

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYNAKTA AYRILMIŞ İDRARDAKİ NÜTRİENTLERİN
KLİNOPTİLOLİTLE GERİ KAZANIMI VE TARIMDA
UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nazlı Pelin KOCATÜRK**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYNAKTA AYRILMIŞ İDRARDAKİ NÜTRİENTLERİN
KLİNOPTİLOLİTLE GERİ KAZANIMI VE TARIMDA
UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nazlı Pelin KOCATÜRK
(501061716)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Olcay TUNAY (İTÜ)
Prof. Dr. Ferhan ÇEÇEN (BÜ)**

HAZİRAN 2010

Anneme ve Babama,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her konuda cesaretlendiren, destekleyen ve farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan; yaşamıma kattıklarından ötürü yaşamım boyunca şükran duyacağım ve kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için gurur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL'a,

Yüksek lisans eğitimimin ilk yıllarında olumlu yönde aldığım kararlar üzerindeki etkisinden ötürü minnet duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya,

İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tanıma fırsatı bulduğum ve mühendislik yaklaşımını yeniden keşfetmemi sağlayan değerli hocalarıma ve bugünlere gelmemde emeği geçen tüm hocalarıma,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında gerek numune gereksinimimi karşılamaları, gerekse dostluklarıyla destek olup beni hep sabırla dinleyen ve asla unutamayacağım güzel anılarımın birer parçası olan değerli dostlarım Araş.Gör.Ayşe Dudu ALLAR'a, Dr.Elif Banu GENÇSOY'a, Çevre Yük. Müh.Büşra SARI'ya, Çevre Yük. Müh.Arzu Betül YALABIK'a ve çok değerli laboratuvar teknisyenimiz Hakan ÇOBAN'a,

Laboratuvar eğitimimi kendisinden almış olduğum için kıvanç, yardımlarından ötürü şükran duyduğum çok değerli hocam Doç.Dr.Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya,

Mikrobiyolojik analizlerim sırasında yardımcı olan değerli hocam Doç.Dr.Süleyman ÖVEZ'e ve değerli arkadaşım Araş.Gör.İlke PALA'ya,

Numune ihtiyacımı karşılama hususundaki kıymetli katkılarından ötürü minnettar olduğum değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Ali ERTÜRK'e,

Bitki deneylerim sırasında değerli bilgi ve deneyimlerini paylaştığı için minnettar olduğum arkadaşım Orman Müh.Yunus Emre BIYIKLI'ya,

İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nın tüm değerli çalışanlarına,

Gördes zeolitlerinin temini için Rota Madencilik'e,

Samimiyetleriyle birlikte, her daim desteğini hissettiğim canım dostlarım Su Ürünleri Müh.Ceren SÜTLAŞ'a, Orm.End.Müh.Seçil UĞURER BIYIKLI'ya, Orm.End.Müh.Can KIRMIZITUNA'ya ve tüm değerli dostlarıma,

Yaşamımdaki varlığından ötürü mutluluk duyduğum, yardıma ihtiyaç duyduğum her an yanımda bulduğum değerli arkadaşım Emre FİDECİ'ye,

Hayatım boyunca her konuda en büyük destekçim olan çok kıymetli ve fedakar babacığım İnş.Müh.Cevdet KOCATÜRK'e,

Bugünleri görmesini arzu ettiğim, ama bir şekilde benimle gurur duyduğunu hissettiğim canım anneciğim Aysel KOCATÜRK'e,

Yaşamıma kattığı tüm güzelliklerle birlikte çok sevdiğim ve değer verdiğim ablam Öğr.Gör.Asiye KOCATÜRK'e,

Varlığından ötürü tarifsiz mutluluk, insanlığından ötürü gurur duyduğum canım kardeşim Ahmet Selim KOCATÜRK'e

Sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2010

Nazlı Pelin KOCATÜRK
(Orman Endüstri Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xxii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiv
1.GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI VE ZEOLİTLER	5
2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.2. Desorpsiyon	9
2.3. İyon Değişim Kinetiği.....	9
2.4. Temas Yöntemleri ve Tasarım	11
2.5. Zeolitler	12
2.6. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması.....	13
2.7. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	15
2.8. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit Yatakları	17
2.9. Gördes Klinoptiloliti	19
2.10. Atıksulardan Amonyumun Klinoptilolit Kullanılarak İyon Değişimi Yoluyla Giderimi	20
3. ECOSAN	25
3.1. Sulama Suyu Standartları	30
3.2. İnsan İdrarı	31
3.3. İdrarın Doğrudan ve Dolaylı Olarak Tarımsal Amaçlı Kullanımı	32
3.4. Kaynakta Ayrılmış İnsan İdrarından Amonyumun Klinoptilolit Kullanılarak İyon Değişimi Yoluyla Geri Kazanımı	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
4.1. İyon Değiştirici.....	37
4.2. İdrar Numuneleri	38
4.3. Numuneleme ve Analiz Yöntemleri.....	39
4.4. Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler.....	40
4.4.1. İdrarın depolanması ve idrar karakterizasyonu	40
4.4.2. Klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri	41
4.4.3. Klinoptilolit yüzeyinden besi maddesi geri kazanılması deneyleri.....	43
4.4.4. Bitki deneyleri.....	45
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
5.1. İdrar Karakterizasyonu.....	47
5.2. İyon Değişimi ile Klinoptilolit Yüzeyinde Besi Maddelerinin Tutulması....	67
5.2.1. En uygun başlangıç yüzey yükleme oranının belirlenmesi deneyleri ...	67
5.2.2. Klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri	70

5.3. Desorpsiyon ile Klinoptilolit Yüzeyinde Tutulan Besi Maddelerinin Geri	
Kazanımı.....	76
5.4. Bitki Deneyleri	90
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	99

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
BV	: Bed Volume (Yatak Hacmi)
FAO	: Food and Agriculture Organization
HAP	: Hidoksi Apatit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TP	: Toplam Fosfor
WHO	: World Health Organization

1.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması	16
Çizelge 2.2: Dünyada zeolit oluşumları.....	18
Çizelge 2.3: Türkiye’de yörelere göre mevcut zeolit türleri.....	19
Çizelge 3.1: FAO Sulama Suyu Standartları.	30
Çizelge 3.2: Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri	31
Çizelge 4.1: Gördes klinoptilolitinin kimyasal analizi	38
Çizelge 4.2: İdrarların seyreltme oranlarına göre elde edilen idrar numuneleri.....	39
Çizelge 4.3: En uygun yüklemenin belirlenmesi deneylerine ait deney koşulları.....	42
Çizelge 4.4: Farklı idrar numuneleri kullanılarak, klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneylerine ait deney koşulları.....	43
Çizelge 4.5: Desorpsiyon deneylerine ait deney koşulları.....	444
Çizelge 4.6: Uygulanan gübre türüne göre saksı içerikleri.....	455
Çizelge 5.1: Taze idrar karakterizasyonu	499
Çizelge 5.2: Taze idrar ile depolanmış idrar karakterizasyonu karşılaştırması	65
Çizelge 5.3: Taze idrar- depolanmış idrar karakterizasyonunda amonyum, ortofosfat ve iletkenlik parametrelerinin değişim oranları	66
Çizelge 5.4: Seyreltilmemiş idrarlarda taze idrar- depolanmış idrar karakterizasyonunda amonyum, ortofosfat ve iletkenlik parametrelerinin değişim oranları	67
Çizelge 5.5: Seyreltilmiş idrarlar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden besi maddesi geri kazanımları.....	884
Çizelge 5.6: Seyreltilmiş idrarlar ve %100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden besi maddesi geri kazanımları	86
Çizelge 5.7: Farklı gübre uygulamalarıyla çim bitkisinin kuru madde ağırlıkları.....	90

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Katyon değiştiricinin şematik görünümü	6
Şekil 2.2: Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları	10
Şekil 2.3: Manisa-Gördes yöresine ait harita.....	20
Şekil 2.4: pH'a bağlı olarak amonyak – amonyum iyonu ilişkisi	224
Şekil 3.1: Konvansiyonel evsel atıksu arıtma sistemlerine ve Ecosan yaklaşımına göre düzenlenmiş madde döngüleri	26
Şekil 3.2: Evsel atıksu fraksiyonları	26
Şekil 3.3: Evsel atıksu fraksiyonlarının hacim yüzdeleri	27
Şekil 3.4: Evsel atıksu fraksiyonlarında nütrient oranları	28
Şekil 3.5: Evsel atıksu fraksiyonlarında bir kişiden kaynaklanan yıllık nütrient miktarları	28
Şekil 3.6: İdrarı ayrı toplayan tuvaletler.....	29
Şekil 4.1: %100 geri devirli kolonda klinoptililot yüzeyine idrardaki besi maddelerinin yüklenmesi deneyi	422
Şekil 4.2: Klinoptililot yüzeyindeki besi maddelerinin desorpsiyonla geri kazanımı deneyi	444
Şekil 5.1: İdrarda amonyumun konsantrasyonunun depolama süresince değişimi ...	50
Şekil 5.2: İdrarda amonyum azotunun TKN azotuna oranının depolama süresince değişimi	51
Şekil 5.3: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda amonyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	52
Şekil 5.4: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda amonyum azotu/ TKN azotu oranının depolama süresince değişimi.....	53
Şekil 5.5: İdrar pH'ının depolama süresince değişimi.....	554
Şekil 5.6: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda pH'ın depolama süresince değişimi	55
Şekil 5.7: İdrarda elektriksel iletkenliğin depolama süresince değişimi	56
Şekil 5.8: Seyreltilmiş numunelerde ve seyreltilmiş %100 idrarda elektriksel iletkenliğin depolama süresince değişimi.....	57
Şekil 5.9: İdrarda ortofosfat konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	58
Şekil 5.10: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda ortofosfat konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.....	59
Şekil 5.11: İdrarda ortofosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranının depolama süresince değişimi	60
Şekil 5.12: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda ortofosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranının depolama süresince değişimi	60
Şekil 5.13: İdrarda potasyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.....	61
Şekil 5.14: Seyreltilmiş numunelerde ve seyreltilmiş numunelerin hazırlandığı idrarda potasyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.....	62
Şekil 5.15: İdrarda sodyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	63

Şekil 5.16: Seyreltilmiş numunelerde ve % 100 idrarda sodyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	63
Şekil 5.17: İdrarda KOİ konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	64
Şekil 5.18: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda KOİ konsantrasyonunun depolama süresince değişimi	664
Şekil 5.19: Farklı yüzey yüklemeleri ile idrardaki amonyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi	68
Şekil 5.20: Farklı başlangıç yüzey yüklemeleri için gerçekleşen yüzey yüklemelerinin karşılaştırılması	69
Şekil 5.21: Farklı yüzey yüklemeleri ile idrardaki potasyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi	70
Şekil 5.22: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi ...	71
Şekil 5.23: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen amonyum giderim yüzdeleri	71
Şekil 5.24: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi	72
Şekil 5.25: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için tutulan amonyum yüzdesi	73
Şekil 5.26: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi ..	74
Şekil 5.27: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen potasyum giderim yüzdeleri	774
Şekil 5.28: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi	75
Şekil 5.29: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen potasyum giderim yüzdeleri	75
Şekil 5.30: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu amonyum konsantrasyonları	77
Şekil 5.31: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu amonyum konsantrasyonları	78
Şekil 5.32: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu potasyum konsantrasyonları	79
Şekil 5.33: Seyreltilmiş idrar numuneleri ve %100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu potasyum konsantrasyonları	79
Şekil 5.34: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi ..	80
Şekil 5.35: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi	81
Şekil 5.36: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat giderim oranları	82
Şekil 5.37: Seyreltilmiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat giderim oranları	82
Şekil 5.38: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu ortofosfat konsantrasyonları	83

Şekil 5.39: Seyreltilmiş idrar numuneleri ve %100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu ortofosfat konsantrasyonları	84
Şekil 5.40: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu elektriksel iletkenlik değerleri	87
Şekil 5.41: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu elektriksel iletkenlik değerleri	88
Şekil 5.42: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu pH değerleri	88
Şekil 5.43: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu pH değerleri	89
Şekil 5.44: Çim bitkilerinin 11. haftanın sonundaki görüntüleri	91

SEMBOL LİSTESİ

A^{n+}, B^{+}	: A ve B katyonları
R^{-}	: Reçineye bağlı fonksiyonel anyon grubu
q_e	: Birim adsorplayıcı başına adsorbant miktarı
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu
b	: Langmuir izoterm model sabiti
Q^0	: Birim ağırlıktaki adsorplayıcının maksimum adsorpladığı madde miktarı
K_f	: Freundlich izoterm model sabiti
n	: Freundlich izoterm model sabiti
C_0	: Kolon giriş konsantrasyonu
C	: Kolon çıkış konsantrasyonu
C/C_0	: Kolon çıkışındaki giderilen iyon yüzdesi
t_c	: Kolondaki suyun reçine ile temas süresi
V	: Hacim
Q	: Debi
h_{yatak}	: Reçine yatak yüksekliği
A	: Kolon kesit alanı
x	: Aluminyum oksit (AlO_2) mol sayısı
y	: Silisyum oksit (SiO_2) mol sayısı
z	: Suyun (H_2O) mol sayısı
M_1^{+}	: Tek değerlikli katyon
M^{++}	: Çift değerlikli katyon

KAYNAKTA AYRILMIŞ İDRARDAKİ NÜTRİENTLERİN KLİNOPTİLOLİTLE GERİ KAZANIMI VE TARIMDA UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

2000’li yıllarda gündeme gelen ECOSAN (Ecological Sanitation) yaklaşımı, ekolojik evsel atıksu yönetimi esasına dayalı olarak, evsel atıksuların uzaklaştırılması gereken bir atık olarak değil, yeniden kullanılabilir bir kaynak olarak kabul etmektedir. Bu çerçevede, kaynaktan kontrol ile besin maddesi döngülerinin tamamlanması hedeflenmektedir. Bu yaklaşımda evsel atıksuların kaynağında fraksiyonlarına ayrılması, her bir fraksiyonun farklı işlemlerden geçirilmesinin ardından yeniden kullanımda değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu yaklaşımda esasen kaynağında ayrılmış insan idrarından oluşan sarı su (yellow water), yine ayrı olarak toplanmış kahverengi su (brown water) ve tuvalet sularının dışında kalan her türlü mutfak, duş ve lavabolardan toplanan gri su (grey water) şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır. Bu fraksiyonlardan sarı suyun, evsel atıksuların içindeki azotun % 80’e yakın bir kısmı ile fosfor ve potasyumun yarısına yakın kısmını içermesi nedeniyle tarımda gübre olarak kullanımı ön plana çıkmaktadır.

Literatürdeki çalışmaların büyük bir çoğunluğu sarı suyun, bazı durumlarda seyreltme işleminden sonra, doğrudan kullanımına yönelik olmakla birlikte, idrarın bazı işlemlerden geçirildikten sonra dolaylı kullanımına yönelik araştırmalar da bulunmaktadır. Tarımda kullanım bağlamında tuzluluk da önemli bir konudur.

Bu çalışmada amaç, tarımsal açıdan önemli bir besin maddesi kaynağı olan idrarın klinoptilolit ile muamele edilmesiyle elde edilen ürünün tarımda gübre olarak kullanılabilirliğinin irdelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar karakterizasyonu, gübre etkin maddelerin klinoptilolit üzerine yüklenerek idrardan ayrılması ve gübre değeri olan besin maddelerinin geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Besin maddelerinin geri kazanımının yanı sıra, idrarın işlenmesinin tarımda uygulama açısından olumsuz etkiye sahip olan patojen mikroorganizmaları temsilen Toplam Koliform, Fekal Koliform, *Enterococcus* ve *E. coli* bakterileri ile tuzluluğun giderimine etkisi araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, kaynaktan ayrılmış idrar numunelerinin depolama süresince karakterizasyonundaki değişimler gözlenmiştir. İkinci aşamada, iyon değişimi yöntemi kullanılarak klinoptilolit üzerinde gübre etkin maddeler olan amonyum ve potasyum tutulmuştur. Deneylerin bu aşamasında amonyum için yüzeyde tutulma % 95’e varan oranlarda gerçekleşmiş, potasyum içinse bu değer %96’ya ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, idrarın depolanması süresince belirgin düzeyde azalan ortofosfat konsantrasyonu, deneyler sonucunda %98’e varan oranlarda azalma göstermiştir. Klinoptilolit yüzeyinde besin maddesi tutulma deneylerinde, literatürde belirtilen en uygun başlangıç yükleme oranının 10 mg NH₄⁺/g klinoptilolit olduğu, ancak 15 mg NH₄⁺/g klinoptilolit başlangıç yüklemesine kadar yüzey yükleme yapılması halinde, proses veriminin kabul edilebilir düzeyde bulunduğu teyit edilmiştir. Son aşamada ise elde edilen doymuş

klinoptilolitten gübre etkin maddelerin geri kazanılabilirliği incelenmiştir. Geri kazanım çalışmalarında amonyum %96'ya, ortofosfat ise %99'a varan oranlarda klinoptilolit yüzeyinden salınmıştır. Ancak bu aşamada, çok önemli bir kısmı idrardan ayrılarak klinoptilolit yüzeyine aktarılan potasyumun, klinoptilolit yüzeyinden geri kazanılamadığı görülmüştür. Elde edilen ürünün bir kısmı ise toprağa uygulanıp, çim bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi n çalışma olarak incelenmiştir. Bitki deneylerinde, seyreltilerek ve seyreltilmeden depolanmış idrar numunelerinin doğrudan uygulandığı saksılardaki çimlerin kuru madde ağırlıklarının, kontrol saksısındaki çimin kuru madde ağırlığından çok daha düşük miktarda olduğu görülmüştür. İdrardaki besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyine aktarılmasıyla elde edilen gübre etkin madde, çim bitkisi üzerinde denenmiş ve kimyasal gübre uygulanmış ime benzer gelişme özellikleri göstermiştir. Bu saksılarda ölçülen kuru madde ağırlıkları idrarın doğrudan uygulandığı saksılardaki ve kontrol saksısındaki bitki kuru madde ağırlığından belirgin düzeyde farklılık göstermiştir.

Bu çerçevede insan idrarının gübre etkinliği ve tarımsal amaçlı dolaylı kullanımı sınanmıştır.

REMOVAL OF NUTRIENTS FROM SEPARATELY COLLECTED HUMAN URINE WITH CLINOPTILOLITE AND THEIR RECOVERY FOR AGRICULTURAL REUSE

SUMMARY

The emerging concept of Ecological sanitation (ECOSAN) claims that domestic wastewater is not a waste, but a useful resource which is to be revaluated. Within that context, domestic wastewater fractions are separately collected, stored and processed as necessary as different streams. Basically three fractions are defined: grey water, yellow water and brown water. Grey water is all but toilet wastewater, yellow water consists of source separated urine at its origin and brown water is mainly separately collected human feces at its origin. Since yellow water is the richest fraction in terms of nutrients and contains nearly 80 % of the nitrogen and over 50 % each of phosphorus and potassium in domestic wastewater; the use of urine in agriculture as fertilizer is suggested. Direct use of urine is more common, however some studies focused on indirect use, too. Within that context, ion exchange/adsorption with clinoptilolite is an alternative for removal of plant nutrients from urine and their recovery from exhausted clinoptilolite. Salinity is a significant parameter in terms of agricultural use of urine.

In this study, characterization of undiluted and diluted urine; nutrient loading from stored urine onto clinoptilolite by ion exchange/adsorption processes and recovery of plant nutrients from exhausted clinoptilolite by desorption were investigated. Not only the recovery of nutrients, but also the elimination of salinity and pathogens are the limiting factors for agricultural use of urine were evaluated, together with a survey of pH changes.

Experimental studies were carried out in three stages. In the first stage, characterization of human urine was investigated during the storage period. In the second stage, optimum loading rate was determined and nutrient loading on clinoptilolite was investigated. It was found that 10 mg NH_4^+ /g clinoptilolite is proper for efficient nutrient recovery. Loading rates above this ratio lead to decreasing system efficiencies. Over 95% of ammonium and 96% of potassium were loaded on clinoptilolite, while 98% of orthophosphate was separated from urine solution. Finally, recovery of plant nutrients from clinoptilolite was observed. Recovery of ammonium was 96% and orthophosphate was 99%, while potassium could not be recovered during desorption experiments. On the other hand, ion exchange and adsorption with clinoptilolite was investigated in terms of its salinity and pathogenic microorganism elimination. Results have shown that desorption of exhausted clinoptilolite with tap water is in the acceptable limits of irrigational water standards. Additionally investigations on the effect of nutrient loaded clinoptilolite on the grass was conducted. Chemical fertilizer and exhausted clinoptilolite has shown the similar effect on growth of grass. Direct application of urine on grass was clearly inferior to suggested indirect use i.e. clinoptilolite loaded with plant nutrients from urine.

1. GİRİŞ

Günümüzün öncelikli konuları / kavramları arasında sıralanan sürdürülebilirlik kavramı, çevre kirliliğinin kontrol altına alınması yanında doğal kaynakların kontrollü kullanımı ve geri kazanım / yeniden kullanım konularını da ön plana çıkarmıştır. Son yıllarda evsel atıksu yönetiminde yeni bir kavram ve yaklaşım olarak gündeme gelen ECOSAN (Ecological Sanitation), evsel atıksuları bir atık değil, değerlendirilmesi gereken yararlı bir kaynak olarak görmektedir. Bu çerçevede, ayrı toplanmış insan idrarından oluşan sarı su (yellow water), esasen ayrı toplanmış insan dışkısından oluşan kahverengi su (brown water) ve mutfak, duş ve lavabolardan toplanan gri su (grey water) şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır (Belç Baykal ve Allar, 2007).

ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, evsel atıksuyun içinde bulunan maddelerin döngülerinin, özellikle de nütrient döngülerinin, kapanmasının sağlanmasıdır. Bu perspektifte özellikle, idrarın gübre değeri taşıdığı belirtilmekte ve bu nedenle bir kaynak olarak değerlendirilmesi fikri desteklenmektedir. İdrarın ayrı toplanması ve yeniden kullanılabilmesi amacıyla idrarı ayrı toplayan tuvaletler (urine-diverting toilets) geliştirilmektedir. Vinneras ve Jönsson (2003) tarafından yapılan çalışmalarda bu tip tuvaletler kullanıldığı taktirde, % 95 oranında başarıyla idrar ayrılarak, ayrılan idrarın % 80'e yakın oranlarda azot, % 50'ye varan oranlarda potasyum ve ortofosfat içerdiği belirlenmiştir.

Ayrı toplanan idrarın en önemli yararı, idrarın gübre etkin maddesi olduğu bilinen azot, fosfor ve potasyum gibi nütrientleri içermesidir. Bunlara ilaveten idrarın çabuk etki eden bir azot gübresi olduğu gözlenmiştir.

ECOSAN yaklaşımıyla, idrarın tarımda kullanılarak, içeriğindeki besi maddeleri için yapılan arıtma maliyetleri ile enerji harcamalarının ortadan kalkmasının yanı sıra, gübre üretimi için yapılan işlemlerle ilgili harcamaların ortadan kalkması ve bu şekilde gerçekleştirilebilecek enerji tasarrufu gündeme getirilmektedir.

İdrarda bulunan n trientlerden faydalanmak amacıyla sulama amaçlı olarak idrarın suyla seyreltilerek kullanıldığı çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların birinde idrar konsantrasyonu belli bir orana kadar arttırıldıķa ürün veriminin y kseldiēi gözlenmiştir, ancak çok yüksek idrar konsantrasyonlarının ise negatif etki yaptığı belirlenmiştir (Pinsem vd., 2004). Ayrıca bir kişinin bir senelik idrarının 1 m²'lik alana yetecek kadar gübre deēeri içerdiği fakat çok fazla idrar uygulamasının ise bitkilere toksik etkide bulunduēuna işaret edilmiştir (Clemens ve Simons, 2003). İdrarın doērudan uygulanmasının, idrarda bulunan patojenler, hormonlar ve ilaç atıkları ile idrarın sahip olduēu yüksek iletkenlik / tuzluluktan ötürü üzerinde düşünülmesi ve sorgulanması gereken bir konu olduēu ifade edilmiştir (Bayram, 2005).

Literatürdeki çalışmaların büyük bir oēunluēu sarı suyun, bazı durumlarda seyreltme işleminden sonra doērudan kullanımına yönelik olmakla birlikte, idrarın bazı işlemlerden geçirildikten sonra dolaylı kullanımına yönelik bazı araştırmalar da bulunmaktadır. İdrarın işlenmesinin ardından dolaylı kullanımına yönelik yapılan çalışmalarda klinoptilolit ile iyon deēiřimi yöntemine dayalı amonyum geri kazanımı araştırılmıştır (Beler Baykal vd., 2004, 2005, 2009; Beler Baykal, 2003; Bayram, 2005; Ganrot, 2005). Klinoptilolit ile yapılan çalışmaların oēu evsel atıksularda bulunan amonyumu gidermeye yönelik çalışmalardır, fakat idrar gibi nütrient açısından zengin bir evsel atıksu için yapılmış çalışmaların literatürde kısıtlı olduēu gözlenmiştir.

 yon deēiřimi yöntemi amonyum gidermede bir alternatiftir.  yon deēiřimi yönteminde iyon deēiřtirici olarak amonyuma karşı yüksek seiciliēi olan klinoptilolit kullanılması amonyum giderme konusunda etkili bir yöntem olduēu bilinmektedir. İdrarın gübre amaçlı kullanılması konusunda yapılan çalışmalarda idrardan klinoptilolit kullanılarak iyon deēiřimi metodu ile amonyum tutma çalışmasında % 80'e varan tutma oranlarının saēlanması yanı sıra, uygun şartlar saēlandığında desorpsiyon yöntemi ile klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun % 85'e kadar çıkan verimler ile geri kazanılabilir olduēu ifade edilmektedir (Bayram, 2005). Beler Baykal ve diēerleri (2005) tarafından yapılmış bir başka çalışmada ise idrardan amonyumun tutulması ve geri kazanılmasına ek olarak geri kazanılan ürünün tarımsal açıdan kullanılabilirliēi irdelenmiştir.

Klinoptilolit potasyuma karşı amonyumdan daha fazla ilgisi olduğu bilinmektedir (Weber, 1972). İdrarda mevcut olan bir diğer gübre etkin madde olan potasyumun klinoptilolit yardımıyla tutulması ve geri kazanımı konusunda da çeşitli çalışmalar mevcuttur (Ganrot, 2005; Bayram, 2005).

Yapılan çalışma kapsamında;

- İdrarın (hedefe yönelik) karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla seyreltilmemiş ve %3, %30, %50 oranlarında seyreltilmiş idrarlarda amonyum, potasyum, sodyum, ortofosfat, Toplam Fosfor, KOİ, TKN konsantrasyonları ile pH, elektriksel iletkenlik parametreleri ölçülmüştür.
- İdrarda gübre değeri olan azot, fosfor ve potasyum gibi besin maddeleri klinoptilolit üzerine aktarılmıştır.
- Besin maddelerinin klinoptilolit yüzeyine aktarılmasının ardından, besin maddelerinin geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.
- Geri kazanılan besin maddesi miktarının tespit edilmesi yanında, idrarın bu şekilde işlenmesiyle, idrarda bulunan ve tarımda uygulama açısından olumsuz etkiye sahip olduğu daha önce yapılmış çalışmalarda belirlenen tuzluluk ile Toplam Koliform, Fekal Koliform, *Enterococcus*, *E. coli* bakterilerinin giderim düzeyi belirlenmiştir.
- Bu çerçevede idrarın gübre etkinliği ve tarımsal amaçlı dolaylı kullanımı, çim bitkisine uygulanarak ön çalışma olarak sınanmıştır.

Konuyla ilgili çalışmalar kapsamında ayrı olarak toplanmış idrar kullanılmıştır. İdrar, klinoptilolit ile temas ettirilmiş, iyon değişimi metodu ile optimum besin kazanım veriminin elde edildiği yüzey yükleme oranı kesikli sistemlerle yapılmış olan deneyler sonucunda belirlenmiştir. Daha sonra, sürekli sistemlerde desorpsiyon yöntemi ile besin maddelerinin klinoptilolitten desorplanarak geri kazanılabilirlik potansiyeli incelenmiştir.

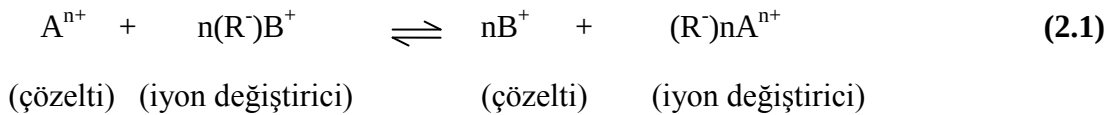
Bu çalışma sonucunda, idrardan besin maddelerinin geri kazanımı konusunda literatüre katkı sağlanırken; klinoptilolit ile iyon değişimi yoluyla tuzluluk, patojenik mikroorganizma gibi istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılma dereceleri de belirlenmiştir.

2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI VE ZEOLİTLER

Bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değişebilir iyonların bir fazdan diğer bir faza geçerek benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. İyon değişimi prosesi; sıvı – sıvı, gaz – sıvı, gaz – katı veya sıvı – katı fazlar arasında gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda, Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon ve daha yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen kimyasal adsorpsiyondan farklı olan iyon değişimi, elektrostatik güçlerle gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür (Weber, 1972).

İyon değişimi su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Evsel atıksulardan amonyum, nitrit ve fosfat gideriminde iyon değişimi yönteminden yararlanılmaktadır. Çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında, değerli maddelerin ve ürünlerin özellikle uranyum, altın, gümüş gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımında bu yöntem uygulanmaktadır. Başka bir uygulama alanı ise; su ve atıksularda sertliğe sebep olan kalsiyum ile magnezyum giderilmesi ve yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderilmesidir. Atık arıtımında diğer bir uygulama alanı laboratuvar ve hastane atıkları, nükleer reaktörlerden meydana gelen radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımı konusundadır.

İyon değişimi bir adsorpsiyon türü olarak bir denge olayıdır. Tipik bir katyon değişimi sırasında iyon değişimi reaksiyonu (2.1)'de görülmektedir.

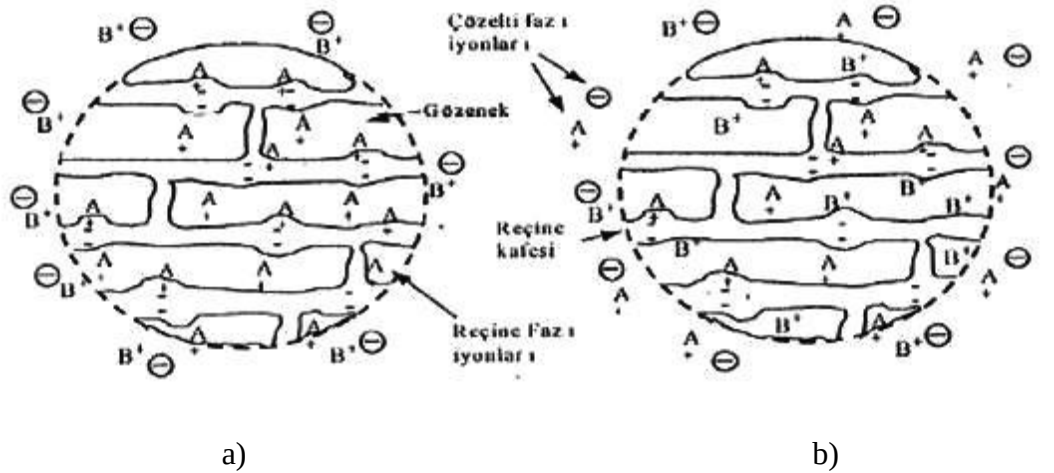


Burada (R⁻) bir iyon değiştiriciye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu, Aⁿ⁺ ve B⁺ iyon değişimindeki değişebilir iyonları göstermektedir. Bir katı-sıvı iyon değişimi sisteminde, çözünmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle (2.1)'de verilmiş olan reaksiyonda denge noktasına geldiğinde hala iyon değişimi reaksiyonu devam etmektedir. Şekil

2.1’de görüldüğü gibi, çözeltideki iyonlar ve reçineye bağlı iyonlar arasındaki denge değişim reaksiyonu kural olarak tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi reaksiyonu, reaksiyonun iki yönüne doğru da sürmektedir fakat hangi yönde bulunan iyon daha az miktarda ise reaksiyon ağırlıklı olarak o tarafa doğru işler. Reaksiyon, çözeltide B^+ iyonunun bulunup A^+ iyonunun bulunmamasından kaynaklanan konsantrasyon farkını dengelemek için başlar. Bu durumda reaksiyon ağırlıklı olarak sağ tarafa doğru gerçekleşir ve konsantrasyonlar dengelenince reaksiyon durur.

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ile anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir iyonik çözelti ile temasta iken, iyon değiştirici yüzeyindeki iyonlar, aynı yüke sahip iyonik çözeltide bulunan diğer iyonların stokiometrik olarak eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alırken, değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler adını almaktadır. Bazı maddeler ise hem anyon hem de katyon değişimi özelliğine sahip olurlar ve amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılmaktadırlar.

Katyon değiştirici bir iyon değiştiricinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1: Katyon değiştiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu (Weber, 1972).

Şekil 2.1’den de görüldüğü gibi reçine, fonksiyonel iyonik gruplara bağlanmış moleküler çatıdan oluşmaktadır. İyon değiştiriciye bu iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötralityi sürdürmek için zıt yüklü karşı iyonlar tarafından dengelenirler. Şekil 2.1’deki iyon değiştiricinin yüzeyinde A^+ iyonu, çözeltide ise A^+

iyonu ile aynı yüklü B^+ iyonu bulunmaktadır. Başlangıçta A^+ iyonu içeren iyon değiştirici, B^+ iyonu içeren bir çözeltiye konur ise, iyon değiştirici ve çözeltide bulunan zıt yüklü iyonların yoğunlaşma farkından dolayı A^+ iyonu çözeltiye geçerken B^+ iyonu iyon değiştiricinin yüzeyine geçmektedir (Weber, 1972).

İyon değiştiricinin iyon seçiciliği çözeltide yer alan iyonları ile ortamda tutulması istenen iyonun, iyon değiştirici tarafından tercihi olarak tanımlanmaktadır. İyon seçiciliği, çözelti içerisinde benzer konsantrasyonlarda bulunan iyonlar için söz konusudur. İyon seçiciliğine bağlı olarak iyon değişiminin belirli bir iyonun lehine olup olmadığı belirlenmektedir. Genellikle iyon değişimi prosesinde iyon değiştiricinin seçiciliği, neyin iyonik yük ile boyutuna bağlı olarak değişmektedir. İyon seçiciliğinde en önemli faktör iyon yüküdür. Doğal bir iyon değiştirici tek değerlikli iyonları ilk sırada tercih ederken sentetik bir iyon değiştirici ise çözeltide bulunan yüksek değerlikli iyonlar birincil tercih etmektedir. Böylece su ve atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştiricinin sentetik ve doğal olma özelliği ile katyonik ya da anyonik olma özelliğine göre iyon tercih sırası oluşmaktadır (Weber, 1972).

İyonların çekildikleri kuvvet iyonik yükleri ile doğru orantılıdır ve bundan dolayı yüksek değerlikli iyon, iyon değiştiriciye daha büyük bir kuvvet ile çekilir. Fakat çözeltideki çok yüksek çözelti konsantrasyonlarında (3mol/L'nin üzerinde) farklı yükteki iyonların değişim potansiyellerindeki farklar kaybolur ve bazen iyon değiştiriciler düşük yüklü iyonlara daha fazla ilgi duyarlar (Weber, 1972).

İyon seçiciliğinde başka bir önemli faktör ise iyon değiştirici ve çözeltideki iyonların etkileşimidir. Kural olarak iyon değiştiricinin kendisi sabit iyonik gruplar ile en kuvvetli ilişkideki iyonları tercih etmektedir. Yapıca benzer gruplar özel bir iyonla kompleks oluştursa iyon değiştirici o iyonu tercih etmektedir.

İyon değiştiricinin elek özelliği de iyon seçiciliği üzerine etkin olan bir diğer faktördür. İyon değiştiricinin gözenek yapısı, değişebilir iyonların serbest hareketini önlemeyecek kadar büyük olmalıdır. İyon değişimi prosesinin olması için iyonlar iyon değiştirici içine ve dışına rahatça difüze olabilmelidirler (Weber, 1972).

2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta ve denge halinde katı faz ile sıvı faz arasında bulunan iyonun dağılımını göstermektedir. Genel olarak birim ağırlıktaki

adsorplayıcı malzeme tarafından adsorplanan madde miktarı, bu maddenin çözeltideki konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. İyon değişimi prosesi, adsorpsiyon türlerinden biri olması sebebiyle, reçine fazı ve çözelti fazı arasındaki iyonların denge halindeki dağılımını gösteren geleneksel adsorpsiyon ifadelerinden biriyle tanımlanabilir. Bu denge durumundaki maddenin dağılımı için geliştirilmiş iki yaygın model bulunmaktadır. Bunlar Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli;

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.2)$$

Q^0 , yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki adsorplayıcının adsorpladığı madde miktarı olarak ifade edilmektedir. b adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabittir.

Freundlich ifadesi temelinde ampirik bir denklemdir ve çoğu adsorpsiyon verisini doğru bir şekilde tanımlayabilen bir ifadedir. Bu izoterm modeli (2.3) ile ifade edilir ise;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Bu denklemde;

q_e : Birim ağırlıktaki adsorplayıcının adsorpladığı madde miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle adsorplayıcı malzeme,

C_e : Denge konsantrasyonu, kütle / hacim veya mol / hacim

K_f ve n : Sabitler

Freundlich izoterminde K_f sabiti adsorplayıcının adsorplanan madde üzerindeki başlangıçtaki adsorplama miktarı ile ilgilidir. $1/n$ adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur. C_e ve $1/n$ sabit tutulduğunda $1/n$ ne kadar küçük ise o derece güçlü adsorpsiyon bağları oluşmaktadır. $1/n$ çok küçük olurken kapasite C_e 'den bağımsız hale gelme eğilimindedir ve izoterm doğrusu eğimi yatay hale yaklaşmaktadır. Bu durumda q_e değerleri C_e 'de meydana gelen küçük değişimlerde, önemli derece değişmektedir (Weber, 1972).

