat. Res., Vol:31(11), pp 2925-2929, 1997.
5. Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P. and Alvarez, J.M. Phosphate Removal by Crystallization Anaerobic Liquors Treated in a Fluidized Bed Reactor, *Water Quality International* 1996.
6. Benthum, W.V., *Integrated Nitrification and Denitrification in Biofilm Airlift Reactor*, Ph.D. Thesis, Delf University of Technology, Holland.
7. Booker, N.A., Priestley, A.J. and Fraser, I.H. Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery, *Env. Tech.* Vol. 20 pp 777-782, 1999.
8. Borgerding, J. Phosphate Deposits in Digestion Systems, *Journal WPCF*, Vol. 44, No.5, May pp.813-819 (1972) (Andrade, A. and Schuling'den alınmıştır).
9. Chameides, W.L. and Perdue, E.M., *Biogeochemical Cycles: A Computer-Interactive Study of Earth System Science and Global Change*, Oxford University Press, Inc., 1997



10. DJ. Gunn Mechanism for the Formation and Growth of Ionic from Aqueous Solutions in Far. Discussions of the Che. Soc., 1976.
11. Donnert, D. and Salecker, M., *Elimination of Phosphorus from Wastewater by Crystallization*, Env. Tech., Vol:20, pp 735-742, 1999.
12. Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. and Lester, J.N., *Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use as a Raw Material by the Phosphate Industry*, Env. Tech., Vol:20 pp 749-758, 1999.
13. Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R.J. and Lester, J.N. An economic and Environmental Evaluation of the Opportunities for Substituting Phosphorus Recovered From Wastewater Treatment Works in Existing UK Fertiliser Markets Env. Tech. Vol. 21 pp 1067-1084, 2000.
14. Green, M., Mels, A., Lahav, O. and Tarre, S., *Biological Ion Exchange Process for Ammonium Removal from Secondary Effluent*, Wat. Sci. Tech., Vol:34(1-2) pp 449-458, 1996.
15. Hedström, A., *Adsorption and Reclamation of Wastewater Nitrogen and the Value of Human Urine as a Nitrogen Fertiliser*, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology-Department of Environmental Engineering, Sweden, 2000.
16. Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J., *The Sharon Process: An Innovative Method for Nitrogen Removal from Ammonium-Rich Wastewater*, Wat. Sci. Tech., Vol:37(9), pp 135-142, 1998.
17. Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J.C., Arvin, E. Wastewater Treatment, Germany, 1997.

18. Janus, H.M. and Roest, H.F., *Don't Reject the Idea of Treating Reject Water*, Wat. Sci. Tech., Vol:35(10), pp 27-34, 1997.
19. Jetten, M.S.M. et al., *The Anaerobic Oxidation of Ammonium*, FEMS Microbiology Reviews, No:22, pp 421-437, 1998.
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(9), pp 171-180, 1997.
21. Kabdaşlı, I., Tünay O., Öztürk, İ., Yılmaz and Arıkan O. Ammonia removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping, Wat. Sci. Tech., Vol.41, no 1, pp.237-240, 2000.
22. Katehis, D., Diyamandoglu, V. and Fillos, J. Stripping and Recovery of Ammonia from Centrate of Anaerobically Digested Biosolids at Elevated Temperatures, Water Env. Res., No:70, pp 231-240, 1998.
23. Kuenen, J.G., Dongen, U.V., Schoonen, K.V.P., Strous, M., Loosdrecht, M.C.M. and Jetten, M., *Biological Removal of Ammonia from Sludge Digester Effluents with Combined Sharon- Anammox Process*, 2nd European Symposium on Biochemical Engineering Science Porto, pp 153-156, 1998.
24. 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.
25. Lahav, O. and Green, M., *Ammonium Removal Using Ion Exchange and Biological Regeneration*, Wat. Res., Vol:32(7), pp 2019-2028, 1998.

26. Leakovic, S., Mijatovic, I., Stefanovic, S and Hodzic, E. Nitrogen Removal from Fertilizer Wastewater by Ion Exchange, *Water Res.*, Vol.34 No:1, pp 185-190, 2000.
27. Liberti, L., Boari, G., Petruzzelli, D. and Passino R., *Nutrient Removal and Recovery from Wastewater by Ion Exchange*, *Wat. Res.*, Vol:15, pp 337-342, 1981.
28. Liberti, L, Limoni, N., Lopez, A., Passino, R., and Boari, G. The 10m³/h RIM-NUT Demonstration Plant at West Bari for Removing and Recovering N and P from Wastewater. *Wat. Res.* Vol.20, no.6, pp.735-739, 1986.
29. Liberti, L. Laricchiuta, A., Lopez, A. and Passino, R. The RIM-NUT Process at West Bari for Removal of Nutrients from Wastewater: Second Demonstration. *Ressources and Conservation*, Vol.15, pp. 95-111 (1987).
30. Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V. and Boghetich, G. Ammonium and Phosphorus Removal from Wastewater using Clinoptilolite : a Review of the RIM-NUT Process. *Natural Zeolites 93* D.W. Ming and F.A. Mumpton, eds, pp. 351-362 (1995).
31. Loewenthal, R.E., Kornmüller, U.R.C. and Heerden, E.P.V., *Struvite Precipitation in Anaerobic Treatment Systems*, pp 498-507, 1994.
32. Maekawa, T., Liao, C.M. and Feng, X.D., *Nitrogen and Phosphorus for Swine Wastewater Using Intermittent Aeration Batch Reactor Followed by Ammonium Crystallization Process*, *Wat. Res.*, Vol:29 pp 2643-2650, 1995.
33. Mamais, D., Pitt, P., Cheng, Y.W., Loiacono, J., and Jenkins D. (1994). "Determination of Ferric Chloride Dose to Control Stuvite Precipitation in Anaerobic Sludge Digesters", *Water Environment Research*, 66 (7), 912-918
34. Metcalf and Eddy., *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*, McGraw Hill Inc., 1991.

35. Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., and Ekama, G.A. Integrated Chemical-Physical Processes Modelling-II. Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants, *Wat. Res.* Vol.34, No.6 pp. 1857-1867, 2000.
36. Orhon, D. and Artan, N., *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publishing Company, Inc., 1994.
37. Petrucci, R.H., *General Chemistry*, Collier Macmillan Canada, Inc., 1985.
38. Priestley, A.J., Cooney, E., Booker, N.A. and Fraser, I., *Nutrients in Wastewaters-Ecological Problem or Commercial Opportunity*, AWWA 17th Federal Convention, pp 340-346, 1997.
39. Reddy, M. et al., *Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal*, Water Environmental Federation., 1998.
40. Robertson, L.A. and Kuenen, J.G., *Nitrogen Removal from Water and Waste*, Microbial Control of Pollution, Society for General Microbiology Symposium Vol:48, 1992.
41. Schlesinger, W.H., *Biogeochemistry An Analysis of Global Change*, 1997.
42. Schuiling, R.D. and Andrade, A., *Recovery of Struvite from Calf Manure* *Env. Tech.*, Vol:20 pp 765-768, 1999.
43. Schulze-Rettmer, R., *The Smmultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in the Form of Magnesium-Ammonium-Phosphate*, *Wat. Sci. Tech.*, Vol:23 pp 659-667, 1991.
44. Shin, H.S. and Lee, S.M., *Removal of Nutrients in Wastewater by Using Magnesium Salts*, *Env. Tech.*, Vol:19, pp 283-290, 1997.

45. Siegrist, H., Gajcy, 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.
46. Siegrist, H., *Nitrogen Removal from Digester Supernatant-Comparison of Chemical and Biological Methods*, Wat. Sci. Tech., Vol:34(1-2), pp 399-406, 1996.
47. Skoog, D.A., West, D.M. and Holler F.J., *Analytical Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1990.
48. Smil, V., *Global Population and the Nitrogen Cycle*, Scientific American, Vol:277(1), pp 76-81, 1997.
49. Snoeyink, V.L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
50. Strous, M., Gerven, E.V., Zheng, P., Kuenen, J.G. and Jetten M.S.M., *Ammonium Removal From Concentrated Waste Streams with the Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) Process in Different Reactor Configurations*, Wat. Res., Vol:31(8), pp 1955-1962, 1997.
51. Stumm, W. and Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
52. Tunay, O., Kabdasli, I., Orhon, D., and Kolcak, S. (1997). Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters, Wat. Sci. Tech., Vol.36, no 2-3, pp.225-228.
53. Ueno, Y. and Fujii, M. 3 Years Operating Experience Selling Recovered Struvite from Full-Scale Plant Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, 12-14 March 2001, The Netherlands.

54. v. Münch, E. and Barr, K. Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams, *Water Res.*, Vol.35 No:1, pp 151-159, 2001.

55. Vitousek, P.M., John, D., Aber, D., Howert, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H. and Tilman, D.G. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences *Ecological Society of America*, 7(3), pp. 737-750, 1997.

56. Webb, K.M., Bhargava, S.K., Priestley, A.J., Booker, N.A. and Cooney, E. Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Solubility and its Application to a Piggery Effluent Problem, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.26, No:9-11, pp. 2229-2232, 1992.

58. Wiesmann, U., *Biological Nitrogen Removal from Wastewater* Adv. in Biochemical Engineering Biotechnology, Vol:51 pp 113-154, 1994

59. Yang, M., Uesugi, K. and Myoga H., *Ammonia Removal in Bubble Column by Ozonation in the Presence of Bromide*, *Wat. Res.*, Vol:33(8), pp 1911-1917, 1999.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında doğan İpek Çelen, ilk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1992 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Kimya Eğitim Fakültesi (İngilizce)'den 1997 yılında mezun oldu. 1998 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başlamıştır. Aynı sene araştırma görevlisi olmuştur. Halen bu görevine devam etmektedir.



