

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İDRARIN GÜBRE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİNDE
KLİNOPTİLOLİT ile İYON DEĞİŞİMİNİN YERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. H. Serra BAYRAM

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ ve MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2005

**İDRARIN GÜBRE OLARAK DEĞERLENDİRİMESİNDE
KLİNOPTİLOLİT İLE İYON DEĞİŞİMİNİN YERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜH. H. SERRA BAYRAM
(501031708)**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Cumali KINACI (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Ferhan ÇEÇEN (B.Ü.)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her konuda yön veren, her zaman yanımda bulunan, tanımaktan ve birlite çalışmaktan her zaman kıvanç duyacağım değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Bilsen Beler Baykal'a,
Üniversitedeki yaşamım boyunca hep destek olan, hayata farklı açılardan bakmamı sağlayan, benim için çok değerli Hocam Sayın Prof. Dr. İlhan Talınlı'ya,
Manevi desteğini hiç esirgemeyen ve her zaman dinleyip destek olan Hocam Yrd. Doç Dr. Melike Gürel'e,
Üniversite yaşamımda hep yanımda olan ve sonsuz sabırla dinleyen değerli dostum Araş Gör. Egemen Aydın'a,
Tez çalışmam boyunca gerek numuneleri ile gerekse dostlukları ile beni her zaman dinleyen, destek olan hiçbir zaman unutmayacağım dostlarım Yük. Çev. Müh. Elif Banu Gençsoy'a, Yük Müh. Aslı Özabalı'ya ve Duygu Özabalı'ya, Çevre Müh. Ayşe Dudu Allar'a, Çevre Müh. Hande Tezer'e ve Yük. İnş. Müh. İrem Zeynep Yıldırım'a,
Her numune isteğişimde beni kırmayıp en fazla numune temini ile deneylerimi yapmamı sağlayan arkadaşım Araş. Gör. Ali Ertürk'e,
Arkadaşım Çev. Müh. Özdemir Küçükler'e
Deneyleri yapmama yardımcı olan Maden Fakültesi'nden Araş Gör. Ozan Kökkılıç'a
Deneylerimde yardımcı olan laboratuvar çalışanlarına,
Numune vererek deneyleri yapmamı sağlayan herkese,
Bugünlere gelmemi sağlayan bütün hocalarıma,
Tezimde manevi yardımları dokunan herkese sonsuz teşekkür ederim.

Bu tezi;
Beni her zaman destekleyen ve her zaman yanımda olan
En değerli varlıklarım
Annem, Babam ve Kardeşime Armağan Ediyorum
İyiki Varsınız.

Temmuz 2005

H.Serra BAYRAM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI.....	5
2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.2. Desorpsiyon.....	9
2.3. İyon Değişim Kinetiği	10
2.4. Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri	11
2.5. Temas Yöntemleri ve Tasarım	12
3. ZEOLİTLER	15
3.1. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması	16
3.2. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri.....	19
3.3. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit Yatakları.....	20
3.4. Bigadiç Klinoptiloliti ve Özellikleri	23
4. AMONYAĞIN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE GİDERİMİ	25
5. İNSAN İDRARI VE TARIMDA UYGULAMALARI	33
5.1. Sulama Suyu Standartları	37
5.2. İnsan İdrarı.....	40
5.3. İdrarın Tarımda Kullanımı ile İlgili Çalışmalar	43
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	56
6.1. Klinoptilolit ve İdrar Numuneleri	56
6.2. İzlenen Parametreler ve Analiz Yöntemleri	58

6.3. Deneysel Plan	60
6.3.1. İdrar karakterizasyonu.....	61
6.3.2. Amonyum geri kazanımı.....	61
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	64
7.1. Karakterizasyon	64
7.1.1. Taze idrar karakterizasyonu	64
7.1.2. Depolanmış idrar karakterizasyonu.....	66
7.2. Amonyum Geri Kazanımı	71
7.2.1. İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulması	71
7.2.2. Desorpsiyonla sıvı faza aktarım	80
7.2.3. Belirlenen en uygun koşullarda çalışılan seri.....	87
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	104

KISALTMALAR

BOİ₅	: 5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BV	: Yatak Hacmi
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
FAO	: Food and Agriculture Organization
ISA	: Ionic Strength Adjuster
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1 Endüstriyel alanda kullanılan zeolitler ve özellikleri.....	17
Tablo 3.2 Ticari bakımdan önemli olan doğal zeolitlerden bazıları ve özellikleri....	19
Tablo 3.3 Dünya’da zeolit oluşumları	21
Tablo 3.4 Türkiye’de mevcut zeolit türleri ve çıkarıldıkları yörler	23
Tablo 5.1 Food and Agriculture Organisation Sulama Suyu Standartları	38
Tablo 5.2 Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri	39
Tablo 5.3 İdrar kompozisyonu.	42
Tablo 6.1 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitine ait orijinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi sonucu.	57
Tablo 6.2 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitinin tipik bir kimyasal analizi	57
Tablo 6.3 İdrar karakterizasyonu, klinoptilolit ile amonyum tutulması ve geri kazanım çalışmaları.....	63
Tablo 7.1 İdrar karakterizasyonu.....	65
Tablo 7.2 6. Numune numunesinde yapılan çalışmada amonyum giderme miktarı. 74	74
Tablo 7.3 7. numune için farklı yüklemelerle giderilen amonyum miktarı ve yüzdesi	77
Tablo 7.4 8.Numune için farklı yüklemelerde tutulan amonyum miktarı ve yüzdesi.	90
Tablo 7.5 8.Numune için farklı amonyum (potasyum) yüklemelerinde potasyum tutulma miktarı ve yüzdesi.	90

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Katyon değiştiricinin şematik görünümü	6
Şekil 2.2	Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları ..	10
Şekil 2.3	Kırılma noktası (breaktrough) eğrisi	12
Şekil 4.1	pH'a bağlı olarak amonyak – amonyum iyonu ilişkisi.....	29
Şekil 5.1	(a)Tuvalet çukuru, (b) sulu tuvalet toplama sistemleri.....	33
Şekil 5.2	İdrar ve dışkı içeren evsel atıksu karakterizasyonu.	35
Şekil 5.3	İdrarı ayrı toplayan tuvaletler.	36
Şekil 5.4	Ayrı toplanmış idrarın depolanması ve taşınımı.....	37
Şekil 5.5	İdrardaki azot içeren bileşiklerin dağılımı,.....	40
Şekil 5.6	İdrarın depolanması süresince üre-amonyum değişimi.	41
Şekil 5.7	İnsan dışkısı – İnsan idrarı – İdrar ve dışkı karışımı uygulanmış mısırlar.	46
Şekil 5.8	Gübre denemesi yapılmış bitkide verim.	47
Şekil 5.9	Uygulanan gübrenin kullanılabilir azot oranı.	48
Şekil 5.10	Kompost olmayan toprak sonuçları.....	50
Şekil 5.11	Kompost toprak sonuçları.....	51
Şekil 5.12	Amonyumun zamanla değişimi.	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.13	Kısa ve uzun süreli amonyum giderme çalışması.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.14	Farklı yüklemelerde amonyum giderim verimi.	53
Şekil 7.1	İdrarda amonyumun konsantrasyonunun zamanla değişimi grafiği.	67
Şekil 7.2	İdrardaki potasyum konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	i
Şekil 7.3	İdrar pH'sının zamanla değişimi.	69
Şekil 7.4	İletkenliğin zamanla değişimi.	70
Şekil 7.5	Farklı amonyum yüklemelerinde ve farklı deney düzeneklerinde klinoptilolitinin amonyum tutma verimi.	71
Şekil 7.6	6. Numune ile yapılan 30 günlük çalışma.	73
Şekil 7.7	Farklı potasyum yüklemelerinde klinoptilolitinin potasyum giderme verimi.	75
Şekil 7.8	7. Numune ile kolon sisteminde amonyum giderimi.....	76
Şekil 7.9	Fazlar arası amonyum konsantrasyonu.....	78
Şekil 7.10	Fazlar arası potasyum konsantrasyonu.	78
Şekil 7.11	Amonyum-potasyum iyonlarının yüzeyde tutulması.	79
Şekil 7.12	Amonyum ve potasyum iyonlarının yüzeyde toplam tutulması.	79
Şekil 7.13	Farklı pH ve farklı temas sürelerinde desorpsiyon.	81
Şekil 7.14	6. Numune çalışmasında amonyum geri kazanımı.	83
Şekil 7.15	6. Numune çalışmasında potasyum geri kazanımı.	84
Şekil 7.16	7. Numune'de kullanılmış klinoptilolitlerden amonyum geri kazanımı..	85
Şekil 7.17	7. Numunenin geri kazanımında zamanla iletkenlik değişimi.....	86
Şekil 7.18	7. Numune numunesi desorpsiyon sırasında pH değişimi.....	87
Şekil 7.19	8. Numune ile kolon sisteminde amonyum giderimi.....	88
Şekil 7.20	8. Numune ile kolon sisteminde potasyum giderimi.	89