2.2. Desorpsiyon

Bir denge reaksiyonu olan iyon değişimi tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi reaksiyonunda, çözelti içerisinde ve iyon değiştirici yüzeyinde bulunan iyonlardan hangisi daha az konsantrasyona sahip ise reaksiyon konsantrasyon farkını dengelemek için ağırlıklı olarak o yöne doğru devam eder. Buna karşın denge anında iyon değişimi devam etmekte fakat konsantrasyon olarak bir değişim gözlenmemektedir. Şekil 2.1'e bakılırsa, reaksiyonun başlangıcında A^+ iyonu çözelti içerisinde konsantrasyonca daha fazla bulunmaktadır. Bu durumda reaksiyon, çözeltide daha az bulunan B^+ iyonu ile daha fazla bulunan A^+ iyonu arasındaki konsantrasyon farkını dengelemek amacıyla ağırlıklı olarak sağ tarafa doğru devam eder. Bir süre sonra çözeltideki A^+ ve B^+ iyonlarının konsantrasyonları dengelenir ve konsantrasyon bazında değişim gözlenmez. Daha sonra bu olayın tam tersi gerçekleşir. Çözeltide bulunan B^+ iyonu konsantrasyonu A^+ iyonu konsantrasyonundan fazla bulunduğunda, reaksiyon ağırlıklı olarak sol tarafa doğru devam ederek çözeltideki A^+ iyonu konsantrasyonunu arttırmaya çalışır. Bu şekilde reaksiyonun ağırlıklı olarak diğer tarafa doğru devam etmesiyle desorpsiyon gerçekleşir.

Desorpsiyon reaksiyonu iyon değişiminin tersi reaksiyonudur.

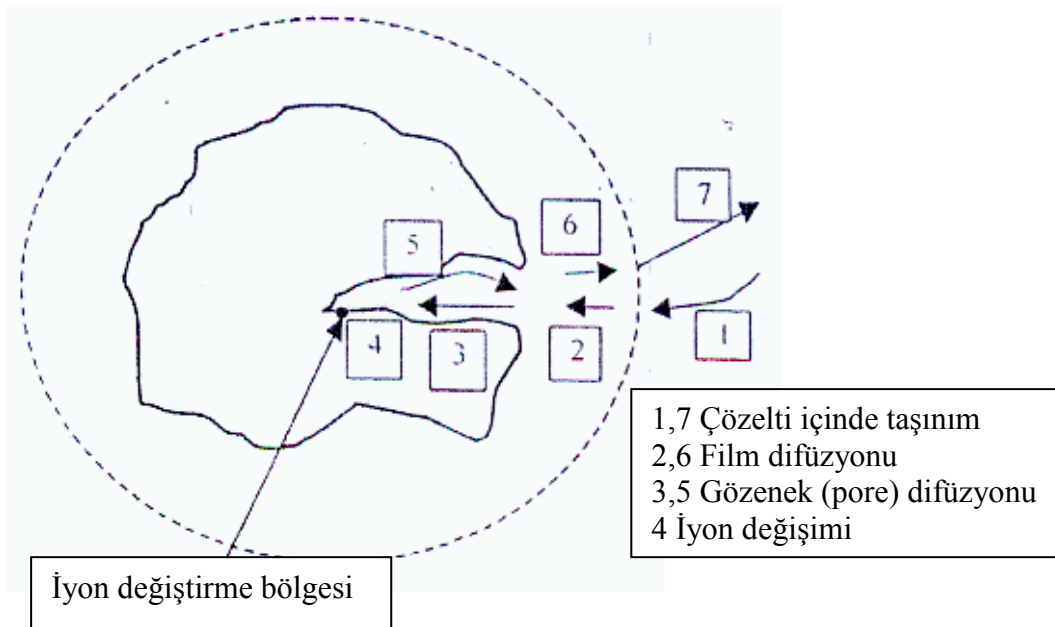


(2.1)'de görüldüğü gibi, iyon değişimi reaksiyonu gerçekleşirken, aynı anda desorpsiyon reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Her iki reaksiyonun aynı anda devam etmesine karşın hangi reaksiyon daha baskın ise reaksiyon o tarafa doğru devam etmekteymiş gibi gözükmemektedir. İyon değiştirici yüzeyinde bulunan iyonun çözelti içerisinde daha düşük konsantrasyonda bulunması ile reaksiyon baskın olarak desorpsiyon önünde devam eder. Desorpsiyon reaksiyonu iyon değiştirici yüzeyindeki iyon ile çözelti içerisindeki iyonun konsantrasyon bazında farkları dengeye gelinceye kadar devam eder.

2.3. İyon Değişim Kinetiği

İyon değişimi reaksiyonlarında yer alan klasik işlemler, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondaki işlemlere fazlaca benzemektedir. Şekil 2.2'de aşağıda belirtilen adımların şematik gösterimi yer almaktadır ve iyon değişim hızı şu adımlara bağlıdır:

- Çözeltiden film tabakası yüzeyine çözeltideki iyonların taşınım hızına,
- Film tabakası içinden katı faz yüzeyine taşınım hızına,
- İyonların değişim bölgeleri olan gözenek taşınım hızına,
- Gerçek değişim işleminin reaksiyonunun hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların aktif değişim bölgelerinden film tabakasına doğru gözenek taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların film tabakasından çözeltiliye taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonun çözeltiliye doğru taşınım hızına.



Şekil 2.2: Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları (Semmens, 1984).

İyon değişimi mekanizmasından farklı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda bu hız kısıtlayıcı adımların ilk dördü söz konusudur. Bu da adsorpsiyon ile iyon değişimi mekanizması arasındaki farkı göstermektedir. Bu adımlardan en yavaş olanı hız kısıtlayıcı adım olmaktadır ve bu adım iyon değişim hızının belirleyicisidir. Tipik su ve atıksu arıtma debisinde işletilen tam karışimli kesikli bir sistemde değişim kinetiği genellikle iki hız işleminden biriyle belirlenmektedir. Bu hız işlemlerinin esaslarını difüzyon oluşturmaktadır. Bunlardan biri iyonların film tabakasından difüzyonu, diğeri de iyonların iyon değiştirici parçacığının iç gözeneklerinde olan difüzyondur. İlk işlem genellikle film difüzyonu, diğeri ise gözenek difüzyonu olarak

bilinmektedir. Kolon sistemlerinde ise genellikle film difüzyonu etkilidir (Weber, 1972).

2.4. Temas Yöntemleri ve Tasarım

İyon değişimi prosesinin su ve atıksu arıtımında, kesikli ve sürekli olmak üzere iki şekilde uygulaması mevcuttur. Kesikli sistemler bir miktar iyon değiştiricinin suya ilavesi ve karıştırılması işleminden oluşmaktadır. İyon değiştiricinin iyon tutma kapasitesinin belirlenmesi için iyon değişimi izotermi kesikli sistemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kesikli sistemler kullanılarak oluşturulan iyon değişimi izotermi iyon değiştiricinin kapasitesini belirleyerek sistem seçimi ve tasarımında yol gösterici olmaktadır. İzoterm çalışması, bu yöntem ile giderebilecek maksimum kirletici miktarı ve iyon değiştirici ömrünün tahmini bakımından önemlidir. Sürekli sistemlerde ise kolonlar tercih edilmektedir. Sürekli sistemlerde iyon değiştirici, sürekli olarak yüksek konsantrasyonda çözelti ile temas ettiğinden çok daha verimli ve buna bağlı olarak kesikli sistemlere göre daha avantajlı olmaktadır. (Weber, 1972).

İyon değişiminde sabit yataklı reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör tipinde, arıtımı yapılan suyun askıda katı madde miktarının düşük olması gerekmektedir. Yüksek konsantrasyonda askıda katı maddesi olan suyun iyon değiştiriciye girişi, iyon değiştirici yüzeylerini doldurarak iyon değişimi kapasitesini azaltabilmekte ve ayrıca sistemde aşırı ve yüksek yük kayıplarının oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda reçinenin partikül boyutu yük kayıplarının oluşumunda etkilidir (Weber, 1972).

Temas Süresi:

Temas süresi adsorpsiyon sürekli sistem kolonlarının tasarımında en önemli parametrelerden biridir. Temas süresi (Empty Bed contact Time, EBCT), (2.4)'te belirtildiği gibi, kolondaki iyon değiştirici yatak hacminin kolon giriş debisine oranı olarak ifade edilebilir. Sabit debide kolon yatak yüksekliğinin veya sabit yatak yüksekliğinde giriş debisinin artırılıp azalması ile temas süresinin (t_c) değiştirilmesi mümkündür. Kolon yatak yüksekliği değişimi ise iyon değiştiricinin artırılıp azaltılması ile gerçekleşir. Temas süresi;

$$t_c = \frac{V}{Q} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

$V = (h_{yatak}) \times A$ olduğundan (2.4) düzenlendiği taktirde (2.5) elde edilir.

$$t_c = \frac{h_{yatak}}{Q/A} \quad (2.5)$$

Bu denklemde;

- t_c : Temas süresi
 V : Kolon yatak hacmi
 Q : Kolon besleme debisi
 h_{yatak} : Kolon yatak yüksekliği
 A : Kolon kesit alanı

olmaktadır. (2.5)'deki (Q/A) ifadesi *hidrolik yükleme* olarak tanımlanmaktadır.

Temas süresindeki değişiklikler kolon kırılma noktası analizleriyle izlenebilmektedir. Kısa temas süreleri çok çabuk kırılma noktasına ulaşılmasına neden olurken uzun temas süreleri ise tam tersine kırılma noktasına ulaşma zamanının ötelenmesi şeklinde kendini göstermektedir. Temas süresinin arttırılması ile belli bir noktaya kadar kırılma noktasının geciktirilmesi ile kolon servis süresi arttırılmaktadır.

2.5. Zeolitler

Zeolitler 200 seneden daha uzun süredir bilinmelerine rağmen 20. yüzyılın ortalarında bilimsel olarak dikkati çekmiş ve bilim adamları zeolitlerin kimyasal, fiziksel ve jeolojik özellikleri ile ilgili çalışmalara başlamışlardır. Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunduran sulu alüminyum silikatlar olup kristal yapıya sahiptirler (Breck, 1974).

Doğada genellikle volkanik kökenli sedimenter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine “Doğal Zeolitler”, laboratuvar koşullarında silika ve alümina tozlarının jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleriyle tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “Sentetik Zeolitler” adı verilmektedir (Çınar, 2003).

Zeolitlerin kısa tarihçesine bakıldığında, zeolitler ilginç kristal yapısı ve kimyalarından dolayı bazı özellikleri ile 20. yüzyılın başında dikkat çekmeye

başlamış ve zeolitin adsorplayıcı ve iyon değıştirici olarak kullanılması düşünölmüştür. 1920–1935 yılları arasında yapılan çalışmalarda ısıtılarak suyu giderilmiş zeolitlerin, bünyelerindeki gözenek çaplarından daha küçük boyutlu olabilen molekülleri adsorpladığı görölmüş ve zeolitlerin moleküler elek olma özelliğı ortaya çıkmıştır (İnan, 2001). Ayrıca zeolitlerin gaz ayırma potansiyelleri 1940’lı yıllarda şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalara ortaya konmuştur. Adsorpsiyon, iyon değıştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o senelerde sadece volkanik kayaa çatlak ve oyuklarında var olduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünölerek sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir (Çınar, 2003).

Zeolit minerallerinin öneminin anlaşılması ve sentetik zeolitlerin maliyetinin yüksek olması 1950’li yıllarda jeologların konuyu yeniden ele almasına neden olmuştur. Özellikle zeolitlerin tanımlanmasında X ışınlarının kırınımı, elektron rezonans, eletron spin rezonans gibi tekniklerin geliştirilmesi ile de zeolitler hakkında daha geniş kapsamlı çalışmaların yapılabilmesi sağlanmıştır (Baysal vd., 1986).

2.6. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Zeolitler, alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, St vb.) elementlerin kristal yapıya sahip üç boyutlu sulu aluminosilikatlarıdır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Fakat zeolitler genel olarak aşağıda belirtilen formöl ile temsil edilebilmektedirler.



Bu formölde M_1^{+} , Na^{+} ya da K^{+} gibi tek değerlikli, M^{2+} ise Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} gibi iki değerliğe sahip bir katyondur. SiO_2 / AlO_2 mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değışmektedir. y/z oranı kristal yapıya bağı olarak genellikle 1 ila 5 arasında bir değer almaktadır. Yüksek silika içerlikli zeolitlerde bu değer 10–100 arasında değışmektedir (Çınar, 2003).

Zeolitlerin kristal yapılarını en küçük yapı birimi olan SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleri oluşturmaktadır. Bu dörtyüzlünün merkezinde silisyum (Si^{4+}) veya alüminyum (Al^{3+})

iyonu, dört köşesinde ise oksijen (O^{2-}) iyonu bulunmaktadır. Her (O^{2-}) atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine değişik bağlanmaları sonucunda farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir.

Dörtyüzlülerin dört bağ yapabilen silisyum iyonunun yerine üç bağ yapabilen alüminyum iyonunu alması sonucu kristal yapıda negatif yük fazlası oluşmaktadır. Bu durumda dört yüzlülerin elektrik yükünü dengelemesi amacıyla ek artı bir yüke ihtiyacı olmaktadır. Bu ek artı yükse ise değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) sağlanmaktadır (Yörükoğulları, 1997). Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzlemlenmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift-dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur. Breck (1974)’e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak yedi ana gruba ayrılır (Çizelge 2.1).

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapısına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlı olmaktadır. Birçok zeolitin kristal yapısı, Si – O – Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşmaktadır.

Endüstriyel öneme sahip zeolitlerin pencereleri 8, 10 veya 12 elemanlı halkalardan oluşmaktadır ve bu pencereleri boyutları sırası ile 5, 6, 7 Å dolaylarındadır. Daha küçük pencere boyutları yaklaşık 2,5 Å olup adsorplama bakımından pek önem taşımazlar ancak su gibi oldukça küçük moleküller bu pencereden geçebilmektedir (Yörükoğulları, 1997).

Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayrılan en büyük özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği birkaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} iyonları su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlar ile hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdır.

Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenmeye uygun bir maden olması gibi avantajlarının yanı sıra yapay zeolitlere oranla oldukça ucuzdur. Buna karşın bugüne kadar yaygın olarak kullanılamamasının sebeplerinden biri istenilen saflıkta ve gözenek çapında bulunmayışı başka bir sebebi ise aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesidir.

Son yıllarda önemli endüstri ham maddesi durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları oldukça yaygınlaşmıştır. Doğal zeolitlerin kullanım alanları arasında kirlilik kontrolü, tarım ve hayvancılık ile maden metalurji sayılabilmektedir.

Amonyum azotunun zeolit kullanılarak iyon değişimi ile tutulabildiği görülmüştür. Ayrıca atıksularda bulunan ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak giderimi söz konusudur (DPT, 1996). Balık çiftliklerinde suyun arıtılmasında doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır (Çınar, 2003). Ayrıca doğal zeolitler nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre ve insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotopları tutabilmektedir ve atıksudan alınan radyoaktif atıklar, zeolit ile birlikte gömülerek zararsız hale getirilebilmektedir.

Zeolitli tüfler ise gübrelerin kötü kokusunu gidermek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi konusunda kullanılmaktadırlar. Ayrıca yüksek iyon değiştirme ve su tutma özelliğinden dolayı doğal zeolitler çoğunlukla kil bakımından fakir topraklara uygulanmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle, gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanımıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin bir şekilde alınmasını sağlamakta böylece gübre tasarrufu yapılmaktadır (DPT, 1996).

2.7. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri

Klinoptilolit doğada yaygın olarak bulunan bir mineraldir. Çoğunlukla kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen mineral bileşenidir. Kapalı sistemde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenler ile reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tür sistemlerde klinoptilolit yanısıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmaktadır. Volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucunda deniz dibi birikimlerinde en yaygın biçimde klinoptilolit oluşumu görülmektedir (Çınar, 2003).

Çizelge 2.1 Breck (1974)’e göre zeolitlerin sınıflandırılması (Yurtoğlu, 2007).

1	Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$	Tek Dörtlü Halkalı (S4R)
	Harmotom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$	
	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8].16\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Paulingit	$(\text{K}_2,\text{Na},\text{Ca},\text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}].700\text{H}_2\text{O}$	
	Lömontit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].16\text{H}_2\text{O}$	
	Yugaveralit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_9].8\text{H}_2\text{O}$	
2	Erionit	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{K}_2,\text{Na})_{4.5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].27\text{H}_2\text{O}$	Tek Altılı Halkalı (S6R)
	Ofretit	$(\text{K}_2,\text{Ca})_{2.7}[(\text{AlO}_2)_{5.4}(\text{SiO}_2)_{12.6}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-T*	$(\text{Na}_{1.2},\text{K}_{2.8})[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Levinit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Omega*	$\text{Na}_{6.8}\text{TMA}_{1.6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].21\text{H}_2\text{O}$	
	Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6].7.5\text{H}_2\text{O}$	
	Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].19\text{H}_2\text{O}$	
3	Zeolit-A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)
	Zeolit-N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}].21\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}].28\text{H}_2\text{O}$	
4	Fajusit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{29.5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}].235\text{H}_2\text{O}$	Çift Altılı Halkalı (D6R)
	Zeolit-X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$	
	Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$	
	Gmelinit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-5*	$(\text{R},\text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}].98\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].22\text{H}_2\text{O}$	
5	Natrolit	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)
	Skolesit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}].64\text{H}_2\text{O}$	
	Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Gonnardit	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Edingtonit	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6].8\text{H}_2\text{O}$	
6	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₈ O ₁₆)
	Dakiardit	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Ferrierit	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5.5}(\text{SiO}_2)_{30.5}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Epistilbit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Bikitait	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4].2\text{H}_2\text{O}$	
7	Höyländit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₁₀ O ₂₀)
	Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Stilbit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].28\text{H}_2\text{O}$	
	Brewsterit	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].10\text{H}_2\text{O}$	

2.8. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit Yatakları

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. 1950’lerden sonra dünyada zeolit oluşumları saptanmaya başlanmış ve hemen hemen bütün kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Yeryüzünde özellikle sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumu mevcut olup en az klinoptilolit kadar değerli mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de sıkça rastlanmıştır. Dünyada zeolit oluşumları Çizelge 2.2’te verilmiştir. Belirlenen ve araştırmaları tamamlanan rezervler arasında dünyada en önemli rezervlere sahip ve üretici ülke olarak Çin ve üretimin % 60’ına sahip olan Küba gelmektedir. Küba’yı Japonya, ABD, G. Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya izlemektedir (DPT, 1996).

Ülkemizde ilk defa 1971 senesinde Gölpazarı – Göynük yöresinde analsim oluşumları saptanmıştır. Bu konuda yapılan araştırmalar sonucunda özellikle Türkiye’nin Batı bölgesinde zengin zeolit oluşumları olduğu belirlenmiştir. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde çoğunlukla klinoptilolit ile analsim türleri yoğunluktadır ve bu türleri mordenit, erionit ve şabazit izlemektedir. Türkiye’de tek detaylı etüdü yapılmış zeolit sahası Manisa – Gördes bölgesindeki MTA ruhsatlı sahadır. Ayrıca Balıkesir – Bigadiç bölgesinde ise Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş ve 1995 senesinde işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülke genelinde toplam 50 milyar ton civarında rezerv olduğu tahmin edilmektedir (DPT, 1996). Yörelere göre Türkiye’deki mevcut zeolit türleri Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Dünyada zeolit oluşumları (DPT, 1996).

Avrupa				Afrika	
Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü
Belçika	Lömontit	Polonya	Klinoptilolit	Angola	Klinoptilolit
Bulgaristan	Klinoptilolit Mordenit Analsim Natrolit	İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	Kenya	Filipsit Erionit
Çek Cum.	Klinoptilolit	Romanya	Klinoptilolit	Kongo	Analsim
Finlandiya	Lömontit	Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lömontit	Tanzanya	Klinoptilolit Erionit Şabazit Analsim Filipsit
İsviçre	Klinoptilolit Mordenit	İspanya	Klinoptilolit Mordenit	Mısır	Höylandit
Almanya	Şabazit	Fransa	Klinoptilolit	Botswana	Klinoptilolit
İngiltere	Klinoptilolit	Yugoslavya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit	K. Afrika	Analsim Mordenit klinoptilolit
Macaristan	Klinoptilolit	Danimarka	Klinoptilolit	G. Afrika	Analsim
Asya ve Avustralya				Amerika	
Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü
İran	Klinoptilolit	Pakistan	Analsim	Şili	Klinoptilolit
İsrail	Klinoptilolit	Çin	Klinoptilolit	Arjantin	Klinoptilolit Analsim Lömontit
Y. Zelanda	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit Lömontit	Japonya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Lömontit	Meksika	Klinoptilolit Mordenit Analsim Filipsit
Kore	Klinoptilolit	Avustralya	Klinoptilolit Analsim	Kanada	Klinoptilolit Lamontit
Türkiye	Klinoptilolit Analsim Şabazit	Okyanusya	Klinoptilolit Lömontit	Küba	Klinoptilolit

Çizelge 2.3: Türkiye’de yörelere göre mevcut zeolit türleri (Kocakuşak vd., 2001).

Yörelere	Mineral Bileşimler
Gördes, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipisit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beyazır, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit,
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Mordenit
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan	Analsim
Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Eriyonit, Mordenit

2.9. Gördes Klinoptiloliti

Batı Anadolu’da Manisa iline bağlı Gördes yöresinde (Şekil 2.3) bulunan zeolit tüfleri ilk olarak Esenli tarafından “Alt Tüf Birimi” olarak tanımlanmıştır. Bu tüflerin Neojen yaşlı Gördes Gölü’nin orta kesiminde çökeldiği bildirilmiştir. Alt tüf birimi havzada yaklaşık 150 km²’lik alan içinde 5-90 m arasında değişen kalınlıkla yayılmaktadır. Kuzeyden güneye doğru kalınlıkları azalan bu tüfler, Batı Anadolu’da örnekleri görülen diğer yataklanmalar (Bigadiç-Balıkesir) gibi ekonomik oluşum sergilemektedir (Köksaldı, 1999).



Şekil 2.3: Manisa-Göğdes yöresine ait harita.

2.10. Atıksulardan Amonyumun Klinoptilolit Kullanılarak İyon Değişimi Yoluyla Giderimi

İyon değişimi metodu sıcaklıktan etkilenmemesinden dolayı, sıcaklık şartlarının biyolojik aktiviteyi inhibe ettiği yerlerde de tercih edilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı, istenen çıkış suyu kalitesinin kontrolünün kolay olmasıdır. Askıda katı madde bulunmasıyla yük kayıpları oluşmakta ve iyon değiştirici yüzeyinin dolması durumunda iyon değiştiricinin rejenerasyonu gereği duyulmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Sıkı standartlara uyulması konusunda önemli bir araç ve tercih edilen bir yöntem olan iyon değişimi yöntemiyle iyon değiştirici olarak doğal zeolitlerin kullanılması konusunda önemli çalışmalar yapılmıştır. Doğal zeolitlerin bir türü olan klinoptilolit de iyon değiştirici olarak başarılı sonuçlar verdiği literatürde ileride değinilip örnekler verilecek olan çeşitli çalışmalarla belirtilmiştir.

Zeolitin uygun yüzey formu elde edilmesi konusu da zeolitlerin amonyum giderme kapasiteleri konusunda önemlidir. Uygun yüzey formu elde etmedeki genel yöntem zeolitin sodyum, magnezyum ve kalsiyum vb. tuzlardan hazırlanan çözelti ile muamele edilmesidir. Yapılan çalışmaların sonucunda, sodyum formunda olan zeolitin amonyum için iyon değiştirme kapasitesi ile seçiciliği kalsiyum ve magnezyum iyonlarından elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, sodyum formunda olanların sonucunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Hlavay ve diğerleri (1982) ile

Koon ve Kaufman (1975), sodyum iyonlarının kalsiyum iyonlarının boyutundan daha küçük olduğunu ve sodyum iyonlarının zeolit kanallarında daha kolayca hareket edebildiklerini ifade etmişlerdir.

Klinoptilolit iyon değiştirici olarak kullanılması konusunda yapılan çalışmaların bir bölümünde farklı ülkelerden elde edilen farklı iyon değiştiricilerin amonyum tutma kapasiteleri incelenmiştir (Jorgensen vd., 1976; Hlavay vd., 1982; Beler Baykal vd., 1994; Booker vd., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen vd., 1998). Son yıllarda, klinoptilolit çok amaçlı filtreler ve biyofiltrelerde kullanımı incelenmiştir (Oldenburg ve Sekolov, 1995; Beler Baykal vd., 1994; Beler Baykal vd., 1996b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Gisvold vd., 2000a, 2000b).

Klinoptilolit amonyum giderim kapasitesine etki eden faktörler iyon seçiciliği, klinoptilolit dane boyutu, klinoptilolit yüzey formu, klinoptilolit amonyum değişim kapasitesi ve pH olarak sıralanabilmektedir.

İyon Seçiciliği: Klinoptilolit amonyum iyonuna karşı seçiciliği potasyum iyonu hariç, kalsiyum, sodyum ve magnezyuma göre daha fazladır. Bu sebepten dolayı atıksulardan amonyum gidermede klinoptilolit tercih edilmektedir.

Klinoptilolit ile iyon değişimi yöntemi konusunda Jorgensen ve Weatherley (2003) yaptıkları çalışmada iyon değiştirici olarak klinoptilolit, Dowex 50w-x8 ile Purolit MN500 sodyum klorür ile şartlandırılarak sodyum formunda kullanılmışlardır. Organik bileşiklerin sodyum/amonyum iyon dengesine etkisini incelemek amacıyla atıksu numunesine organik bileşikler ilave edilmiştir. Sitrik asit bulunduğunda klinoptilolit ile Purolit Mn500'ün amonyum giderimlerinin yükseldiği görülmüştür.

Koon ve Kaufmann (1975), yarışçı katyon amonyum oranı arttıkça klinoptilolit amonyum iyonu seçiciliğinin artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Klinoptilolit Dane Boyutu: Dane boyutu dağılımının klinoptilolit amonyum iyonu değişim kapasitesine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Aynı miktarda klinoptilolitte küçük partiküller büyük dane boyutuna göre daha fazla yüzey alanına sahip olduklarından daha fazla amonyum tutma kapasitesi elde edilmektedir. Klinoptilolit dane boyutu ne kadar küçük ise iyon değişim kapasitesi de o oranda yüksek olmaktadır. Bunun yanında, dane boyutu küçüldükçe yük kayıplarının artması, dikkat edilmesi gereken bir konudur (Mercer vd., 1970).

Jorgensen ve diğerkleri (1976) yaptıkları çalışmada 1,4-2 mm, 2,5-5 mm ve 3,2-5 mm dane çapında bulunan klinoptilolitlerin, sodyum formunda 19,4 mg/L amonyak giriş konsantrasyonunda amonyak değışim kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda 1,4-2 mm dane çapına sahip klinoptilolit 0,21 meq/g kapasite ile en iyi performansı gösterdiği belirtilmiştir.

Hlavay ve diğerkleri (1982) yaptıkları çalışmada 0,5-1 mm, 0,2-1,6 mm ve 1,6-4,6 mm dane çapında aynı miktar klinoptiloliti sodyum formunda, aynı giriş amonyum konsantrasyonunda (25 mg/l) ve aynı debide amonyum değışim kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, dane çapının küçük olduğu durumda klinoptilolit amonyak değışim kapasitesinin arttığı ve çalışmanın daha uzun devam ettiğı gözlenmiştir. Çalışmada en iyi performansı 0,5-1 mm dane çapında bulunan klinoptilolit verdiği belirtilmiştir.

Lind ve diğerkleri (2000) tarafından idrardan amonyum giderimi konusunda yapılan bir çalışmada iyon değıştirici olarak klinoptilolit, wollastonit ve ikisinin karışımı kullanılıp amonyum giderimi araştırılmıştır. Bütün mineraller için 4 farklı dane çapı denenmiş, farklı temas süreleri karşısında amonyum giderimleri gözlenmiştir. Çalışma sonunda amonyum gideriminin; iyon konsantrasyonuna, temas süresine ve dane çapına bağılı olduğu anlaşılmıştır. Küçük dane çapı, yüksek ve düşük amonyum konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Ayrıca klinoptilolit-amonyum birleşiminin gübre olarak kullanılabileceğine değınilmiştir.

Klinoptilolit Yüzey Formu: Klinoptilolit amonyum giderimine etki eden faktörlerden biri de kullanılan klinoptilolit yüzey formudur. İyon değıştiricinin yüzey formlandırılması iyon değışim kapasitesini arttırmak için uygulanan bir yöntemdir. Birçok araştırmacı kimyasal olarak klinoptilolit iyon değışim kapasitesini arttırmak için çalışmalar yapmışlardır.

Jorgensen ve diğerkleri (1976) yaptıkları çalışmada dane çapları 1,4–2 mm, 2,5–5 mm ve 3,2–5 mm arasında değışen klinoptilolitleri sodyum formu ve doğıal hali ile aynı amonyum giriş konsantrasyonu, aynı debi ile çalışarak amonyum değışim kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışma neticesinde, klinoptilolit sodyum ile şartlandırılıp kullanılmasının amonyum giderim kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir.

Hlavay ve diğerkleri (1982), şartlandırmanın klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla şartlandırılmamış doğıal klinoptilolit ile

klinoptilolit sodyum ve kalsiyum formunu kullandıkları çalışmalar neticesinde, sodyum formu klinoptilolit doğal haline göre çok daha iyi sonuçlar verdiğini, kalsiyum formunun ise amonyum giderimi açısından yetersiz kaldığını belirlemişlerdir.

Bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında klinoptilolit amonyum gideriminde en uygun formun zeolit homoiyonik sodyum formu olduğu görülmektedir. Bu form, klinoptilolit yeterli bir zaman süresinde molaritesi 1M'nin üstünde olan sodyum klorür çözeltisi ile temas ettirilerek şartlandırma (conditioning) yoluyla elde edilebilmektedir.

Yurtoğlu (2007) yaptığı çalışmada sodyum formuna dönüşüm için kritik sürenin Bigadiç ve Gördes klinoptilolitinde ilk 6 saat olduğunu belirlemiş ve klinoptilolitlerin etkin kullanımı için sodyum şartlandırılmasının en az belirtilen sürelerde yapılması gerektiğini vurgulamıştır.

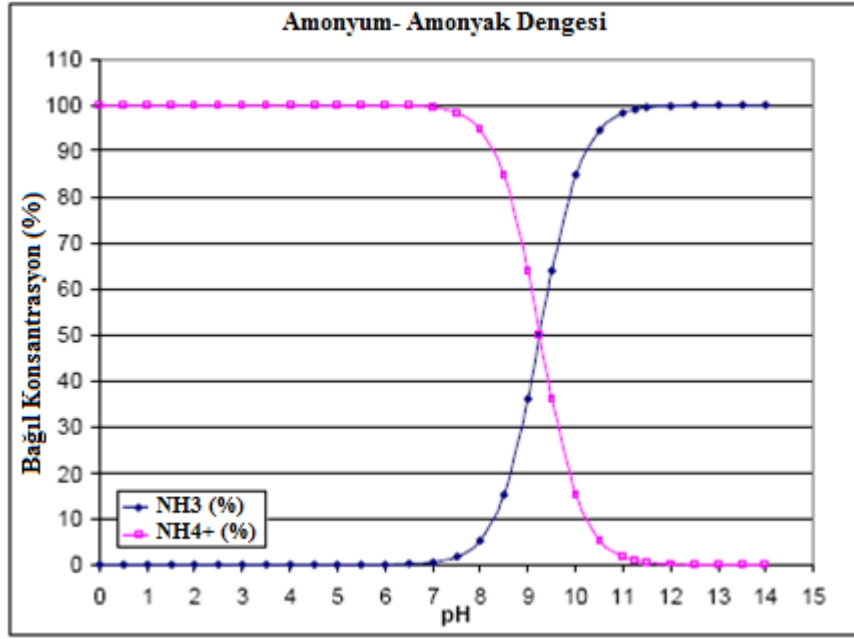
Klinoptilolit Amonyum Değişim Kapasitesi: Klinoptilolit amonyum değişim kapasitesi konusunda klinoptilolit iyon değişim kapasitesi ile artırılması istenen atıksuyun karakteristiği oldukça önemlidir. Atıksudaki amonyum konsantrasyonunun artışı ile klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi artmaktadır (Jorgensen vd., 1976).

pH Etkisi: Sudaki amonyak amonyum dengesi pH'a ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. pH 7 ve altında amonyak suda amonyum iyonu halinde bulunmaktadır. pH yükseldikçe suda bulunan amonyum iyonu oranı azalırken serbest amonyak oranı artmaktadır. pH 9.3'te ise % 50 serbest amonyak ve % 50 amonyum iyonu bulunduğu Şekil 2.4'te görülmektedir. pH 11 ve üzerinde ise neredeyse tamamı amonyak olarak bulunmaktadır.

Düşük pH'larda, amonyağın iyon değişimi ile giderilmesi durumunda hidrojen ve amonyum iyonlarının yarış halinde olduğu ve pH 10 ve üzerinde ise (4.1)'de verilmiş olan amonyak-amonyum dengesinden dolayı amonyağın serbest amonyak formuna dönüştüğü ve bu durumun klinoptilolit amonyum değişim kapasitesini olumsuz etkilediği belirlenmiştir.



Literatürde amonyağın klinoptilolit ile iyon değişimi yöntemi kullanılarak giderilmesi konusunda pH'ın etkisi hakkında oldukça az sayıda çalışma olduğu görülmüştür.



Şekil 2.4: pH'a bağlı olarak amonyak – amonyum iyonu ilişkisi.

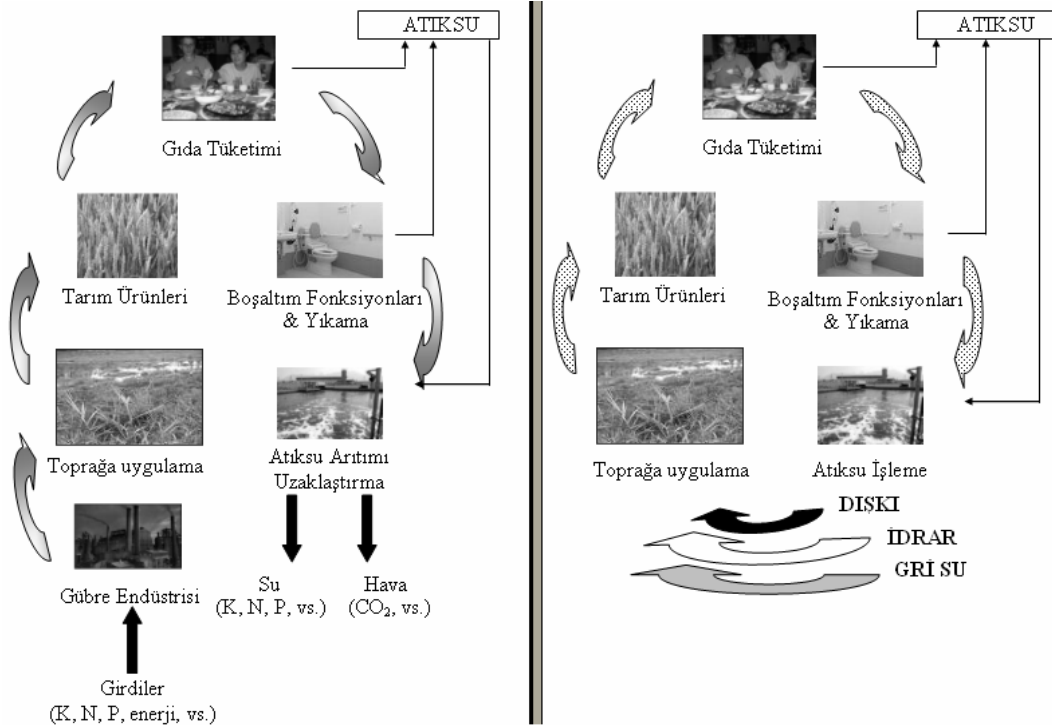
Koon ve Kaufman (1975) yaptıkları çalışmada pH 4, 6, 8, 9.5 ve 10 değerlerinde sentetik evsel nitelikli atıksu ile çalışmışlardır. Yapılan çalışmanın sonucunda, klinoptilolit ile amonyum gideriminde optimum pH aralığı 4 – 8 olarak bulunmuştur. En fazla amonyum değişim kapasitesi pH 6'da gözlenmiştir .

Diğer bir çalışma Liberti ve diğerleri (1979) tarafından yapılmış olup sodyum klorür ile şartlandırılmış klinoptilolit yüzeyinde amonyum ve fosfat tutulmasını sağlamışlardır. Yüzeyi doymuş klinoptilolitin, yavaş etki eden gübre (slow release fertilizer) olarak kullanılmasıyla, geri kazanımının sağlanabileceğini göstermişlerdir.