Mg:NH ₄ :PO ₄ Molar Oranı 1,2:1:1 iken							
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	COD	Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)
	Atıksu (mg) 200 ml	4,28	265,4				6953,6
	İlave Edilen miktar (mg)	431,56	-	1403,4			
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	27,17	32,155				2408,75
pH=8,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	380	205,94		3,801 g		
	Girdi (mg)	435,8	265,4				
	Çıktı (mg)	407,17	238,09				
	Fark (%)	%6,57	%10,3				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	4,1 ml %30 NaOH ve 2,7 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %87,9 dir							
	Atıksu (mg) 200 ml	5,5	273,06		-	324	6908,5
	İlave Edilen miktar (mg)	443,2	-	1437,6	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	47,5	37,54		-	194	3792,5
pH=8,5 iken	Çökelek (mg/l) 250 ml	400	212,175		3,652		
	Girdi (mg)	448,73	273,06				
	Çıktı (mg)	447,5	249,71				
	Fark (%)	%0,27	%8,55				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	4,55ml	%30 ve	10,8 ml	0,1 N	NaOH	
Amonyak Giderim Verimi %88,22 dir							
	Atıksu (mg) 200 ml	5,5	281,92		-	324	6908,5
	İlave Edilen miktar (mg)	454,89	-	1483,3	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	20	15,364			246	3792,5
pH=9,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	420	225,09		4,295 g		
	Girdi (mg)	460,39	281,92				
	Çıktı (mg)	440	240,45				
	Fark (%)	%4,43	%14,7				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,3 ml	%30 ve	27 ml	0,1 N	NaOH	
Amonyak Giderim Verimi %94,5 dir							

Amonyak	Giderim	Verimi	%94,5	dir
---------	---------	--------	-------	-----

Molar Oran 1,4:1:1 iken değişik pH' lardaki Deneysel Sonuçlar

		Mg:NH ₄ :PO ₄ Molar Oranı		1,4:1:1	iken		
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	COD	Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)
pH=8,0 iken	Atıksu (mg/l) 200 ml	4,28	265,4				6953,6
	İlave Edilen miktar (mg)	503,4	-	1403,4			
	Üst Sıvı Faz (mg/l) 200 ml	73,4	30,4				4120,5
	Çökelek (mg/l) 250 ml	407,5	220,5		3,868 g		
	Girdi (mg)	507,7	265,4				
	Çıktı (mg)	480,9	250,9				
	Fark (%)	%5,2	%5,46				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,2 ml %30 ve 5 ml 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %88,5 dur							
pH=8,5 iken	Atıksu (mg/l) 200 ml	5,5	273,06		-	324	6908,5
	İlave Edilen miktar (mg)	517,1	-	1437,6			
	Üst Sıvı Faz (mg/l) 200 ml	90,4	34,2			218	3177,5
	Çökelek (mg/l) 250 ml	422,5	210,33				
	Girdi (mg)	522,6	273,06				
	Çıktı (mg)	512,9	244,54				
	Fark (%)	%1,86	%10,4				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	4,5 ml %30 ve 5 ml 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %87,4 dir							
pH=9,0 iken	Atıksu (mg/l) 200 ml	5,5	273,06		-	324	6908,5
	İlave Edilen miktar (mg)	530,7	-	1483,3	-		
	Üst Sıvı Faz (mg/l) 200 ml	41,7	8,7			234	2972,5
	Çökelek (mg/l) 250 ml	467,5	234,3		4,745 g		
	Girdi (mg)	536,2	273,06				
	Çıktı (mg)	509,2	243				
	Fark (%)	%5,03	%11				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,5 ml %30 ve 22 ml 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %96,9 dur							

Mg:NH ₄ :PO ₄ Molar Oranı 1,2:1:1,2 iken							
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	COD	Alkalinite (mg CaCO ₃ /l)
	Atıksu (mg) 200 ml	5,38	273,2	4,8	-	311	6324,75
	İlave Edilen miktar (mg)	437,47	-	1711,5	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	23,48	18,55	195	-	272	2642,34
pH=7,5 iken	Çökelek (mg) 250 ml	397,5	221,36	1387,5	4,168g		
	Girdi (mg)	442,85	273,2	1715,8			
	Çıktı (mg)	420,98	240	1582,5			
	Fark (%)	%4,94	%12,15	%7,77			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,1 ml %30 ve 22,8 ml 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %93,2 dir							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	5,38	273,2	4,8	-		6324,7
	İlave Edilen miktar (mg)	437,47	-	1711,5	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	12,84	15,61	140	-		3213,9
pH=8,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	426,25	225,58	1350	4,256g		
	Girdi (mg)	442,85	273,2	1715,8			
	Çıktı (mg)	439,09	241,2	1490			
	Fark (%)	%0,84	%11,7	%13,2			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,75 ml %30 ve 7,9 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %94,28 dir							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	5,38	273,2	4,8	-	311	6324,75
	İlave Edilen miktar (mg)	437,47	-	1711	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	14,2	8,24	9	-	263	2885,96
pH=8,5 iken	Çökelek (mg) 250 ml	406,25	234,01	1550	4,184g		
	Girdi (mg)	442,85	273,2	1715,8			
	Çıktı (mg)	420,45	242,25	1559			
	Fark (%)	%5,06	%11,3	%9,14			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,5 ml %30 ve 12,9 ml 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %96,9 dur							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	5,38	273,2	4,8	-	311	6324,75
	İlave Edilen miktar (mg)	437,47	-	1711	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	6,25	12,67	180	-	252	2670,45
pH=9,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	432,5	227,69	1450	4,286g		
	Girdi (mg)	442,85	273,2	1715,8			
	Çıktı (mg)	438,75	240,36	1630			
	Fark (%)	%0,92	%12,02	%5			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	6 ml %30 ve 18,3 ml 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %95,36 dir							