Şekil 7.21 8.numune ile en uygun koşullarda yapılan çalışma sonucunda amonyum geri kazanımı.	91
Şekil 7.22 8.Numune ile en uygun koşullarda yapılan çalışma sonucunda potasyum geri kazanımı.	92
Şekil 7.23 8.Numune kullanılan klinoptilolitlerin geri yıkanması sırasında iletkenliğin zamanla değişimi.	93
Şekil 7.24 8.Numunenin desorpsiyonu sırasında kolon çıkış sularının pH değişimi.	94

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 adsorplayıcı maddenin 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
$^{\circ}A$	: Angstrom

İDRARIN GÜBRE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİNDE KLİNOPTİLOLİT İLE İYON DEĞİŞİMİNİN YERİ

ÖZET

Nütrientler canlıların büyük bir çoğunluğuna yaşamaları için gerekli bir besin maddesi olmasına rağmen alıcı ortamlarda oksijen harcayarak ortamın kalitesinin bozulmasına ve ötrofikasyona sebep olmaktadır. Ayrıca bazı balık türlerine toksik etkide bulunmaktadır. Önemli bir kirlilik parametresi olan azot evsel atıksularda 20-85 mg/l konsantrasyonda bulunmaktadır. Bu azotun büyük bir kısmı amonyum kaynaklı olup evsel atıksularda 12-50 mg/l düzeyinde bulunmaktadır. Azotun büyük bölümüne evsel atıksuda çok az hacimde bulunmasına rağmen, idrarın sebep olduğu ve evsel atıksuyun içerdiği amonyumun toplam azot kirliliğinin % 80'ine yol açtığı bilinmektedir.

Son günlerde sıklıkla gündeme gelen ECOSAN (Ecological Sanitation / Ekolojik Sağlık) kavramının da belirttiği gibi evsel atıksular atık değil, değerlendirilmesi gereken bir kaynaktır. Ecosan düşüncesi, idrarın yüksek konsantrasyonlarda gübre etkin maddesi olan azot ve potasyum içermesinden dolayı; idrar, dışkı ve bu ikisinin birleştiği sudan tarımsal açıdan yararlı olması amacıyla gübre etkin maddelerinin geri kazanımını sağlama ve atık suyun yeniden kullanımı fikirlerini desteklemektedir.

Bu çalışmanın amacı tarımsal açıdan önemli bir nütrient kaynağı olan idrarın dolaylı yoldan uygulanarak gübre olarak kullanılabilirliğinin irdelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda çalışma kapsamında çevre mühendisliği uygulamaları amacına yönelik idrar karakterizasyonu ve gübre değeri olan nütrientlerin geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada birinci hedef olarak amonyumun geri kazanımı ile ilgili esaslar ve ikincil hedef olarak potasyum ile ilgili ön çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda geri kazanım iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada klinoptilolit ile iyon değişimi yöntemi kullanılarak idrardan gübre etkin maddesi amonyum ve ön çalışma olarak potasyum tutulması, burada elde edilen doymuş klinoptilolit ikinci etapta gübre etkin maddelerinden desorpsiyon ile ayrılması ve desorpsiyon sonucu çıkan ürünün gübre olarak tarımda kullanım açısından değerlendirilmesi çalışmalarıdır. Çalışmalar ağırlıklı olarak ilk aşamada kesikli sistem çalışmalarından, ikinci aşamada ise sürekli sistem kolon deneylerinden oluşmaktadır.

Yapılan idrar karakterizasyonu sonucunda, üre amonyum dönüşüm süresi hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir. İdrardan klinoptilolit ile amonyum tutulması konusunda beklendiği gibi amonyum yüklemesi azaldıkça tutulma veriminin de arttığı gözlenmiştir. Klinoptilolit desorpsiyon yöntemi kullanılarak musluk suyuyla yıkanması sonucu oluşan ürünün sulama suyu kriterlerine uygun olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmanın başarılı sonuçlarında idrarın dolaylı yoldan gübre olarak kullanılması konusunda bir alternatif yöntem önerilmesi ve ülkemizde atıl durumda bulunan Bigadiç klinoptilolitinin kullanılarak ülkeye kazandırılması yönüyle katkısı olacağı düşünülmektedir.

THE USE OF CLINOPTILOLITE FOR THE RECOVERY OF FERTILIZER MATERIAL FROM SEPERATELY COLLECTED HUMAN URINE

SUMMARY

Although nutrients are vital for life forms of about all kinds, its presence in excess leads to the deterioration of water quality by using oxygen and especially to eutrophication in receiving bodies. In addition to these, it has toxic and fatal effects on some kinds of fish. Nitrogen is one of the primary pollution parameter of wastewater. As a natural source of nitrogen, domestic wastewater contains 20-85 mg/l of total nitrogen and the greatest part of this nitrogen comes from ammonia; domestic wastewater contains 12-50 mg/l of ammonia. Most of the nutrients are attributed to human urine and over 80 % of the total nitrogen in domestic wastewater is estimated to come from human urine.

As it is mentioned by ECOSAN; human urine is not a waste, it is a resource. Because of having high concentrations of active fertilizer materials; ammonia and potassium, Ecological sanitation permits the recovery of all of the nitrogen from feaces, urine and greywater for benefiting agriculture and reuse of water.

The aim of this work is to investigate recovery of active fertilizer materials from separately collected human urine. For this point, it is seen that ammonia and potassium are significant. One of the important points is urine characterization for agricultural use as an environmental engineering perspective. The first target is ammonium recovery and the second target is recovery of potassium as a preliminary work. In experimental works, recovery of nutrients consists of two stages. The first one was active fertilizer materials were separated from the urine with ion exchange method, the obtained saturated clinoptilolite from the first stage was separated from the active fertilizer materials by desorption method in the second stage operations. Operations were done as batch system at the first stage, and at the second stage operations were done as continuous system.

In the characterization step, successful point about urea ammonium conversion was examined. In ammonia recovery step, the lower ammonium loading the higher removal efficiency was observed, as expected. It seen that, desorption of the exhausted clinoptilolite with tap water is acceptable for irrigational water standards.

Successful results from this work will take an important step about the ammonia removal and recovery. Furthermore, knowledge about the nutrient recovery and the usage as an active fertilizer material of the nutrient of a significant natural source of human urine will be produced. In addition to these, it is expected to take a significant step about another usage area for Bigadic clinoptilolite and will make use of country reserves.