3. ECOSAN (ECOLOGICAL SANITATION) YAKLAŞIMI

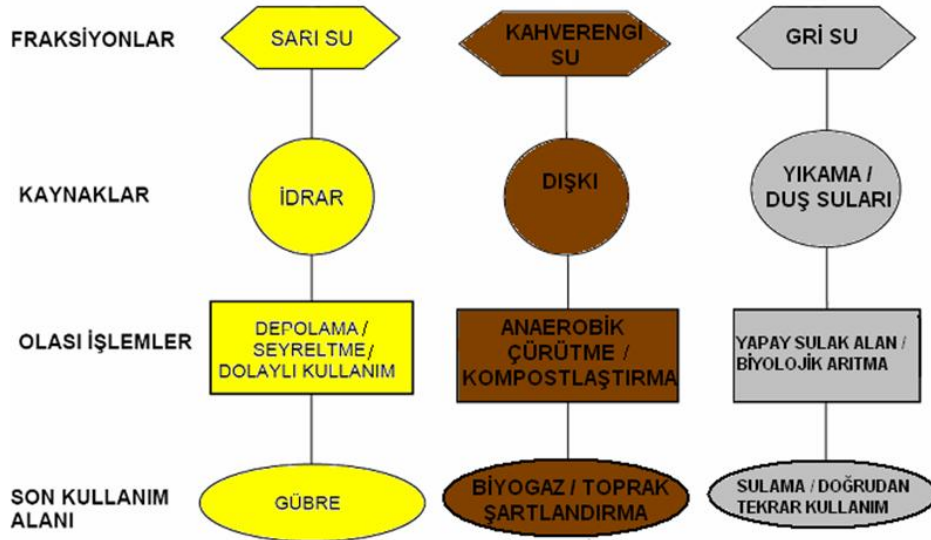
Son yılların önemli ve öncelikli konuları arasında yer alan sürdürülebilirlik kavramı, çevre kirliliğinin kontrol altına alınması yanında doğal kaynakların kontrollü kullanımı ve geri kazanım / yeniden kullanım konularını da ön plana çıkarmıştır. Bu çerçevede son yıllarda gündeme gelen yeni bir kavram, ekolojik evsel atıksu yönetimini benimseyen ECOSAN (Ecological Sanitation) yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre evsel atıksu bir kirleticisi değil, yeniden değerlendirilerek kullanılabilen bir kaynaktır. Buna göre, içerik olarak birbirinden farklı özellikler gösteren evsel atıksuların fraksiyonlara ayrılarak toplanması ve her bir fraksiyonun özelliklerine uygun olan bir dizi işlemle geçirilerek tekrar kullanımda değerlendirilmesi fikri ortaya atılmaktadır. Bu çerçevede, sarı su (yellow water), kahverengi su (brown water) ve gri su (grey water) şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır. Kaynakta kontrole dayalı bir yaklaşım olan ECOSAN yaklaşımı ile sürdürülebilirlik açısından önemli bir alternatif sunulmaktadır (Beler Baykal ve Allar, 2007).

ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, besin maddesi döngüleri başta olmak üzere, evsel atıksuyun içinde bulunan madde döngülerinin tamamlanarak kapanmasının sağlanmasıdır (Jönsson, 2003; Otterpohl, 2003). Şekil 3.1, konvansiyonel atıksu arıtımındaki madde akışı ve tamamlanmayan madde döngüleri ile ECOSAN yaklaşımı tarafından önerilen madde akışı ile kapanan madde döngülerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Konvansiyonel sistemlerde atıksuyun içindeki maddeler oksidasyon prosesleri ile çeşitli son ürünlere dönüştürülerek organik karbon, CO₂ olarak gaz fazına aktarılırken; azot, fosfor, potasyum gibi gübre değerine sahip maddeler, doğrudan toprağa döndürülerek besin zincirine geri çevrilmek yerine çeşitli alıcı ortamlara verilmektedir. Buna karşın ECOSAN yaklaşımında, gübre değerine sahip maddelerin doğrudan tarımda kullanılarak, gerek bunlar için yapılan arıtma gerekse gübre üretimi için yapılan işlemler ve bunlarla ilgili harcamaların ortadan kalkması yanında, bu şekilde gerçekleştirilebilecek enerji tasarrufu gündeme getirilmektedir (Beler Baykal ve Allar, 2007).



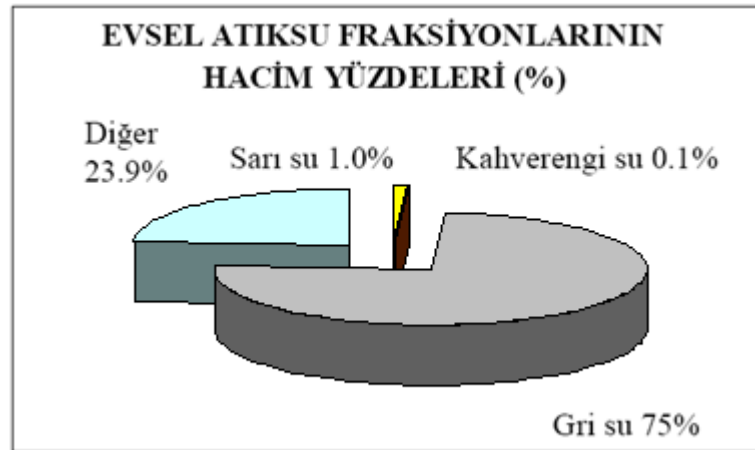
Şekil 3.1: Konvansiyonel evsel atıksu arıtma sistemlerine ve Ecosan yaklaşımına göre düzenlenmiş madde döngüleri (Beler Baykal ve Allar, 2007).

ECOSAN yaklaşımında farklı akımların ayrılması çerçevesinde başlıca üç fraksiyon tanımlanmaktadır: gri su, sarı su ve kahverengi su. Şekil 3.2’de, Werner ve diğerleri (2003)’e dayanılarak hazırlanan akımların özellikleri gösterilmektedir.



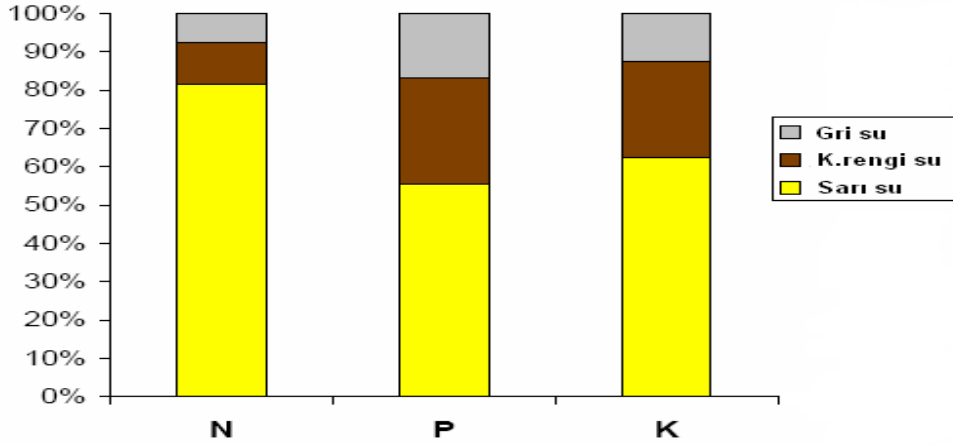
Şekil 3.2: Evsel atıksu fraksiyonları (Beler Baykal ve Allar, 2007).

Şekil 3.3'te, Otterpohl ve diğerleri (2004)'e dayanılarak hazırlanan evsel atıksu fraksiyonlarının hacim yüzdeleri gösterilmektedir. Gri su tuvalet sularının dışında kalan tüm atıksuları içermektedir. Evsel atıksu fraksiyonlarının içinde kirlilik yönünden en düşük seviyede bulunan ve en az kirletici içeren akım gri sudur. Pratik olarak tuvalet sularının haricindeki tüm evsel atıksu akımlarını kapsayan bu akımın başlıca kaynakları, mutfak atıksuları, banyo, lavabo ve çeşitli yıkama sularıdır. %75'lik pay ile hacimsel olarak evsel atıksuyun en büyük yüzdesini oluşturan gri suda patojen bulunma olasılığı düşük olup, bu fraksiyon nütrientler açısından da fazlaca zengin değildir. Gri su en çok organik madde açısından zengin olup, bu grup kirleticinin giderilmesini takiben su çevrimine geri verilerek değerlendirilmesi öngörülmektedir. Bu çerçevede sulama suyu ve yeraltı suyu beslemesi öncelikle önerilen kullanımlar arasındadır. Gri su akımının organik maddeden arıtılması bağlamında da çeşitli biyolojik karbon giderim sistemleri yanında yapay sulak alanlar önemli bir yer tutmaktadır.



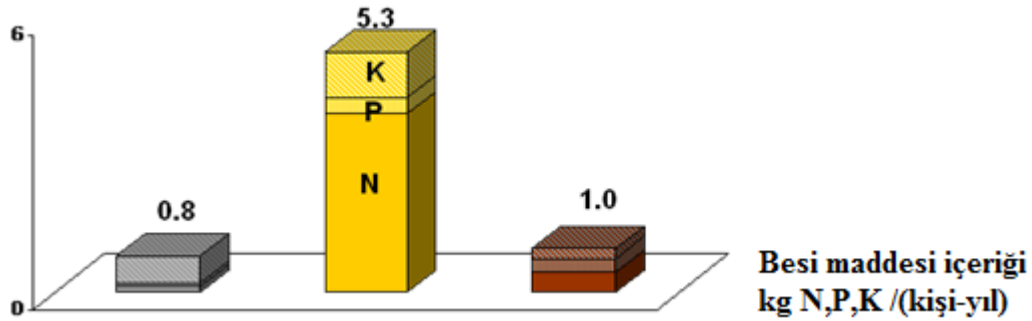
Şekil 3.3: Evsel atıksu fraksiyonlarının hacim yüzdeleri (Beler Baykal, 2007).

Esasen ayrı toplanmış idrardan oluşan sarı su hacimsel olarak evsel atıksuyun %1'den daha az bir bölümünü oluşturmalarına karşın, Şekil 3.4' te görülebileceği gibi, nütrientlerin çok büyük bir bölümünü bünyesinde barındırmaktadır.



Şekil 3.4: Evsel atıksu fraksiyonlarında nütrient oranları (Vinneras vd., 2003).

Evsel atıksu içindeki azotun % 90'a yaklaşan bölümü ile fosfor ve potasyumun yarısından fazlası bu fraksiyonda bulunmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.5'te görülebileceği gibi, bir kişiden kaynaklanan evsel atıksu fraksiyonları içerisinde, besi maddesince en zengin fraksiyonun yine, sarı su olduğu görülmektedir. Sarı su organik madde yönünden üç fraksiyonun en zayıfıdır ve tamamen steril olmamasına karşın, önemli miktarda patojenik mikroorganizma içermemektedir.



Şekil 3.5: Evsel atıksu fraksiyonlarında bir kişiden kaynaklanan yıllık besi maddesi miktarları (Url-1).

İdrarın ayrı toplanması ve yeniden kullanılması amacıyla Şekil 3.6'da görülen idrarı ve dışkıyı ayrı toplayan özel tuvaletler (urine – diverting toilets) geliştirilmektedir. Vinneras ve diğerleri (2003) tarafından yapılan bir çalışmada bu özel tuvaletlerin kullanılması halinde idrarın % 95'i başarıyla ayrı toplanıp azotun % 93'e varan oranlarda geri kazanılabildiği görülmüştür. Ayrıca idrarın evsel atıksudan ayrı toplanması evsel atıksudaki azot yükünün % 80, fosfor yükünün % 40 ve potasyum yükünün % 65 azaldığı gözlenmiştir (Fittschen ve Hahn, 1998). Ayrıca idrarın ayrı

toplanması ile idrarda bulunabilecek patojen ve virüslerin alıcı ortama girişinin engellenmesi sağlanabilir.

Besi maddelerinin geri kazanılması ve tarımda uygulanması amacıyla idrarı ayrı toplayan tuvaletler özellikle Uganda, Nepal, Hindistan, El Salvador, Mali, Küba,



Şekil 3.6: İdrarı ayrı toplayan tuvaletler (Url-1)

Mısır gibi gelişmekte olan ülkelerde kullanılmaya başlanmıştır. Bunun dışında bu tuvaletlerin Almanya, İsveç, Norveç ve İsviçre gibi gelişmiş ülkelerde de kullanıldığı görülmektedir. Örneğin, İsviçre’de değişik bölgelerde ekolojik köy olarak adlandırılan yaşam alanlarına, idrarı kaynağında ayrı toplayan değişik tasarımlara sahip tuvaletler koymuşlardır. Tuvaletler tamamen kuru ya da az su sarf eden sifon suyuyla çalışmaktadırlar. Bu bölgelerde idrar genellikle ya yeraltında ya da yapının bodrum katı içerisinde yer alan tanklarda toplanmaktadır. Bu tanklar doldukları zaman, idrar tanklardan boşaltılarak yakında bulunan bir çiftliğe, tarımsal alanda gübre olarak kullanılmak üzere taşınmaktadır. Bu düşünceler ışığında, ECOSAN yaklaşımı ile,

- Besi maddelerinin geri kazanımı ile besi maddesi döngülerinin tamamlanması,
- Daha az su tüketimi ile temiz su kaynaklarının korunması,
- İnsan atıklarından kaynaklanabilecek patojenlerin su döngülerine girişini engelleyerek sağlık sorunlarının azaltılması,
- Tarımsal gelişimin sağlanması,

- Tarımsal gübre üretiminde daha az enerji girdisiyle, enerji alanında tasarruf sağlanması

konularında avantaj sağlanması hedeflenmektedir.

3.1. Sulama Suyu Standartları

Geri kazanılmış atıksuların yeniden kullanımına ilişkin standartlar birçok ülkede kullanılmaktadır. Çizelge 3.1’de Food and Agriculture Organization (FAO, 1985) tarafından yayımlanan sulama suyu standartları görülmektedir.

Çizelge 3.1: FAO Sulama Suyu Standartları (FAO, 1985).

Potansiyel Sulama Problemi	Birim	Kullanımda Sınır Değerler		
		Hiç	Dikkat Edilmeli	Çok Ciddi
Tuzluluk				
EC_w^1	mikromho/cm	700	700 - 3000	> 3000
yada TDS	mg/L	< 450	450 – 2000	> 2000
Sızıntı				
$SAR^2 = 0 - 3$ ve EC_w		> 0.7	0.7 - 0.2	< 0.2
3-6		> 1.2	1.2 - 0.3	< 0.3
6-12		> 1.9	1.9 - 0.5	< 0.5
12-20		> 2.9	2.9 - 1.3	< 1.3
20-40		> 5.0	5.0 - 2.9	< 2.9
Spesifik iyon toksisitesi				
Sodyum (Na)				
Yüzey sulama	SAR	< 3	3-9	> 9
Püskürterek sulama	me/I	< 3	> 3	
Klor (Cl)				
Yüzey sulama	me/I	< 4	4-10	> 10
Püskürterek sulama	m ³ /l	< 3	> 3	
Bor (B)	mg/L	< 0.7	0.7 - 3.0	> 3.0
Çeşitli etkiler				
Azot (NO ₃ -N) ³	mg/L	< 5	5-30	> 30
Bikarbonat (HCO ₃)	me/I	< 1.5	1.5 - 8.5	> 8.5
pH		Normal aralık 6.5-8		

Ülkemizde ise sulama suyu konusunda uyulması gereken parametreler Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği’nde yer almaktadır. Bu tebliğ, 7 Ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Resmî Gazete’de yayınlanmıştır. Tebliğin Yedinci Bölümü’nü “Arıtılmış Atıksuların Sulamada Kullanılması” bölümü oluşturmaktadır. Yapılmış olan çalışmada idrardan amonyum giderilip geri kazanımının tarımsal amaçlı kullanılabilirliği, Su Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği’nin Yedinci Bölümüne dayanarak irdelenmiştir.

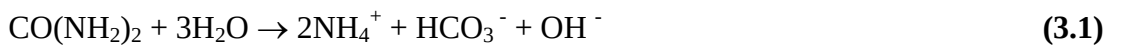
Çizelge 3.2: Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri (SKKY, 1991).

Kalite Kriterleri	I.Sınıf Su (çok iyi)	II.Sınıf Su (iyi)	III.Sınıf Su (kullanılabilir)	IV.Sınıf Su (ihtiyatla kullanılmalı)	V.Sınıf Su (zararlı – uygun değil)
EC ₂₅ x10 ⁶	0 - 250	250 - 750	750 – 2000	2000 – 3000	> 3000
Fekal Koliform 1/100 mL	0 - 2	2 – 20	20 - 100	100 – 1000	> 1000
pH	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5	6.5 – 9	> 9
NO ₃ ⁻ veya NH ₄ ⁺ (mg/L)	0 - 5	5 – 10	10-30	30 - 50	> 50

3.2. İnsan İdrarı

Evsel atıksuların tuvalet fraksiyonunda bulunan idrar ve dışkı, Bitki besi maddelerinin ana kaynağıdır. İnsan idrarı, evsel atıksularda bulunan besi maddelerinin önemli bir kısmını içermektedir (Jönsson vd., 1999; Larsen vd., 1996; Otterpohl, 2003). İdrarda bulunan önemli azot kaynakları amonyum azotu ve zamanla amonyuma dönüşen üre azotudur (Beler Baykal, 2003; Otterpohl vd., 2004).

İdrarın vücuttan ilk atıldığı anda, içinde bulunan azotun büyük bölümü üre olarak bulunmaktadır; fakat zamanla üreaz enzimi ile üre (CO(NH₂)₂), bikarbonat (HCO₃⁻) ve amonyuma (NH₄) dönüşmektedir. Amonyum ise, bitkilerin kullanımına uygun bir azot formudur. Bu dönüşüm (3.1)’de verildiği gibi gerçekleşmektedir.



Ürenin hidrolizi, idrardaki amonyum konsantrasyonunun ve pH'ın yükselmesine sebep olmaktadır. pH, taze idrarda 6 civarında iken, bekletilmesi süresince pH 9 ve daha fazlasına yükselebilmektedir (Beler Baykal, 2003).

Shayo (2003), yetişkin bir insanın yılda 400 litre idrar ürettiğini ve bu idrar içeriğinin yaklaşık 4 kg'ının azot, 0.4 kg'ının fosfor ve 0.9 kg'ının potasyumdan oluştuğunu belirtmektedir (Url-2).

İdrar, önemli bir besi maddesi kaynağı olmasına rağmen, idrarın geri kazanımı insan sağlığını tehdit edebilmektedir. Diğer atıksu fraksiyonlarına oranla daha düşük sayıda olsa bile, kaynağında ayrı toplanmış idrar da patojen ve doğada birikimde tehlikeye yol açabilecek hormon ile ilaç kalıntıları içerebilmektedir.

Sağlıklı bir bireyde idrar mesanede sterildir. İdrar vücut dışına taşındığı esnada, farklı türlerde bakteriler toplanır ve taze idrar boşalırken litrede 10000 bakteriden daha az sayıda bakteri içermektedir. % 80'ine *E.coli*lerin sebep olduğu idrar yolları enfeksiyonlarında önemli miktarda bakteri atılmaktadır. İdrarla birlikte vücuttan çıkan patojenler "*Leptospira interrogans*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi* ve *Schistosoma haematobium*"dur. Ayrıca, insan dışkısının idrarla teması ile fekal bulaşma olması büyük risklere sebep olmaktadır. Ayrı toplanmış idrarın taşınımı ve tarımsal amaçlı yeniden kullanımı konusunda sebep olduğu sağlık riskini ölçmek için (Höglund, 2001) yapmış olduğu çalışmada fekal bulaşma seviyesi saptanması gerekliliğini belirtmektedir.

3.3. İdrarın Doğrudan ve Dolaylı Olarak Tarımsal Amaçlı Kullanımı

Esasen ayrı toplanmış idrardan oluşan sarı su hacimsel olarak evsel atıksuyun %1'den daha az bir bölümünü oluşturmaya karşın, nütrientlerin çok büyük bir bölümünü içermektedir. Evsel atıksu içindeki azotun % 90'a yakın kısmı ile fosfor ve potasyumun yarısından fazlası bu fraksiyonda bulunmaktadır. Bunun yanında, sarı su tamamen steril olmamasına karşın, önemli miktarda patojenik mikroorganizma içermemektedir.

Yüksek miktardaki nütrient içeriğinden dolayı sarı suyun tarımsal alanlarda ya da peyzaj alanlarında gübre amaçlı kullanımı önerilmektedir. İdrardan kaynaklanabilecek hijyen riskini en aza indirmek amacıyla ise uygulamadan önce toplanan idrarın depolanması önerilmektedir (Höglund, 2001; WHO, 2006).

Literatürde genellikle sarı suyun, seyreltmenin ardından, doğrudan kullanımının yaygın olmasına rağmen (Jönsson, 2003; Simons ve Clemens, 2003; Vinneras vd., 2003; Pinsem vd., 2004), idrarın dolaylı kullanımlarının da araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Bayram, 2005; Beler Baykal, 2003, 2007; Beler Baykal vd., 2004, 2005, 2007; Beler Baykal ve Bayram, 2005; Ganrot, 2005; Kabdaşlı vd., 2006; Lind vd., 2000).

İdrarın doğrudan kullanımına örnek olarak Pinsem ve diğerleri (2004) tarafından, idrarın bitki gübresi olarak kullanılması konusunda saksı fesleğeniyle ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında bitkilere, idrar konsantrasyonu % 10, 20, 30, 40 ve 50 olan idrar numuneleri verilmiştir. Değişimi gözlemek amacıyla her hafta bitkilerin yaprakları sayılmış, yaprak sapı uzunluğu ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, % 30 idrar içeren numune uygulaması ile maksimum sayıda yaprak ve yaprak sapı yüksekliğinin elde edildiği belirlenmiştir. Bu orandan daha yüksek idrar içeriğine sahip numunelerin uygulandığı saksılarda ise, bitki gelişiminin olumsuz etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Höglund (2001) tarafından yapılan çalışmada ise, idrarın tarımsal amaçlı kullanımını kısıtlayan patojenik mikroorganizmalarla ilgili bir çalışma yapılmıştır. Çalışma sonucunda idrarın 6 ay süreyle 20 °C’de depolanması yoluyla idrardaki patojenik mikroorganizmalardan kaynaklanabilecek riskin minimum seviyeye indirilebileceği ifade edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bilgiler, idrarın tarımsal amaçlı kullanımı için WHO (2006) tarafından hazırlanmış olan rehber dökümanların esasını teşkil etmektedir.

İdrarın dolaylı kullanımına yönelik çalışmalar kısıtlı sayıda bulunmaktadır:

- ✓ İyon değişimi/adsorpsiyon yoluyla besi maddelerinin geri kazanımı
- ✓ Strüvit (MAP) çöktürmesi yoluyla besi maddelerinin geri kazanımı
- ✓ İyon değişimi/adsorpsiyon ve strüvit çöktürmesinin birlikte kullanılması yoluyla besi maddelerinin geri kazanımı

şeklinde ifade edilebilmektedir.

Strüvit (MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), eşit molar konsantrasyonda magnezyum, azot ve fosfor içeren kristal bir bileşiktir. Strüvit, sıkça karşılaşılan böbrek taşlarından biri olmasının yanısıra atıksu arıtma sistemlerine ait ekipmanlarda ve borularda kabuk olarak da görülmektedir. Günümüzde ise strüvit çöktürme yöntemi, atıksulardan fosforun geri kazanılması için etkin bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca çözünürlüğü oldukça düşük olan strüvit, içerdiği azot ve fosfor nedeniyle iyi

bir yavaş salınımlı gübre olarak da bilinmektedir ve çöktürme prosesinin verimi çözeltinin aşırı doygunluğuna, sıcaklığına, pH'sına ve çözeltideki yabancı iyonların varlığına bağlı olarak değişmektedir (Kabdaşlı vd., 2006; Başakçılardan Kabakçı vd. 2006).

Başakçılardan Kabakçı ve diğerleri (2006) tarafından yapılmış olan çalışmada, pH 9.5 ve 10'da gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarında idrardaki amonyak azotunun %87'sinin reaksiyonda yer aldığı saptanmıştır. Minimum MAP çözünürlüğünün gerçekleştiği pH olan pH 10.7'de ise amonyak azotu geri kazanımı %85.8'e düştüğü, buna karşılık ortofosfat ve magnezyumun geri kazanılma yüzdelerinin sabit kaldığı (sırasıyla %99.3 ve %99.7) ifade edilmektedir. Ayrıca, reaksiyona giren amonyak azotu, ortofosfat ve magnezyumun başlangıç molar konsantrasyon oranlarının reaksiyon verimini etkilediği, magnezyumun molar konsantrasyonunun diğer reaktanlara kıyasla fazla olması durumunda $\text{NH}_3\text{-N}$ ve $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ geri kazanımının arttığı saptanmıştır. İdrardaki amonyak azotunun başlangıç konsantrasyonunun diğer reaktanlara göre fazla olması durumunda elde edilen çökeltinin strüvit açısından daha saf olduğu görülmüştür. Bu çerçevede, idrardaki besi maddelerinin büyük kısmının çökelti fazına aktararak, geri kazanımının sağlandığı ifade edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğerleri (2006) tarafından yapılan çalışmada ise, insan idrarındaki azotun geri kazanımı amacıyla yapılan strüvit çöktürmesi çalışmalarında, idrar numunelerine magnezyum ve fosfat kaynağı olarak $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, kaynaktan ayrılmış insan idrarındaki azotun geri kazanımı için strüvit çöktürmesinin uygulanabilir bir proses olduğu; strüvit çöktürmesi için optimum pH aralığının pH 8-9.5 olduğu ve bu aralıkta pH'ın artmasıyla birlikte çökeltme veriminin arttığı ifade edilmiştir.

Udert ve diğerleri (2003a, 2003b, 2006) tarafından yapılan çalışmalarda ise, idrardaki ortofosfatın çöktürme prosesleri ile katı faza aktarımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, çökeltme reaksiyonları neticesinde çöken minerallerin büyük kısmını, fosfat mineralleri olarak bilinen strüvit (MAP) ve hidroksi apatitin (HAP) oluşturduğu bildirilmiştir. Ölçümler ve simulasyonlar sonucunda, seyreltilmemiş idrarda bulunan çözünmüş ortofosfatın %30'undan fazlasının, çökeltme reaksiyonlarıyla çökelti fazına geçebileceği belirlenmiştir (Udert vd., 2006).

3.4. Kaynakta Ayrılmış İnsan İdrarından Amonyumun Klinoptilolit Kullanılarak İyon Değişimi/Adsorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı

Kaynakta ayrılmış insan idrarından amonyumum klinoptilolit kullanılarak geri kazanımı konusunda, literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Klinoptilolit ile iyon değişimi yoluyla ayrı toplanmış idrardan amonyum giderimi ve geri kazanımı konusunun irdelendiği bir çalışma sonucunda (Beler Baykal vd., 2004), klinoptilolit % 98'e varan verimlerde amonyum tuttuğu ve % 63'e varan verimlerde tuttuğu amonyumu desorpsiyon ile bıraktığı bulunmuştur. Bu çalışmadan yola çıkılarak Beler Baykal ve diğerleri (2005) tarafından yapılmış bir çalışma daha bulunmaktadır. Bu çalışmada idrardan amonyumun giderilip geri kazanılmasına ek olarak geri kazanılan ürünün tarımsal açıdan kullanılabilirliği irdelenmiştir. Literatürde idrardan klinoptilolit ile amonyum giderimi ve geri kazanımı konusunda yapılmış olan başka bir çalışma da 2005 yılında Bayram tarafından gerçekleştirilmiştir (Bayram, 2005). Çalışmada, idrardaki potasyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulmasının ardından geri kazanımı araştırılmıştır.

Kaynakta ayrılmış insan idrarından amonyumum klinoptilolit kullanılarak geri kazanımı konusunda, Ganrot (2005) tarafından yapılmış olan çalışmada, amonyumun yanı sıra idrardaki diğer gübre etkin maddelerin geri kazanımı ve yeniden kullanımına yönelik çalışmalarla ilgili olumlu sonuçlara varılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, klinoptilolit ile iyon değişiminin yanında, idrara MgO ilavesi yapılarak gübre etkin maddelerin katı faza geçmesi sağlandığı takdirde, idrardaki fosforun tamamının, potasyumun % 22-64'ünün ve kalsiyumun % 2-5.6 kadarının geri kazanılabildiği ifade edilmektedir.

İdrarın tarımsal amaçlı gübre olarak kullanımına yönelik yapılmış olan bir diğer çalışmada (Beler Baykal vd., 2007), *Ficus elastica* (kauçuk) bitkisi üzerinde idrarın doğrudan ve klinoptilolit ile işlem gördükten sonra elde edilen ürün yoluyla dolaylı kullanımının karşılaştırılması, ön çalışma niteliğinde hedeflenmiştir. Bu bitki ile hazırlanmış üç saksı bir yıl boyunca benzer şartlar altında büyümeye tabi tutulmuş, takiben saksılara, birincisi, toplandıktan sonra 11 hafta bekletilen idrar numunesi, ikincisi idrarla muamele edilmiş klinoptilolit ve üçüncüsü de suni gübre olmak üzere 3 farklı "gübre" uygulanarak gözlemler yapılmıştır. ECOSAN yaklaşımı paralelinde kaynakta ayrılmış idrarın değerlendirilmesi çerçevesinde önerilen idrarın doğal bir zeolit olan klinoptilolit ile muamele edilerek idrardaki nütrientlerin katı faza transferi

ile oluşan ürünün *ficus elastica* bitkisine gübre amaçlı uygulanmasına yönelik ön çalışmalarda, önerilen yöntemin olumlu sonuçlar verdiği ve suni gübre sonuçlarından geri kalmadığı izlenmiştir. Yapılan karşılaştırmalı çalışmada, sadece idrarla yapılan doğrudan uygulamada bitkinin büyümesinde ve toprağın su tutma kapasitesinde aksaklıklar görülmüştür.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada amaç, tarımsal açıdan önemli bir besi maddesi kaynağı olan idrarın klinoptilolit ile muamele edilmesiyle elde edilen ürünün tarımda gübre olarak kullanılabilirliğinin irdelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar karakterizasyonu, gübre etkin maddenin elde edilmesi ve gübre değeri olan besi maddelerinin geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Besi maddelerinin geri kazanımının yanı sıra, idrarın işlenmesinin tarımda uygulama açısından olumsuz etkiye sahip olan patojen mikroorganizmaları temsilen Toplam Koliform, Fekal Koliform, *Enterococcus* ve *E. coli* bakterileri ile tuzluluğun giderimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, kaynakta ayrılmış idrar numunelerinin depolama süresince karakterizasyonundaki değişimler gözlenmiştir. İkinci aşamada iyon değişimi yöntemi kullanılarak klinoptilolit üzerinde gübre etkin maddeler olan amonyum, fosfat ve potasyum tutulmuştur. Son aşamada ise desorpsiyon yöntemiyle, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, doymuş klinoptilolit yüzeyinde tutulan gübre etkin maddelerin geri kazanılma potansiyeli değerlendirilmiştir. Elde edilen ürünün bir kısmı ise toprağa uygulanarak, çim bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1. İyon Değiştirici

Çalışmada iyon değiştirici olarak kullanılan klinoptilolit, Manisa- Gördes yöresinden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan klinoptilolit 1-2 mm dane boyutu arasında seçilmiş ve distile su ile iyice yıkanıp, tozdan arındırılarak oda şartlarında kurutulmuştur.

Deneysel çalışma öncesi yapılan literatür araştırmalarında klinoptilolit için sodyum formunun en uygun form olduğu görüldüğünden (Koon ve Kaufmann, 1975; Booker vd., 1996), bu çalışmada Gördes klinoptiloliti şartlandırma yapılarak sodyum formuna çevrildikten sonra kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: Gördes klinoptilolitinin kimyasal analizi (Url-3).

Bileşen	İçerik (%)
SiO ₂	65-72
Al ₂ O ₃	10-12
Fe ₂ O ₃	0.8-1.9
TiO ₂	0-0.1
CaO	2.5-3.7
MgO	0.9-1.2
Na ₂ O	0.3-0.65
K ₂ O	2.3-3.5

Klinoptiloliti sodyum formuna çevirmek için distile su ile hazırlanan NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için klinoptilolit, pleksiglas kolonlara hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuş ve peristaltik pompa kullanılarak iyotsuz sofr tuzu ile hazırlanmış 1 M NaCl çözeltisi 2 gün boyunca 1 BV/saat debi ile kolondan geçirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra kolon boşaltılmış ve klinoptilolit distile su ile yıkanıp oda şartlarında kurutularak kullanılacağı zamana kadar saklanmıştır. Klinoptilolit, deneylerde kullanılmadan önce 1 saat süreyle 105°C sıcaklıkta, etüvde kurutulduktan sonra 1 saat desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir.

4.2. İdrar numuneleri

Kaynağında ayrı toplanmış insan idrarı kullanılmıştır. Numuneler yaşları 15 ile 60 arasında değişen 8 – 19 kişiden alınmıştır. Bir cinsten (kadın ya da erkek) alınan numuneler, toplam numune içeriğinin en fazla % 53'ünü oluşturmuştur. Kişiler ilaç kullanarak/kullanmayarak günlük besinlerini değiştirmeden numune vermişlerdir. Numuneler maksimum 24 saat içerisinde toplanarak, sürekli ayrı toplanan idrarı temsil etmesi amacıyla karıştırılmıştır.

Yapılmış olan çalışmada beş farklı idrar numunesi kullanılmıştır. Bu numunelerden % 100 idrar adıyla anılan idrar numunesinin, musluk suyu ilave edilerek farklı

oranlarda seyreltilmeleri de hazırlanmıştır. Burada amaç idrarın kaynağa ayrılması sırasında, su ile çalışan tuvaletlerde gerçekleşen idrar seyrelmesine benzer şekilde seyreltme yaparak, uygulamaya yönelik olarak sifon suyu ile seyrelmiş idrarın karakterizasyonundaki değişimi gözlemlemektir. Bu amaçla, %100 idrar numunesi %3, %30 ve %50 oranlarında seyreltilerek %3 idrar, %30 idrar ve %50 idrar numuneleri hazırlanmıştır (Çizelge 4.2).

Tüm numuneler üre hidrolizinin tamamlanarak, ürenin tamamının amonyuma dönüşümünü sağlamanın yanı sıra idrarda bulunan patojen mikroorganizmalardan kaynaklanabilecek riskin elimine edilmesi amacıyla en az 6 ay boyunca, 20±5 °C sıcaklıkta depolanmıştır.

Seyreltilmiş (%3, %30, %50, %100 idrar numuneleri) ve seyreltilmemiş (İdrar 1, İdrar 3, İdrar 4, İdrar 5) idrar numunelerinin en az 62 gün, en fazla ise 191 gün süresince parametre değişimleri incelenmiştir.

Çizelge 4.2: İdrarların seyreltme oranlarına göre elde edilen idrar numuneleri.

İdrar Numunesi	Seyreltme Uygulaması	Uygulanan Seyreltme Oranı	Elde Edilen Numuneler
Seyreltme Uygulanmamış Numuneler			
İdrar 1	Yapılmadı	-	İdrar 1
İdrar 3	Yapılmadı	-	İdrar 3
İdrar 4	Yapılmadı	-	İdrar 4
İdrar 5	Yapılmadı	-	İdrar 5
Seyreltme Uygulanmış Numuneler			
%100	Yapıldı	%3, %30, %50	%3 idrar %30 idrar %50 idrar %100 idrar

4.3. Numuneleme ve Analiz Yöntemleri

İdrar karakterizasyonu amacıyla, idrar numunelerinde amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneylerinde kullanılan idrar numuneleri kolona beslenmeden önce HCl (hidroklorik asit) ilave edilerek pH ayarı yapılmış, pH 6.5-7.0 aralığına düşürülmüştür. Deneyler süresince sıvı fazdaki amonyum, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonları takip edilmiş, amonyum konsantrasyonunun sabit değere ulaştığı sürelerde deneylere son verilmiştir.

Desorpsiyon deneyleri sırasında otomatik numune alıcı ile sürekli olarak çıkış suyu numuneleri alınarak numunelerde amonyum, potasyum, ortofosfat, pH, elektriksel iletkenlik ölçülmüştür. Bir set desorpsiyon deneyi için de bu parametrelere ek olarak Toplam Koliform, Fekal Koliform, *E.coli*, *Enterococcus* ölçümleri yapılmıştır. Şebeke suyu numunelerinde de aynı parametrelere ait değerler ise, elle alınmış numunelerde ölçülmüştür.

Amonyum konsantrasyonları Orion model 720A iyonmetre ve 93 – 18 amonyum elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. Sodyum ve potasyum analizleri Jenway PFP7 marka flame fotometre kullanılarak yapılmıştır. pH, Orion marka 310A iyonmetreyle; iletkenlik ise WTW İnolab marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Diğer parametreler Standard Metodlar'da belirtilen yöntemlerle ölçülmüştür (APHA, 1998).

4.4. Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler

Deneysel çalışmalar esas olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, kaynaktan ayrılmış idrar numuneleri toplanmış ve en az 6 ay süresince depolanmıştır. Depolama başlangıcında ve depolama süresince, idrar karakterizasyonundaki değişimi gözlemek amacıyla amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İdrarın depolanmasının ardından, ikinci aşamada klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri yapılmıştır. Son aşamada ise klinoptilolit yüzeyinde tutulan besi maddelerinin desorpsiyon yoluyla geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen gübre etkin maddenin bir kısmı ise saksı deneylerinde toprağa uygulanarak, çim bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.

4.4.1. İdrarın depolanması ve idrar karakterizasyonu

İdrar, depolama süresince gerçekleşen çeşitli reaksiyonlar dolayısıyla karakterizasyonunda değişimler gösteren bir çözeltidir. İdrar karakterizasyonundaki

bu değişimlerden ötürü, idrarın deneylerde kullanılmadan önce depolanması ve depolanma süresince karakterizasyonundaki değişimlerin takip edilmesi çalışmaları yapılmıştır. Yapılmış olan çalışmada, Bölüm 4.2’de belirtildiği gibi, beş farklı seyreltilmemiş idrar numunesi ile bunlardan bir tanesinin seyreltilmesiyle hazırlanan 3 adet seyreltilmiş idrar numunesi kullanılmıştır.

Depolanmış idrar karakterizasyonunda kaynakta ayrılmış idrar numuneleri toplanmış ve idrarın tarımda kullanımında risk oluşturabilecek patojenik mikroorganizmaların büyük kısmının elimine edilmesi amacıyla, Höglund (2001) tarafından belirtilen en uygun süre boyunca, en az 6 ay süresince depolanmıştır.