Mg:NH ₄ :PO ₄ Molar Oranı 1:1:1,2 İken							
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺ (mg/l)
	Atıksu (mg) 200 ml	7,2	249,74	8	-	283	21,2
	İlave Edilen miktar (mg)	335,2	-	1574,6	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	10,3	45,9	250	-	203	15,4
pH=7,5 iken	Çökelek (mg) 250 ml	315	187,7	1300	3,194		
	Girdi (mg)	342,4	249,7	1582,6			
	Çıktı (mg)	325,3	233,6	1550			
	Fark (%)	%4,9	%6,4	%2,06			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	4,75 ml %30 ve 2,7 ml 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %81,6 dir							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	7,2	249,74	8	-	283	
	İlave Edilen miktar (mg)	335,2	-	1574,6	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	5,24	44,75	240	-	218	11,8
pH=8,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	325	185,86	1125	2,915		
	Girdi (mg)	342,4	249,74	1582,6			
	Çıktı (mg)	330,24	230,61	1365			
	Fark (%)	%3,55	%7,6	%13,7			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5 ml %30 ve 2,6 ml 0,1 N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %82 dir							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	7,2	249,74	8	-	283	21,2
	İlave Edilen miktar (mg)	335,2	-	1574,6	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	3,8	43,31	470	-	207	11,7
pH=8,5 iken	Çökelek (mg) 250 ml	328,7	191,3	1225	3,364		
	Girdi (mg)	342,4	249,74	1582,6			
	Çıktı (mg)	332,5	234,6	1695			
	Fark (%)	%2,9	%6				
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	4,75 ml %30 NaOH ve 1,82 ml 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %82,6 dir							
	Atıksu (mg/l) 200 ml	7,2	249,74	8	-	283	21,2
	İlave Edilen miktar (mg)	335,2	-	1574,6	-		
	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	3,2	40,42	310	-	208	9,2
pH=9,0 iken	Çökelek (mg) 250 ml	322,5	184,06	1200	3,157		
	Girdi (mg)	342,4	249,74	1582,6			
	Çıktı (mg)	325,7	224,48	1510			
	Fark (%)	%4,9	%10,1	%4,5			
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	5,3 ml %30 ve 117,29 ml 0,1N NaOH					
Amonyak Giderim Verimi %83,81 dir							

EK 2



pH 8,0 iken Magnezyum Konsantrasyonundaki ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Değişimin Amonyum

Giderimine Etkisi

Mg:NH₄:PO₄ Oranı	1:1:1	1,2:1:1	1,4:1:1
pH	8,0	8,0	8,0
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	265,4	265,4	265,4
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	55,4	32	30
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	194,6	205,9	220,5
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	265,4	265,4	265,4
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	250	237,9	250,5
Fark (%)	%5,8	%10,3	%5,6
Amonyak Giderim Verimi	%79	%87,9	%88,5

pH 8,5 iken Magnezyum Konsantrasyonundaki ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Değişimin Amonyum

Giderimine Etkisi

Mg:NH₄:PO₄ Oranı	1:1:1	1,2:1:1	1,4:1:1
pH	8,5	8,5	8,5
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	273,06	273,06	273,06
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	45,3	37,54	34,21
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	195,57	212,2	210,33
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	273,06	273,06	273,06
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	240,9	249,7	244,54
Fark (%)	%11,8	%8,5	% 10,44
Amonyak Giderim Verimi	%83,4	%88	%87,5

pH 9,0 iken Magnezyum Konsantrasyonundaki ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Değişimin Amonyum

Giderimine Etkisi

Mg:NH₄:PO₄ Oranı	1:1:1	1,2:1:1	1,4:1:1
pH	9,0	9,0	9,0
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	281,9	281,9
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	27,72	15,36	8,7
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	212,2	225,09	234,3
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	281,9	281,9
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	239,9	240,45	243
Fark (%)	%14,9	%14,7	%13,8
Amonyak Giderim Verimi	%90,2	%94,5	%96,9

EK 3

Mg²⁺ ve PO₄³⁻ Konsantrasyonlarındaki Değişimin Amonyum Giderimine Etkisi

Mg:NH ₄ :PO ₄ Oranı	1:1:1	1.2:1:1.2	1.8:1:1.8
pH	9,0	9,0	9,0
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	273,2	269,9
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	27,72	12,67	12,67
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	212,17	212,2	-
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	273,2	-
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	239,89	240,36	-
Fark (%)	%14,9	%12,02	-
Amonyak Giderim Verimi	%90,2	%95,4	%95,3

EK 4

pH 8,0 iken PO_4^{3-} Konsantrasyonundaki Değişimin Amonyum Giderimine Etkisi

Mg:NH ₄ :PO ₄ Oranı	1:1:1	1:1:1,2
pH	8,0	8,0
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	265,4	249,74
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	55,4	44,75
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	195	185,86
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	265,4	249,74
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	250,4	230,61
Fark (%)	%6,65	%7,6
Amonyak Giderim Verimi	%78,75	%82

pH 8,5 iken PO_4^{3-} Konsantrasyonundaki Değişimin Amonyum Giderimine Etkisi

Mg:NH ₄ :PO ₄ Oranı	1:1:1	1:1:1,2
pH	8,5	8,5
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	273,06	249,74
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	45,3	43,31
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	195,57	191,3
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	273,06	249,74
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	240,87	234,6
Fark (%)	%11,79	%6
Amonyak Giderim Verimi	%83,4	%82,6

pH 9,0 iken PO_4^{3-} Konsantrasyonundaki Değişimin Amonyum Giderimine Etkisi

Mg:NH ₄ :PO ₄ Oranı	1:1:1	1:1:1,2
pH	9,0	9,0
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	249,74
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	27,72	40,42
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	212,17	184,06
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	281,9	249,74
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	239,89	224,48
Fark (%)	%14,9	%10,1
Amonyak Giderim Verimi	%90,2	%83,8