1. GİRİŞ

Canlı sayısının artmasıyla birlikte su tüketimi ve buna bağlı olarak su kirliliği de artmaktadır. Bu kirlenme çevre mühendislerini tarımsal, evsel ve endüstriyel atıksuların içeriğini araştırmaya teşvik etmiştir. Azot ise tarımsal, evsel ve endüstriyel atıksularda ortak bulunan önemli bir kirletici parametredir. Aynı zamanda hemen hemen tüm canlıların yaşamları için ihtiyaç duydukları değerli bir besin maddesi olan azotun formlarından biri olan amonyağın, ortamda fazla miktarda bulunması nitrifikasyon sırasında nitrit ve nitrata dönüşürken oksijen kullanması ve ötrofikasyona sebep olmasından ötürü kontrol altında tutulması gereken öncelikli bir parametredir. Ayrıca amonyağın suda bulunan canlılara ve bazı balık türlerine toksik etkisi olduğu bilinmektedir. Su ortamında bulunan canlıların yaşamlarının devamı doğal sularda amonyak azotunun 1,5 mg/ l değerini aşmaması gerekmektedir (Mercer vd., 1970). Yukarda sayılan sebeplerden hareketle Avrupa Birliği ülkeleri bazı önlemler alarak sıkı çıkış kalite standartları getirmişlerdir; buna göre ötrofikasyona karşı hassas bölgeleri korumak amacıyla nüfusu 10,000 – 100,000 ve 100,000’den büyük yerleşim yerlerinin arıtma tesisi müsaade edilen maksimum toplam azot limiti sırasıyla 15 ve 10 mg / l’dir.

Evsel atıksularda 20 – 85 mg/l toplam azot bulunmaktadır ve bu azotun büyük bir bölümünü evsel atıksudaki azotun 12 – 50 mg/l bulunan amonyak oluşturmaktadır. İnsan idrarı evsel atıksularda az hacimde bulunmasına rağmen evsel atıksudaki azotun % 80’ininden fazlasının insan idrarı kaynaklıdır. İnsan idrarında bulunan azotun en önemli kaynakları amonyak ve zaman içerisinde amonyağa dönüşen üredir. Tipik bir idrarda bulunan toplam azot miktarı 11,7 g N/l ve amonyak miktarı 0,6 g N/l ve üre miktarı da 10 g N/l’dir (Beler Baykal, 2003, Otterpohl vd., 2004). İnsan idrarı aynı zamanda evsel atıksuda bulunan potasyumun yaklaşık % 60’ını ve fosforun da yaklaşık % 50’sini oluşturmaktadır (Otterpohl, 2003).

Son yıllarda sıklıkla gündeme gelen “Ekolojik Sağlık / Ecological Sanitation (ECOSAN)” yaklaşımı da insan idrarının bir atık değil değerlendirilmesi gereken önemli bir kaynak olduğu fikrini savunmaktadır. Azot, potasyum ve fosfor gibi

tarımsal açıdan değerli nütrientleri içermesi dolayısıyla insan idrarı gübre olarak kullanılabilecek önemli bir doğal kaynak olarak görülmektedir (Otterpohl vd., 2004, Jönsson, 2003). Tarımsal açıdan değerli nütrientleri içermesi sebebiyle insan idrarının evsel atıksudan ayrı toplanması fikri doğmuştur. Bu fikirden hareketle idrarın ayrı toplanıp yeniden kullanılması amacıyla, özel idrarı ve dışkıyı ayrı toplayan tuvaletler (urine-diverting toilets) geliştirilmektedir. Vinneras vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada bu tuvaletler kullanıldığı takdirde, idrar % 95 oranında başarıyla ayrılarak % 93'e varan oranlarda geri kazanılabildiği görülmüştür. Şu anda kullanılmakta olan kanalizasyon sistemine alternatif olan idrarı ayrı toplayarak tarımsal amaçlı gübre olarak kullanılması fikri, evsel atıksuyun sahip olduğu kirlilik yükünün azalmasına ve toprak zenginliğinin doğal yollardan sağlanmasına olanak verecektir

İdrarın gübre olarak kullanılması konusunda literatürde çalışmalara rastlanmaktadır. İdrarla ilgili yapılmış çalışmaların hemen tamamı idrarın direkt gübre olarak kullanılmasına yöneliktir. Yapılan çalışmaların birinde idrar konsantrasyonu belli bir orana kadar arttırıldıkça ürün veriminin yükseldiği fakat belirli bir orandan sonra yüksek idrar konsantrasyonunun negatif etki gösterdiği belirlenmiştir (Pinsem vd., 2004). İdrarda bulunan patojenler, hormonlar ve ilaç atıkları ile idrarın sahip olduğu yüksek iletkenlik / tuzluluktan dolayı direkt uygulama üzerinde düşünülmesi ve sorgulanması gereken bir konu olduğu düşünülmektedir.

İdrarda bulunan azotun büyük bir bölümünü oluşturan ürenin zamanla amonyağa dönüştüğü bilinmektedir. Bu bilgi doğrultusunda, idrar depolandığı takdirde idrarın karakterizasyonunda farklılıklar olduğu konusunda göstergeler bulunmaktadır. İdrarda bulunan azotun geri kazanılması için idrardan ayrılması gerekmektedir. İdrarda bulunan amonyum ayrıldığı takdirde idrarda bulunan azotun da büyük bir bölümü ayrılmış olacaktır.

İyon değişimi yöntemi amonyak gidermede bir alternatiftir. İyon değişimi yönteminde iyon değiştirici olarak amonyağa karşı yüksek seçiciliği olan klinoptilolit kullanılması amonyum giderme konusunda etkili bir yöntem olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Koon ve Kaufmann, 1975; Liberti vd., 1979; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Taner, 1998; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997).

Klinoptilolit ile yapılan çalışmaların çoğu evsel atıksularda bulunan amonyayı gidermeye yönelik çalışmalardır. Ancak idrar gibi nütrient açısından zengin bir evsel atıksu için yapılmış çalışmaların literatürde oldukça kısıtlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca klinoptilolit idrardan amonyum giderme ve gübre etkin maddesi olarak geri kazanımı konusunda yapılan çalışmalar da sınırlı sayıda bulunmaktadır (Beler Baykal vd., 2004). Bu konuda yapılan çalışmalarda ikincil arıtma sularından iyon değişimi ile amonyum ve / veya fosfat geri kazanılarak bunların zaman içerisinde yayılı gübre (slow release fertilizer) amaçlı kullanımı konusunda çalışmalar bulunmaktadır (Liberti vd., 1979).

Türkiye’de önemli miktarda rezervi bulunan doğal bir zeolit olan Bigadiç klinoptilolit amonyum giderme/tutma kapasitesi ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Sirkecioğlu vd., 1995; Beler Baykal vd., 2003; İnanc ve Beler Baykal, 2004; Çınar ve Beler Baykal, 2004). Buna karşın klinoptilolit kullanılarak idrar ile ilgili yapılmış çalışmaların sınırlı olduğu görülmüştür (Beler Baykal vd., 2004, Beler Baykal vd., 2005)

ECOSAN yaklaşımından yola çıkılarak yapılan bu çalışmanın ön çalışması niteliğinde, idrardan klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile amonyak giderme ve geri kazanımı konusunda önemli bir çalışma Beler Baykal vd. (2004) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, idrardan klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile % 98'lere varan amonyum giderme verimi elde edilmiştir. Klinoptilolit uygun pH’ta musluk suyu ile yıkanmak suretiyle desorpsiyon uygulanarak % 63’e varan oranlarda klinoptilolit üzerinde tutulan amonyum geri kazanılabilmektedir (Beler Baykal vd., 2004).