Depolama başlangıcında ve depolama süresince, idrar karakterizasyonundaki değişimi gözlemek amacıyla amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, literatürde eksikliği görülen idrarın depolanması süresince NH_4^+ /TKN oranı değişimi ile PO_4^{3-} /TP oranı değişimi, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş numunelerin tamamında belirlenmiştir.

4.4.2. Klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri

İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde besi maddesi tutulması deneylerinde, öncelikle en uygun yüzey yüklemesi oranının belirlenmesi amacıyla aynı idrar numunesi (İdrar 4) kullanılarak, Çizelge 4.3’te belirtilen deney koşullarında, farklı başlangıç yüzey yüklemesi oranları denenmiştir. Bu deneyler sırasında idrardaki amonyum, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri takip edilerek, bu parametreler için giderim oranları belirlenmiştir.

En uygun başlangıç yükleme oranının belirlenmesinin ardından, belirlenmiş olan bu oran ile diğer idrar numuneleri kullanılarak, Çizelge 4.4’te belirtilen deney koşullarında, klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Kolon deneylerinde 1-2 mm dane boyutundaki Gördes klinoptiloliti kullanılmıştır. Çalışmalarda 40 ve 50 cm boyunda, 2.6 ve 3.6 cm iç çapında pleksiglas kolon ile Masterflex peristaltik pompa kullanılmıştır. %100 geri devirli kolonlar sabit debi ile yukarıya doğru akışla beslenmişlerdir (Şekil 4.1).

Çizelge 4.3: En uygun yüklemenin belirlenmesi deneylerine ait deney koşulları.

Başlangıç amonyum yüklemesi (mg NH ₄ ⁺ /g klinoptilolit)	İdrar hacmi (mL)	Debi (mL/dk)	Kolon çapı (cm)	Yatak yüksekliği (cm)	Klinoptilolit miktarı (g)
6.8	238	10.0	2.6	72.0	320
10	238	10.0	2.6	36.0	160
15	550	7.5	2.6	60.0	250
25	550	7.5	3.6	24.0	150



Şekil 4.1: %100 geri devirli kolonda klinoptilolit yüzeyine idrardaki besi maddelerinin yüklenmesi deneyi.

Çizelge 4.4: Farklı idrar numuneleri kullanılarak, klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneylerine ait deney koşulları.

Başlangıç Amonyum						
İdrar Numunesi	Yüklemesi (mg NH ₄ ⁺ / g klinoptilolit)	İdrar hacmi (mL)	Debi (mL/dk)	Kolon çapı (cm)	Yatak yüksekliği (cm)	Klinoptilolit miktarı (g)
Seyreltme Uygulanmamış Numuneler						
İdrar 1	10	230	10	2.6	25	109
İdrar 3	10	513	10	3.6	43	285
İdrar 4	10	238	10	2.6	36	160
%100 idrar	10	355	11	2.6	49	203
Seyreltme Uygulanmış Numuneler						
%3 idrar	10	2222	10	3.6	10	50
%30 idrar	10	1231	9	3.6	37.5	250
% 50 idrar	10	444	10	2.6	34	150

4.4.3. Klinoptilolit yüzeyinden besi maddesi geri kazanılması deneyleri

Deneysel çalışmaların bu aşamasında, idrardan adsorpsiyon/ iyon değişimi deneyleriyle klinoptilolit yüzeyinde tutulan besi maddelerinin geri kazanım potansiyelinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu aşamada, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzeştirmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, klinoptilolit yüzeyine aktarılan besi maddelerinin desorpsiyon yoluyla geri kazanımı incelenmiştir. Farklı idrarlar ile yüklenerek, yüzeyi besi maddeleri ile doymuş klinoptilolit üzerinden 5 dakika temas süresi ile şebeke suyu geçirilmiş ve tutulan gübre etkin maddelerin desorpsiyon prosesi sonucunda geri kazanım oranları incelenmiştir. Desorpsiyon deneylerine ait deneysel koşullar, Çizelge 4.5’de belirtilmektedir.

Çizelge 4.5: Desorpsiyon deneylerine ait deney koşulları.

Yüklemede kullanılan idrar numunesi	Desorpsiyon temas süresi (dk)	Debi (mL/dk)	Kolon çapı (cm)	Yatak yüksekliği (cm)	Klinoptilolit miktarı (g)
Seyreltme Uygulanmamış Numuneler					
İdrar 1	5	10	3.6	4.9	25
İdrar 3	5	10	3.6	4.9	25
İdrar 4	5	10	3.6	4.9	25
%100 idrar	5	10	3.6	4.9	25
Seyreltme Uygulanmış Numuneler					
%3 idrar	5	10	3.6	4.9	25
%30 idrar	5	10	3.6	4.9	25
% 50 idrar	5	10	3.6	4.9	25

Çalışmalarda 40 ve 50 cm boyunda, 2.6 ve 3.6 cm iç çapında pleksiglas kolon ile Masterflex peristaltik pompa kullanılmıştır. %100 geri devirli kolonlar, sabit debi ile yukarıya doğru akışla beslenmişlerdir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Klinoptilolit yüzeyindeki besi maddelerinin desorpsiyonla geri kazanımı deneyi.

4.4.4. Bitki deneyleri

Bitki deneylerinde amaç, yüzeyine gübre etkin madde yüklenmiş klinoptilolit, çim bitkisinin gelişmesi üzerindeki etkisini gözlemlemektir. Bu amaçla, saksılardan birine yükleme deneyinden çıkmış olan klinoptilolit uygulanırken, saksılardan bir diğerine kontrol amaçlı olarak, gübre etkin madde uygulanmamıştır. Ekim yapılan diğer saksılara ise, yüzeyi besi maddesi ile doymuş klinoptilolit, kimyasal gübre ve doğrudan idrar uygulamasıyla karşılaştırılması amacıyla eşdeğer azot içeren kimyasal gübre, doğrudan uygulanan %3 idrar, %30 idrar ve %100 idrar numuneleri verilmiştir.

Bitki deneylerinde 6 l'lik saksılara, karışık çim tohumu (%20 Festuca rubra comutata tatjana, %20 Festuca rubra mystic, %10 Festuca rubra comutata belleair, %20 Festuca rubra trichophylla grenlight, %20 Agrotis tenius golfi, %20 Lolium perenne esquire) ile birlikte; uzmanların önerileri doğrultusunda, genellikle çim bitkisi için uygun yetiştirme ortamını sağlayan torf ve perlit konularak ekim yapılmıştır. Kimyasal gübre üreticisi (EUFLOR) tarafından tavsiye edildiği üzere, 100 m²'ye 3 kg gübre verileceği kabul edilerek, kimyasal gübre ilave edilen saksıya 2.5 g NPK gübresi verilmiştir. Bu miktar 0.5 g saf azota eşdeğer olduğundan, diğer saksılara verilecek gübre miktarları da kimyasal gübredeki saf azot miktarı baz alınarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6: Uygulanan gübre türüne göre saksı içerikleri.

Saksı numarası	Saksı içeriği	İlave edilen gübre miktarı
1	Torf+ Perlit	--
2	Torf+ Perlit+ Yüzeyi doymuş klinoptilolit	71 g
3	Torf+ Perlit+ %3 idrar	2860 mL
4	Torf+ Perlit+ %30 idrar	317 mL
5	Torf+ Perlit+ %100 idrar	113 mL
6	Torf+ Perlit+ Kimyasal gübre	2.5 g

Bitkiler (Şekil 4.3) ortalama 20 °C sıcaklıkta gündüz güneş ışığını alabilecekleri ortamda yetiştirilmiştir. Deneylerin ilk 4 haftası boyunca geceleri aydınlatma yapılmış ortamda bulundurulmuşlardır. Deneylerin ilk 2 haftası boyunca her gün ortalama 200 mL; üçüncü haftadan itibaren ise 3 günde bir defa 200 mL şebeke suyu ile sulanmışlardır.



Şekil 4.3: Farklı içeriklere sahip saksıların çim ekiminden sonraki görünümü.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç, tarımsal açıdan önemli bir besi maddesi kaynağı olan idrarın klinoptilolit ile muamele edilmesiyle elde edilen ürünün tarımda gübre olarak kullanılabilirliğinin irdelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar karakterizasyonu, gübre etkin maddenin elde edilmesi ve gübre değeri olan besi maddelerinin geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır.

5.1. İdrar Karakterizasyonu

İdrar, depolama süresince gerçekleşen çeşitli reaksiyonlar dolayısıyla karakterizasyonunda değişimler gösteren bir çözelti olduğundan, idrarın deneylerde kullanılmadan önce depolanması ve depolanma süresince karakterizasyonundaki değişimlerin takip edilmesi çalışmaları yapılmıştır. Depolama başlangıcında ve depolama süresince, idrar karakterizasyonundaki değişimi gözlemlemek amacıyla amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında literatürde eksikliği görülen seyreltilmiş idrar karakterizasyonunun depolama süresince değişimi konusunda da önemli bulgular ortaya konmuştur. Ayrıca, idrarın depolanması süresince ürenin hidrolizi reaksiyonu sonucunda görülen ve idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak dolaylı kullanımında bir alternatif olan iyon değişimi prosesi için önem taşıdığı düşünülen NH_4^+/TKN oranı değişimi, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş numunelerin tamamında belirlenmiştir. Aynı zamanda, çeşitli çökelme reaksiyonlarının etkisiyle gösterdiği değişim literatürde (Udert vd., 2003a, 2003b) araştırma konusu olmuş fosforla ilgili olarak, $\text{PO}_4^{3-}/\text{TP}$ oranı değişimi, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş numunelerin tamamında belirlenerek, idrardaki toplam fosfor konsantrasyonunun, idrarın depolanma periyodu boyunca hangi oranlarda ortofosfat konsantrasyonundan oluştuğu ortaya konmaya çalışılmıştır.

Taze İdrar Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada, toplanmış olan idrar numunelerinin vücuttan çıkışlarından itibaren maksimum 24 saat içinde karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda, uygulamada kullanılan ayırık sistemleri temsil etmesi amacıyla idrar numuneleri karıştırıldıktan sonra amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 5.1). İdrar kişiden kişiye farklılık gösteren bir çözelti olmasından ötürü, ölçülen parametrelere ait değerler arasında farklılıklar bulunmaktadır.

Taze idrar karakterizasyonunda yapılan ölçüm sonuçlarından görüldüğü gibi, tuzluluğu temsilen elektriksel iletkenlik parametresine ait değerler dikkate alındığında, idrarın doğrudan kullanımı uygun görülmemektedir. İdrarın iletkenliği izin verilen değer aralığındaki maksimum değerden çok yüksektir. İdrarda bulunan iletkenliğin ortalama değeri, SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nden IV.Sınıf Su (ihtiyatla kullanılabilir) iletkenlik limit değerinin yaklaşık 5 katıdır. Bu bulgu, Pinsem (2004)'in belirtmiş olduğu sonuçla örtüşmekte ve bulgusunun açıklaması olmaktadır. Pinsem (2004)'ün yaptığı çalışmada, idrarın en az % 30 seyrelmiş olarak kullanılmasının uygun olduğu, % 30'nin üzerinde seyreltmeler uygulandığında bitkinin olumsuz etkilendiği ifade edilmektedir.

Yapılan karakterizasyonda, idrar pH'ının SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nden V. Sınıf Su (zararlı) kapsamına girdiği görülmektedir. Bununla beraber, idrarın amonyum konsantrasyonu III. Sınıf Su (kullanılabilir) limitlerinin üzerindedir. İdrarda bulunan amonyum konsantrasyonu izin verilen maksimum değerin 15 katıdır.

İdrarın tarımsal amaçlı doğrudan kullanımı kapsamında, zengin besi maddesi içeriğinden ötürü gübre etkin madde olarak kullanımı önerildiğinden, sulama suyu olarak değerlendirilmemektedir. Ancak, pH ve tuzluluğu temsilen elektriksel iletkenlik gibi amonyumun da bitki gelişiminde olumsuz etkilere neden olabileceği durumu göz önünde bulundurularak, kontrol altında tutulması gereken bir parametre olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda, taze idrardaki pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum parametrelerine ait değerler incelendiğinde, taze idrarın SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nde izin verilen limitlerin üzerinde bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1: Taze idrar karakterizasyonu.

Parametre	Aralık	Ortalama
Amonyum (mg/L)	328- 775	552
TKN (mg/L)	5640- 6840	6240
Ortofosfat (mg/L)	390- 740	565
Toplam Fosfor (mg/L)	420- 750	585
KOİ (mg/L)	6840- 8990	7915
Sodyum (mg/L)	2010- 3700	2855
Potasyum (mg/L)	1300- 1540	1420
pH	5.81- 6.02	5.92
İletkenlik (mikromho/cm)	14570- 20000	17285

Ayrıca bir numune için, tabloda yer almayan Toplam Koliform ve Fekal Koliform ölçümleri de yapılmıştır. Numunede Toplam Koliform ve Fekal Koliform değeri, sayılamayacak kadar çok (TNTC) olduğu görülmüştür. Ölçülmüş olan bu değer, SKKY Sulama Suyu Kriterleri’nden IV.Sınıf Su (ihtiyatla kullanılabilir) için belirtilen Fekal Koliform değer aralığındaki limit değerın çok üzerindedir.

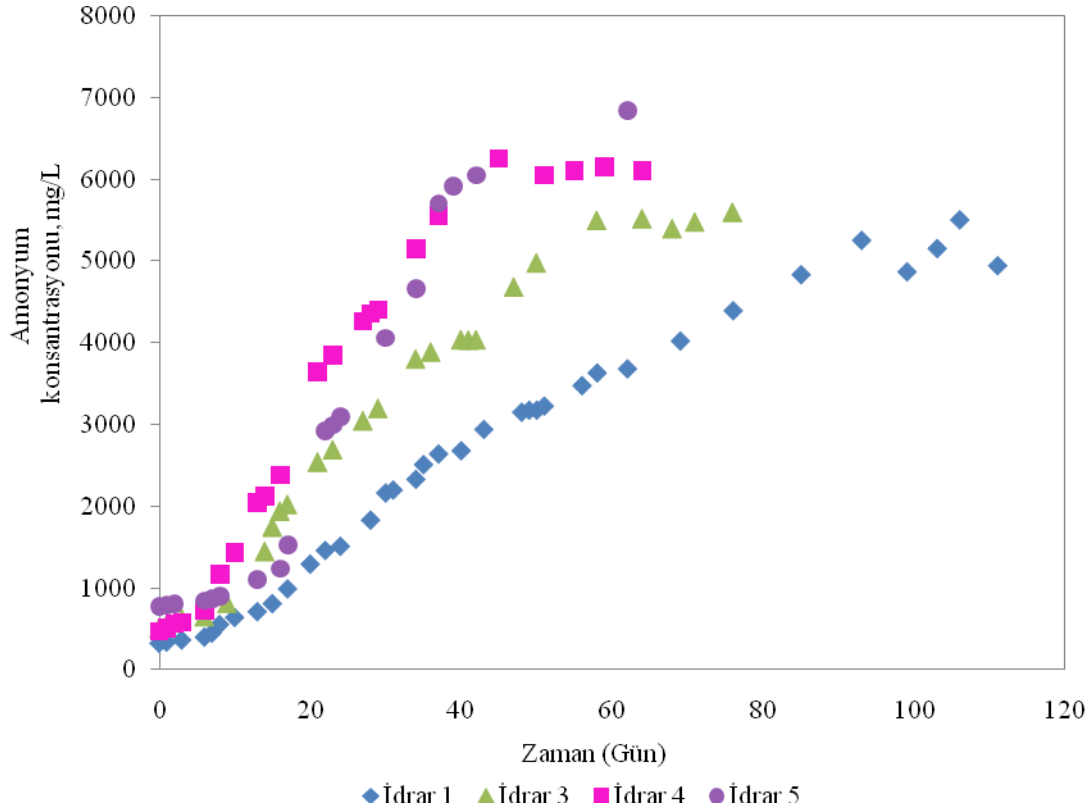
Yapılmış olan taze idrar karakterizasyonu çerçevesinde, ölçülen parametrelerin “kullanılabilir” limitlerin üzerinde olmasından dolayı, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak doğrudan kullanımının sakıncaları olabileceği sonucuna varılmaktadır.

Depolanmış İdrar Karakterizasyonu

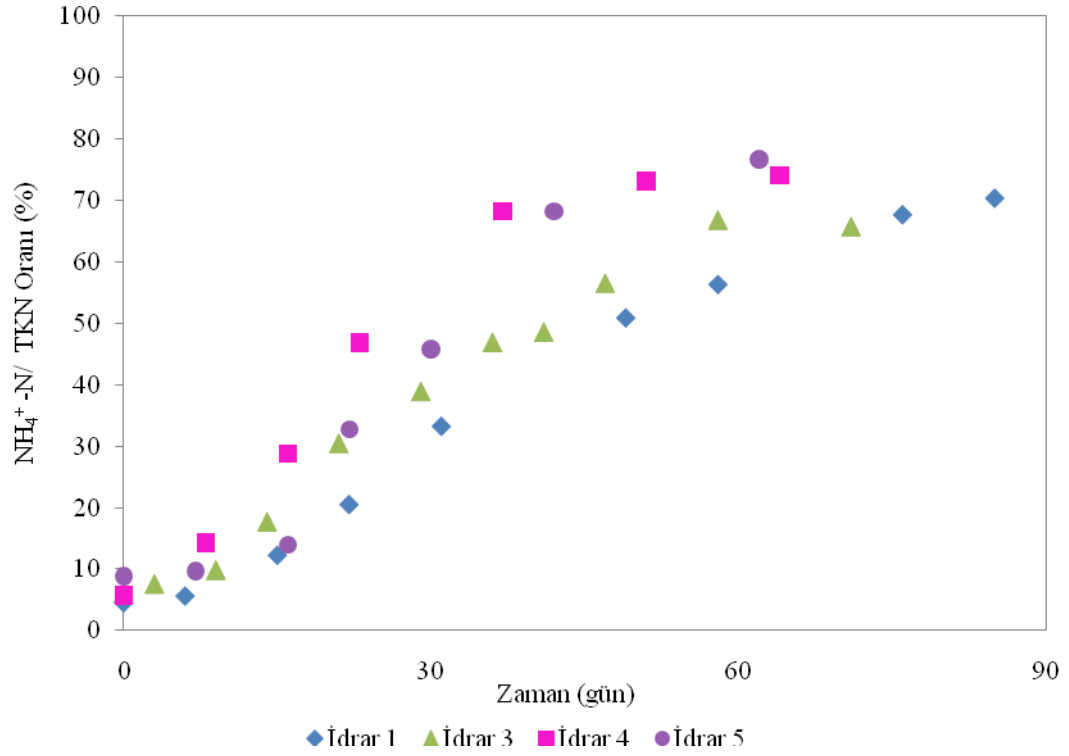
Depolama süresince, idrar karakterizasyonundaki değişimi gözlemlemek amacıyla amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, literatürde eksikliği görülen idrarın depolanması süresince NH_4^+ /TKN oranı değişimi ile PO_4^{3-} /TP oranı değişimi, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş numunelerin tamamında belirlenmiştir.

Amonyum ve TKN

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi idrardaki amonyum konsantrasyonu, **(3.1)** uyarınca ürenin hidroliz reaksiyonuyla amonyuma dönüşmesinden dolayı, depolama süresince artmaktadır. Amonyum konsantrasyonundaki değişim, Şekil 5.1’de görülebileceği gibi, depolama başlangıcından itibaren ilk 45 gün içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleşirken, bu noktadan sonra konsantrasyondaki değişim hızı azalmaktadır. Bütün numuneler için ürenin amonyuma dönüşmesinin durduğu, amonyum konsantrasyonunun değişmediği ortak bir nokta söylemek mümkün olmamaktadır. Buna karşın numunelerin çoğunda, Şekil 5.2’de görülebileceği gibi idrarın depolanmasının 60. gününden sonra TKN konsantrasyonunun yaklaşık %70’ini amonyum konsantrasyonunun oluşturduğunu söylemek mümkündür.

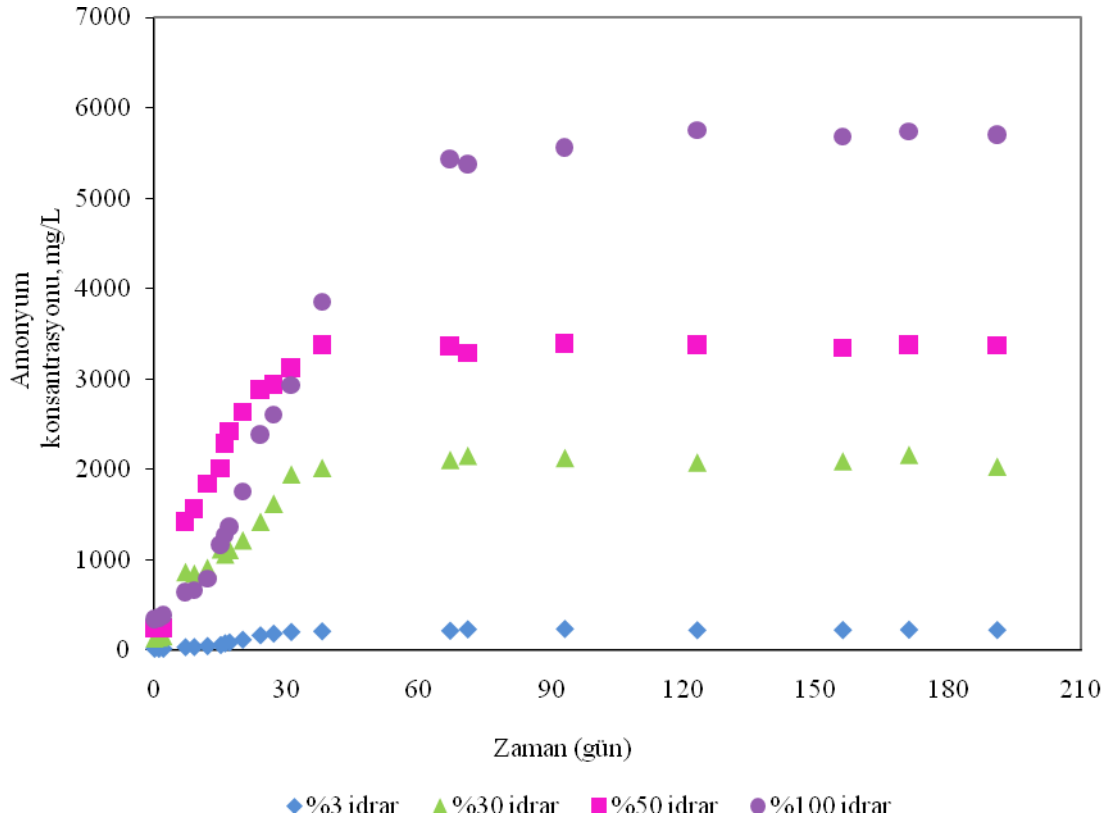


Şekil 5.1: İdrarda amonyumun konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.



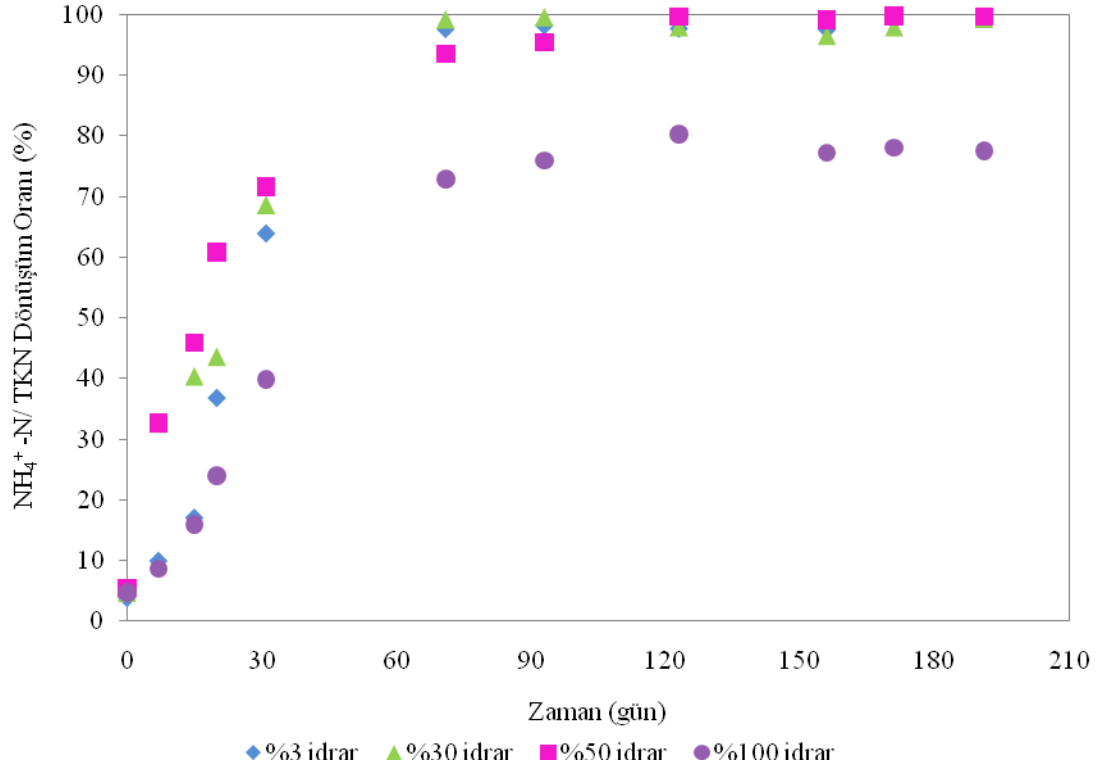
Şekil 5.2: İdrarda amonyum azotunun TKN azotuna oranının depolama süresince değişimi.

Seyreltilerek hazırlanmış olan %3, %30, %50 idrarlarının amonyum konsantrasyonlarındaki değişim ise Şekil 5.3'te görülebileceği gibi, seyreltme uygulanmadan depolanmış olan %100 idrar numunesine göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Seyreltilmiş idrarlarda amonyum konsantrasyonu yaklaşık 40. günden sonra önemli bir değişim göstermezken, seyreltilmemiş numunede amonyum konsantrasyonunun önemli bir değişime uğramadığı nokta yaklaşık 70. gün olarak görülmektedir.



Şekil 5.3: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda amonyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Şekil 5.4'te ise, seyreltilerek hazırlanmış numunelerde ve %100 idrarda bulunan amonyum azotunun TKN'ye oranının zaman içerisindeki değişimi görülmektedir. Şekilde de görülebileceği üzere, seyreltilmiş idrar numunelerinde amonyum/ TKN oranı yaklaşık 60 günde %100'e yaklaşmaktayken, seyreltmede kullanılmış olan %100 idrar numunesinde bu oran; seyreltilmeden depolanmış idrarlardakine benzerlik gösterdiği ve ancak 70. günden itibaren %70 civarında olduğu görülmektedir.



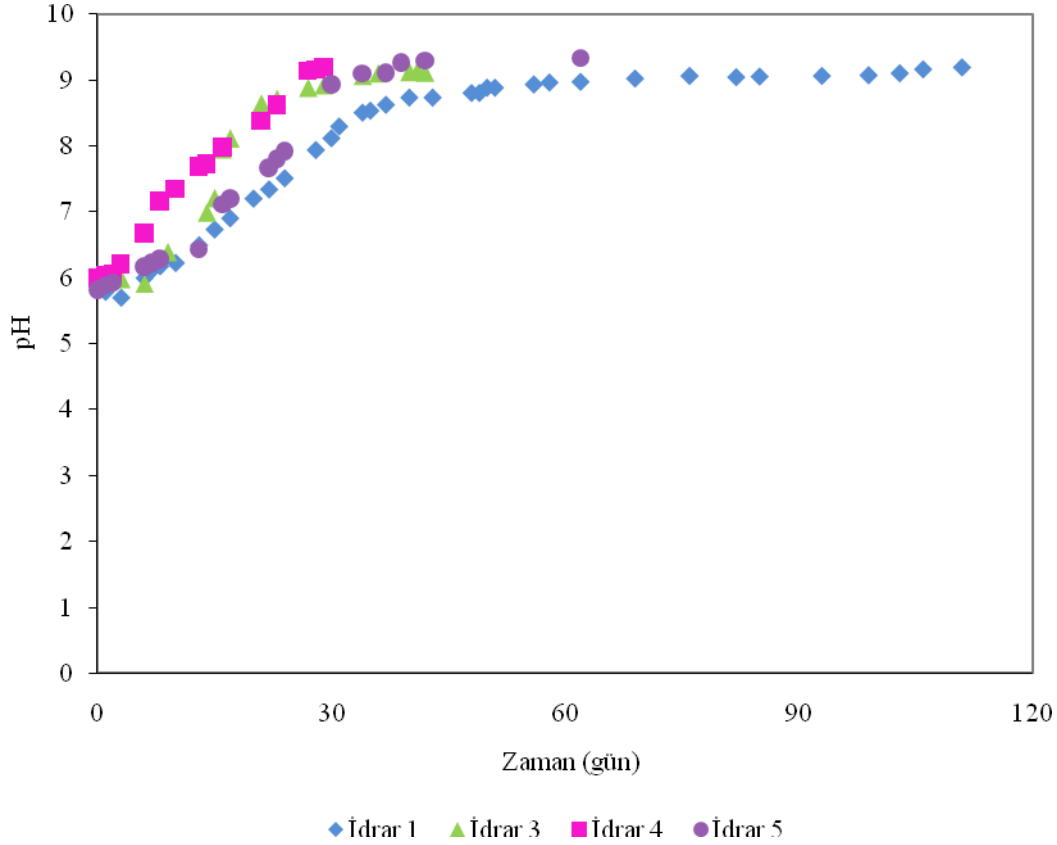
Şekil 5.4: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda amonyum azotu/ TKN azotu oranının depolama süresince değişimi.

Literatürde NH_4^+/TKN oranı değişimi ile ilgili olarak yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak bu oranın, idrarda üre hidrolizinin gerçekleştiği ve tamamlandığı süreleri takip etmek açısından önem taşıdığı düşünülmektedir. Aynı zamanda, NH_4^+/TKN oranı değişiminin durduğu, bir başka deyişle idrardaki ürenin amonyuma dönüşümüne neden olan hidroliz reaksiyonunun tamamlandığı süreleri belirlemenin, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak dolaylı kullanımında bir alternatif olan iyon değişimi prosesi için önemli olduğu düşünülmektedir. Yapılmış olan bu çalışmada amonyum konsantrasyonunun değişmediği ya da konsantrasyon değişiminin büyük ölçüde tamamlandığı süreler belirlenerek, literatüre katkı sağlandığı düşünülmektedir.

pH

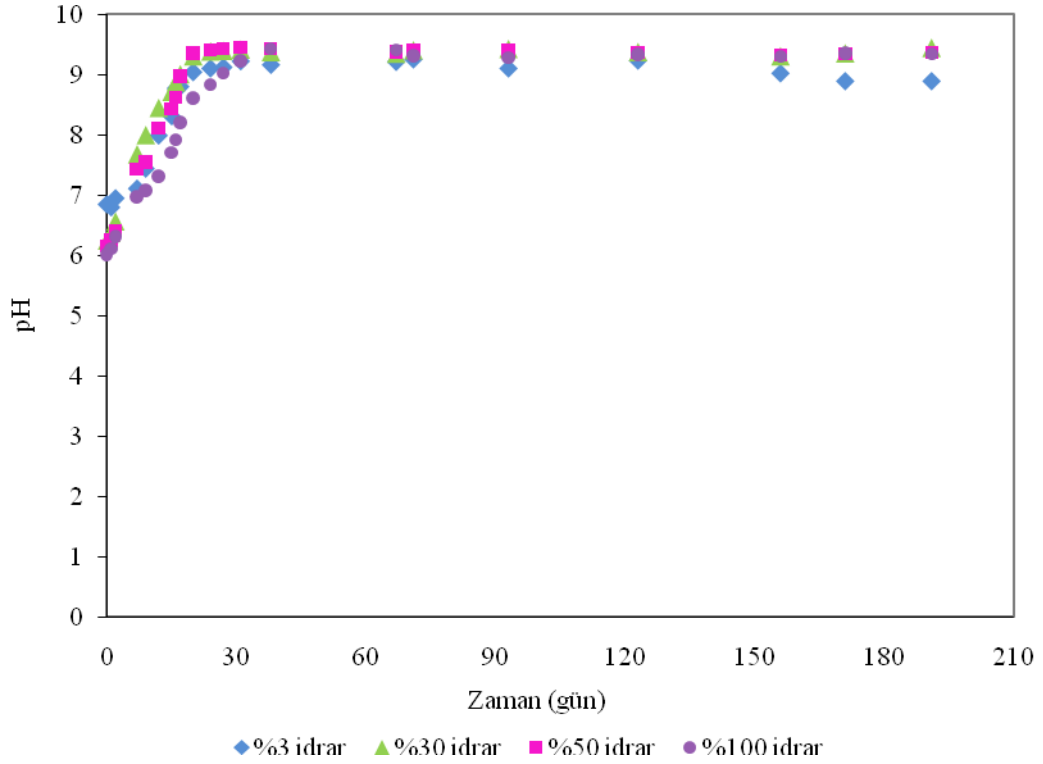
Şekil 5.5'te idrar pH'sının zamanla değişimi görülmektedir. İdrardaki pH değişimi, ürenin hidrolizi reaksiyonu ile açıklanmaktadır (Udert vd., 2003a). (3.1) uyarınca idrardaki ürenin hidrolizi sonucunda, amonyum konsantrasyonu ile beraber idrar pH'ı artmaktadır.

İdrarda pH, amonyum gibi ani bir artış göstermekte ve yaklaşık 50. günden sonra önemli bir değişim gözlenmemektedir. İdrar numunelerinin depolamanın ilk günündeki pH'ı ortalama 6 civarında iken, depolama sonunda pH 9'u geçmektedir ki bu değer Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre IV. Sınıf suya girmektedir ve "ihtiyatla kullanılabilir" ifadesi yer almaktadır.



Şekil 5.5: İdrar pH'nın depolama süresince değişimi.

Seyreltilmiş idrar numunelerinin pH değişimi ise Şekil 5.6'da görülebileceği gibi, ham numuneye kıyasla daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Seyreltme uygulanmış %3 idrar numunesi pH değerinin 9'a ulaşması için gereken süre 20 gün iken, %100 idrar numunesinde aynı değer 30. günden sonra görülmektedir.

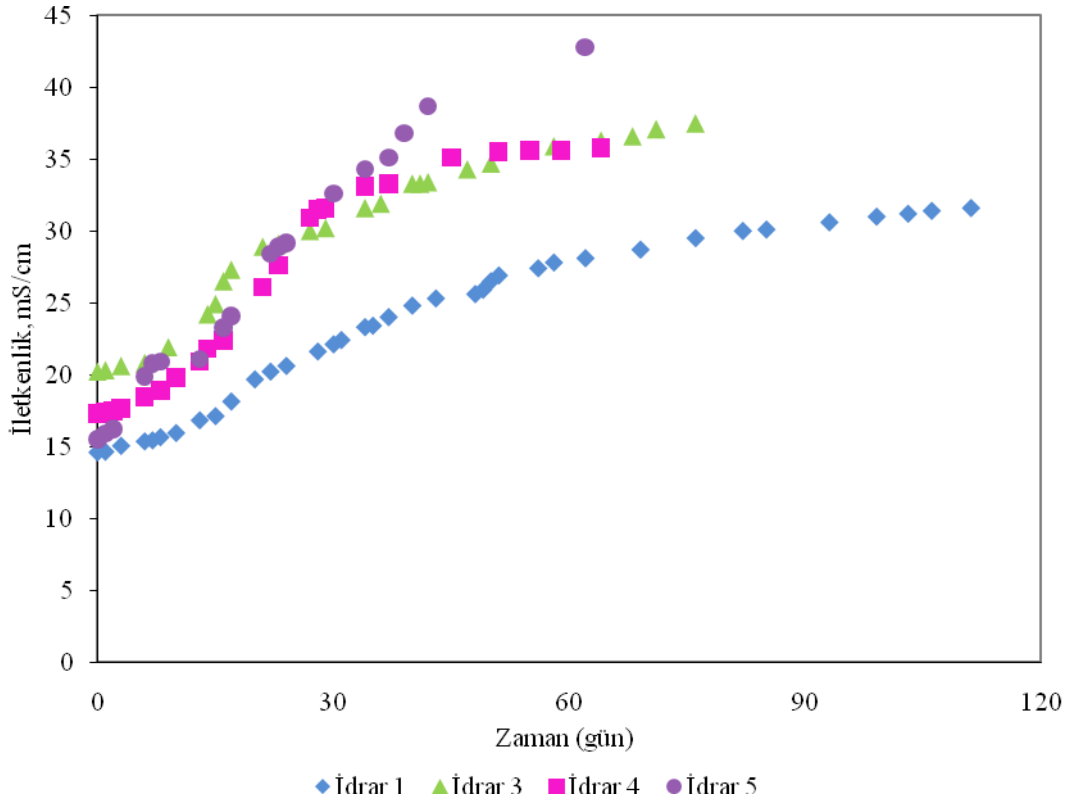


Şekil 5.6: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda pH'nın depolama süresince değişimi.

Hidroliz reaksiyonunun tamamlandığı veya büyük oranda tamamlandığı sürelerden itibaren idrar pH'ında önemli bir değişiklik olmadığı, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da seyreltilmemiş ve seyreltilmiş numunelerin tamamında görülmektedir. Bu durum, hidroliz reaksiyonuna bağlı olarak açığa çıkan bikarbonat ve amonyağın, idrar pH'ını tamponlayıcı etki göstermesinden ileri gelmektedir (Udert vd., 2006).