EK 5

pH=8,0 iken alınan sonuçlar (MgO kullanılmıştır)

		pH=8,0			
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄
Stokiyometrik oran	Atıksu (mg) 200 ml	5,83	247,93	-	-
	İlave Edilen miktar (mg)	403,9	-	1597,4	-
1,2:1:1,2	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	3,3	126,49	-	-
	Çökelek (mg) 250 ml	382,5	113,88	-	2,391
	Girdi (mg)	409,73	247,93	2463	-
	Çıktı (mg)	385,8	240,37	-	-
	Fark (%)	%5,84	%3,04	-	-
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	2,25 ml	%30 ve	11,9 ml	0,1 N NaOH
		Amonyak	Giderim	Verimi	%48,9' dur

pH=8,5 iken alınan sonuçlar (MgO kullanılmıştır)

		pH=8,5			
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄
Stokiyometrik oran	Atıksu (mg) 200 ml	5,83	247,93	-	-
	İlave Edilen miktar (mg)	403,9	-	1597,4	-
1,2:1:1,2	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	2,166	113	-	-
	Çökelek (mg) 250 ml	361,25	115,95	-	2,269
	Girdi (mg)	409,73	247,93	-	-
	Çıktı (mg)	361,41	228,95	-	-
	Fark (%)	%11,79	%7,65	-	-
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	2,25 ml	%30 ve	23,8 ml	0,1 N NaOH
		Amonyak	Giderim	Verimi	%54,4' dür

pH=9,0 iken alınan sonuçlar (MgO kullanılmıştır)

		pH=9,0			
		Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄
Stokiyometrik oran	Atıksu (mg) 200 ml	5,83	247,93	-	-
	İlave Edilen miktar (mg)	403,9	-	1597,4	-
1,2:1:1,2	Üst Sıvı Faz (mg) ~ 200 ml	1,986	104,55	-	-
	Çökelek (mg) 250 ml	392,5	113,84	-	2,372
	Girdi (mg)	409,73	247,93	-	-
	Çıktı (mg)	394,5	218,39	-	-
	Fark (%)	%3,71	%11,9	-	-
	İlave Edilen NaOH miktarı (ml)	3,5 ml	%30 ve	33,7 ml	0,1 N NaOH
		Amonyak	Giderim	Verimi	%57,8' dir

MgO kullanıldığında alınan sonuçların karşılaştırılması

Stokiyometrik Oran Mg:NH ₄ :PO ₄	1.4:1:1.2	1.4:1:1.2	1.4:1:1.2	1.6:1:1.2
pH	8,0	8,5	9,5	9,5
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg/l)	1298	1298	1298	1298
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg/l)	607.2	455.4	430.1	404.8
Amonyak Giderim Verimi	%53.2	%64.9	%66.9	%68.8
Kullanılan NaOH miktarı	2.5 ml %30 ve 18.5 ml 0.1N NaOH	2.75 ml %30 ve 12 ml 0.1N NaOH	3.1ml %30 ve 31ml 0.1N NaOH	3.2 ml %30 ve 25ml 0.1N NaOH

EK 6

Çizelge Sıcaklığın Amonyum giderimindeki Etkisi

Sıcaklık	25 ⁰ C	30 ⁰ C	36 ⁰ C	40 ⁰ C
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg/l)	1335,8	1335,8	1366	1335,8
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg/l)	64,2	40,4	63,4	45,1
Amonyak Giderim Verimi	%95,19	%96,98	%95,36	%96,6
İlave edilen Mg ²⁺ (mg/l)	2163,4	2163,4	2214,3	2163,4
Atıksu Mg ²⁺ (mg/l)	32,7	32,7	26,94	32,7
Üst sıvı faz Mg ²⁺ (mg/l)	37,1	44,5	31,3	45,3
Atıksu Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)	5658	5658	-	5658
Üst sıvı faz Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)	3173,4	2738,8	-	2345,2

EK 7

Saf MAP Eldesi ile İlgili Deney Sonuçları

Amonyum ile İlgili Sonuçlar

Atıksu NH_4^+ (mg)	207,9
Üst sıvı faz NH_4^+ (mg)	13,3
Santrifüj sıvısında NH_4^+ (mg)	3,3
Çökelek NH_4^+ (mg)	178,3
Girdi NH_4^+ (mg)	207,9
Çıktı NH_4^+ (mg)	194,9
Fark (%)	%6,2

Magnezyum ile İlgili Sonuçlar

Atıksu Mg^{+2} (mg)	4,3
İlave edilen Mg^{+2} (mg)	349
Üst sıvı faz Mg^{+2} (mg)	29,5
Santrifüj sıvısında Mg^{+2} (mg)	9,6
Çökelek Mg^{+2} (mg)	302,5
Girdi Mg^{+2} (mg)	353,3
Çıktı Mg^{+2} (mg)	341,6
Fark (%)	%3,31