Yapılan bu çalışmanın amacı, tarımsal açıdan önemli bir nütrient kaynağı olan idrarın dolaylı yoldan uygulanarak gübre olarak kullanılabilirliğini irdelemektir.

Bu amaç doğrultusunda çalışmanın kapsamı;

- Çevre mühendisliği uygulamaları amacına yönelik olarak idrar karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca, idrar depolanarak çeşitli zaman aralıklarında sulama suyu ve tarımsal açıdan önemli parametreler olan amonyum, potasyum, tuzluluk göstergesi olarak iletkenlik ve pH parametreleri bazında karakterize edilmiştir.

- Gübre değeri olan nütrientler amonyum ve potasyumun geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Bu çerçevede, öncelikle amonyum ve ön çalışma niteliğinde potasyumun iyon değişimi yöntemi ile idrardan ayrılması incelenmiştir. Bu çalışmayı takiben, klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum ve potasyumun desorpsiyon ile geri kazanılabilirliği çalışmaları yapılmış,
- Geri kazanım ürününün “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği – Sulama Suyu Kriterleri”ne uygunluğu irdelenmiştir.

Deneylerde iyon değiştirici olarak 1–2 mm dane boyutunda Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır. Geri kazanım çalışmalarının ilk basamağı olan ayrı toplanan idrardaki amonyumun klinoptilolit üzerinde tutulması deneylerinde Jar test düzeneği, karıştırıcı düzeneği ile kolon sistemleri ve ikinci basamağı olan desorpsiyon çalışmalarında ise kolon sistemleri kullanılmıştır.

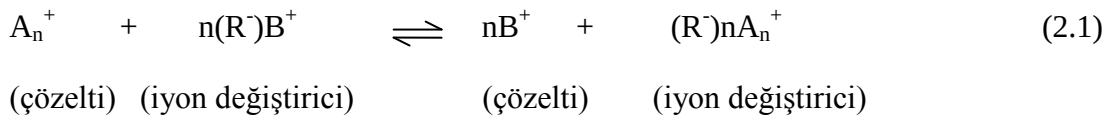
Bu çalışmanın, idrarın dolaylı yoldan gübre olarak kullanılması konusunda alternatif bir yöntem olarak önerilmesi ve ülkemizde atıl durumda bulunan Bigadiç klinoptilolitinin kullanılarak ülke ekonomisine kazandırılması yönüyle katkısı olacağı düşünülmektedir.

2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI

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 adsorpsiyon* dan 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 amonyak, 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 'de görülmektedir.



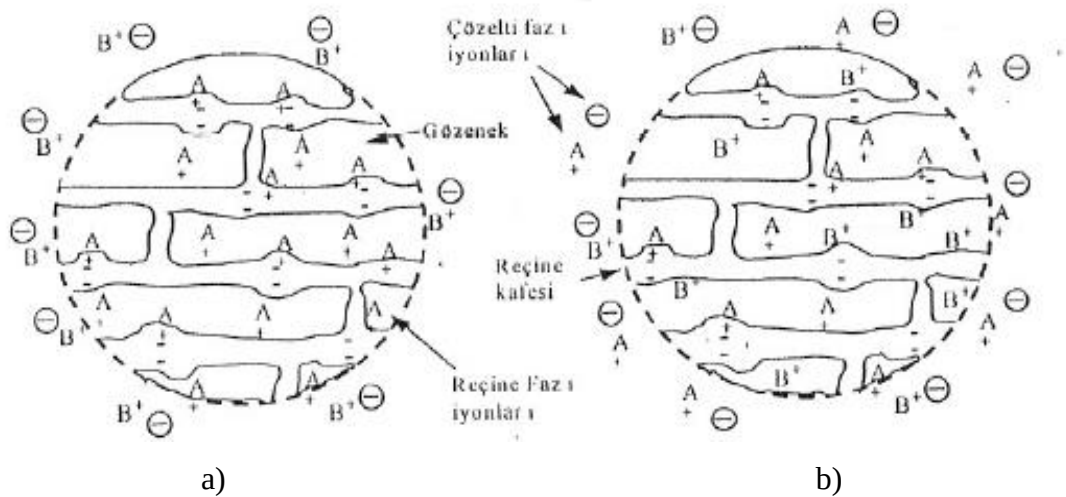
Burada (R⁻) bir iyon değiştiriciye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu, Aⁿ⁺ ve B⁺ iyon değişimdeki iyonları göstermektedir. Bir katı-sıvı iyon değişimi sisteminde, çözülmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle $A_n^{+} + n(R^{-})B^{+} \rightleftharpoons nB^{+} + (R^{-})nA_n^{+}$ (2.1) verilmiş olan

reaksiyonda denge noktasına geldiğinde hala iyon değişimi reaksiyonu devam etmektedir. $A_n^+ + n(R^-)B^+ \rightleftharpoons nB^+ + (R^-)nA_n^+$

(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 stokiyometrik 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, 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 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 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 izotermine 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 değişmelerde önemli derece değişmemektedir (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.

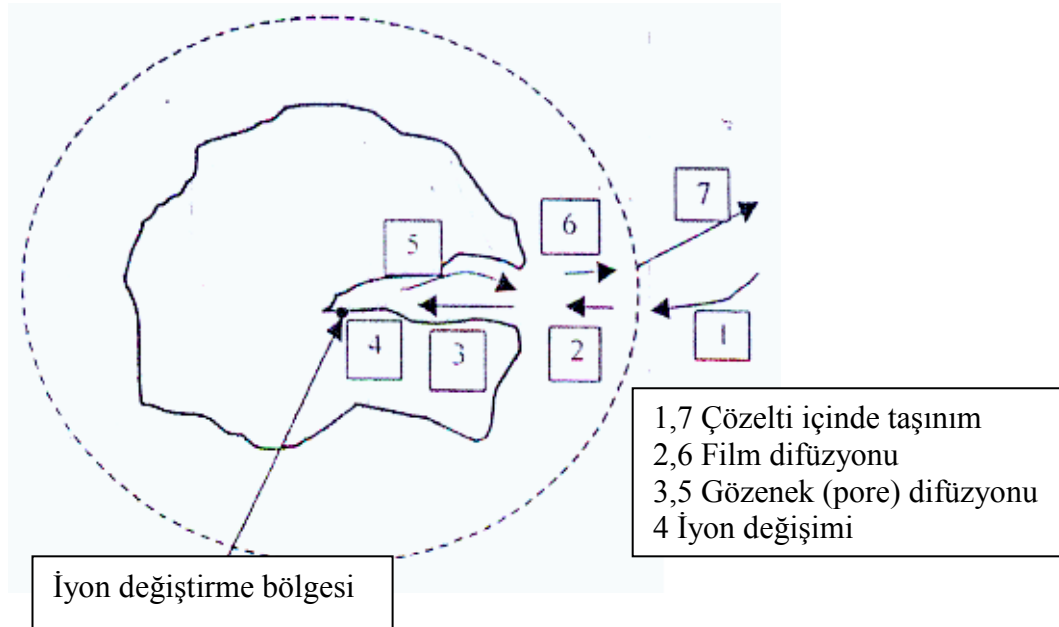
Desorpsiyon reaksiyonu iyon değişiminin tersi reaksiyonudur. $A_n^+ + n(R^-)B^+$
 $nB^+ + (R^-)nA_n^+ \quad (2.1)$ 'de
görüldüğü gibi, iyon değişimi reaksiyonu gerçekleşirken aynı anda desorpsiyon reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Her iki reaksiyonun aynı anda devam etmesine karşın hangi reaksiyon daha 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 yüzeyin taşınım hızına,
- İyonların değişim bölgelerine 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 çözeltiye taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonun çözeltiye doğru taşınım hızına.