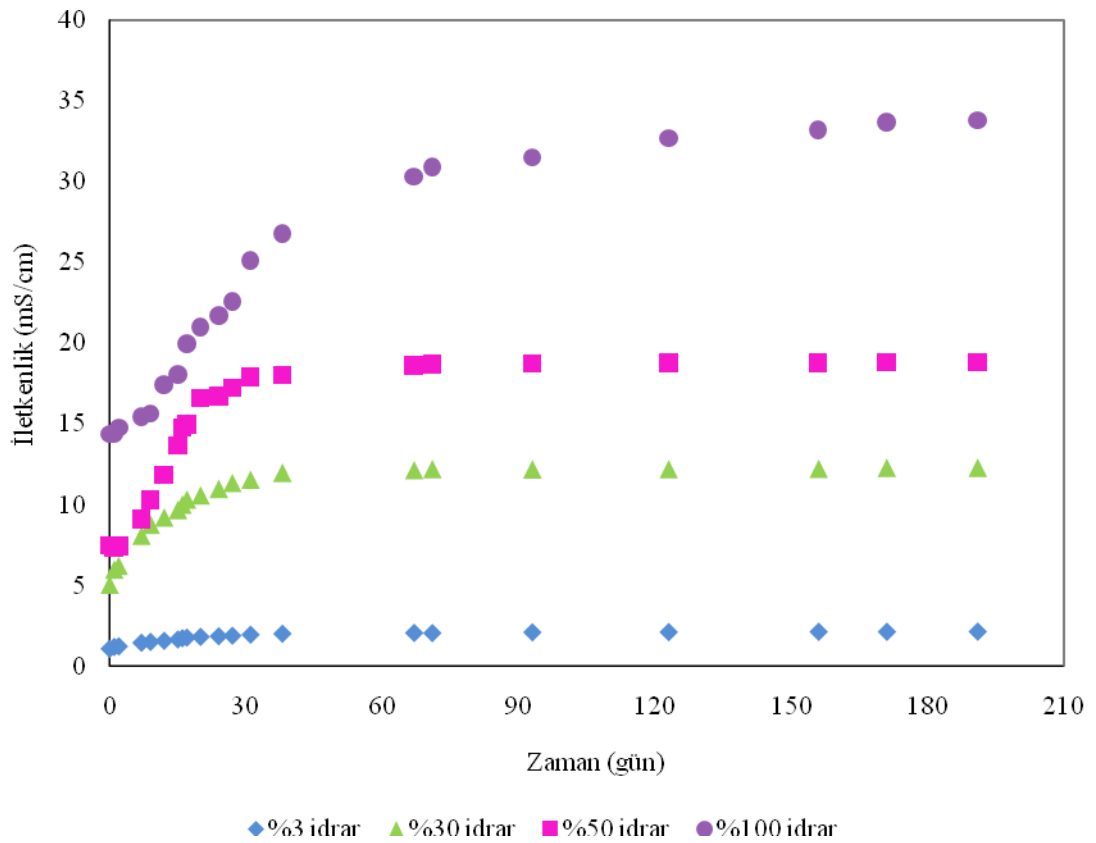
Elektriksel İletkenlik

Sulama suyunda en önemli parametrelerden biri de tuzluluktur. Şekil 5.7'de, idrardaki tuzluluğu temsilen ölçülen elektriksel iletkenliğin zamanla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi idrarda elektriksel iletkenlik zamanla artmaktadır. İdrarın ilk gün ortalama iletkenliği yaklaşık 15000 mikromho/cm iken, bu değer SKKY Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'nde V.Sınıf Su (zararlı) sınıfın elektriksel iletkenlik değerinin (3000 mikromho/cm) yaklaşık 5 misli üstündedir. İdrarın depolanması süresince iletkenliğin arttığı ve ortalama 30000 mikromho/cm değerinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ulaşılan maksimum iletkenlik değeri 42000 mikromho/cm'dir. Elde edilen bu sonuçlardan ötürü, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak doğrudan kullanımının uygun olmayacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.7: İdrarda elektriksel iletkenliğin depolama süresince değişimi.

Seyreltilmiş idrar numunelerinin elektriksel iletkenliğinin zamanla değişimi Şekil 5.8’de görülmektedir. Seyreltme oranının düşük olduğu %30 idrar ve %50 idrar numunelerinde elektriksel iletkenlik değerleri SKKY Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri’de V.Sınıf Su (zararlı) sınıfın elektriksel iletkenlik değerinin (3000 mikromho /cm) üzerinde iken, seyreltme oranının yüksek olduğu %3 idrar numunesinde elektriksel iletkenliğin ulaştığı en yüksek değer en fazla 2210 micromho/ cm değerini göstermektedir. Dolayısıyla, en düşük idrar içeriğine sahip olan %3 idrar numunesinin, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri’ne göre IV. Sınıf suya ait limit değerinin altında kaldığı ve “ihtiyatla kullanılabilir” olduğu sonucuna varılmıştır.



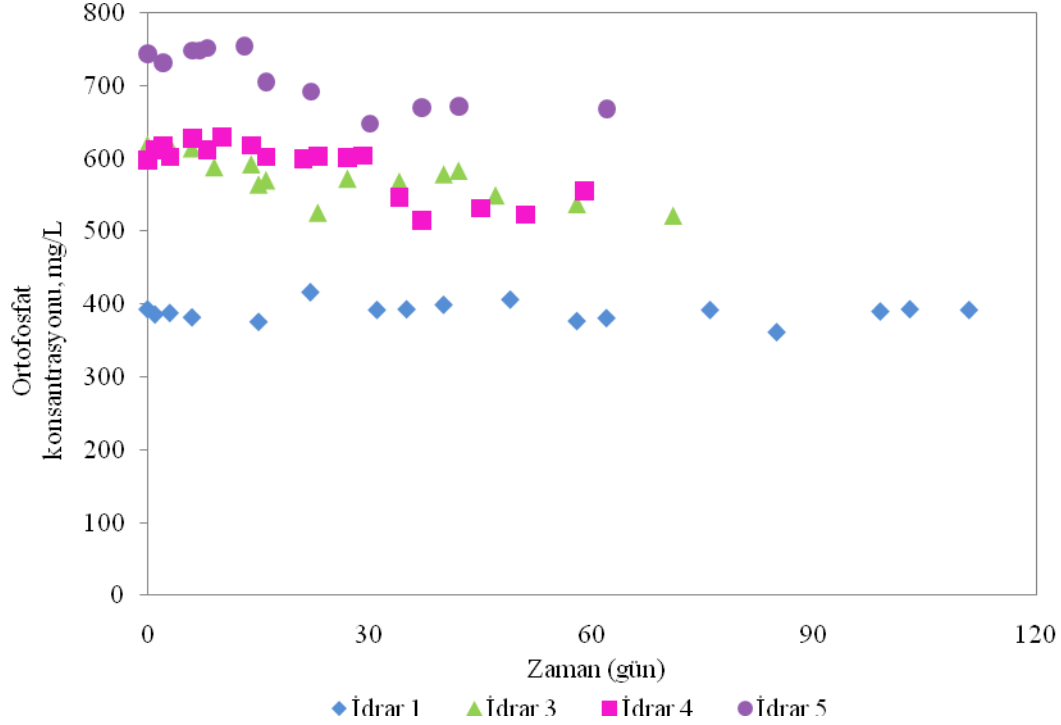
Şekil 5.8: Seyreltilmiş numunelerde ve seyreltilmiş %100 idrarda elektriksel iletkenliğin depolama süresince değişimi.

Ortofosfat ve Toplam Fosfor

Şekil 5.9'da idrardaki ortofosfat konsantrasyonunun zamanla değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, ortofosfat konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. Bu durum, idrarın depolanma süresince ortofosfatın idrarda bulunan diğer iyonlarla bir araya gelerek bileşik ve/veya bileşikler meydana getirebileceği, bu bileşiklerin idrar depolama tanklarının alt kısımlarında gözlenen çökeltilere neden olabileceği ihtimalini gündeme getirmektedir.

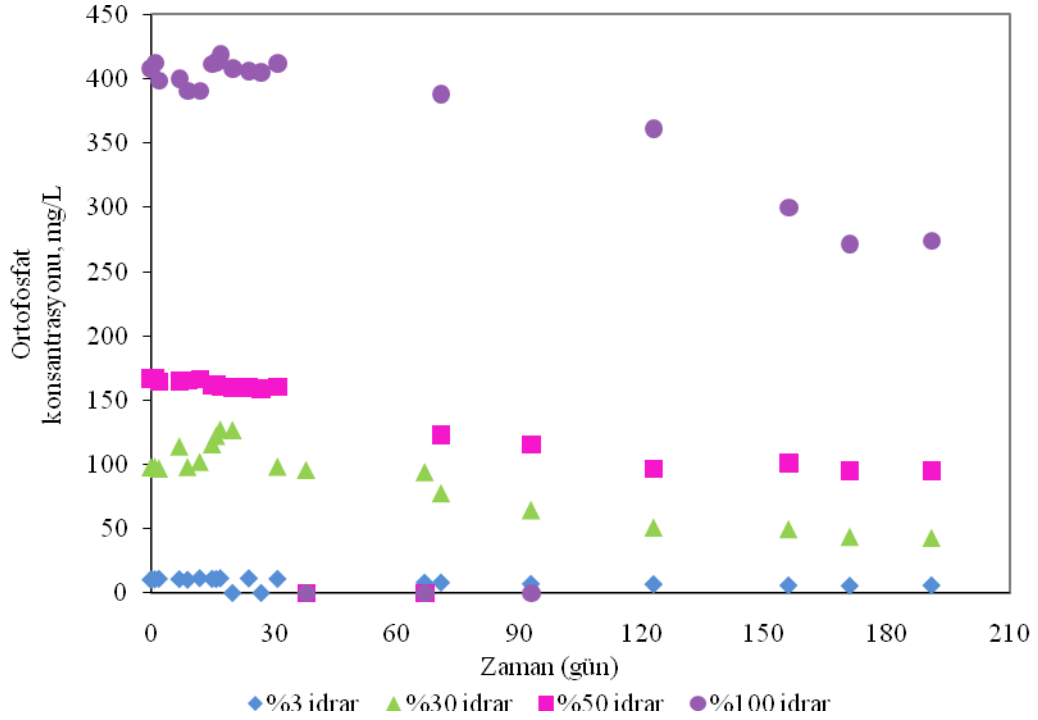
Litaretürde, idrarda zamana bağlı olarak gerçekleşen ortofosfat konsantrasyonu değişimini açıklayan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Udert ve diğerleri (2003a, 2003b, 2006) tarafından yapılan çalışmalarda, üre hidrolizi reaksiyonunun çökeltme reaksiyonlarını tetiklediği ifade edilmektedir. Çökeltme reaksiyonları sonucunda, çöken minerallerin büyük kısmını oluşturan strüvit (MAP) ve hidroksi apatit (HAP) ise, fosfat mineralleri olarak bilinmektedir. Ölçümler ve simülasyonlar sonucunda, seyreltilmemiş idrarda bulunan çözünmüş ortofosfatın %30'undan fazlasının çökeltme reaksiyonlarıyla çökelti fazına geçebileceği belirlenmiştir (Udert vd., 2006).

Bu durumun, yapılmış olan bu karakterizasyon çalışmasında, idrarın depolama süresince numunelerin çoğunda gerçekleşen sıvı faz ortofosfat konsantrasyonundaki azalmayı açıklayabilecek bir durum olduğu düşünülmektedir.



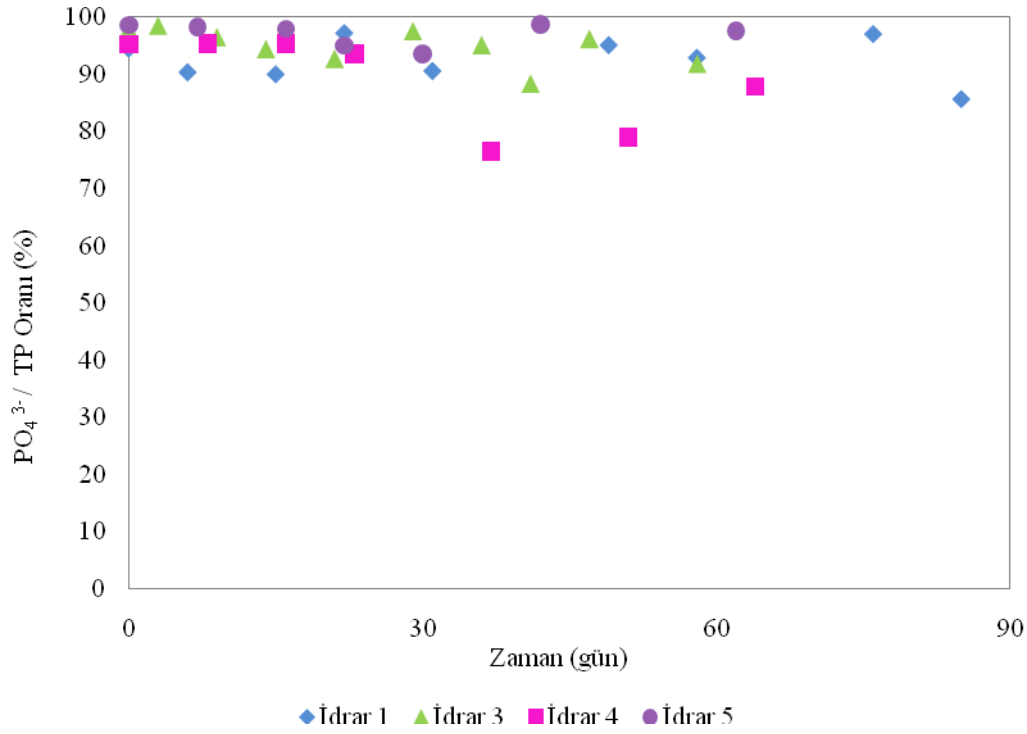
Şekil 5.9: İdrarda ortofosfat konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Seyreltilmiş idrar numunelerinde gerçekleşen ortofosfat konsantrasyonu değişimi ise Şekil 5.10'da görülmektedir. Seyreltilmiş idrarlarda gerçekleşen bu değişimin, seyreltilmemiş idrar numunelerinde olduğu gibi, fosfat minerallerinin çökmesi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak, idrarın seyreltilme oranının çökelen bileşikler üzerine etkisi ile ilgili olarak yapılmış bir çalışmada (Udert vd., 2003b), strüvit (MAP) çökmesinin yalnızca düşük seyreltme oranlarında (numunedeki idrar içeriğinin yüksek olduğu durumlarda) gerçekleştiği belirtilirken; hidroksi apatit (HAP) çökmesi reaksiyonunun geniş bir seyreltme oranı aralığında gerçekleşebildiği ifade edilmektedir.

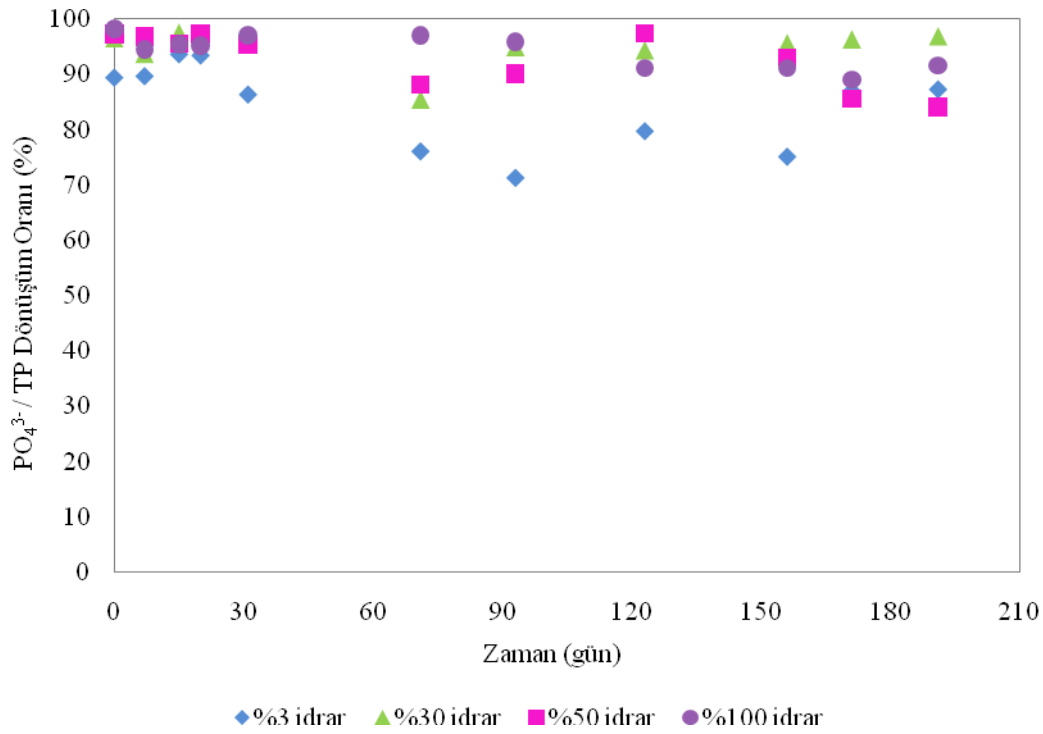


Şekil 5.10: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda ortofosfat konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Çalışma süresince takip edilen parametrelerden birisi de toplam fosfordur. Toplam fosforun takip edilmesi ile depolama süresince idrardaki ortofosfatın, toplam fosfora oranının değişiminin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla belirlenen oranlar Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, idrarda ortofosfatın toplam fosfora oranı genellikle % 90 ve üzerinde olup; depolama süresince önemli bir değişiklik göstermemektedir. Bu durum ortofosfatın, idrardaki fosforu temsilen kullanılabilecek bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Seyreltilmiş idrar numunelerinde yapılan ölçümlerde de Şekil 5.12’de görülebildiği gibi, benzer sonuçlar görülmektedir. Seyreltilmiş idrarlardaki ortofosfat/toplam fosfor oranlarında da önemli bir değişiklik olmadığı; fakat bu kez en düşük miktarda idrar içeren (en yüksek seyreltme oranına sahip) idrar numunesinde bu oranın % 75 ve üzerindeki ortofosfat/toplam fosfor oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



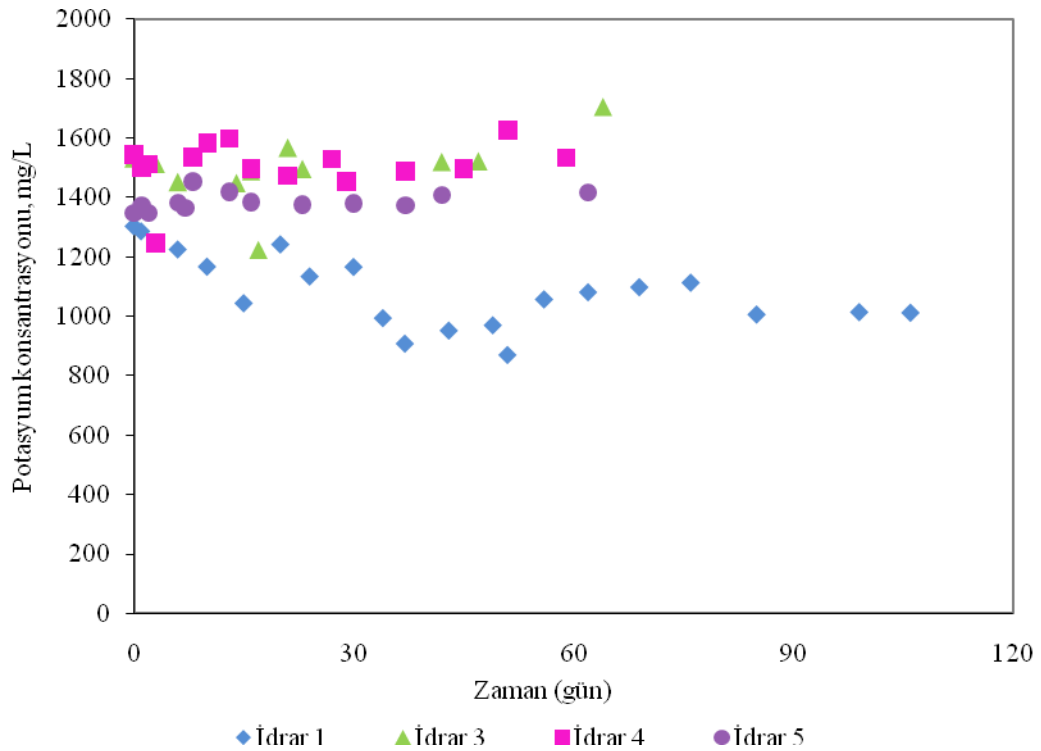
Şekil 5.11: İdrarda ortofosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranının depolama süresince değişimi.



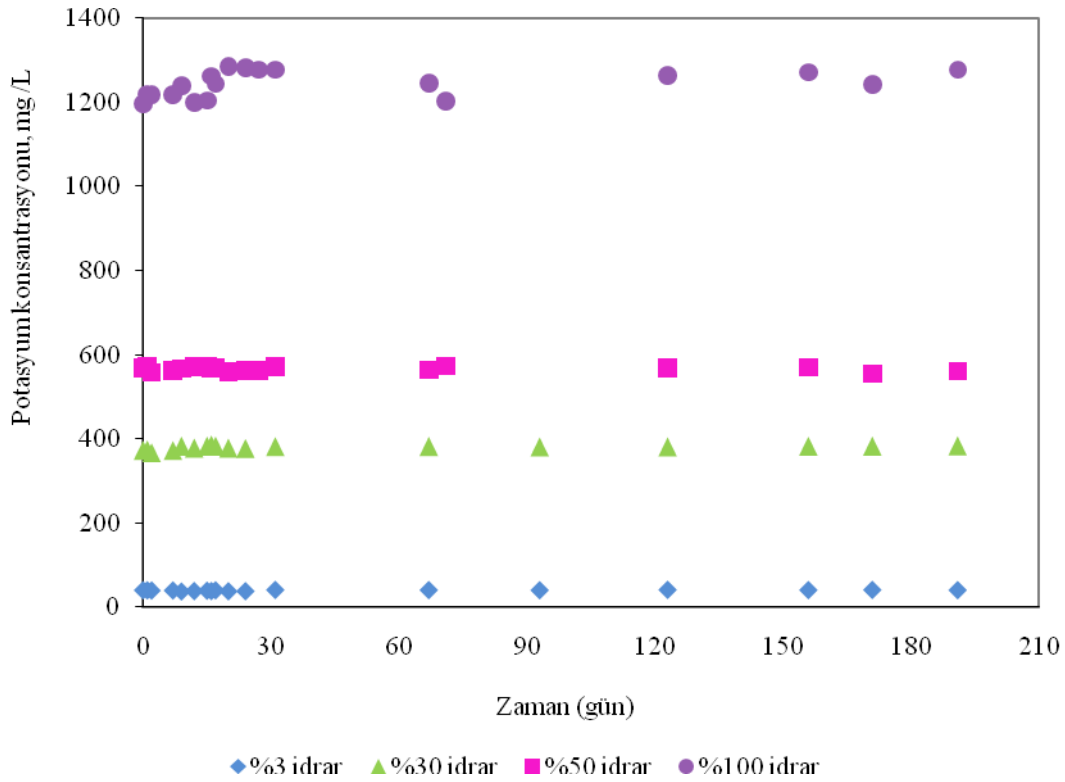
Şekil 5.12: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda ortofosfat konsantrasyonunun toplam fosfor konsantrasyonuna oranının depolama süresince değişimi.

Sodyum ve Potasyum

İdrardaki potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 5.13'te gösterilmiştir. İdrardaki potasyum konsantrasyonu zaman içerisinde önemli bir değişiklik göstermemektedir. Seyreltilmemiş idrar numunelerinin tamamında, depolama süresince ölçülen en düşük potasyum konsantrasyonu değeri 870 mg/L iken, ölçülen en yüksek değer 1706 mg/L olarak görülmüştür. Seyreltilmiş idrar numunelerinin potasyum konsantrasyonlarının da zamana bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği Şekil 5.14'te görülmektedir.



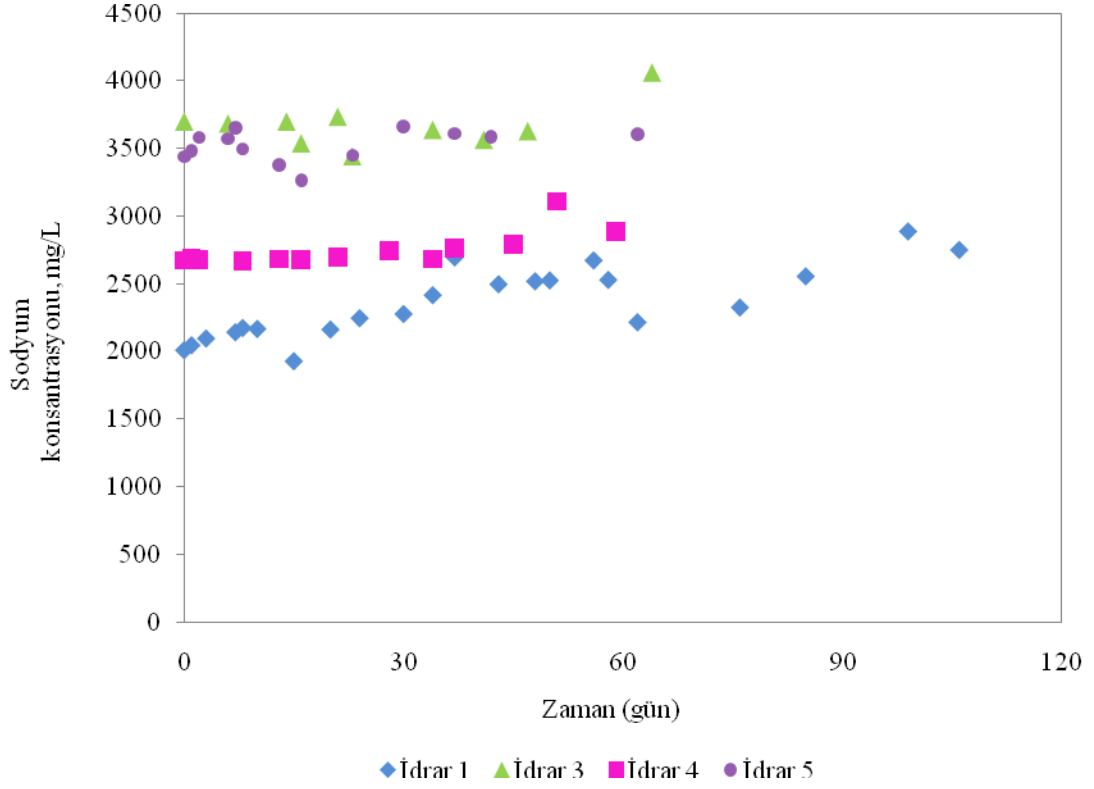
Şekil 5.13: İdrarda potasyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.



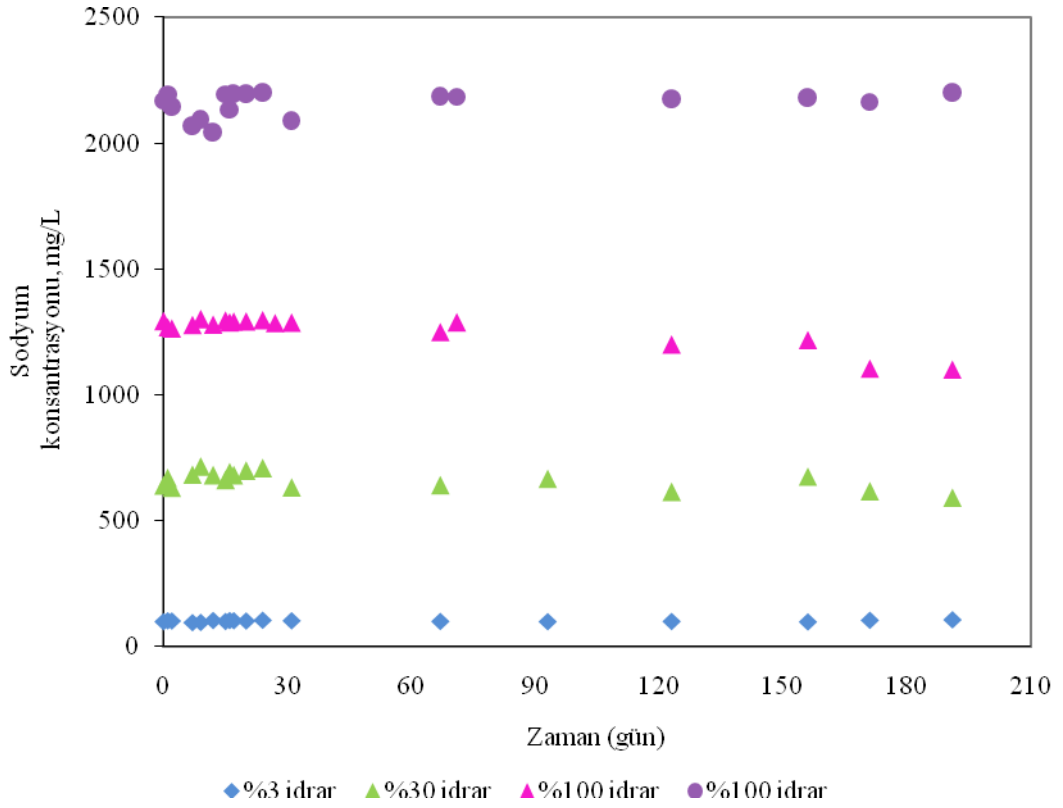
Şekil 5.14: Seyreltilmiş numunelerde ve seyreltilmiş numunelerin hazırlandığı idrarda potasyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Şekil 5.15'te ise idrardaki sodyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, sodyum konsantrasyonu, her bir idrar numunesi için farklı konsantrasyon değerleri göstermekteyken, zaman içerisinde önemli bir değişiklik göstermemektedir. Bununla birlikte, seyreltilmemiş idrar numuneleri için en düşük sodyum konsantrasyonu değeri 1930 mg/L olarak ölçülmüşken, en yüksek sodyum konsantrasyonu değeri 4065 mg/L olarak belirlenmiştir.

Seyreltilmiş idrar numuneleri için sodyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi ise Şekil 5.16'da görülmektedir. Sodyum konsantrasyonunun zaman içerisinde önemli bir değişiklik göstermeme durumu, bu kez de kendini göstermektedir.

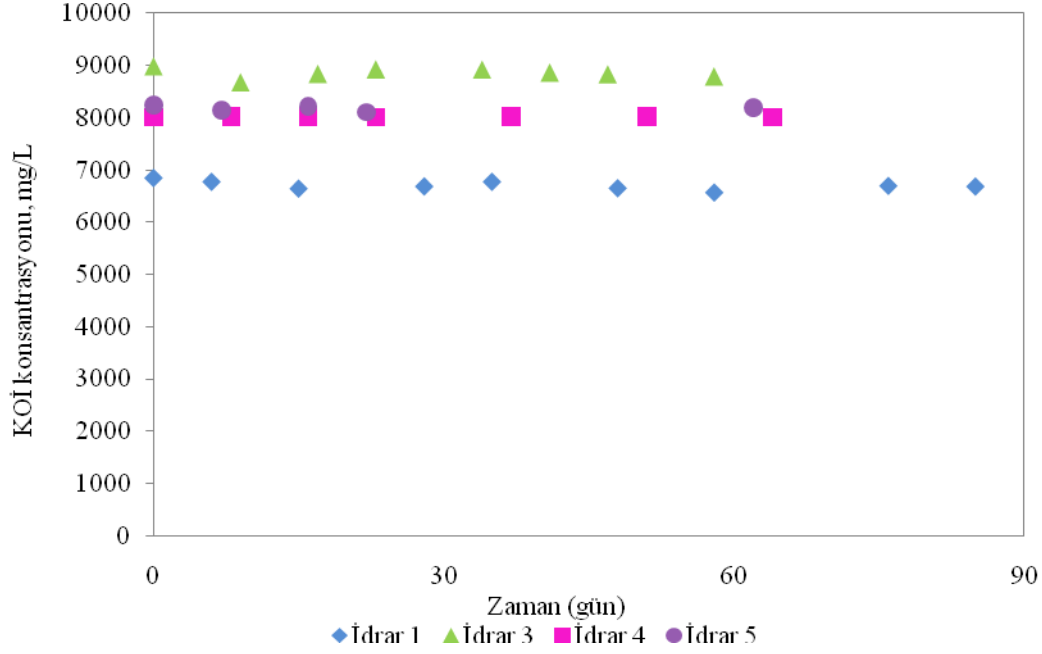


Şekil 5.15: İdrarda sodyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

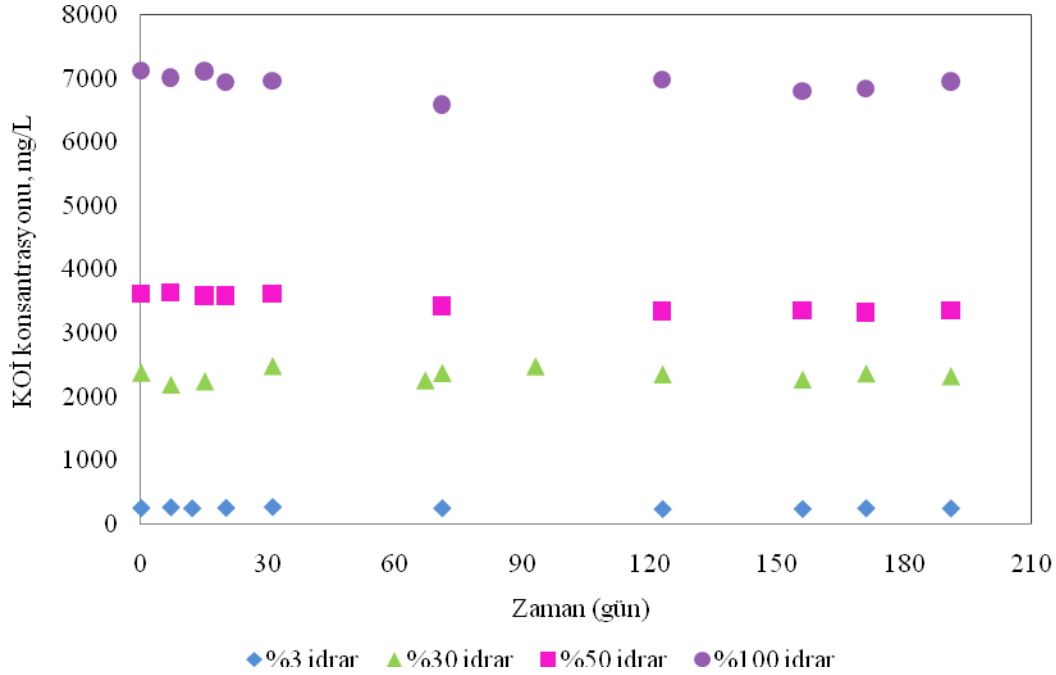


Şekil 5.16: Seyreltilmiş numunelerde ve % 100 idrarda sodyum konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Seyreltilmemiş ve seyreltilmiş İdrarlardaki KOİ konsantrasyonunun depolama süresince önemli bir değişikliğe uğramadığı ise Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de görülmektedir. Seyreltilmemiş idrar numuneleri için ölçülen en düşük ve en yüksek KOİ konsantrasyonları sırasıyla 6565 ve 8986 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.17: İdrarda KOİ konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.



Şekil 5.18: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda KOİ konsantrasyonunun depolama süresince değişimi.

Taze İdrar ile Depolanmış İdrar Karakterizasyonu Karşılaştırması

İdrar değişkenlik gösteren bir çözelti olarak, depolama süresince gerçekleşen çeşitli reaksiyonlar sonucunda meydana gelen farklılıklar Çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Taze idrarda ve depolanmış idrarda parametre değişimlerini karşılaştırmak amacıyla, amonyum, TKN, ortofosfat, toplam fosfor, potasyum, KOİ, sodyum, pH, elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Ayrıca, idrarın depolanması süresince ürenin hidrolizi reaksiyonu sonucunda görülen ve idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak dolaylı kullanımında bir alternatif olan iyon değişimi prosesi için önem taşıdığı düşünülen NH_4^+ /TKN oranı değişiminin yanı sıra, PO_4^{3-} /TP oranındaki değişim Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2: Taze idrar ile depolanmış idrar karakterizasyonu karşılaştırması.

Parametre	Taze İdrar Karakterizasyonu		Depolanmış İdrar Karakterizasyonu	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Amonyum (mg/L)	328- 775	552	4940- 6840	5890
TKN (mg/L)	5640- 6840	6240	5290- 6930	6110
NH_4^+ - N /TKN (%)	-	9	-	75
Ortofosfat (mg/L)	390- 740	565	360- 670	515
Toplam Fosfor (mg/L)	420- 750	585	410- 680	545
Ortofosfat/Toplam Fosfor (%)	-	97	-	95
KOİ (mg/L)	6840- 8990	7915	6700- 8790	7745
Sodyum (mg/L)	2010- 3700	2850	2750- 4060	3405
Potasyum (mg/L)	1300- 1540	1420	1010- 1700	1355
pH	5.81- 6.02	5.9	9.2- 9.4	9.3
İletkenlik (mikromho/cm)	14570- 20000	17285	31600- 42800	37200

Çizelge incelendiğinde, idrarın depolama başlangıcı (taze idrar) ve depolama sonu parametre değerlerindeki değişimin amonyum, pH ve elektriksel iletkenlik parametreleri için önemli ölçüde olduğu görülmektedir. Ayrıca ortofosfat konsantrasyonu da belirgin düzeyde azalma göstermektedir. İdrarın depolanması sonunda görülen değişim oranları, amonyum, ortofosfat ve elektriksel iletkenlik parametreleri için belirlenerek Çizelge 5.3'te gösterilmiştir. Çizelgedeki değerler incelendiğinde, en yüksek değişim oranının amonyum parametresinde belirlenmiş olduğu görülmektedir. Bu durum, taze idrardaki ürenin amonyuma dönüşmesine neden olan hidroliz reaksiyonu neticesinde ortaya çıkmaktadır. Elektriksel iletkenlik ise depolama sonunda %200 civarında değişim göstermektedir. Depolama sonunda idrardaki ortofosfatın yaklaşık %10 oranında azaldığı görülmektedir. Bu durum ise, literatürde ifade edildiği gibi, idrardaki ortofosfat konsantrasyonunun depolama süresince çökeltme reaksiyonları sonucunda azaldığı bulgusunu desteklemektedir (Udert vd., 2003a, 2003b)

Çizelge 5.3: Taze idrar-depolanmış idrar karakterizasyonunda amonyum, ortofosfat ve iletkenlik parametrelerinin değişim oranları.