Fosfat ile İlgili Sonuçlar

Atıksu PO_4^{3-} (mg)	14,7
İlave edilen PO_4^{3-} (mg)	1368
Üst sıvı faz PO_4^{3-} (mg)	29,4
Santrifüj sıvısında PO_4^{3-} (mg)	45
Çökelek PO_4^{3-} (mg)	1170
Girdi PO_4^{3-} (mg)	1726,2
Çıktı PO_4^{3-} (mg)	1244,4
Fark (%)	%27,9

Çökeleğin miktarı (g)	4,17
Saflaştırılarak geri kazanılan MAP (g)	3,1

EK 8

(1) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1:1:1 oranında yapılmıştır.
Amonyak giderim verimi %78,7'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,23ml=0,00144771kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,008g=0,003008kg
 NaOH (%30)=3,65ml=0,001095kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1366mg/l
0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000584875\$/g mol
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,00093248\$/g mol
 NaOH (%30)=0,000128115\$/g mol

0,003391 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,0016\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,72\$/kg NH_4^+ -N
0,62\$/kg MAP

(2) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1:1:1 oranında yapılmıştır.
Amonyak giderim verimi %83,4'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,26ml=0,00148302kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,09g=0,00309kg
 NaOH (%30)=4ml= 0,0012kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1366mg/l
0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00059914\$/g mol
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0009579\$/g mol
 NaOH (%30)= 0,0001404\$/g mol

0,0031 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,0017\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,48\$/kg NH_4^+ -N
0,66\$/kg MAP

(3) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1:1:1 oranında yapılmıştır.
Amonyak giderim verimi %90,2'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,3ml=0,0015301kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,17g=0,00317kg
 NaOH (%30)=5ml= 0,0015kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1409,6mg/l
0,000282kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00061816\$/g mol
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0009827\$/g mol
 NaOH (%30)= 0,0001755\$/g mol

0,0043 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Toplam 0,0018\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 6,98\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
0,47\$/kg MAP

(4) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1.2:1:1 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %88'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,23ml=0,00144771kg
 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 3,6g=0,0036kg
 NaOH (%30)=4,1ml= 0,00123kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1327mg/l
0,000265kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000584875\$/g mol
 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ =0,001116\$/g mol
 NaOH (%30)= 0,00014391\$/g mol

0,0038 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00184\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,89\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
0,55\$/kg MAP

(5) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1.2:1:1 oranında

yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %86'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,26ml=0,00148302kg
 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 3,71g=0,00371kg
 NaOH (%30)=4,55ml= 0,001365kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1365mg/l
0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00059914\$
 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011501\$
 NaOH (%30)= 0,000159705\$

0,00365 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,0019\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,13\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
0,61\$/kg MAP

(6) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.2:1:1 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %94,5'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,3ml=0,0015301kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,81g=0,00381kg
 NaOH (%30)=5,3ml= 0,00159kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1409,6mg/l
 0,000282kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00061816\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011811\$
 NaOH (%30)= 0,00018603\$

0,0043 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00198\$/ gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,45\$/kg NH_4^+ -N

0,49\$/kg MAP

(7) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %88,5'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,23ml=0,00144771kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4,2g=0,0042kg
 NaOH (%30)=5,3ml= 0,00156kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1327mg/l
 0,000265kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000584875\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,001302\$
 NaOH (%30)= 0,00018252\$

0,0039 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00207\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,8\$/kg NH_4^+ -N

0,60\$/kg MAP

(8) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %87,4'dür.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,26ml=0,00148302kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4,33g=0,00433kg
 NaOH (%30)=4,5ml= 0,00135kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1365,3mg/l
 0,000265kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00059914\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0013423\$
 NaOH (%30)= 0,00015795\$

0,0039 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,0021\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,79\$/kg NH_4^+ -N

0,615\$/kg MAP

(9) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %96,9'dur.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,3ml=0,0015301kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4,44g=0,00444kg
 NaOH (%30)=5,5ml= 0,00165kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1409,6mg/l
 0,000282kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,00061816\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0013764\$
 NaOH (%30)= 0,00019305\$

0,0047 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,0022\$/ gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,99\$/kg NH_4^+-N

0,48\$/kg MAP

(10) Aşağıda verilen değerler, pH 7,5 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %93,2'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,5ml=0,0017655kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,66g=0,00366kg
 NaOH (%30)=5,1ml= 0,00153kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1366mg/l
 0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000713262\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011346\$
 NaOH (%30)= 0,00017901\$

0,00417 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00203\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,96\$/kg NH_4^+-N

0,52\$/kg MAP

(11) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %94,3'dür.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,5ml=0,0017655kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,66g=0,00366kg
 NaOH (%30)=5,75ml= 0,001725kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1366mg/l
 0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000713262\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011346\$
 NaOH (%30)= 0,000201825\$

0,00426 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00205\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,956\$/kg NH_4^+-N

0,51\$/kg MAP

(12) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %97'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,5ml=0,0017655kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,66g=0,00366kg
 NaOH (%30)=5,5ml= 0,00165kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1366mg/l
 0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000713262\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011346\$
 NaOH (%30)= 0,00019305\$

0,00418 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00204\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,7\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
 0,5\$/kg MAP

(13) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %95,36'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,5ml=0,0017655kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,66g=0,00366kg
 NaOH (%30)=6ml= 0,0018kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1366mg/l
 0,000273kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000713262\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011346\$
 NaOH (%30)= 0,0002106\$

0,00429 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00206\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,9\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
 0,5\$/kg MAP

(14) Aşağıda verilen değerler, pH 7,5 ve $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ 1:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %81,6'dır.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H_3PO_4 1,38ml=0,0017655kg
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,805g=0,00366kg
 NaOH (%30)=4,75ml= 0,001425kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
 içeriği 1248,7mg/l
 0,00025kg dır.