Şekil 2.2 Doğal bir zeolit partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları (Simmens, 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

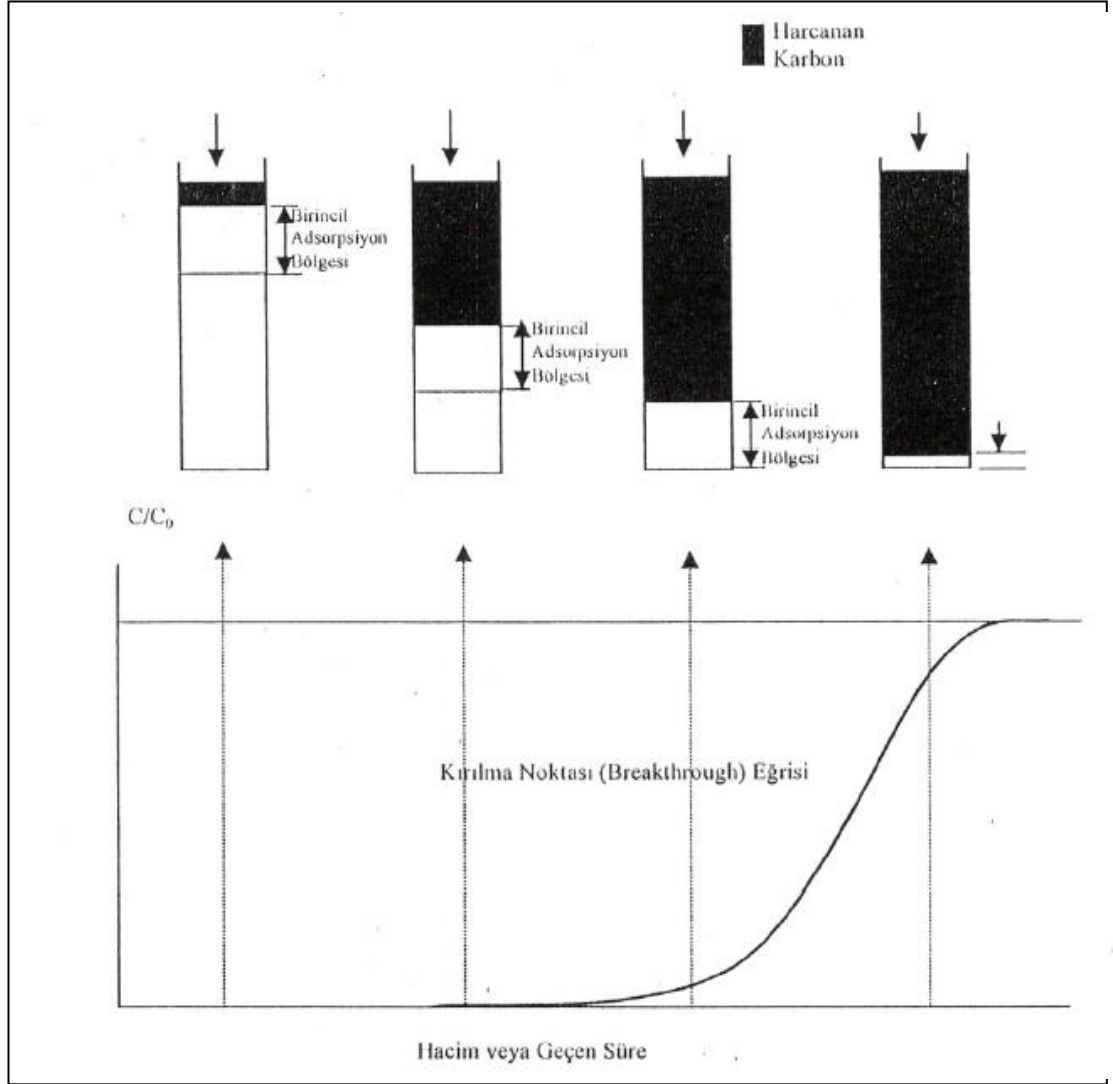
hız kısıtlayıcı adım olmaktadır ve bu adım iyon değişim hızının belirleyicisidir. Tipik su ve atıksu arıtma debisinde işletilen tam karışımli kesikli bir sistemde değişim kinetiği genellikle iki hız işleminden biriyle belirlenmektedir. Bu hız işlemlerinin esaslarını difüzyon oluşturmaktadır. Bunlardan 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. Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri

Sabit yataklı iyon değişimi işlemlerinde arıtılacak su veya atıksu iyon değiştirici yatağından geçirilmek suretiyle ayrılması istenen iyon, iyon değiştirici temiz ise ilk temas ettiği kısım tarafından en hızlı ve verimli bir şekilde tutulur. İyon değiştiricinin bu ilk kısmı suyun en yüksek konsantrasyonu olan C_0 ile temasta bulunmaktadır. Yeterli yatak yüksekliği bulunması halinde, eğer bu tabakada iyon değiştirici yüzeyinde tutulmayan hedef iyon var ise, iyon değiştiricinin diğeri tabakaları tarafından tutulmaktadır. Böylece kolona giren hedef iyonun kolon çıkış konsantrasyonu, sıfır konsantrasyona kadar çekilebilmektedir. Suyun istenilen çıkış konsantrasyonuna gelmesini sağlayacak iyon değiştirici bölgesine *birincil adsorpsiyon tabakası* denilmektedir. Arıtılacak su, iyon değiştirici içinde ilerledikçe suyun önce temas ettiği bölge giriş konsantrasyonu ile doymuş hale gelmekte ve bu bölge iyon değişimi için kullanılabiliirliği özelliğini yitirmektedir. Böylece birincil adsorpsiyon tabakası (primary adsorption zone), kolonun içinde bulunan iyon değiştiricinin sonraki doymuşluğa ulaşmamış bölgelerine doğru ilerlemektedir.

Birincil adsorpsiyon tabakası suyun kolona girişi yönünden çıkış yönüne doğru hareket ettikçe zamanla kolon çıkışında, ayrılması istenen hedef iyon konsantrasyonunun arttığı gözlenmektedir. Giriş (C_0) ve çıkış (C) konsantrasyonlarının izlenmesi ile zamana veya kolondan geçen suyun hacmine göre C/C_0 değerlerinin çizimiyle oluşturulan eğriye “kırılma noktası (breakthrough) eğrisi” adı verilmektedir. Şekil 2.3’te örnek bir kırılma noktası (breaktrough) eğrisi görülmektedir. Burada, kullanılan iyon değiştirici kısmı ve birincil adsorpsiyon tabakası ilk olarak kolonun ilk kısmında oluşmakta ve bu bölgelerin tutulması istenen iyon ile doymasından dolayı kolonun alt bölgelerine doğru hareket etmektedir. İyon

değişiminin olduğu bölge aşağıya doğru hareket ettikçe, çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna yaklaştığı gözlenmektedir. Çıkış suyu konsantrasyonunun önceden belirlenmiş değeri aşması halinde “kırılma noktası (breakthrough)” gerçekleşmektedir. Kırılma noktası (breakthrough), hem giriş suyu karakterine hem de iyon değiştirici yatak özelliklerine bağlı olarak gerçekleşen bir olaydır.



Şekil 2.3 Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi

2.5. 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 adsorpsiyon izotermi kesikli sistemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kesikli sistemler kullanılarak oluşturulan adsorpsiyon 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), $t_c = \frac{V}{Q}$

(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 takdirde

(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'teki (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.

3. ZEOLİTLER

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).