Parametre	İdrarın depolama sonunda taze idrara oranı (%)			
	İdrar 1	İdrar 3	İdrar 4	İdrar 5
Amonyum	1506	1062	1303	883
Ortofosfat	92	84	93	90
İletkenlik	218	186	207	276

İdrarın depolama sonunda taze idrar ile karşılaştırılması sonucunda amonyum, ortofosfat ve elektriksel iletkenlik parametreleri için belirlenen değişim oranları, seyreltilmiş idrar numuneleri için de belirlenmiştir. Çizelge 5.4 incelendiğinde, yine amonyum konsantrasyonundaki değişim oranının en yüksek değere sahip olduğu ve elektriksel iletkenlik değerinin en az %200 oranında değişime uğradığı görülmektedir. Depolama sonu ortofosfat konsantrasyonunun, taze idrar ortofosfat konsantrasyonuna göre değişimleri incelendiğinde ise, depolama sonunda idrardaki ortofosfatın en az %33 oranında azaldığı görülmektedir. Bu durumun ise, literatürde ortofosfatın depolama süresince gerçekleşen çökeltme reaksiyonları nedeniyle katı faza geçerek, ortofosfat konsantrasyonunda en az %30 oranında azalma meydana geldiği bulgusunu desteklediği düşünülmektedir (Udert, vd., 2006).

Çizelge 5.4: Seyreltilmiş idrarlarda taze idrar- depolanmış idrar karakterizasyonunda amonyum, ortofosfat ve iletkenlik parametrelerinin değişim oranları.

Parametre	İdrarın depolama sonunda taze idrara oranı (%)			
	%3 idrar	%30 idrar	%50 idrar	%100 idrar
Amonyum	1830	1537	1416	1656
Ortofosfat	57	44	57	67
İletkenlik	200	243	269	241

5.2. İyon Değişimi ile Klinoptilolit Yüzeyinde Besi Maddelerinin Tutulması

İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde besi maddesi tutulması deneylerinde, öncelikle en uygun yüzey yüklemesi oranının belirlenmesi amacıyla, depolama sonucunda amonyum konsantrasyonu sabit değere ulaşmış idrar numunesi kullanılarak, farklı başlangıç yüzey yüklemesi oranları denenmiştir. Bu deneyler sırasında idrardaki amonyum ve potasyum konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri takip edilerek, bu parametreler için giderim oranları belirlenmiştir.

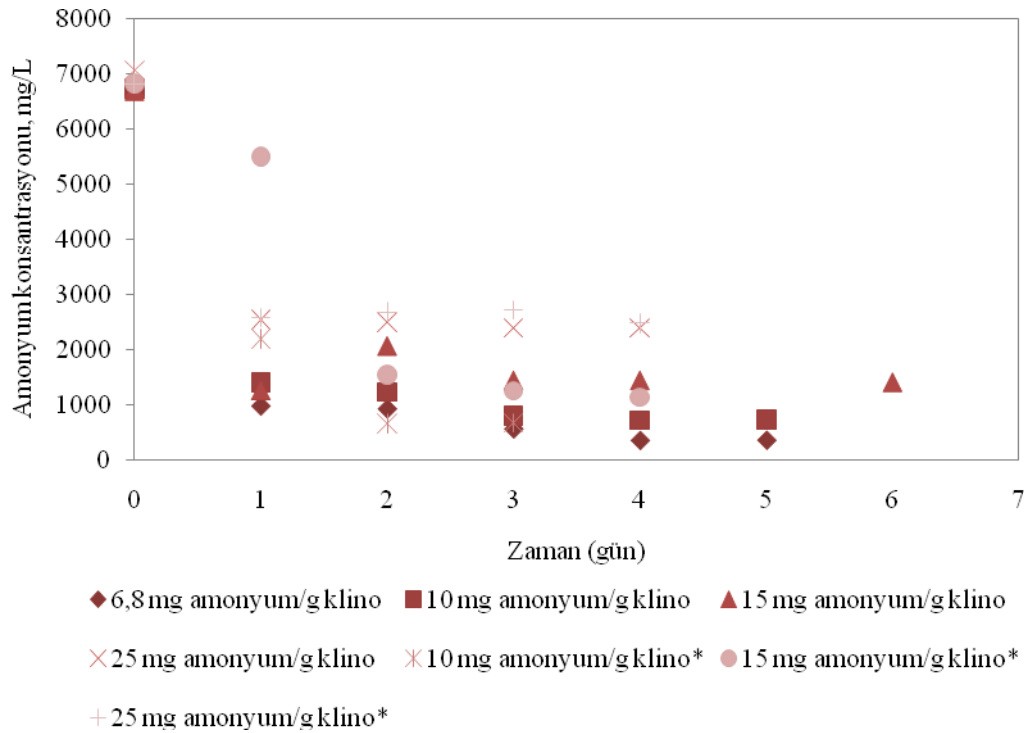
En uygun başlangıç yükleme oranının belirlenmesinin ardından, belirlenmiş olan bu oran ile diğer idrar numuneleri kullanılarak, amonyum ve potasyumun klinoptilolit yüzeyine aktarımı deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. En uygun başlangıç yüzey yüklemesi oranının belirlenmesi deneyleri

İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde besi maddesi tutulması deneylerinde, öncelikle en uygun yüzey yüklemesi oranının belirlenmesi amacıyla aynı idrar numunesi (İdrar 4) kullanılarak, farklı başlangıç yüzey yüklemesi oranları denenmiştir. Bu deneyler sırasında idrardaki amonyum ve potasyum konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri takip edilerek, bu parametreler için giderim oranları belirlenmiştir. Şekil 5.19’da amonyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi, farklı yüzey yüklemeleri için gösterilmiştir.

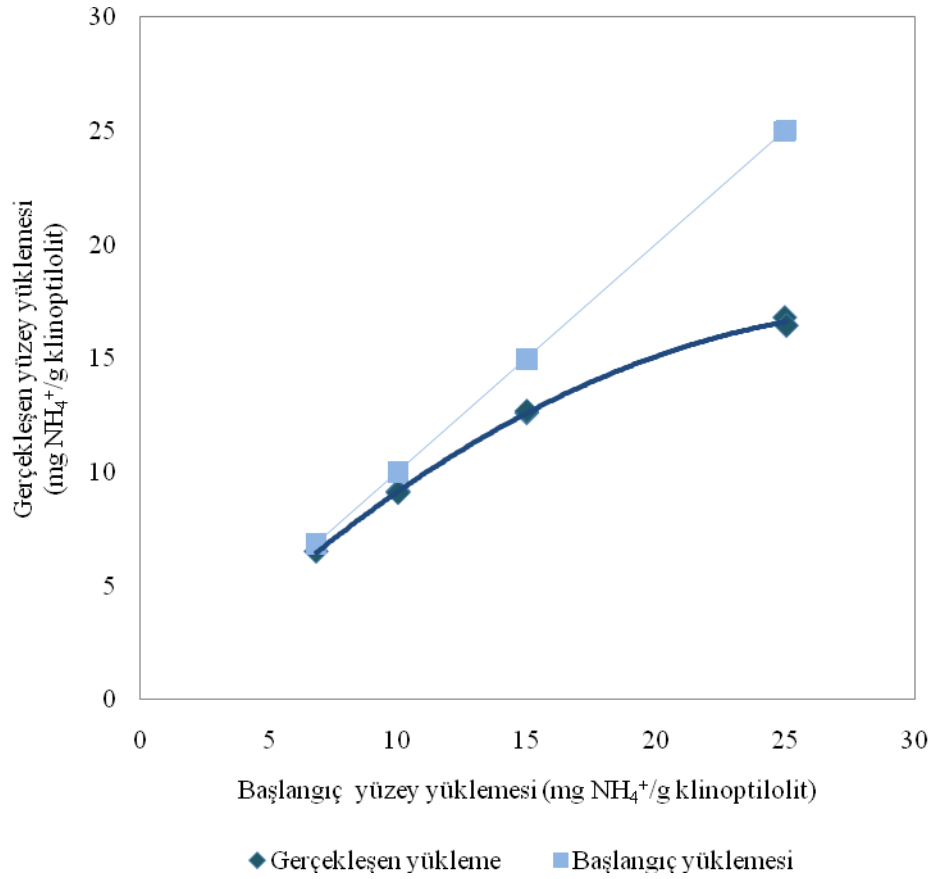
İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde besi maddesi tutulmasında, yüzey yükleme oranı proses başarısını etkileyen önemli bir faktördür (Beler Baykal vd., 2009). Yüzey yüklemesi oranının proses başlangıcında yüksek seçilmesi, gerçekleşen katı faz yüzey konsantrasyonunu artırırken, sistem verimini azaltmaktadır. Dolayısıyla

deney sonu sıvı faz konsantrasyonu, daha düşük yüklemelere göre daha yüksek olmaktadır. En uygun yüzey yüklemesinin belirlenmesi deneylerinde farklı başlangıç yüzey yükleme oranları ile yüklemeler yapılmıştır. 6.8 - 25 mg NH_4^+ /g klinoptilolit aralığındaki başlangıç yüklemeleri için gerçekleşen yüzey konsantrasyonları, Şekil 5.20’de görülmektedir. Hedeflenen yükleme değerleri, şekil üzerindeki kesikli çizgilerle belirtilmiştir. 45°’lik doğrudan uzaklaşıldıkça, sistem veriminin düştüğü gözlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda 15 mg NH_4^+ /g klinoptilolit başlangıç yüklemesine kadar denenen yükleme değerlerinin kabul edilebilir olduğu,



Şekil 5.19: Farklı yüzey yüklemeleri ile idrardaki amonyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi.

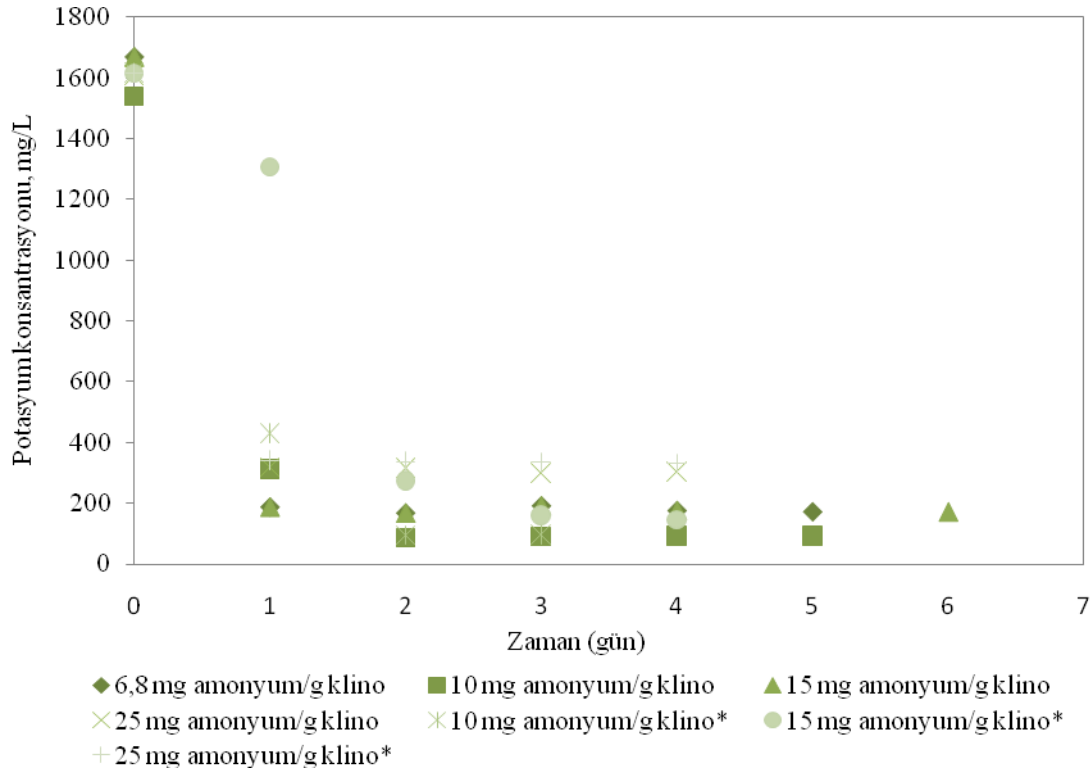
bu orandan daha yüksek başlangıç yüklemesi ile çalıştırılan sistemlerde amonyum tutulma veriminin azaldığı belirlenmiştir. En uygun başlangıç yüklemesinin ise 10 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olduğu görülmüştür. %91 oranında amonyum tutma kapasitesinin elde edildiği 10 mg NH_4^+ /g klinoptilolit başlangıç yüklemesi ile çalıştırılan sistemde, Şekil 5.20’de görüldüğü gibi, maksimum tutulmanın sağlanabileceği hedef yüklemeye ait 45°’lik doğru üzerindeki değere halen yakın olduğu görülmektedir. 15 mg NH_4^+ /g klinoptilolit başlangıç yükleme oranıyla çalıştırılan sistemde elde edilen amonyum tutma verimi %84 ile kabul edilebilir seviyede bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Beler Baykal ve diğerleri (2009)



Şekil 5.20: Farklı başlangıç yüzey yüklemeleri için gerçekleşen yüzey yüklemelerinin karşılaştırılması.

tarafından Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

En uygun yüzey yüklemesinin belirlenmesi deneylerinde, idrardaki potasyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi Şekil 5.21’de görülmektedir. Bu deneyler sonucunda, amonyum konsantrasyonunda olduğu gibi, yüzey yüklemesi arttıkça sıvı fazda kalan potasyum konsantrasyonunun arttığı, yani potasyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulma veriminin azaldığı görülmüştür.



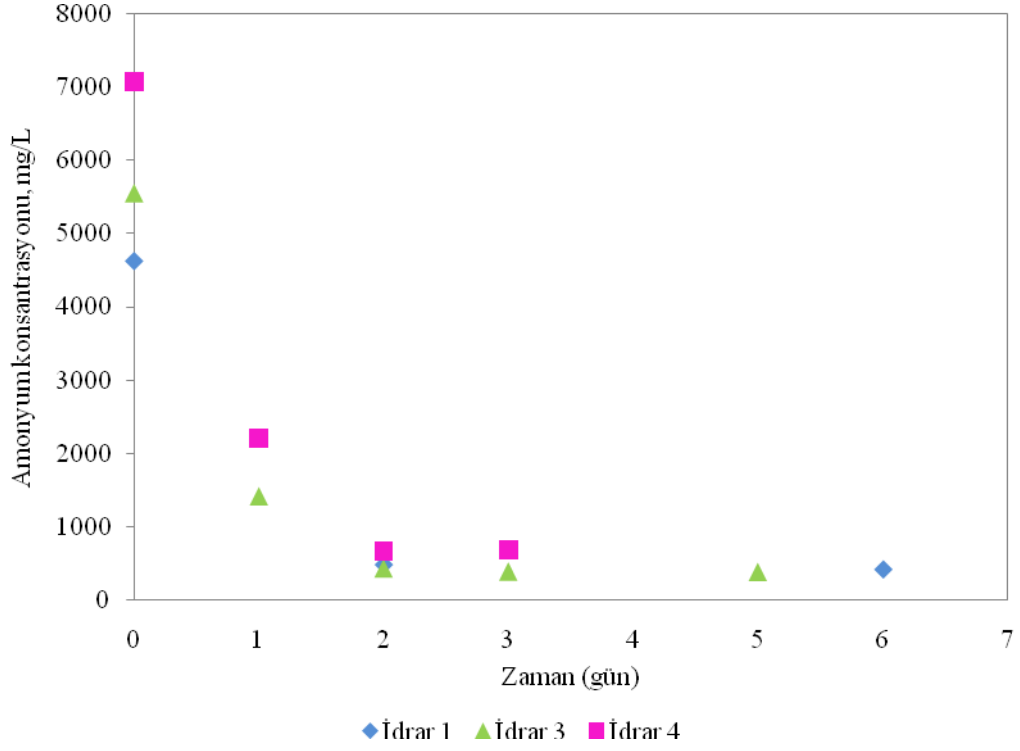
Şekil 5.21: Farklı yüzey yüklemeleri ile idrardaki potasyum konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi.

5.2.2. Klinoptilolit yüzeyine besi maddesi yükleme deneyleri

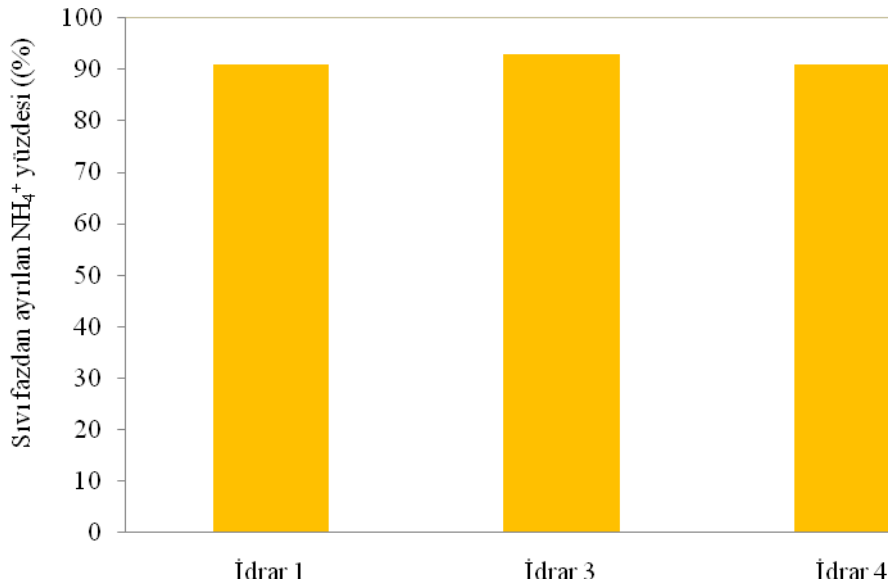
En uygun başlangıç yüzey yüklemesi oranı 10 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak belirlendikten sonra, bu oranın esas alındığı sistemlerde, İdrar 4 dışındaki diğer numunelerden depolanma periyodunu tamamlamış olan İdrar 1, İdrar 3, %3 idrar, %30 idrar, %50 idrar ve %100 idrar kullanılarak, klinoptilolit yüzeyine idrardaki besi maddelerinin aktarımı deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Amonyum yüklemeleri:

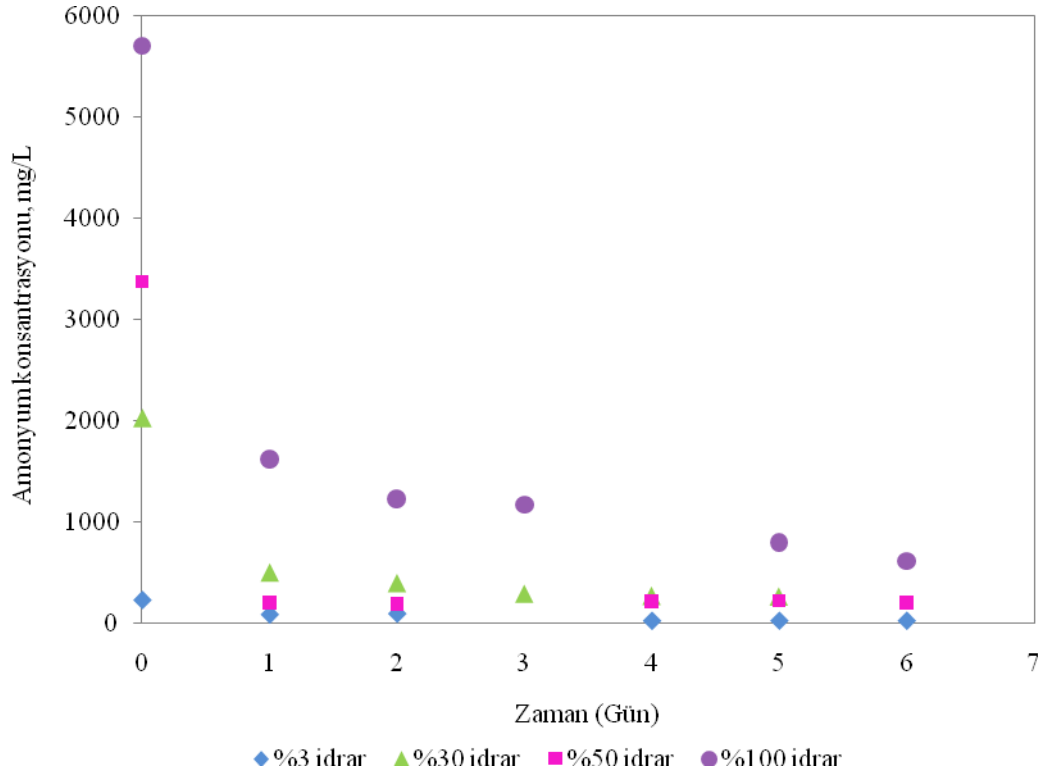
Şekil 5.22’de, seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi görülmektedir. Bu sonuçlardan faydalanarak yapılmış olan kütle dengesi hesapları üzerinden belirlenen idrardan amonyum tutma verimleri ise, İdrar 1, İdrar 3 ve İdrar 4 için Şekil 5.23’te görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemiyle idrardaki amonyumun %91-93 oranında yüzeyde tutulabildiği sonucuna varılmaktadır. Benzer bir çalışma, Bayram (2005) tarafından yapılmış ve elde edilen giderim oranı % 79 olarak belirtilmiştir.



Şekil 5.22: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

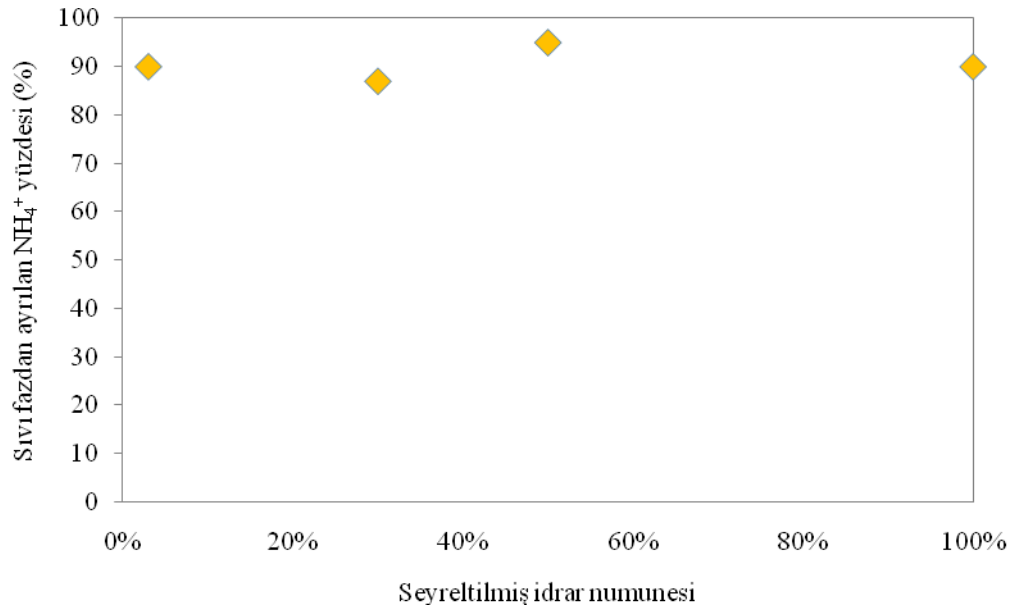


Şekil 5.23: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen amonyum giderim yüzdeleri.



Şekil 5.24: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

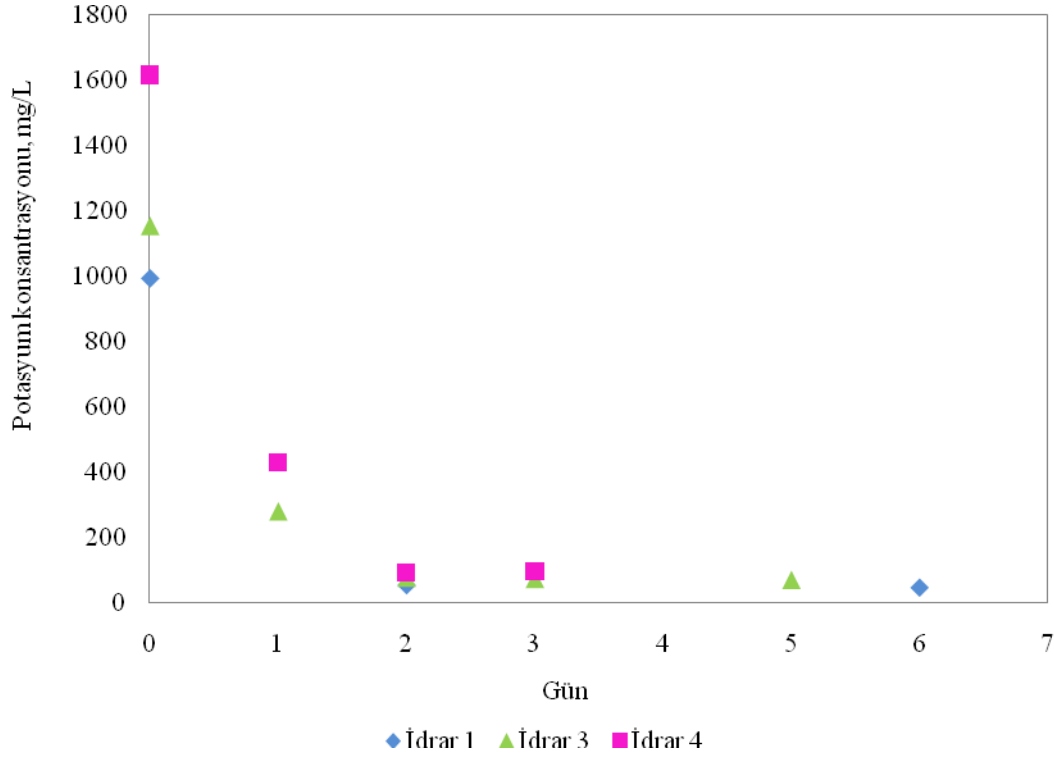
Şekil 5.24'te ise seyreltilmiş numunelerde 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için amonyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi görülmektedir. Bu sonuçlardan faydalanarak yapılan kütle dengesi hesapları ile belirlenen idrardan amonyum tutulma verimleri ise, %3 idrar, %30 idrar, %50 idrar ve %100 idrar için Şekil 5.25'te görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, birbirinden çok farklı başlangıç sıvı faz amonyum konsantrasyonlarına rağmen, tüm seyreltme oranlarındaki idrarlar için 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi esas alınarak çalıştırılan sistemlerde benzer amonyum tutulma verimleriyle karşılaşılmıştır.



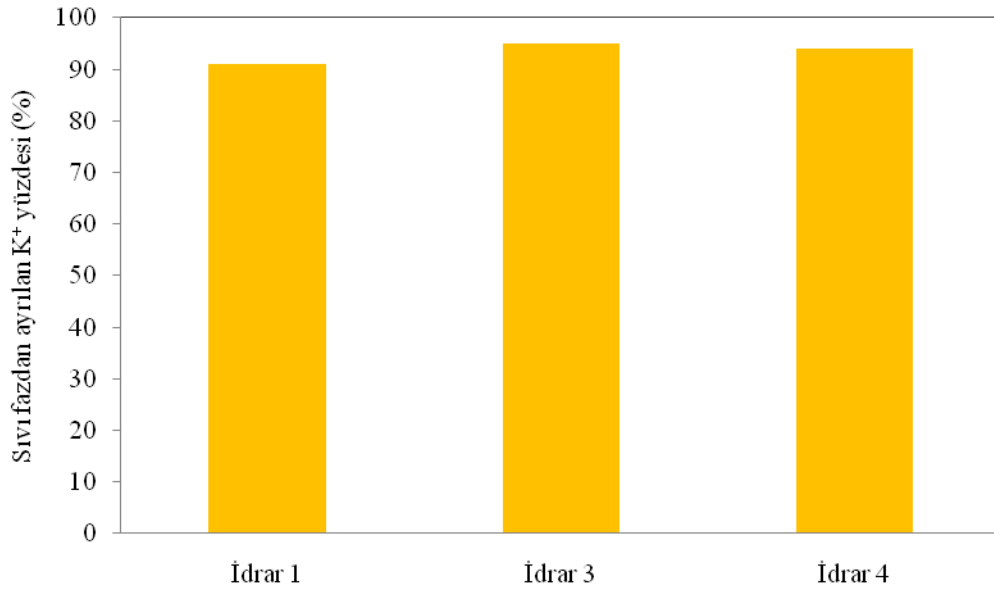
Şekil 5.25: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için tutulan amonyum yüzdesi.

Potasyum yüklemeleri

Seyreltilmemiş idrar numuneleri kullanılarak, 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 5.26'da görülmektedir. Kütle dengesi hesapları yapılarak belirlenen idrardan potasyum tutulma verimleri ise, İdrar 1, İdrar 3 ve İdrar 4 için Şekil 5.27'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemiyle idrardaki potasyumun %95'e varan oranlarda yüzeyde tutulabildiği görülmektedir. Bayram (2005) tarafından yapılmış olan çalışmada ise bu oran %80 olarak belirtilmiştir.



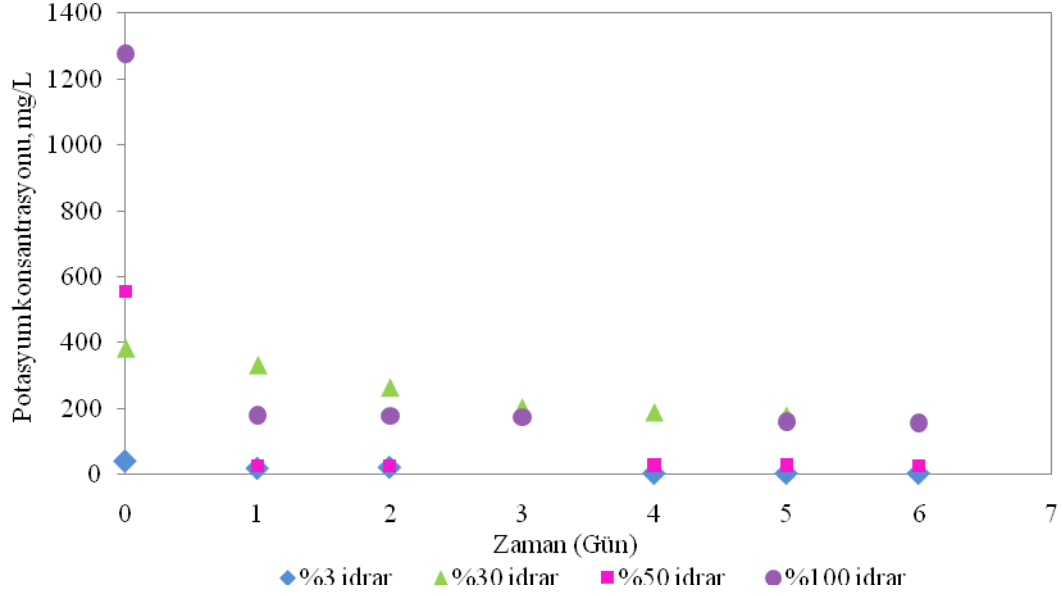
Şekil 5.26: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüzey yüklemesi için potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.



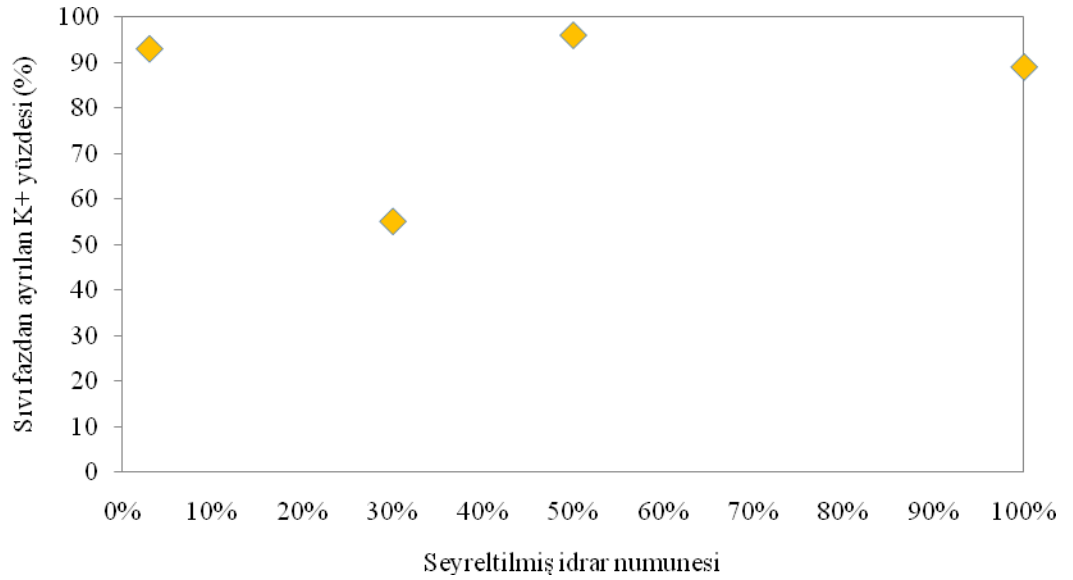
Şekil 5.27: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen potasyum giderim yüzdeleri.

Seyreltilmiş idrar numunelerinin kullanıldığı besi maddesi yükleme deneylerinde gerçekleşen potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi ise Şekil 5.28’de görülmektedir. Kütle dengesi hesapları yapılarak belirlenen idrardan potasyum

tutulma verimleri ise, %3 idrar, %30 idrar, %50 idrar ve %100 idrar için Şekil 5.29'da görülmektedir.



Şekil 5.28: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için potasyum konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.



Şekil 5.29: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için gerçekleşen potasyum giderim yüzdeleri.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, tüm seyreltme oranlarındaki idrarlar için 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi esas alınarak çalıştırılan sistemlerde,

çoğunlukla benzer potasyum tutulma verimlerinin sağlandığını söylemek mümkündür.

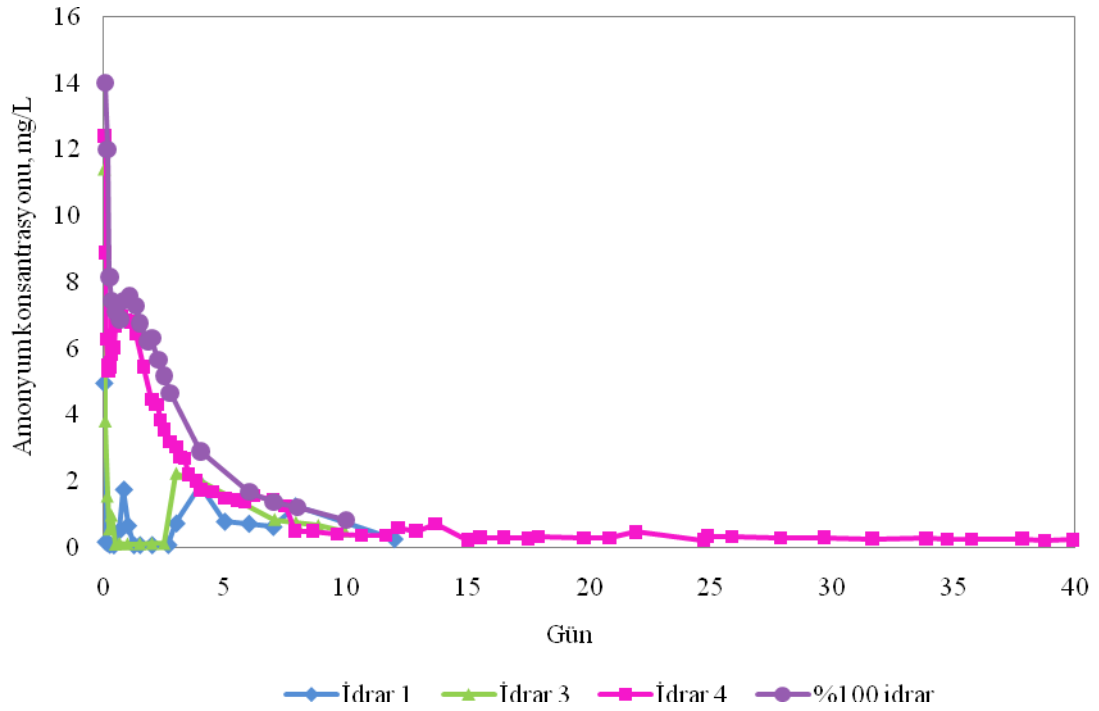
Yükleme Deneylerinde Mikroorganizma Ölçümleri

Besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyinde tutulması deneyleri kapsamında, İdrar 1'in kullanıldığı yükleme deneyi öncesinde ve deney sonunda İdrar 1 numunesi üzerinde Toplam Koliform, Fekal koliform, *Enterococcus* ve *E.coli* ölçümleri yapılmıştır. Bir yılı aşkın süredir depolanmakta olan idrar 1 numunesinin belirtilen mikroorganizmalar için analiz sonuçları 0 cfu/ 100 mL olarak belirlenmiştir. Bu durum, Höglund (2001) tarafından ifade edilen, idrarın 6 ay süreyle depolanması halinde idrar içerisindeki mikroorganizmaların büyük kısmının elimine edildiği sonucunu desteklemektedir.