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 =0,000713262\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =0,0011346\$
 NaOH (%30)= 0,000166725\$

0,0032 kg $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Toplam 0,00169\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,3\$/kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$
 0,65\$/kg MAP

(15) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve Mg:NH₄:PO₄ 1:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %82'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H₃PO₄ 1,38ml=0,0017655kg
MgCl₂.6H₂O 2,805g=0,00366kg
NaOH (%30)=5ml= 0,0015kg

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄=0,000713262\$
MgCl₂.6H₂O=0,0011346\$
NaOH (%30)= 0,0001755\$

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1248,7mg/l
0,00025kg dır.

0,0029 kg MgNH₄PO₄.6H₂O

Toplam 0,0017\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,31\$/kg NH₄⁺-N

0,71\$/kg MAP

(16) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve Mg:NH₄:PO₄ 1:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %82,6'dır.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H₃PO₄ 1,38ml=0,0017655kg
MgCl₂.6H₂O 2,805g=0,00366kg
NaOH (%30)=4,75ml= 0,001425kg

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄=0,000713262\$
MgCl₂.6H₂O=0,0011346\$
NaOH (%30)= 0,000166725\$

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1248,7mg/l
0,00025kg dır.

0,00336 kg MgNH₄PO₄.6H₂O

Toplam 0,00165\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,02\$/kg NH₄⁺-N

0,596\$/kg MAP

(18) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve Mg:NH₄:PO₄ 1:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %83,8'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

H₃PO₄ 1,38ml=0,0017655kg
MgCl₂.6H₂O 2,805g=0,00366kg
NaOH (%30)=5,3ml= 0,001425kg

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄=0,000713262\$
MgCl₂.6H₂O=0,0011346\$
NaOH (%30)= 0,000166725\$

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1248,7mg/l
0,00025kg dır.

0,00316 kg MgNH₄PO₄.6H₂O

Toplam 0,00167\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,99\$/kg NH₄⁺-N

0,63\$/kg MAP

Magnezyum kaynağı olarak çok ucuz olan MgO kullanıldığında ve tüm kimyasalların satın alındığı düşünüldüğünde ve 1:1:1 oranında kimyasallar eklendiğinde 0,053\$/kg harcanması gereklidir.



(1) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve Mg:NH₄:PO₄ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %48,9'dur.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄ 1,3ml= 0,0015301kg
MgO 0,64g= 0,000664kg
NaOH (%30)=2,25ml= 0,000675kg

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1239,6mg/l
0,000248kg dır.

H₃PO₄= 0,00061816\$
MgO= 0,0002816 \$
NaOH (%30)= 0,000078975\$

0,00239 kg MgNH₄PO₄.6H₂O

Toplam 0,0009787\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,07\$/kg NH₄⁺-N

0,84\$/kg MAP

(2) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve Mg:NH₄:PO₄ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %54,4'dür.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄ 1,3ml= 0,0015301kg
MgO 0,64g= 0,000664kg
NaOH (%30)=2,25ml= 0,000675kg

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1239,6mg/l
0,000248kg dır.

H₃PO₄= 0,00061816\$
MgO= 0,0002816 \$
NaOH (%30)= 0,000078975\$

0,00227 kg MgNH₄PO₄.6H₂O

Toplam 0,0006971\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,26\$/kg NH₄⁺-N

0,79\$/kg MAP

(3) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve Mg:NH₄:PO₄ 1.2:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %57,8'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H₃PO₄ 1,3ml= 0,0015301kg
MgO 0,64g= 0,000664kg
NaOH (%30)=3,5ml= 0,00105kg

0,2 L. Atıksu NH₄⁺
içeriği 1239,6mg/l
0,000248kg dır.

H₃PO₄= 0,00061816\$
MgO= 0,0002816 \$
NaOH (%30)= 0,00012285\$

0,00237 kg MgNH₄PO₄.6H₂O



Toplam 0,0010226\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 7,14\$/kg NH_4^+-N
0,751\$/kg MAP

(4) Aşağıda verilen değerler, pH 8 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %53,2'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 1,44ml= 0,00169488kg
 MgO 0,8g= 0,0008kg
 NaOH (%30)=2,5ml= 0,00075kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1298mg/l
0,00026kg dır.

H_3PO_4 = 0,000684732\$
 MgO = 0,000352\$
 NaOH (%30)= 0,00008775\$

Toplam 0,0011245\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 8,14\$/kg NH_4^+-N

(5) Aşağıda verilen değerler, pH 8,5 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %64,9'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 1,44ml= 0,00169488kg
 MgO 0,8g= 0,0008kg
 NaOH (%30)=2,75ml= 0,000825kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1298mg/l
0,00026kg dır.

H_3PO_4 = 0,000684732\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0,000352\$
 NaOH (%30)= 0,000096525\$

Toplam 0,0011333\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 6,73\$/kg NH_4^+-N

(6) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.4:1:1.2 oranında yapılmıştır.

Amonyak giderim verimi %66,9'dir.