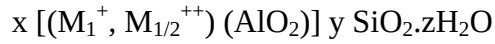
Zeolitlerin kısa tarihçesine bakıldığında, zeolitler ilginç kristal yapısı ve kimyalarından dolayı bazı özellikleri ile 20.yüzyılın başında dikkat çekmeye başlamış ve zeolit adsorplayıcı ve iyon değiştirici olarak kullanılması düşünülmüştür. 1920–1935 yılları arasında yapılan çalışmalarda ısıtılarak suyu giderilmiş zeolitlerin, bünyelerindeki gözenek çaplarından daha küçük boyutlu olabilen molekülleri adsorpladığı görülmüş ve zeolitlerin moleküler elek olma özelliği ortaya çıkmıştır (İnan,2001). Ayrıca zeolitlerin gaz ayırma potansiyelleri 1940’lı yıllarda şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o senelerde sadece volkanik kayaların çatlak ve oyuklarında var olduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülerek 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., 1996).

3.1. 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 (Ersoy, 2000). İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Fakat zeolitler genel olarak aşağıda belirtilen formül ile temsil edilebilmektedirler.



Bu formülde M_1^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerliğe sahip bir katyondur. SiO_2 / AlO_2 mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987). y/z oranı kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1 ila 5 arasında bir değer almaktadır. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu değer 10–100 arasında değişmektedir (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 yüke ise değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) sağlanmaktadır (Yörükoğulları, 1997).

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 $2,5 \text{ Å}$ 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^{++} iyonları su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlar ile hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdır.

Son kırk sene içerisinde yapay olarak sentezlenmiş yaklaşık olarak 150'nin üzerinde ve doğada oldukça saf olarak 7 tür zeolit belirlenmiştir. Endüstriyel anlamda kullanılan doğal ve sentetik zeolitler ve bazı özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Endüstriyel alanda kullanılan zeolitler ve özellikleri (Yörükoğulları, 1997).

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu (Å)	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ Mol Oranı
<u>Doğal Zeolitler</u>		
Mordenit	(6,7 x 7,0)	8,2 – 10
Şabazit	(3,6 x 3,7)	3,2 – 6,0
Eriyonit	(3,6 x 5,2)	5,8 – 7,4
Klinoptilolit	(4,4 x 7,2) (4,1 x 4,7)	8,5 – 10,5
<u>Yapay Zeolitler</u>		
KA	3	2,0
NaA	4	2,0
CaA	5	2,0
X	7,4	...
Y	7,4	...
Mordenit(Zeolan)	(6,7 x 7,0)	10
ZMS	(5,4 x 5,6)	30
Omega	?	3,8

Doğal zeolitler doğada değişik türde jeolojik yapılarda ve özellikle volkanik bölgelerde, ayrıca tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Tuzluluk, pH, suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğinin etkileyen önemli değişkenlerdir.

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 bugün kadar yaygın olarak kullanılamamasının sebeplerinden biri istenilen saflıkta ve gözenek çapında bulunmayışı başka bir sebebi ise aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesidir.

40'tan fazla bilinen doğal zeolit olmasına karşın, ticari bakımdan önemli olan bazı zeolitler ve özellikleri Tablo 3.2'de görülmektedir.

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.

Amonyak 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).

Tablo 3.2 Ticari bakımdan önemli olan doğal zeolitlerden bazıları ve özellikleri (DPT, 1996)

İsim	Formül	Boşluk Kısım (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (Å)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	Özgül Ağırlık
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2.6	Yüksek	4.54	2.24 – 2.29
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	47	3.7 x 4.2	"	3.84	2.05 – 2.10
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	3.9 x 5.4	"	2.18	2.16
Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_9(\text{Al}_5\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6 x 5.2	"	3.12	2.02 – 2.08
Fojasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	47	7.4	"	3.39	-
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28	4.3 x 5.5 3.4 x 4.8	"	2.33	-
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0 x 5.5 4.4 x 7.2 4.1 x 4.7	Düşük	2.91	2.18 – 2.20
Lamontit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6 x 6.3	"	4.25	2.20 – 2.30
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9 x 5.7 6.7 x 7.0	Yüksek	2.29	2.12 – 2.15
Filipsit	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2 x 4.4 2.8 x 4.8 3.3	Orta	3.31	2.15 – 2.20
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23	2.6 x 3.9	Düşük	5.26	2.20 – 2.26
Stilbit	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	39	4.1 x 6.2	"	-	2.10 – 2.20
Linda A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	4.2	Yüksek	5.48	1.99

3.2. 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).

Klinoptilolit, Hoydalit ile eş kristal yapıda olmasına karşın dehidrasyona karşı kararlılığı, H₂O ve CO₂'i hemen adsorplaması, Si/Al oranının yüksek olması, değişebilen kation içeriği ile havada termal kararlılığını 700 °C'ye kadar korumasıyla Hoylandit'ten farklıdır. Klinoptilolit morfolojik olarak lamelar yapıya sahip yedinci grup zeolitlerdendir. Klinoptilolit yapısındaki Si/Al oranı ile içerdiği kation çeşitleri, klinoptilolit çıkarıldığı bölgelere göre farklılıklar göstermektedir (Güven, 1996).

3.3. 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. Dünya zeolit oluşumları ve işletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayıları Tablo 3.3'te verilmiştir. Belirlenen ve araştırmaları tamamlanan rezervler arasında dünyada en önemli rezervlere sahip ve üretici ülke olarak Çin ve onu 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 saha olmaktadır. 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 Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3 Dünya’da zeolit oluşumları (DPT, 1996).

Ülke	Türü	Maden	Oluşum Sayısı	Ülke	Türü	Maden	Oluşum Sayısı
Avrupa				Asya ve Avusturalya			
Belçika	Lamontit		1	İran	Klinoptilolit	1	
Bulgaristan	Klinoptilolit	2	3	İsrail	Klinoptilolit		2
	Mordenit		1				
	Analsim		1				
	Natrolit		1				
Çekoslovakya	Klinoptilolit	1	1	Pakistan	Analsim		1
Danimarka	Klinoptilolit		1	Avusturalya	Klinoptilolit		2
					Analsim		1
Finlandiya	Lamontit		1	Çin	Klinoptilolit	2	1
Fransa	Klinoptilolit		3	Formoza	Klinoptilolit	1	
					Lamontit		1
					Analsim		1
Almanya	Şabazit	2		Japonya	Klinoptilolit	3	3
					Mordenit	3	3
					Analsim		2
					Lamontit		3
İngiltere	Analsim			Kore	Klinoptilolit	2	2
	Klinoptilolit						
Macaristan	Lamontit		1	Yeni Zelanda	Analsim		2
	Klinoptilolit	2	1		Klinoptilolit	2	2
	Mordenit				Mordenit	1	2
					Lamontit	1	2
					Erionit	1	1
İtalya	Şabazit	3	3	Okyanusya	Lamontit		1
	Filipsit	3	3		Klinoptilolit		1
	Analsim		1				
Polonya	Klinoptilolit	2		G. Amerika			
Romanya	Klinoptilolit	2		Arjantin	Klinoptilolit	2	2
					Analsim		2
					Lamontit		1
Eski Rusya	Klinoptilolit	3	3	Şili	Klinoptilolit		1
	Mordenit	2	2				
	Şabazit		1				
	Analsim		1				
	Lamontit		2				
İspanya	Klinoptilolit		1	K.Amerika			
	Mordenit		1				
İsviçre	Klinoptilolit		1	ABD	Klinoptilolit	12	
			1		Şabazit	4	
					Erionit	2	
					Mordenit	1	
Yugoslavya	Klinoptilolit	3	2	Kanada	Lamontit		2
	Analsim	1	1		Klinoptilolit		1
	Mordenit	1	1				
	Erionit		1				
Afrika				Küba	Klinoptilolit	2	1
					Mordenit	1	

Tablo 3.3 (devam) Dünya’da zeolit oluşumları (DPT, 1996).