5.3. Desorpsiyon ile Klinoptilolit Yüzeyinde Tutulan Besi Maddelerinin Geri Kazanımı

DeneySEL çalışmaların bu aşamasında, idrardan adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle klinoptilolit yüzeyinde tutulan besi maddelerinin geri kazanım potansiyeli incelenmiştir. Bu aşamada, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzeştirmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, klinoptilolit yüzeyine aktarılan besi maddelerinin desorpsiyon yoluyla geri kazanımı incelenmiştir. Farklı idrarlar ile 10 mg amonyum/g klinoptilolit başlangıç yüklemesiyle yüklenerek yüzeyi besi maddeleri ile doymuş klinoptilolit üzerinden 5 dk. temas süresi ile şebeke suyu geçirilerek tutulan gübre etkin maddelerin desorpsiyonla ne kadarının geri kazanılabileceği incelenmiştir.

Yapılan geri kazanım çalışmasında, seyreltilmemiş idrar numuneleri kullanılarak yüzeyine besi maddeleri aktarılmış klinoptilolitin musluk suyu ile yıkanması sonucunda, çıkış suyundaki amonyum konsantrasyonları Şekil 5.30'da görülmektedir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda, klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun % 93 ile % 96 aralığında değişen verimle geri kazanıldığı belirlenmiştir. DeneySEL çalışmaların başlangıcındaki idrar numunesinden toplam amonyum geri kazanımının ise minimum % 85 düzeyinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6).



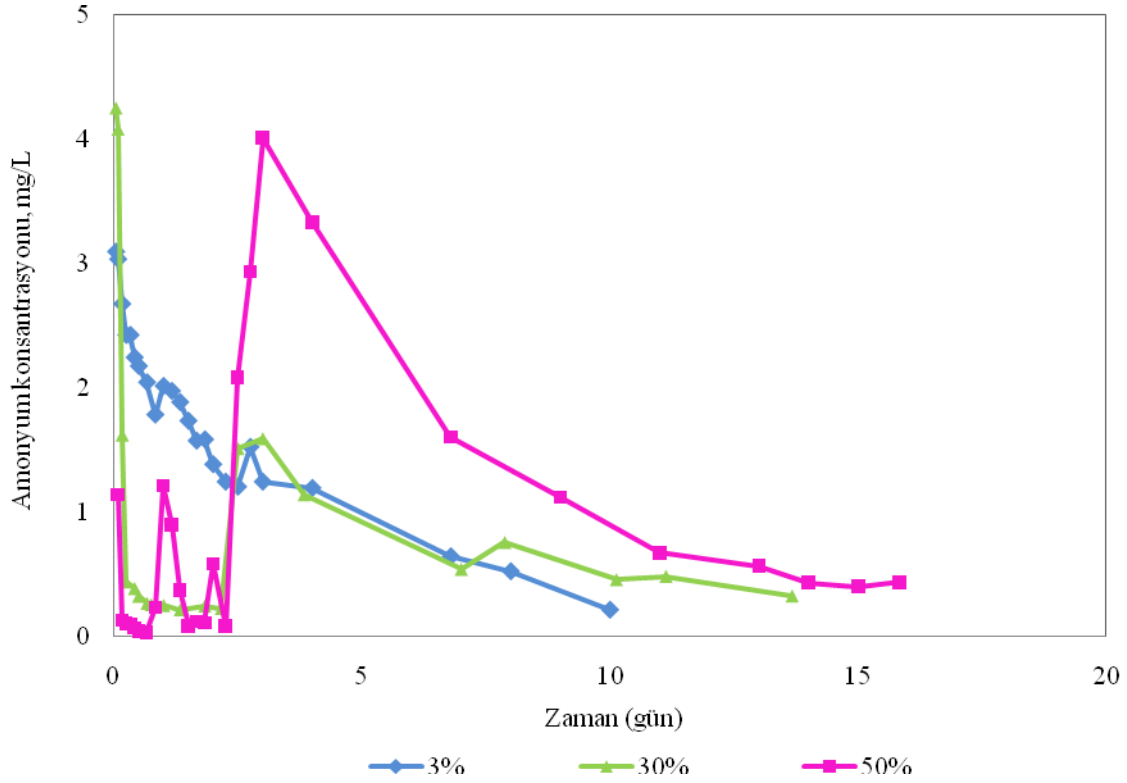
Şekil 5.30: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu amonyum konsantrasyonları.

Seyreltilmiş idrar numuneleriyle yükleme yapılan deneylerde elde edilen yüzeyi besi maddesi yüklü klinoptilolitin desorpsiyon kolonu çıkış amonyum konsantrasyonu ise Şekil 5.31’de görülmektedir.

Seyreltilmemiş idrar numunesiyle yüklenmiş klinoptilolitten geri kazanım, amonyum için %96’ya varan oranlarda iken (Çizelge 5.5), bu oran seyreltilmiş idrar numuneleriyle yüklenip desorpsiyonu yapılan klinoptilolitler için farklılık göstermektedir (Çizelge 5.6). %3, %30 ve %50 idrar numuneleriyle yüklenmiş klinoptilolitten desorpsiyon yoluyla geri kazanım oranlarının sırasıyla %57, %51 ve %54 olduğu; oysa %100 idrar numunesiyle yüklenmiş klinoptilolitten elde edilen desorpsiyonla geri kazanım oranının %96 olduğu görülmektedir. Bu durum, idrarda seyreltme uygulamasının klinoptilolitle besi maddesi yükleme deneylerinde olumsuz etkiye neden olmazken, amonyum geri kazanımını olumsuz etkilediğini göstermektedir.

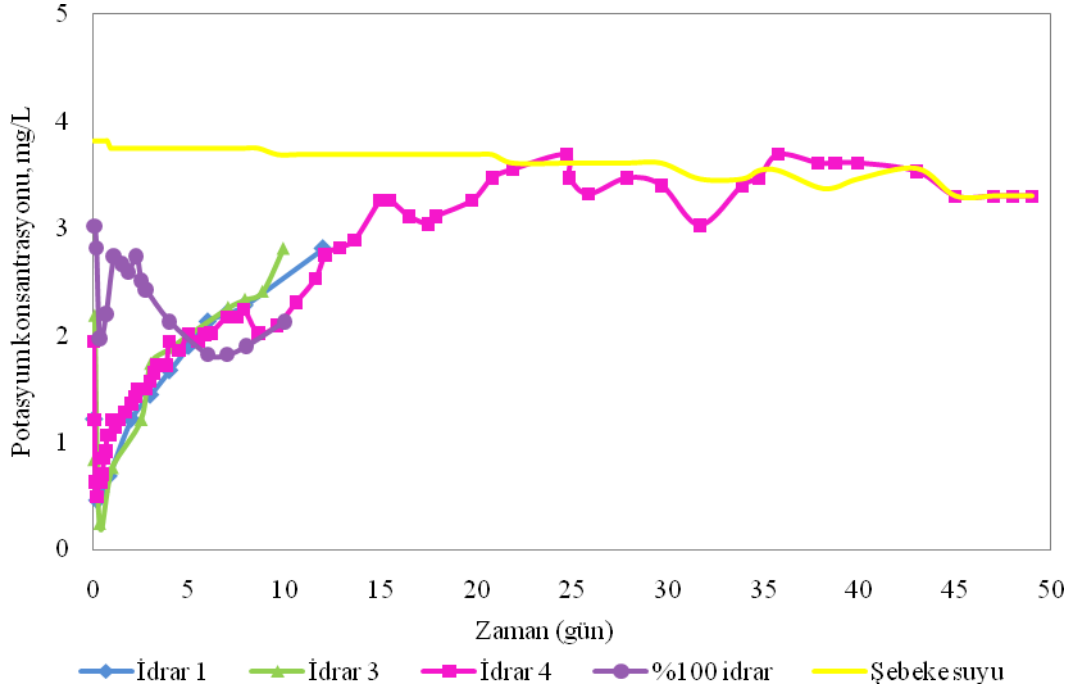
Desorpsiyon deneylerinde amonyum salınımının genellikle 10-15 gün içerisinde sonlandığı görülmektedir. Bu durum, sürekli olarak sisteme şebeke suyu verilen ve 10 mL/dk debiyle çalıştırılan bir laboratuvar sistemi için bu şekilde

gerçekleşmektedir. Oysa, uygulamada toprağa ilave edilen besi maddesiyle dolmuş klinoptilolit yüzeyinden, sulamanın 10 mL/dk hız ile gerçekleştiği ve iki günde bir 2 saat şebeke suyu geçeceği kabulü yapıldığında, yüzeyden amonyum salınımının uygulamada 8-12 aya kadar sürebileceği sonucuna varılmaktadır. Bu durum ise, literatürde sıklıkla karşılaşılan klinoptilolit yavaş salınan gübre özelliği taşıdığı iddiasını desteklemektedir (Dimova vd., 1999; Rehakova vd., 2004).

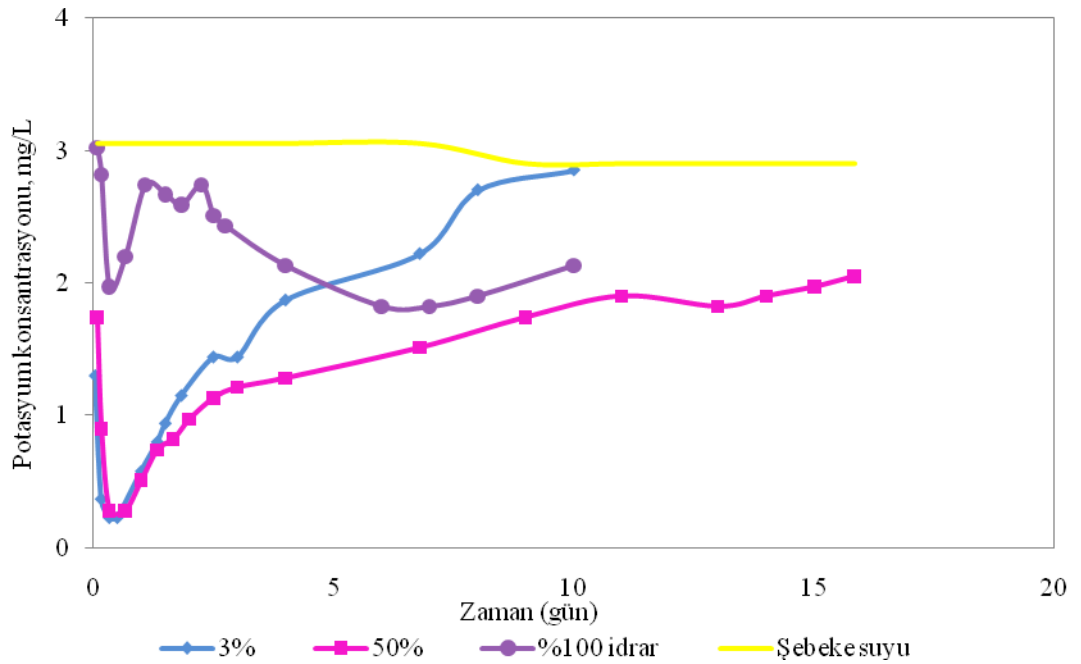


Şekil 5.31: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu amonyum konsantrasyonları.

Desorpsiyon kolonu çıkışında zamana bağlı potasyum konsantrasyonları değişimi ile şebeke suyuna ait örnek bir potasyum konsantrasyonu değişimi, seyreltme uygulanmamış ve seyreltme uygulanmış idrarlar ile yüklenmiş klinoptilolitlerin desorpsiyonu deneylerinde Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'te görüldüğü gibi gerçekleşmiştir. Desorpsiyon deneylerinde klinoptilolit, yüzeyindeki amonyumu sıvı faza bırakma eğiliminde olmasına karşın, deneylerin ilk günlerinde şebeke suyunda bulunan potasyumu yüzeyinde tutmaya devam edip, ilerleyen günlerde ise dengeye ulaşmakta ve çıkış suyu potasyum konsantrasyonu değişmemektedir. Ancak çıkış suyu, birkaç istisnai durum dışında şebeke suyu giriş konsantrasyonundan daha yüksek bir konsantrasyon değerine ulaşamamaktadır.



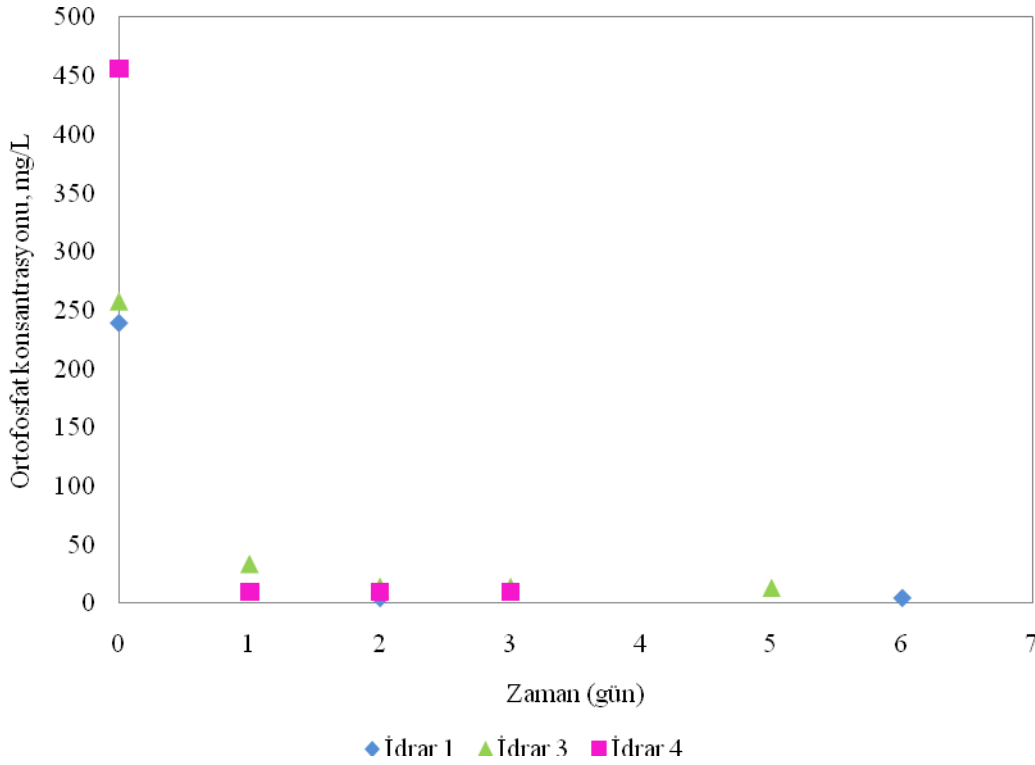
Şekil 5.32: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu potasyum konsantrasyonları.



Şekil 5.33: Seyreltilmiş idrar numuneleri ve % 100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu potasyum konsantrasyonları.

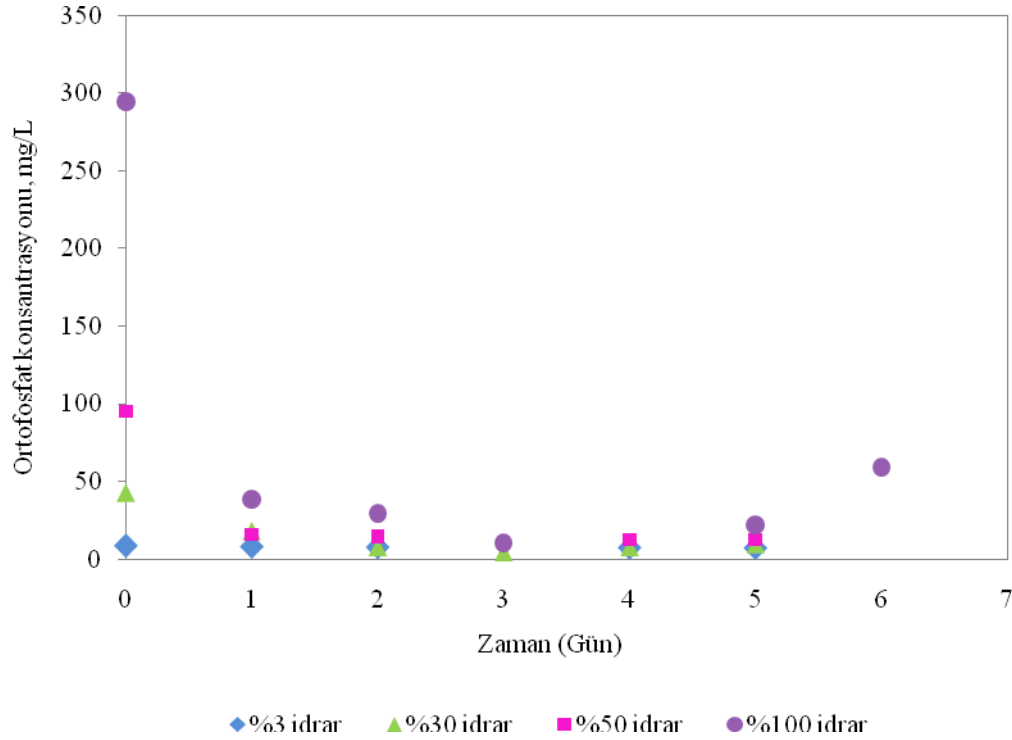
Dolayısıyla, şebeke suyu potasyum konsantrasyonu da göz önüne alınarak kütle dengesi hesapları yapıldığında, klinoptilolit yüzeyinde tutulan potasyumun geri kazanılamadığı görülmektedir (Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6).

Yapılan çalışma kapsamında, idrardaki besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyinde tutma deneyleri sırasında ortofosfat konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, seyreltilmemiş idrar numunelerinin kullanıldığı deneyler için Şekil 5.34'te, seyreltilmiş idrar numunelerinin kullanıldığı deneyler için ise Şekil 5.35'te görülmektedir. Depolanmış idrarın ortofosfat konsantrasyonunun, yükleme deneyleri sırasında büyük oranda değiştiği görülmüştür.



Şekil 5.34: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

Ortofosfatın bir anyon olması dolayısıyla, bir çeşit katyon değiştirici olan klinoptilolit yüzeyinde elektrostatik güçlerle tutulması mümkün değildir. Elde edilen yüksek giderim oranını sağlayan olası mekanizmalar adsorpsiyon ve çökeltme prosesleri olarak görülmektedir. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, idrarda gerçekleşen çeşitli reaksiyonlar sonucunda, strüvit (MAP) ve hidroksiapatit (HAP) gibi fosfat mineralleri çökerek, idrarın sıvı faz ortofosfat konsantrasyonunda azalmaya neden olabilmektedir.

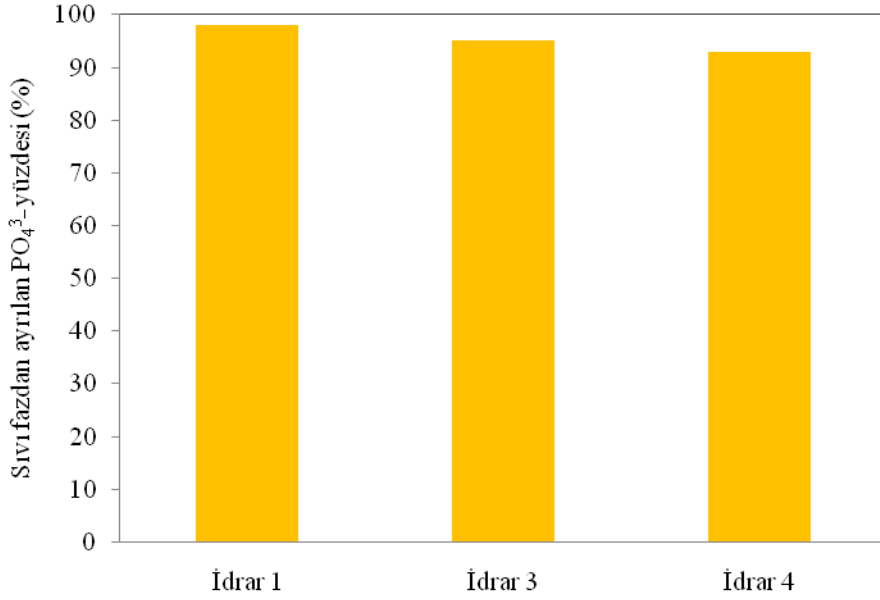


Şekil 5.35: Seyreltilmiş numunelerde ve %100 idrarda 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

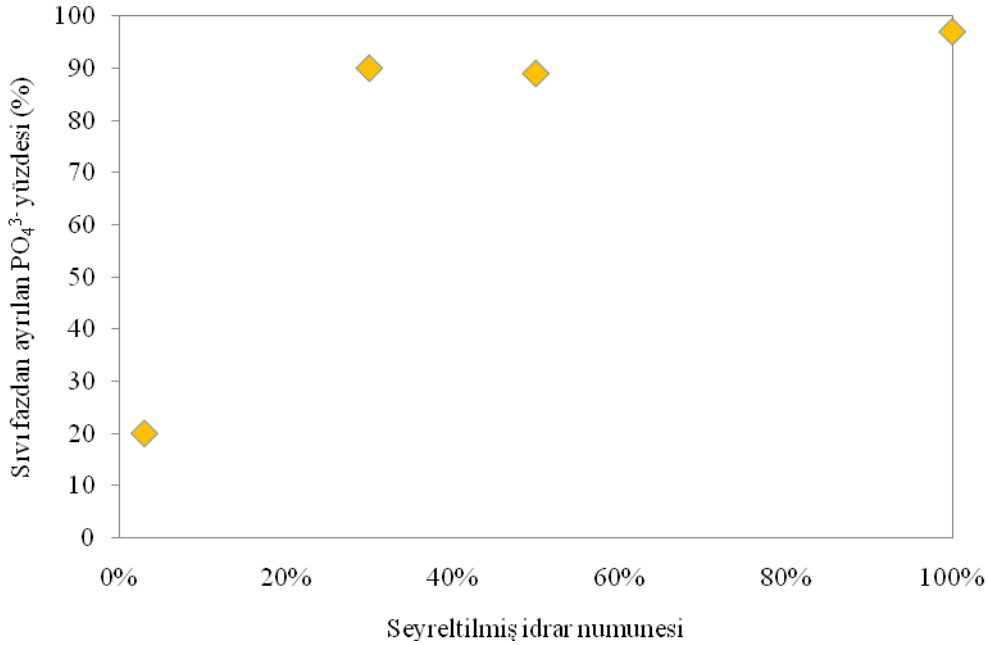
Yükleme deneyleri sırasında görsel olarak yapılan incelemelerde, idrar besleme tankının alt kısımlarında çökelti oluşumları izlenmiştir. Bu durum, yükleme deneylerinde çökelti oluşumu nedeniyle ortofosfatın sıvı fazdan ayrılabilmesi fikrini desteklemektedir. Ancak, kolon deneylerinde sıklıkla karşılaşılan bir durum olarak, klinoptilolit kolona doldurulurken kırılması sonucunda oluşan, çok küçük partikül boyutlarına sahip parçaların da bu çökeltilere sebep olabileceği ihtimali bulunmaktadır. Bu bağlamda, konu ile ilgili kapsamlı araştırmaların yapılarak, yükleme deneyleri esnasında besleme tankındaki idrarın ortofosfat konsantrasyonunu etkileyen proseslerin ortaya konmasına ihtiyaç duyulduğu düşünülmektedir.

Literatürde, Hedström ve Amofah (2008) tarafından gerçekleştirilen, fosfatın klinoptilolit yüzeyinde tutulması ile ilgili çalışmada, klinoptilolit ile fosfat gideriminin % 0-16 oranları arasında gerçekleşebileceği ifade edilmektedir. Katyonik iyon değişiminin mümkün olmadığı bu durumda, ortofosfatın yüzeyde tutulmasını sağlayacak prosesin adsorpsiyon olabileceği düşünülmektedir.

Yapılmış olan bu çalışma kapsamında, deneylerde kullanılan tüm idrar numunelerinin deney sonu sıvı faz konsantrasyonları göz önüne alınarak yapılan kütle dengesi hesaplarında % 90-98 oranlarında ortofosfat gideriminin gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.36 ve Şekil 5.37).



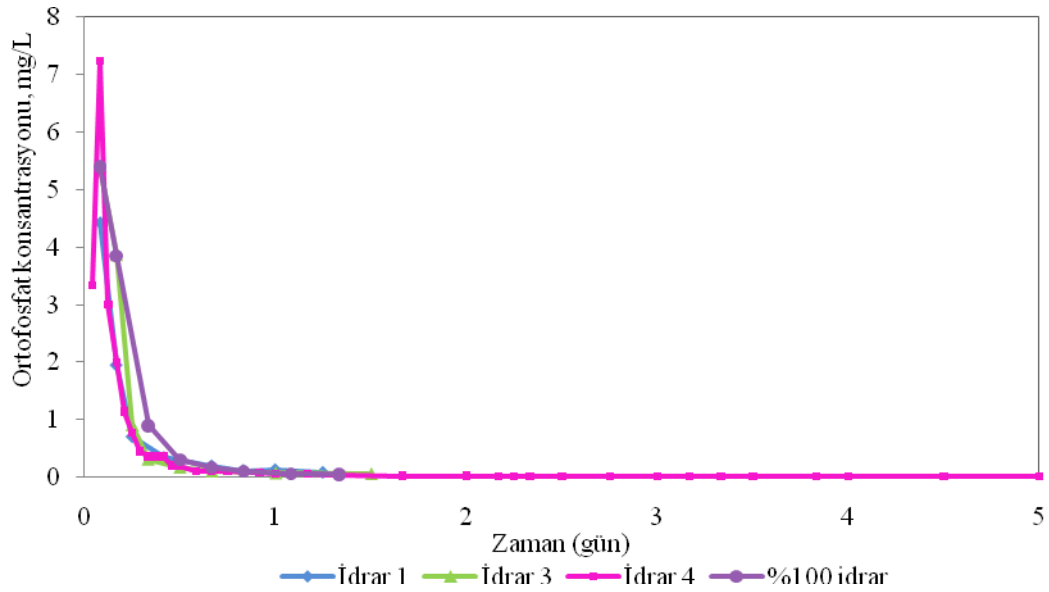
Şekil 5.36: Seyreltilmemiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat giderim oranları.



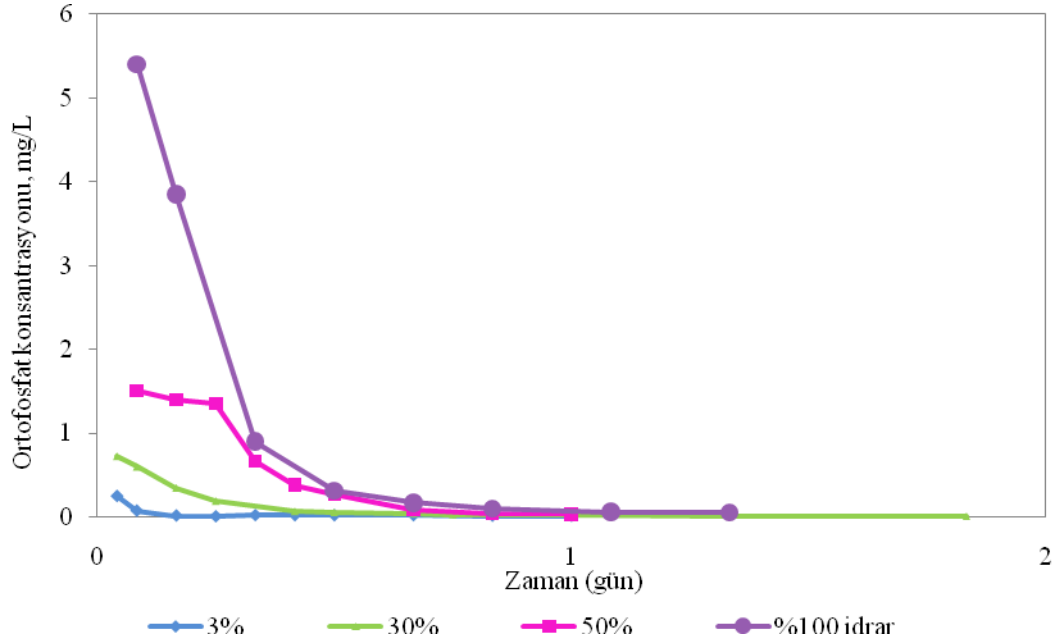
Şekil 5.37: Seyreltilmiş numunelerde 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüzey yüklemesi için ortofosfat giderim oranları.

Yapılmış olan çalışma kapsamında, yükleme deneyleri sonunda çökeltme reaksiyonlarının gerçekleşmediği varsayımı yapılarak elde edilen klinoptilolit yüzeyi ortofosfat konsantrasyonları hesaplanmıştır. Seyreltilmiş idrarın kullanıldığı çalışmalarda %3, %30, %50 ve %100 idrar numuneleriyle yapılan deneylerde elde edilen klinoptilolit ortofosfat yüzey konsantrasyonları sırasıyla 0.08, 0.19, 0.25 ve 0.50 mg ortofosfat/ g klinoptilolit şeklinde iken, bu oranlar seyreltilmemiş idrar numunelerinin kullanıldığı yükleme deneylerinde 0.44 ile 0.59 mg ortofosfat/ g klinoptilolit aralığında belirlenmiştir. Elde edilen ortofosfat yüzey konsantrasyonları, literatürde evsel atıksu ile yapılan çalışmalarda belirlenen 0.15-0.29 mg ortofosfat/ g klinoptilolit (Nguyen, 1997) ve zeolit kullanılarak yapılan çalışmayla belirlenen 2.15 mg ortofosfat/g zeolit (Sakadevan ve Bavor, 1998) oranlarıyla karşılaştırıldığında, araştırmacılar tarafından ortaya konulan aralığın dışında kalmadığı sonucuna varılmaktadır. Bu sonuç ise, sorpsiyon prosesleri neticesinde, idrar içerisindeki ortofosfatın klinoptilolit yüzeyinde tutulabileceği ihtimalini gündeme getirmektedir. Bu konunun, araştırmaya açık bir alan olduğu düşünülmektedir.

Desorpsiyon deneyleri kapsamında, geri kazanım olanağının araştırıldığı besi maddelerinden birisi de ortofosfattır. Seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar numuneleri kullanılarak yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirilmesi sonucu elde edilen çıkış suyundaki ortofosfat konsantrasyonu değişimleri Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da görülmektedir.



Şekil 5.38: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu ortofosfat konsantrasyonları.



Şekil 5.39: Seyreltilmiş idrar numuneleri ve %100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu ortofosfat konsantrasyonları.

Literatürde ortofosfatın sorpsiyonu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde; Nguyen, klinoptilolit yüzeyinden distile su geçirilmesi halinde tutulan fosfatın kolaylıkla uzaklaştığını ifade etmektedir (Hedström ve Amofah, 2008). Fosfatın klinoptilolit yüzeyindeki sorpsiyon proseslerine dair net bir bilgiye literatürde rastlanamamıştır. Bu durum, idrarda bulunan ortofosfatın geri kazanımını sağlayan prosesleri kapsamlı biçimde açıklayacak araştırmaların yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.5: Seyreltilmemiş idrarlar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden besi maddesi geri kazanımları.

	Amonyum		Potasyum		Ortofosfat	
	İdrar 4	%100 idrar	İdrar 4	%100 idrar	İdrar 4	%100 idrar
Desorpsiyon kolonundan geri kazanım (%)	93	96	0	0	80	99
İdrardan geri kazanım (%)	85	86	0	0	74	96

Yapılmış olan bu çalışma kapsamında, seyreltilmemiş ve seyreltilmiş idrar ile yüklenmiş klinoptilolit yüzeyinden, ortofosfat konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar düşük olan şebeke suyu geçirilerek, geri kazanılan ortofosfat yüzdeleri Çizelge

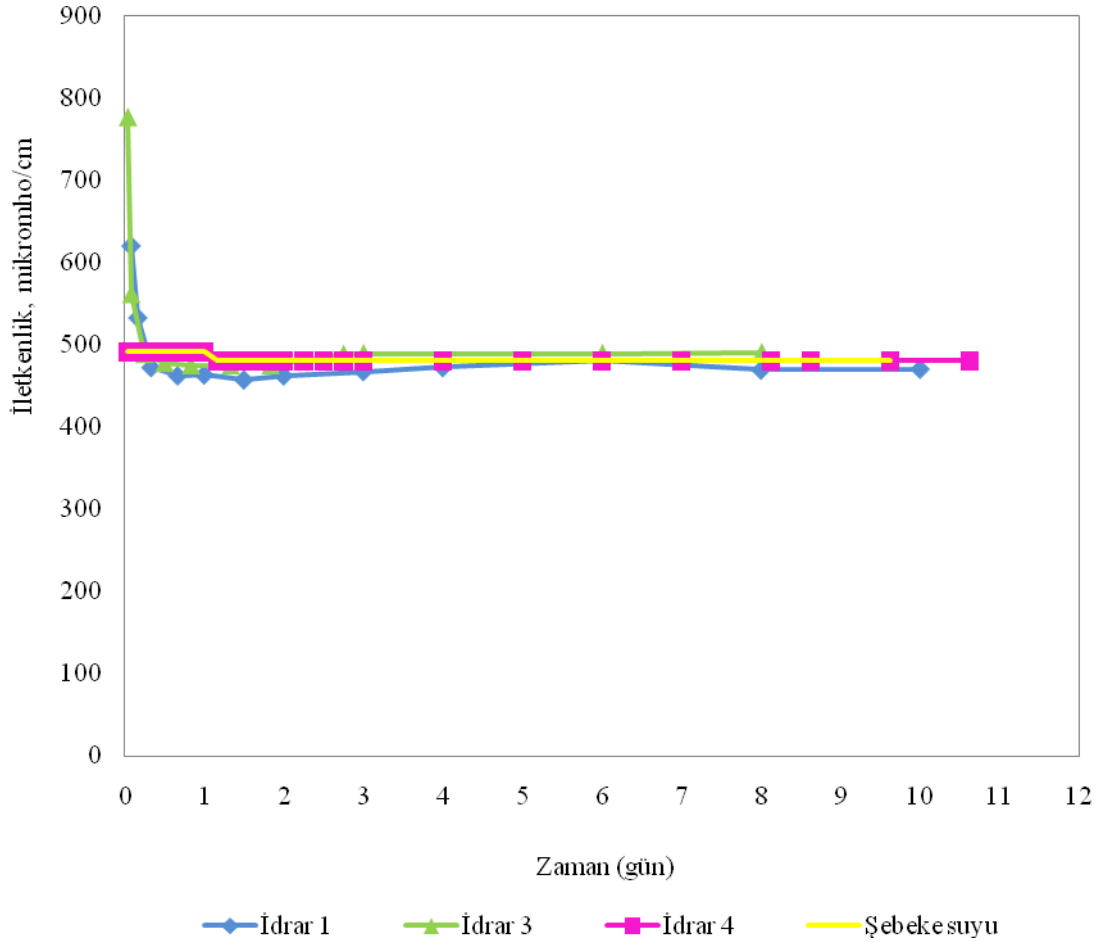
5.5 ve Çizelge 5.6'da belirtilmiştir. Çizelgelerdeki değerler incelendiğinde, seyreltilmemiş idrarlar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon prosesi sonucunda elde edilen geri kazanım oranları %80 ile %99 arasında görülmektedir. Buna rağmen, seyreltilmiş idrarlar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden geri kazanılan ortofosfat oranları ise %3, %30 ve %50 idrar numuneleriyle yüzeyi doygun hale getirilen klinoptilolitlerin kullanıldığı desorpsiyon deneyleri için sırasıyla, %21, %45 ve %57 oranlarındadır. Bu durum ise, seyreltilmiş idrarların kullanıldığı yükleme deneylerinde karşılaşılan yüksek ortofosfat giderim oranlarına rağmen, desorpsiyon deneylerinde elde edilen düşük geri kazanım oranlarından ötürü, idrardaki besi maddelerinin geri kazanım çalışmaları kapsamında seyreltilmiş idrar kullanımının proses verimi üzerinde amonyumda olduğu gibi olumsuz etkiye sahip olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da belirtilen idrardan geri kazanım oranları ise, depolanmış idrarın geri kazanım prosesleri öncesindeki ortofosfat konsantrasyonlarının esas alınmasıyla hesaplanan ortofosfat miktarlarının, desorpsiyon çıkışında yapılan kütle dengesi hesaplarının sonucu ile oranlanması yoluyla hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar neticesinde %96'ya varan oranlar elde edilmiştir. Bu durum ise, idrarın yükleme ve desorpsiyon proseslerinin ardı ardına yapılması sonucunda, idrardaki ortofosfatın %96'ya varan oranda geri kazanılabildiğini ifade etmektedir.

Çizelge 5.6: Seyreltilmiş idrarlar ve %100 idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerden besi maddesi geri kazanımları.