Kullanılan kimyasalların miktarları

Bu miktarların dolar bazında fiyatları

H_3PO_4 1,44ml= 0,00169488kg
 MgO 0,8g= 0,0008kg
 NaOH (%30)=3,1ml= 0,000825kg

0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1298mg/l
0,00026kg dır.

H_3PO_4 = 0,000684732\$
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0,000352\$
 NaOH (%30)= 0,00010881\$

Toplam 0,0011455\$/gmol MAP harcanmıştır.

İşletme maliyeti 6,59\$/kg NH_4^+-N



(7) Aşağıda verilen değerler, pH 9 ve $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 1.6:1:1.2 oranında yapılmıştır. Amonyak giderim verimi %68,8'dir.

H_3PO_4 1,44ml= 0,00169488kg
 MgO 0,8g= 0,0008kg
 NaOH (%30)=3,2ml= 0,00096kg

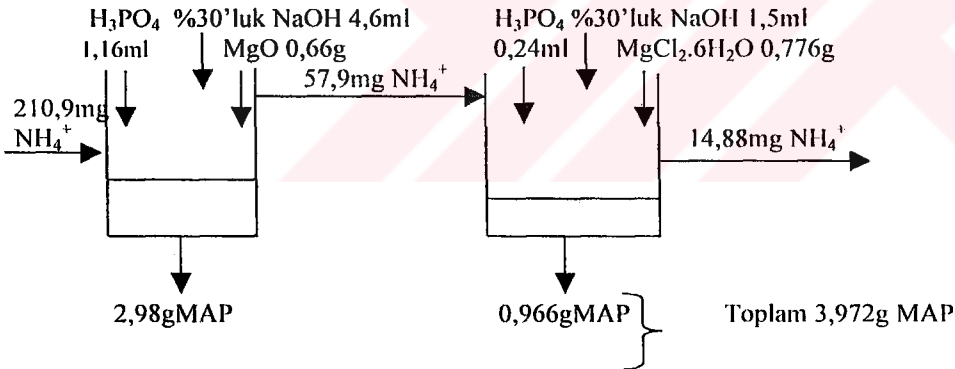
0,2 L. Atıksu NH_4^+
içeriği 1298mg/l
0,00026kg dır.

H_3PO_4 = 0,000684732\$
 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ = 0,000352\$
 NaOH (%30)= 0,00011232\$

Toplam 0,0011491\$ harcanmıştır.

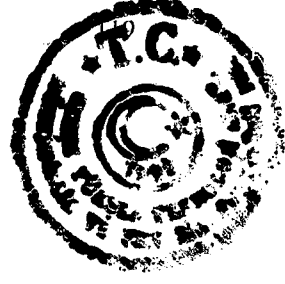
İşletme maliyeti 6,4\$/kg NH_3

Diğer bir çalışmada ise iki aşamada kimyasal çöktürme yapılarak sonuçlar alınmıştır. Bu aşamaların ilkinde Mg kaynağı olarak MgO , ikincisinde ise $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Deneyin ilk aşamasında pH 8,5 molar oran 1,4:1:1,2 dir. Çöktürme işleminden sonra alınan üst sıvı fazdaki amonyum konsantrasyonuna göre kimyasal ilaveleri yapılmıştır. Bu kısım ikinci aşamadır, pH 8,5 ve molar oran 1,2:1:1,2 olarak işlem yapılmıştır. Her iki deney sonucu da 200 ml atıksuda yapılmıştır. Deneyde kullanılan kimyasal miktarları ve sonuçta elde edilen miktarlar aşağıda görülmektedir.



İlk çöktürmede 0,000713\$ harcanmıştır (0,33\$/kg MAP ve 4,66\$/kg NH_3). İkinci çöktürmede 0,0004073\$ harcanmıştır (0,57\$/kg MAP ve 9,5\$/kg NH_3). Toplam 0,0011203\$ harcanmıştır. Bu işlem sonucunda %93 oranında amonyak giderimi sağlanmıştır.

EK 9



Mg:NH₄:PO₄ Oranı	1,2:1:1,2
pH	8,5
Atıksu NH ₄ ⁺ (mg)	210,87
Üst sıvı faz NH ₄ ⁺ (mg)	18,21
Çökelekteki NH ₄ ⁺ (mg)	185,37
Giriş NH ₄ ⁺ (mg)	210,87
Çıkış NH ₄ ⁺ (mg)	203,58
Fark (%)	%3,46
Amonyak Giderim Verimi	%91,36
Atıksu K ⁺ (mg)	430
Üst sıvı faz K ⁺ (mg)	335
Çökelekteki K ⁺ (mg)	56,94
Giriş K ⁺ (mg)	430
Çıkış K ⁺ (mg)	392
Fark (%)	%8,8
Atıksu Mg ⁺² (mg)	338
Üst sıvı faz Mg ⁺² (mg)	13,24
Çökelekteki Mg ⁺² (mg)	260
Giriş Mg ⁺² (mg)	338
Çıkış Mg ⁺² (mg)	273,24
Fark (%)	%19
Atıksu PO ₄ ³⁻ (mg)	1323,5
Üst sıvı faz PO ₄ ³⁻ (mg)	221
Çökelekteki PO ₄ ³⁻ (mg)	1279
Giriş PO ₄ ³⁻ (mg)	1323,5
Çıkış PO ₄ ³⁻ (mg)	1500
Fark (%)	