Angola	Klinoptilolit		1	Guatentula	Klinoptilolit	1	1
Botswana	Klinoptilolit		1	Meksika	Klinoptilolit	2	3
					Mordenit	1	1
					Analsim		1
					Erionit		1
					Filipsit		1
Kongo	Analsim	1		Panama	Klinoptilolit	1	1
Mısır	Holandit		1	Batı Hint Adaları	Warakit		1
					Klinoptilolit		1
Kenya	Filipsit	1	1	Antartika			
	Erionit	1	1				
K.Afrika	Analsim	1	1		Lamontit		1
	Mordenit				Filipsit		1
	Klinoptilolit	1					
G.Afrika	Klinoptilolit	2					
	Analsim		1				
Tanzanya	Erionit	1					
	Filipsit	1					
	Klinoptilolit	1	1				

Tablo 3.4 Türkiye’de mevcut zeolit türleri ve çıkarıldıkları yörlere (www.mam.gov.tr)

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

3.4. Bigadiç Klinoptiloliti ve Özellikleri

300 km²’den daha büyük bir alana yayılmış olan 2 milyar ton görünür rezervi olduğu tahmin edilen zengin zeolit oluşumları ile Bigadiç bölgesi ülkenin en önemli zeolit yataklarındandır. Yer yer 250 m kalınlığa ulaşan zeolit oluşumları tanecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanosedimenter tabakada üstte ince taneli camsı toz tuf ve altta kaba taneli camsı kül tuf bulunmaktadır. İnce taneli tufun kalınlığı 45 ila 140 m arasında değişirken kaba taneli tufun kalınlığı ise 110 – 220 m aralığında değişmektedir (Sirkecioğlu, 1993).

Bigadiç bölgesinden alınan zeolit örneklerinde yapılan analizlerin sonucunda ince taneli tüflerin kalsiyum açısından, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından oldukça zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısı kararlılığında kendini göstermektedir. İnce taneli tüfler 550 °C'a kadar kristal yapılarını korurlar fakat 700 °C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Kaba taneli tüflerde ise kristal yapının 700 °C sıcaklıkta bile bozulmadığı belirlenmiştir (Sirkecioğlu, 1993).

Literatürde Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak sulardan amonyak giderimi konusunda yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Sirkecioğlu ve Erdem Şenatalar (1995), Bigadiç klinoptiloliti kullanarak yaptıkları kolon çalışmalarında amonyum değişim kapasitesini 0,53 meq/g olarak bulmuşlardır. Beler Baykal vd. (1996) Bigadiç klinoptiloliti ile Beli Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti kullanarak kırılma noktası analizleri yapmışlar ve sırasıyla 2,27 meq/g ve 2,64 meq/g amonyum tutma kapasitesi elde etmişlerdir. Ayrıca İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti ile yaptığı izoterm çalışmasında 5 mg/l amonyak konsantrasyonu için 0,22 meq/g ve 20 mg/l amonyak konsantrasyonu için 0,47 meq/g amonyak tutma kapasite değerlerinin beklendiğini belirtmişlerdir.

4. AMONYAĞIN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE GİDERİMİ

Atıksulardan amonyak giderilmesinin başlıca sebebi olarak, alıcı ortamda bulunan amonyağın, nitrifikasyon sırasında nitrit ve ardından nitrata dönüşürken oksijen tüketmesi ve ortamdaki çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olması sayılabilir. Buna ilaveten su ortamında fazla miktarda bulunması durumunda alg büyümesine sebep olmakta ve ötrofikasyona yol açmaktadır. Ayrıca amonyağın suda yaşayan canlılara toksik etkisi olduğu bilinmektedir.

Atıksulardan amonyak giderimi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Her yöntemin uygulanabilirliği ve mekanizması farklıdır. Bu yöntemler

Biyolojik amonyak giderimi (Aktif çamur nitrifikasyon – denitrifikasyon üniteleri, Yüzeyde çoğalan nitrifikasyon – denitrifikasyon üniteleri)

Fiziksel ve kimyasal amonyak giderimi (Amonyak sıyırma, Kırılma noktası klorlaması, İyon değişimi)

Doğal sistemler olarak çeşitlilik göstermektedir.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri en çok kullanılan ve en ekonomik yöntem olmalarına karşın biyolojik prosesler olmaları dolayısıyla sıcaklık değişimlerinden ve toksik maddelerden etkilenmektedirler. Bu proseslerin kontrolü zor ve alan ihtiyacı fazladır. Amonyak sıyırma yöntemi, düşük amonyak konsantrasyonlarını sağlayabilen ancak düşük sıcaklıklara duyarlı bir yöntemdir. Kırılma noktası klorlaması, amonyak azotunun tamamını oksitleyebilmekte ve pH ile düşük sıcaklıklardan etkilenmemektedir. Buna karşın, kimyasal madde ihtiyacından dolayı pahalıdır ve ortamda yaşayan canlılar için toksik etki oluşturabilecek artık klor kalabilir.

İyon değişimi metodu ise 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 and Eddy, 1991).

Sıkı standartlara uyulması konusunda önemli bir araç olan ve tercih edilen bir yöntem olan iyon değişimi yöntemi 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.

Zeolit in uygun yüzey formu elde edilmesi konusu da zeolitlerin amonyum giderme kapasiteleri konusunda önemlidir. Uygun yüzey formu elde etmedeki genel yöntem zeolit in sodyum, magnezyum ve kalsiyum vb. tuzlardan hazırlanan çözelti ile muamele edilmesidir. Yapılan çalışmaların sonucunda, sodyum formunda olan zeolit in amonyum için iyon değişirme kapasitesi ile seçiciliği kalsiyum ve magnezyum iyonlarından elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, sodyum formunda olanların sonucunun daha yüksek olduğu görölmüştür. Hlavay vd. (1982) ve Koon ile Kaufman (1975), sodyum iyonlarının kalsiyum iyonlarının boyutundan daha küçük olduğunu ve sodyum iyonlarının zeolit kanallarında daha kolayca hareket edebildiklerini ifade etmişlerdir.

Klinoptilolit in iyon değiştirici olarak kullanılması konusunda yapılan çalışmaların bir bölümünde farklı ölkelerden elde edilen farklı iyon değiştiricilerin amonyak tutma kapasiteleri incelenmiştir (Jorgensen vd., 1976; Hlavay vd., 1982; Schoeman, 1986; Chmielewska Harvothova vd.; 1992; Beler Baykal vd., 1994; Booker vd., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen vd., 1998). Son yıllarda, klinoptilolit in 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 in amonyum giderim kapasitesine etki eden faktörler iyon seçiciliği, klinoptilolit in dane boyutu, klinoptilolit in yüzey formu, klinoptilolit in amonyum değişim kapasitesi ve pH olarak sıralanabilmektedir.

İyon Seçiciliği: Atıksulardan amonyak gideriminde, klinoptilolit in 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'n amonyum giderimlerinin yükseldiği grlmştir.

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

Klinoptilolitin Dane Boyutu: Dane boyutu dağılımının klinoptilolitin 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. Klinoptilolitin dane boyutu ne kadar küçük ise iyon değişim kapasitesi de o oranda yüksek olmaktadır. Bunun yanında, dane boyutu küçüldükçe yk kayıplarının da artması dikkat edilmesi gereken bir konudur (Mercer vd., 1970).

Jorgensen vd. (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 değişim kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda 1,4-2 mm dane çapına sahip klinoptilolitin 0,21 meq/g kapasite ile en iyi performansı gösterdiği belirtilmiştir.

Hlavay vd. (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 değişim kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, dane çapının küçük olduğu durumda klinoptilolitin amonyak değişim kapasitesinin arttığı ve çalışmanın daha uzun devam ettiği gözlenmiştir. Çalışmada en iyi performansı 0,5-1 mm dane çapında bulunan klinoptilolitin verdiği belirtilmiştir.