	Amonyum				Potasyum				Ortofosfat			
	%3 idrar	%30 idrar	%50 idrar	%100 idrar	%3 idrar	%30 idrar	%50 idrar	%100 idrar	%3 idrar	%30 idrar	%50 idrar	%100 idrar
Desorpsiyon kolonundan geri kazanım (%)	57	51	54	96	0	0	0	0	21	45	64	99
Yüklemede kullanılan idrar numunelerinden geri kazanım (%)	51	44	51	86	0	0	0	0	2	41	57	96

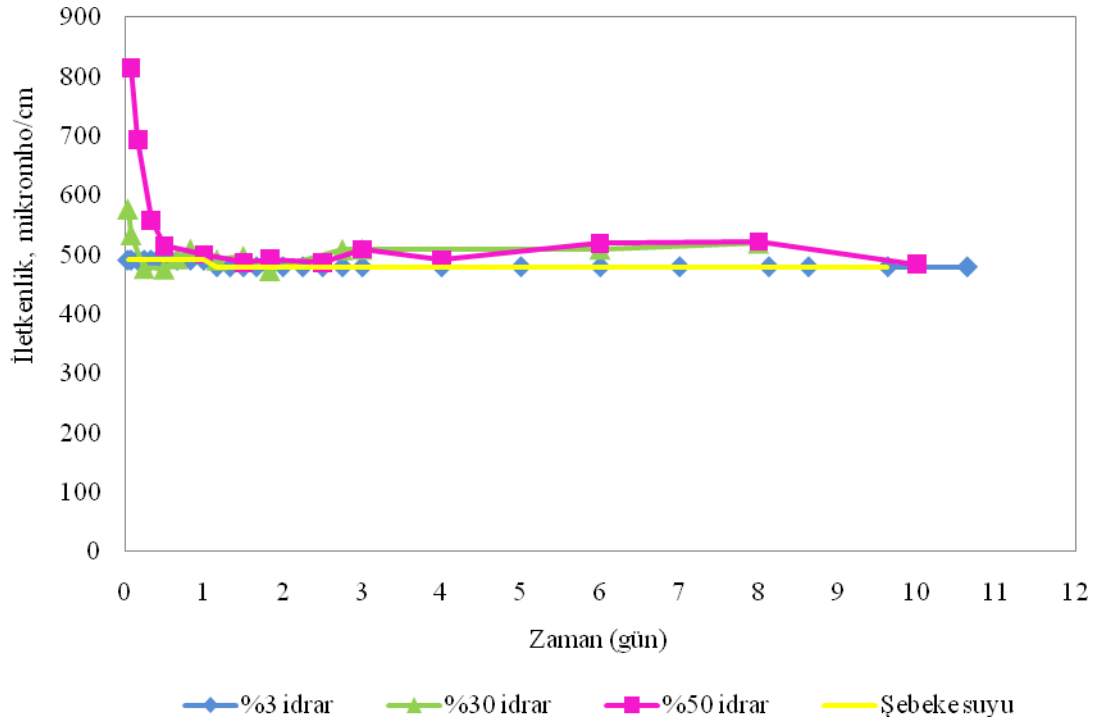
Şekil 5.40 ve Şekil 5.41’de görüldüğü gibi geri kazanım ürünleri iletkenlik değerlerinin, çoğunlukla şebeke suyu iletkenlik değerine yakın olduğu görülmektedir. Desorpsiyon deneylerin ilk saatlerinde yüksek görülebilen değerler en fazla 2 saat içerisinde, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri’ne göre 750 mikromho/cm değerinin altında, yani 2.Sınıf Su’ya ait limitler dahilinde görülmektedir. Ayrıca Çizelge 3.1 incelenirse, Food and Agriculture Organisation’a göre tehlike arz etmeyen su sınıfındadırlar. Yüzeyi besi maddesi ile doldurulmuş klinoptilolitlerin desorpsiyon kolonu çıkışlarından ölçülen bu iletkenlik değerleri (ortalama 500 mikromho/cm), taze idrarın ortalama elektriksel iletkenlik değerinin (17285 mikromho/cm) yaklaşık 1/35’i kadardır.



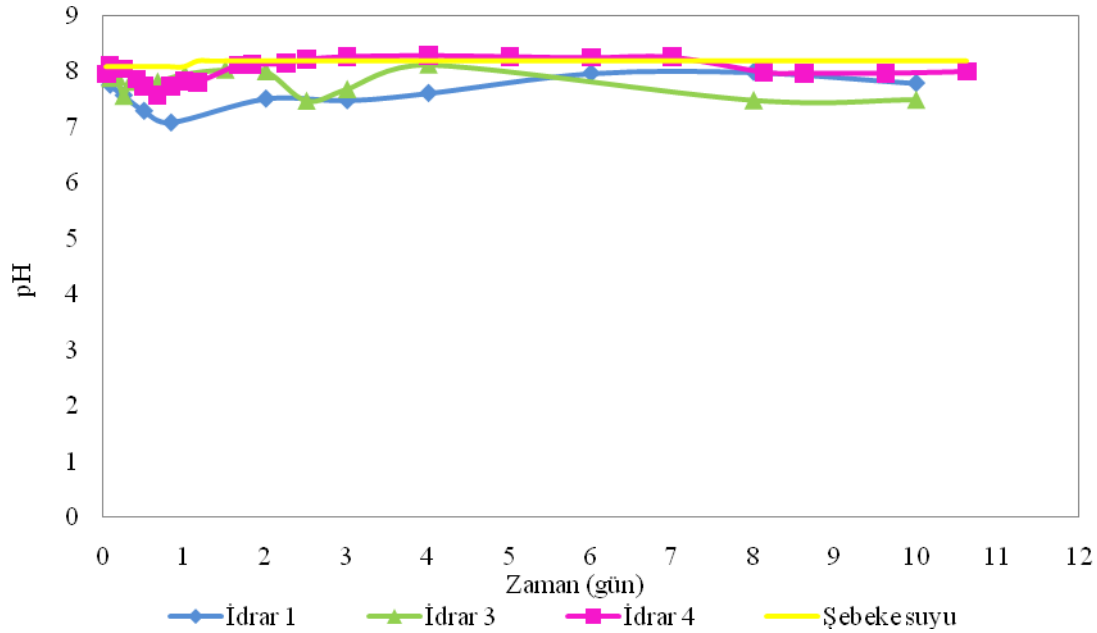
Şekil 5.40: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu elektriksel iletkenlik değerleri.

Desorpsiyon kolonu çıkışında zamana bağlı pH değişimi ile şebeke suyunun pH değişimi, seyreltme uygulanmamış ve seyreltme uygulanmış idrarlar ile yüklenmiş

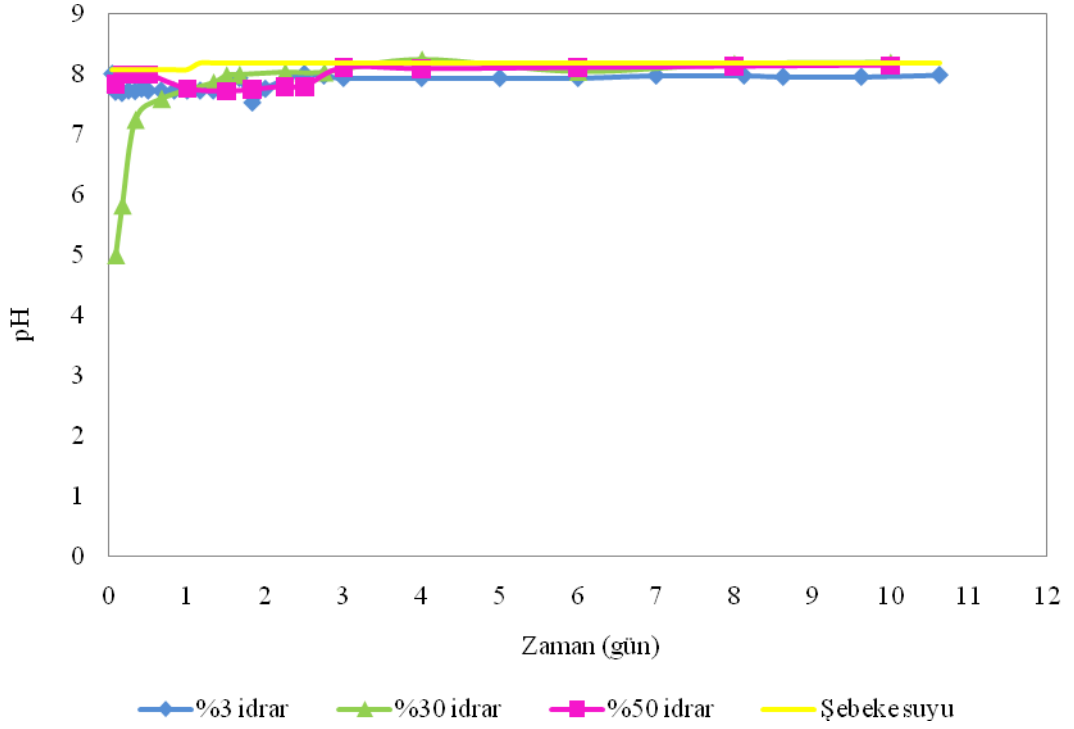
klinoptilolitlerin desorpsiyonu deneylerinde Şekil 5.42 ve Şekil 5.43’de görüldüğü gibi gerçekleşmiştir.



Şekil 5.41: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu elektriksel iletkenlik değerleri.



Şekil 5.42: Seyreltilmemiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu pH değerleri.



Şekil 5.43: Seyreltilmiş idrar numuneleri ile yüklenmiş klinoptilolitlerden desorpsiyon sonucu çıkış suyu pH değerleri.

Desorpsiyon deneylerinin çıkış suyu pH değerlerinin genellikle pH 7- 8 aralığında olduğu, en yüksek pH değerinin ise 8.3 olduğu görülmüştür. Bu değerler itibariyle, desorpsiyon çıkışında elde edilen gübre özellikli ürün, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre I.Sınıf Su (çok iyi) sınıfına girmektedir.

Desorpsiyon deneyleri kapsamında, besi maddelerinin geri kazanım olanağının araştırılmasının yanı sıra, İdrar 1 ile yüklenmiş klinoptilolit desorpsiyon kolonu çıkış suyunda 120 saat süreyle, çeşitli aralıklarla Toplam Koliform, Fekal Koliform, *Enterococcus* ve *E.coli* bakterilerinin analizi yapılmıştır. Yapılan mikrobiyolojik analizler sonucunda tüm parametreler için ölçülen değer 0 cfu/ 100 mL olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, analizi yapılan mikroorganizmalara desorpsiyon kolonu çıkış suyunda rastlanmadığı, dolayısıyla çıkış suyunun, SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nde I.Sınıf Su (çok iyi) özelliği taşıdığını göstermektedir.

5.4. Bitki Deneyleri

Yüzeyine gübre etkin madde yüklenmiş klinoptilolit, bitki gelişmesi üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla, saksıda çim bitkisi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, 1 numaralı saksı kontrol olarak seçilmiştir ve gübre uygulaması yapılmamıştır. 2 numaralı saksıya yüzeyi besi maddesi ile doyurulmuş klinoptilolit (İdrar 4 ile 10 mg NH_4^+ /g klinoptilolit yükleme yapılmış) ilave edilmiştir. Ekim yapılan diğer saksılara ise, klinoptilolit gübre etkin maddesinin, kimyasal gübre ve doğrudan idrar uygulamasıyla karşılaştırılması amacıyla eşdeğer azot içeren kimyasal gübre ve doğrudan uygulanan %3 idrar, %30, %100 idrar numuneleri verilmiştir. 3 numaralı saksıya %3 idrar numunesi, 4 numaralı saksıya %30 idrar numunesi, 5 numaralı saksıya %100 idrar numunesi ve 6 numaralı saksıya kimyasal gübre uygulanmıştır.

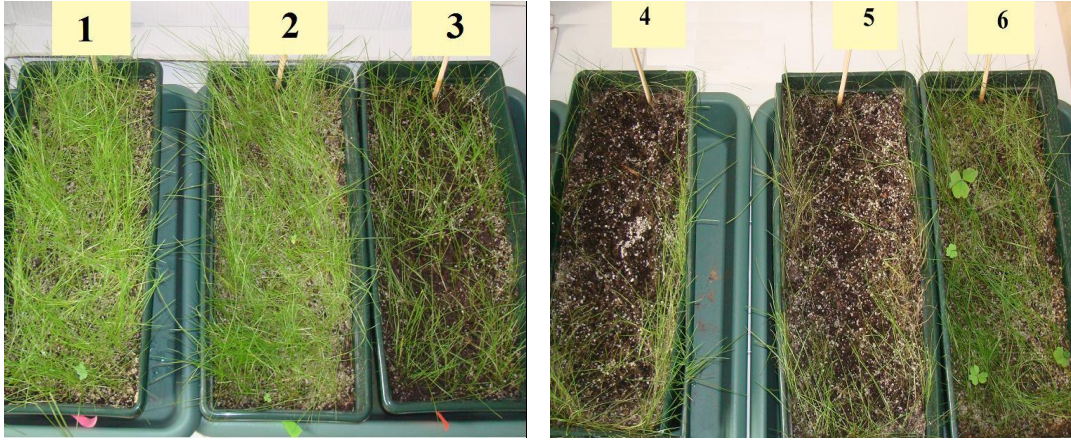
Bitki deneyleri kapsamında çim bitkilerinin gelişimi 11 hafta boyunca görsel olarak izlenmiş, 11. haftanın sonunda ise hasat edilmiş ve kuru madde ağırlıkları belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda m^2 başına elde edilen kuru madde ağırlıkları Çizelge 5.7’de görülmektedir.

Çizelge 5.7 Farklı gübre uygulamalarıyla çim bitkisinin kuru madde ağırlıkları.

Saksı numarası	Saksı içeriği	Bitki kuru madde ağırlığı (g/m^2)
1	Torf+ Perlit	12.9
2	Torf+ Perlit+ Yüzeyi doymuş klinoptilolit	14.7
3	Torf+ Perlit+ %3 idrar	5.1
4	Torf+ Perlit+ %30 idrar	5.3
5	Torf+ Perlit+ %100 idrar	2.6
6	Torf+ Perlit+ Kimyasal gübre	14.7

Çim bitkisinin kuru madde ağırlıkları incelendiğinde, %100 idrar numunesinin uygulandığı saksıda en düşük kuru madde ağırlığının elde edildiği görülmektedir. Bu durum, idrarın gübre amaçlı doğrudan kullanımının bitki gelişimi üzerinde olumlu

bir etkiye yol açmadığını göstermektedir. %3 ve %30 idrar numunesinin uygulandığı 3 ve 4 numaralı saksılarda ise, %100 idrar numunesinin uygulandığı 5 numaralı saksıya göre, biraz daha iyi gelişim gözlenmekle birlikte, kontrol saksısı ile karşılaştırıldığında daha kötü sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Kimyasal gübrenin uygulandığı saksı ile yüzeyi besi maddesi ile doymuş klinoptilolit uygulandığı saksılarda birbirine eşit ve tüm saksılar içerisinde en yüksek kuru madde ağırlıkları elde edilmiştir. Bu durum, kimyasal gübrenin bitki üzerindeki olumlu etkisinin yüzeyi doymuş klinoptilolit ile sağlanabileceği sonucuna varılmasına neden olmaktadır. Yapılan kuru madde ağırlığı esaslı değerlendirmeler, 11. hafta sonunda çekilmiş olan fotoğraflarla görsel olarak da desteklenmektedir (Şekil 5.44).



Şekil 5.44: Çim bitkilerinin 11. hafta sonundaki görünümü.

Deneylerin başlangıcında, kontrol saksısı ile yüzeyi doymuş klinoptilolit ve kimyasal gübrenin uygulandığı saksılardaki bitki gelişiminin, belirgin düzeyde farklılık göstermesi beklenmiştir. Ancak gözlemlenen fark, beklenenin altında bulunmuştur. Çalışmalarda kullanılan torf materyali daha önce kullanılmamış olduğundan, halihazırda belirli bir miktarda besi maddesi içermektedir. Bu çalışmadaki gibi, gübrenin bitki gelişimi üzerindeki ortaya koymak amacıyla yapılacak olan çalışmalarda, içeriğindeki besi maddesinin tükendiği bilinen bir materyal kullanılmasının, beklentilere uygun sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Beler Baykal ve diğerleri (2010) tarafından *Ficus elastica* bitkisi üzerinde yapılan çalışmada, bitkiler gübreleme işlemi yapılmadan bir yıl boyunca aynı koşullarda büyütülmüştür. Bir yılın sonunda toprak içerisindeki besi maddelerinin tükendiği kabul edilerek, saksılara eşit azot içeriğine sahip gübre materyali uygulanmıştır. Saksılardan birisine depolanmış idrar doğrudan uygulanmış, bir diğerine yüzeyi

idrarla muamele edilerek besi maddesi ile doymuş klinoptilolit uygulanmışken, üçüncü saksıya kimyasal amonyum nitrat gübresi verilmiştir. Bitkiler, 12 hafta boyunca eşit koşullarda büyütülmüş, gelişimleri boy ölçümü yapılarak takip edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, kimyasal gübrenin uygulandığı saksı ile yüzeyi besi maddesi ile doyurulmuş klinoptilolit uygulandığı saksılarda sırasıyla %32 ve %34 oranlarında gelişim gözlenmişken, doğrudan idrar uygulamasının yapıldığı saksıda %19'luk bir boy artışı görülmüştür. Yapılmış olan bu çalışma, idrarın dolaylı kullanımının, bitki gelişimi üzerinde daha iyi sonuç verdiğini ve kimyasal gübrenin uygulandığı saksı ile yüzeyi besi maddesi ile doyurulmuş klinoptilolit gübre amaçlı kullanımının, bitki gelişimi üzerinde benzer etkilere sahip olduğunu teyit etmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tarımsal açıdan önemli bir besi maddesi kaynağı olan idrarın klinoptilolit ile muamele edilmesiyle elde edilen ürünün tarımda gübre olarak kullanılabilirliği irdelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikli olarak, taze idrar karakterizasyonu ile depolama boyunca idrarda parametre takibi yapılmıştır. Çalışmada, seyreltilmemişin yanı sıra farklı oranlarda seyreltilmiş idrar numuneleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada idrardaki gübre etkin maddelerin klinoptilolit üzerine aktarımı sağlanmıştır. İkinci aşamada ise elde edilen doyurulmuş klinoptilolitten, desorpsiyon yöntemiyle, gübre etkin maddelerin geri kazanım potansiyeli incelenmiştir. Besi maddelerinin geri kazanımının yanı sıra, idrarın işlenmesinin tarımda uygulama açısından olumsuz etkiye sahip olan tuzluluğun giderimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, idrarın dolaylı kullanımının, patojen mikroorganizmaları temsilen Toplam Koliform, Fekal Koliform, *Enterococcus* ve *E. coli* bakterilerinin giderimine etkisi araştırılmıştır. Bunun yanında ön çalışma olarak; seyreltilmemiş ve seyreltilmiş idrarla birlikte, yüzeyi besi maddesi ile doymuş klinoptilolit, gübre olarak toprağa uygulanmış ve çim bitkisinin gelişimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çerçevede insan idrarının gübre etkinliği ve tarımsal amaçlı dolaylı kullanımı sınanmıştır.

İdrar Karakterizasyonu

- Taze idrarın karakterizasyonu sonucunda, incelenen parametrelerin SKKY Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'ne uygun olmadığı görülmüştür. Bu durum, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak doğrudan kullanımının sakıncalı olma ihtimalinin göz önüne alınması gerekliliğine işaret etmektedir.
- NH_4^+ /TKN oranı değişiminin durduğu, bir başka deyişle idrardaki ürenin amonyuma dönüşümüne neden olan hidroliz reaksiyonunun tamamlandığı süreleri belirlenmesi, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak dolaylı kullanımında bir alternatif olan iyon değişimi prosesi için önem taşımaktadır.

Yapılmış olan çalışmada, depolama başlangıcından itibaren genellikle 70 gün sonra amonyum konsantrasyonunun değişmediği ya da konsantrasyon değişiminin büyük ölçüde tamamlandığı görülmüştür.

- İdrarda pH, amonyum gibi ani bir artış göstermekte ve yaklaşık 50. günden sonra önemli bir değişim gözlenmemektedir. İdrar numunelerinin depolamanın ilk günündeki pH'ı ortalama 6 civarında iken, depolama sonunda pH 9'u geçmektedir ki bu değer Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre "ihtiyatla kullanılabilir" olduğu belirtilen IV. Sınıf Su kategorisine girmektedir.
- Seyreltilmiş idrarın karakterizasyonu sonucunda, en düşük idrar içeriğine sahip %3 idrar numunesinin depolama sonu pH, iletkenlik değerlerinin IV.Sınıf Su (ihtiyatla kullanılmalı) limitleri arasında olduğu belirlenmiştir. %30, %50 oranlarında seyreltilmiş idrar numunelerinde ise bu parametrelere ait değerlerin IV.Sınıf Su limitlerini aştığı görülmektedir. Bu durum, idrarın seyreltilerek depolama sonrası tarımsal amaçlı doğrudan kullanımının dikkatle uygulanması gerekliliğine işaret etmektedir.
- Depolama süresince, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar numunelerinin ortofosfat konsantrasyonlarında, literatürde belirtilen oranlarda azalma görülmüştür. Bu durumun, çökelme reaksiyonlarından ileri geldiği düşünülmektedir.
- Seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar numunelerinde ortofosfatın toplam fosfora oranı genellikle %90 ve üzerinde olup; depolama süresince önemli bir değişiklik göstermemektedir.
- Potasyum, sodyum ve KOİ konsantrasyonlarının, seyreltilmiş ve seyreltilmemiş idrar numunelerinde, depolama süresince önemli bir değişikliğe uğramadığı görülmüştür.

Klinoptilolit Yüzeyine Besi Maddesi Yükleme

- Yapılan çalışmada, beklendiği gibi, başlangıç yükleme oranı arttıkça, katı faza besin maddesi aktarım veriminin azaldığı görülmüştür. Besin maddesi yükleme deneylerinde Beler Baykal ve diğerleri (2009) tarafından tavsiye edilen ve bu çalışmada en uygun yüzey yükleme olduğu teyit edilen 10 mg

amonyum/g klinoptilolit yüklemesi uygulanarak, %95'e varan amonyum tutulma verimleri elde edilmiştir.

- En uygun yüzey yüklemesi ile elde edilen potasyum tutulma verimlerinin %96'ya ulaştığı görülmüştür.
- Depolanmış idrarın ortofosfat konsantrasyonunun, yükleme deneyleri sırasında büyük oranda değiştiği görülmüştür. Deneylerde kullanılan tüm idrar numunelerinin deney sonu sıvı faz konsantrasyonları göz önüne alınarak yapılan kütle dengesi hesaplarında, ortofosfatın %90-98 oranlarında sıvı fazdan ayrıldığı görülmüştür.
- Bir çeşit anyon olan ortofosfatın, klinoptilolit üzerinde iyon değişimi yoluyla tutulamayacağı bilindiğinden, ortofosfatın yüksek oranda giderimini sağlayan prosesin adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Ortofosfatın yüksek oranda sıvı fazdan ayrılmasına neden olan prosesin araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Klinoptilolit Yüzeyinden Geri Kazanım

- Geri kazanım deneylerinde, üzerinden şebeke suyu geçirilen klinoptilolit yüzeyinden, tutulan amonyumun % 96'ya kadar çıkan verimler ile geri kazanılabildiği görülmüştür.
- Yükleme deneylerinde potasyum, klinoptilolit yüzeyinde %96'ya varan oranlarda tutulmuş olmasına rağmen, geri kazanımı sağlanamamıştır.
- Depolamadaki çökeltme reaksiyonlarının ardından, klinoptilolit yüzeyinde tutma ve desorpsiyon ile geri kazanım deneyleri sonucunda, ortofosfatın %99'a varan oranlarda geri kazanıldığı görülmüştür. Ancak elde edilen ortofosfat geri kazanımı, yükleme sürecinde olduğu gibi araştırılmaya muhtaçtır.
- Geri kazanım sürecinde, ilk andan itibaren ölçülen iletkenlik ve pH değerlerinin, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre II.Sınıf Su limitleri arasında yer alarak, tarımsal amaçlı kullanım için uygun olduğu görülmüştür.
- Geri kazanım deneylerinin çıkış suyunda yapılan mikrobiyolojik analizler sonucunda, tüm parametreler için ölçülen değer 0 cfu/ 100 mL olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, analizi yapılan mikroorganizmalara desorpsiyon

kolonu çıkış suyunda rastlanmadığı, dolayısıyla çıkış suyunun, SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nde I.Sınıf Su (çok iyi) özelliği taşıdığını göstermektedir.

Bitki Deneyleri

- Bitki deneylerinde, seyreltilerek ve seyreltilmeden depolanmış idrar numunelerinin doğrudan uygulandığı saksılardaki çimlerin kuru madde ağırlıklarının, kontrol saksısındaki çimin kuru madde ağırlığından çok daha düşük miktarda olduğu görülmüştür. Bu durum, idrarın gübre amaçlı olarak doğrudan kullanımının bitki gelişimi üzerinde olumsuz etkiye neden olabileceğini düşündürmektedir.
- İdrardaki besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyine aktarılmasıyla elde edilen gübre etkin madde, çim bitkisi üzerinde denenmiş ve kimyasal gübre uygulanmış çime benzer gelişme özellikleri göstermiştir. Bu saksılarda ölçülen kuru madde ağırlıkları idrarın doğrudan uygulandığı saksılardaki ve kontrol saksısındaki bitki kuru madde ağırlığından belirgin düzeyde farklılık göstermiştir.

Yapılan çalışma sonucunda eksikliği görülen ve ortaya çıkan öneriler şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Yükleme deneylerinde yüzeye aktarılan potasyumun, desorpsiyon ile geri kazanılamadığı görülmüştür. Bu durum, yapılacak olan çalışmalarla araştırılarak teyit edilmelidir.
- ✓ İdrardaki besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyine yüklenmesi deneylerinde elde edilen yüksek ortofosfat giderim veriminin, iyon değişimi prosesinden kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Yüksek ortofosfat verimi teyit edilmeli ve ortofosfatın idrardan ayrılmasını sağlayan prosesin ortaya konmasını sağlayacak çalışmaların yapılması önerilmektedir.
- ✓ Yapılan geri kazanım çalışmalarında idrardaki besi maddelerinin klinoptilolit yüzeyinde tutulduğu; patojen mikroorganizmaların ise klinoptilolit yüzeyine aktarılmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak, idrarın tarımda kullanımını kısıtlayan ilaç atıkları ve hormonlar gibi zararlı maddelerin klinoptilolit

muamele sırasında elimine edime olasılığı yapılacak çalışmalarda irdelenmelidir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile idrarın dolaylı yoldan gübre olarak geri kazanılabilirliği konusunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu konuda, ülkemizin doğal kaynaklarından olan Manisa- Gördes klinoptilolitinin başarıyla kullanılabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Akça Güven, D.**, 1996: Klinoptilolit ve Kum Filtresi Kullanılarak Amonyak Piklerinin Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ames L.L.**, 1967: Zeolite Removal of Ammonium Ions from Agricultural and Other waste waters, *In Proc. 13th Pasific Northwest ind. Waste Conf.* Washington State university, Pullman, Washington.
- APHA.**, 1998: Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Bayram, S.**, 2005: İdrarın Gübre Olarak Değerlendirilmesinde Klinoptilolitle İyon Değişiminin Yeri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A. ve Öner, F.**, 1986: Bigadiç Zeolit oluşumlarının ekonomik jeolojik incelenmesi projesi, Proje kodu: Yuvam/85-2, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara.
- Belçer Baykal B.**, 1998: Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads, *Water Science and Technology*, **39** (9), 235-242.
- Belçer Baykal, B.**, 2003: Ion exchange with Clinoptilolite: A potential recovery alternative for ammonia recovery from wastewater, *Preprints IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation "Ecosan- closing the loop"*, 7-11 April, 2003, Lubeck, Germany.
- Belçer Baykal, B.**, 2007: ECOSAN as a recycling/ recovery/reuse approach and a suggestion for the processing of separately collected urine for agricultural use, *International Conference on Environment: Survival and Sustainability*, 19-24 February, Nicosia, T.R.N.C.
- Belçer Baykal, B. and Akça Güven, D.**, 1997: Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater", *Water Science and Technology* **35**(7), 47-54.
- Belçer Baykal, B. ve Allar, A. D.**, 2007: ECOSAN: Ekolojik evsel atık su yönetimi, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, **17**(3). 3-12.
- Belçer Baykal, B., Allar, A. D. ve Bozkır, E. D.**, 2007: ECOSAN Yaklaşımı, Kaynakta Ayrılmış İdrarın Tarımda Uygulanması ve Halkın Kabulü Üzerine Bir Ön Çalışma, *7. Ulusal Çevre Mühendisleri Kongresi*, 24-27 Ekim, İzmir, Türkiye.
- Belçer Baykal, B., Balkanay, C., Bayram, S. and Buker G.**, 2005: A preliminary investigation for the indirect use of human urine for agricultural purposes, *1st IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Singapore*.

- Belir Baykal B. and Bayram, S.**, 2005: An appraisal of the use of human urine in agriculture, IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India, Conference Documentation, Bombay, India, 25-26 November; Indian Waterworks Association Pub.: Mumbai, India.
- Belir Baykal B., Bayram S., Akkaymak E. and Cinar S.**, 2004: Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse. *Water Science and Technology*, **50** (6), 149-156.
- Belir Baykal, B., Çinar, S. and Allar, A.**, 2003: Capacity of the Bigadiç clinoptilolite to remove ammonium, *In Proceedings Environment 2003 Symposium*, 22-24 October, 2003, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 172-179.
- Belir Baykal B., Kocaturk N.P., Allar A.D. and Sari B.**, 2009: The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source separated human urine via clinoptilolite, *Water Science and Technology*, Vol. 10, No. 60, 2009, 2515-2520.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1994: Post equalization of ammonia peaks, *Water Research*, **28** (9), 2039-2042.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1996b: The use of Ion Exchange in Ammonia Removal Under Constant and Variable Loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J.**, 1996: Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite, *Water Science and Technology*, **34** (9), 17-24.
- Breck, D. W.**, 1974: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, p.771.
- Clemens, J. and Simons, J.**, 2003: The use of separated urine as mineral fertilizer, *Institution of Plant Nutrition, University of Bonn*.
- Çinar, S.**, 2003: Bigadiç Klinoptiloliti ile Sulardan Amonyum Giderimi ve Kalsiyum Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çinar, S. and Belir Baykal, B.**, 2004: Ion Exchange with Natural Zeolites : An Alternative for Water Softening, 4th International Black Sea Conference on Environmental Protection Technologies for Coastal Areas, 9-11 Haziran, Varna, Bulgaria.
- Dimova, G., Mihailov, G. and Tzankov, Tz.**, 1999: Combined Filter For Ammonia Removal - Part I: Minimal Zeolite Contact Time And Requirements For Desorption, *Water Science and Technology*, **39**, 123-129.
- DPT**, 1996: Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu raporu, Lületeşi Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit, Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: 2421-ÖİK: 480.
- FAO (Food and Agriculture Organization)**, 1985:
<http://www.fao.org/docrep/T0551E/t0551e04.htm#2.4%20water%20quality%20guidelines%20for%20maximum%20crop%20production>

- Fittschen I. and Hahn H.H.**, 1998: Characterization of the municipal wastewater part human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion. *Water Science and Technology*, **38**(6), 9–16.
- Ganrot, Z.**, 2005: Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture. *Doctorate Thesis*, Department of Environmental Science and Conservation Faculty of Science, Göteborg University, Göteborg, Sweden.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.** 2000a: Enhancing the removal of ammonia by nitrifying biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia, *Water Science and Technology*, **41**(9), 107-114.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.**, 2000b: Enhanced removal of ammonium by combined nitrification / adsorption in expanded clay aggregate filters, *Water Science and Technology*, **41**(4-5), 409-416
- Hedström, A. and Amofah, L.R.**, 2008: Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems, *Journal of Environmental Engineering and Science*, Volume 7, 53-6.
- Hlavay, J., Vigh, Gy. , Olaszi, V. and Inczedy, J.**, 1982: Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonium removal, *Water Research*, **16**, 417-420.
- Höglund C.**, 2001: Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source separated human urine. *PhD thesis*, Department of Biotechnology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- İnan, H.**, 2001: Atıksulardan İyon Degisimi İle Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Johansson M., Jönsson H., Höglund C., Richert Stintzing A. and Rodhe L.**, 2001: Urine separation – closing the nutrient cycle. *Stockholm Water Company*, Stockholm, Sweden.
- Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. and Baraks, K.**, 1976: Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite, *Water Research* , **14**, 161-168.
- Jorgensen, T.C. and Weatherley, L.R.**, 2003: Ammonia Removal from Wastewater by Ion Exchange in the pPresence of Organic Contaminants, *Water Research* , **37**, 1723-1728.
- Jönsson, H.**, 2003: The role of Ecosan in achieving sustainable nutrient cycles, *Preprints IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation “Ecosan-closing te loop*, 7-11 April, Lubeck, Germany.
- Jönsson, H., Vinneras , B., Haglund, C. and Stenström, T.A.**, 1999: Source seperation of urine, *Wasser & Boden*, **51**(11), 21-25.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., İşlek, Ç., Erdinç, E., Hüskalar, S. and Tatlı, M. B.**, 2006: Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine, *Water Science and Technology*, **53**, 12, 305-312.

- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. and Ayok, T.,** 2001: Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. *TÜBİTAKMAM*, Malzeme ve Kimya Tek. Arş. Enst., Rapor No: **KM 362**, Proje No: 5015202, P.K.21, Gebze.
- Komarowski, S. and Yu, Q.,** 1997: Ammonium ion removal from wastewater using Australian natural zeolite batch equilibrium and kinetic studies, *Environmental Technology* **18**, 1085-1097.
- Koon, JH. and Kaufmann, WJ.,** 1975: Ammonium removal from municipal wastewaters by ion exchange, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **47**(3), 448-465.
- Köksaldı, V.,** 1999: Gördes ve Yenikent zeolitlerinin temel tarımsal özellikleri ve bitki yetiştirme ortamı olarak kullanım olanakları, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Larsen,T. and Gujer,W.,** 1996: Seperate Management of Antropogenic Nutrient solutions (Human Urine), *Water Science and Technology*, **34** (3-4), 87-94.
- Liberti,L., Boari, G. and Passino, R.,** 1979: Phosphates and ammonia recovery from secondary effluents by selective ion exchange with production of a slow release fertilizer, *Water Research*, **13**, 65-73.
- Lind, B. B., Ban, Z. and Byden, S.,** 2000: Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Biosource Technology*, **73**, 69-174.
- Mercer, B. W., Ames L.L., Thouhill, C.J., Van Sleyke, W.J. and Dean R.B,** 1970: Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange, *Water Pollution Control Federation*, **42**, 2/2, R95-R107.
- Metcalf and Eddy,** 2003: *Wastewater Engineering- Treatment, Disposal and reuse*, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Singapore.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C.,** 1998: Ammonium removal from wastewater using natural New Zealand zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **41**, 427-446.
- Nguyen, L.,** 1997: Natural New Zealand zeolites for ammonium and phosphate removal from agricultural wastewaters, *Water and wastes in New Zealand*, 96, 34-38.
- Oldenburg, M. and Sekoulov, I.,** 1995: Multipurpose filter with ion exchanger for the equalization of ammonia peaks, *Water Science and Technology*, **32**(7), 199-206.
- Otterpohl, R.,** 2003: New Technonological development in ecological sanitation, 2nd *International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Otterpohl R., Braun U. and Oldenburg M.,** 2004: Innovative technologies for decentralized wastewater management in urban and pre-urban areas. *Water Science and Technology*, **48** (11), 23-32.

- Pinsem, W., Sathreanranon, K. and Petpugpong, K.,** 2004: Human urine as plant fertilizer: Trial on pot basil”, *International Conference on Wastewater Treatment for Nutrient Removal and Reuse*, 26-29 January, Asian Institute of Technology, Thailand, pg. 174-178, volume II.
- Rehakova, M., Cuvanova, S., Dzivak, M., Rimar, J. and Gaval’ova, Z.,** 2004: Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Solid State and Materials Science*, 8, 397-404.
- Sakadevan, K., and Bavor, H. J.,** 1998: Phosphate adsorption characteristics of soils, slags, and zeolite to be used as substrates in constructed wetlands systems., *Water Res.*, **32**(2), 393-399
- Schoeman, J.J.,** 1986: Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water, *Water SA*, **12**, 73-82,.
- Semmens, M.J.,** 1984: Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, in *Zeoagriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, pp. 623-671, Eds., Pon, W.G. and Mumpton, F.A.
- Shayo, J.A.,** 2003: Acceptance of EcoSan Concepts in Yanzania A Case Study of “Piloting Ecological sanitation Majumbasita dar Es Salaam”, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Simons, J. and Clemens, J.,** 2003: The use of separated human urine as mineral fertilizer”, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği,** 1991.
- Vinneras, B. and Jönsson, H.,** 2003: Separation of faeces combined with urine diversion- function and efficiency, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon E. and Stintzing A.R.,** 2003: Tentative guides for agricultural use of urine and faeces, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Udert, K., Larsen, T.A. and Gujer, W.,** 2003a: Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine - collecting system, *Water Research*, **37**, 2571-2582.
- Udert, K., Larsen, T.A. and Gujer, W.,** 2003b: Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems, *Water Research*, **37**, 2667-2677.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W.,** 2006: Fate of major compounds in source-separated urine, *Water Sci. Technol.*, **54**, 11-12, 413-420.
- Url-1:** <http://www.gtz.de/en/dokumente/gtz2010-en-urine-diversion-appendix-suppliers-lists-2010-02-17.pdf>, alındığı tarih 03.02.2010
- Url-2:** <<http://library.wur.nl/wda/dissertations/dis3554.pdf>> alındığı tarih 21.03.2010
- Url-3:** <http://rotamadencilik.com>, alındığı tarih 25.02.2010

- Url-4:** <http://www.gtz.de/ecosan/download/tagungsband.pdf>, alındığı tarih 17.03.2010
- Weber, W.J.**, 1972: Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience, New York.
- Werner, C., Abdoulaye Fall., P., Schlck, J. and Mang, H.**, 2003: Reasons for and Principles of Ecological Sanitation, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- WHO Guidelines**, 2006: Excreta and greywater use in agriculture, *The Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater, IV*, Sweeden.
- Yörükoğulları, E.**, 1997: Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir.
- Yurtoğlu, A.**, 2007: Türk Klinoptilolitlerinin Mineralojik Özelliklerinin İyon Değişimi Yöntemiyle Amonyum Giderim Kapasitesi Üzerindeki Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nazlı Pelin KOCATÜRK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 24.08.1983

Adres: Kozyatağı Mah. Kayasultan Sok. No: 72D/23 Kadıköy/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Beler Baykal B., Kocaturk N.P., Allar A.D., Sari B., "The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source separated human urine via clinoptilolite", *Water Science and Technology*, Vol. 10, No. 60, 2009, 2515-2520.
- Özkan E., Kocatürk N.P., 2004, Atık Kağıtlardan Yeniden Kağıt Üretiminin Faydaları, V. Ulusal Orman Fakülteleri Öğrenci Kongresi, Bildiriler Kitabı Cilt II, 77-81, 29 Nisan-1 Mayıs, Trabzon