Lind vd. (2000) tarafından idrardan amonyum giderimi konusunda yapılan bir çalışmada iyon değiştirici 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 bağlı olduğu anlaşılmıştır. Kk dane çapı, yksek ve dşk amonyum konsantrasyonlarında yksek adsorpsiyon kapasitesi gstermiştir. Ayrıca klinoptilolit-amonyum birleşiminin gbre olarak kullanılabileceğine değinilmiştir.

Klinoptilolit Yzey Formu: Klinoptilolit amonyum giderimine etki eden faktrlerden biri de kullanılan klinoptilolit yzey formudur. İyon değiştiricinin yzey formlandırılması iyon değişim kapasitesini arttırmak için uygulanan bir yntemdir. Birok araştırmacı kimyasal olarak klinoptilolit iyon değişim kapasitesini arttırmak için çalışmalar yapmışlardır.

Jorgensen vd. (1976) yaptıkları çalışmada dane çapları 1,4–2 mm, 2,5–5 mm ve 3,2–5 mm arasında değişen klinoptilolitleri sodyum formu ve doğal hali ile aynı amonyum giriş konsantrasyonu, aynı debi ile çalışarak amonyum değişim kapasitelerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda sodyum formunda ve doğal olarak kullanılan klinoptilolit amonyum değişim kapasiteleri sırası ile 1,4–2 mm için 0,21 meq/l ve 0,13meq/l, 2,5–5 mm için 0,09 meq/l ve 0,05 meq/l, 3,2–5 mm için 0,12meq/l ve 0,08 meq/l olarak bulunmuştur. Çalışma neticesinde, klinoptilolit sodyum ile formlandırılıp kullanılmasının amonyum giderim kapasitesini arttırdığı gzlenmiştir.

Hlavay vd. (1982) yaptıkları çalışmada doğal klinoptilolit ile sodyum ve kalsiyum formunda klinoptiloliti aynı dane çapı, aynı amonyum giriş konsantrasyonu ve aynı debi ile srekli sistemde kırılma noktası eğrilerini çıkarmışlardır. ıkış için istenen amonyak konsantrasyonuna sodyum formunda kullanılan 190BV’da ulaşırken doğal klinoptilolit 70 BV’da ulaştığı kalsiyum formunda kullanılan klinoptilolit ise limitlere ulaşamadığı grlmştur. Bu durumda sodyum formunda klinoptilolit işletim sresinin daha uzun olduğu ve amonyum-sodyum değişim kinetiğinin sodyum-kalsiyum değişim kinetiğinden daha stn olduğu anlaşılmıştır.

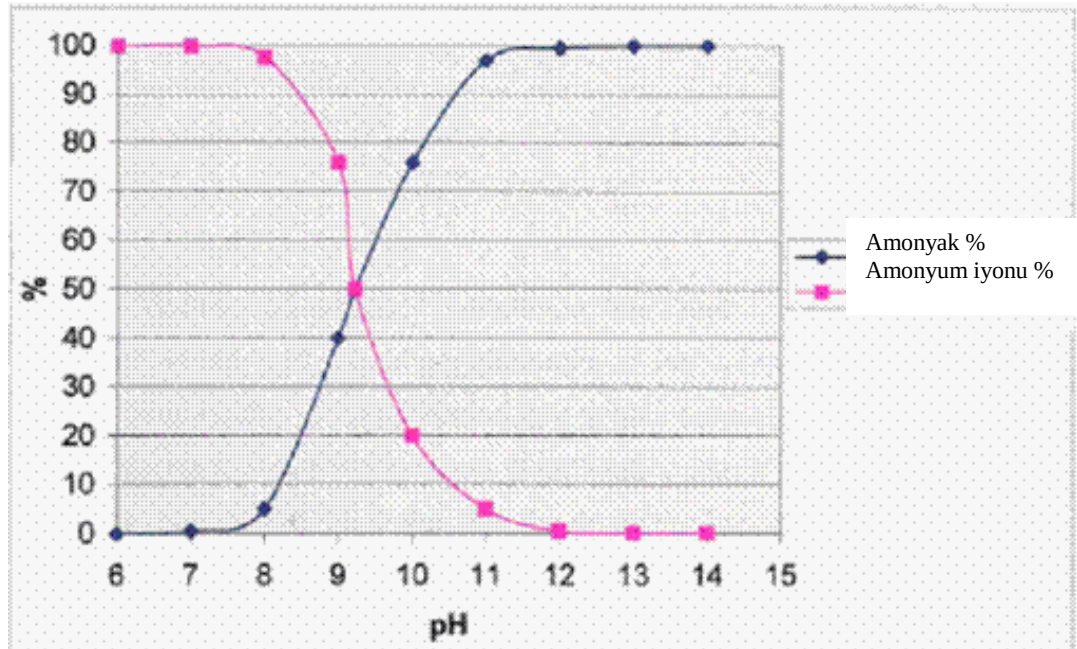
Klinoptilolit Amonyum Değişim Kapasitesi: Klinoptilolit amonyum değişim kapasitesi konusunda klinoptilolit iyon değişim kapasitesi ile arıtılması istenen atıksuyun karakteristiği olduka önemlidir. Atıksudaki amonyum konsantrasyonunun artışı ile klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi artmaktadır (Jorgensen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

Araştırmacılar klinoptilolit toplam iyon değişim kapasitesinin çoğunlukla 1,6 – 2,0 meq / g aralığında olduğunu belirlemişlerdir (SERL Report, 1971). Klinoptilolit için

bulunan bu kapasitenin farklı şartlandırmalar ve farklı iyonların bulunması halinde değiştiği belirtilmiştir.

Schoemann (1986)'nın yaptığı çalışmada, Güney Afrika klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi incelenmiştir. Giriş amonyum konsantrasyonu 10–40 mg /l aralığında değişen konsantrasyonlar kullanarak klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesini incelemiştir. Çalışma sonunda amonyum konsantrasyonlarının artması ile klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin de 0,214 meq/g'dan 0 0,315 meq/g'a arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmadan yola çıkılarak, giriş amonyum konsantrasyonunun artması ile zeolitin amonyum değişim kapasitesinin arttığı sonucuna varılabilir.

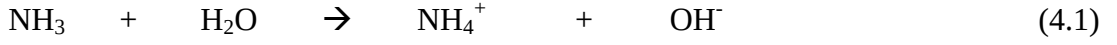
pH Etkisi: Sudaki amonyak amonyum dengesi pH'a ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. pH 7 ve altında amonyak suda amonyum iyonu halinde bulunmaktadır. pH yükseldikçe suda bulunan amonyum iyonu oranı azalırken serbest amonyak oranı artmaktadır. pH 9.3'te ise % 50 serbest amonyak ve % 50 amonyum iyonu bulunduğu **Şekil 4.1**'de görülmektedir. pH 11 ve üzerinde ise neredeyse tamamı amonyak olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.1 pH'a bağlı olarak amonyak-amonyum iyonu ilişkisi.

Düşük pH'larda, amonyağın iyon değişimi ile giderilmesi durumunda hidrojen ve amonyum iyonlarının yarış halinde olduğu ve pH 10 ve üzerinde ise Denklem 4.1'de verilmiş olan amonyak-amonyum dengesinden dolayı amonyağın serbest amonyak

formuna dönüştüğü ve bu durumun klinoptilolit in amonyak değişim kapasitesinin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir.



Literatürde amonyağın klinoptilolit ile iyon değişimi yöntemi kullanılarak giderilmesi konusunda pH'nın etkisi hakkında oldukça az sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Koon ve Kaufman yaptıkları çalışmada pH 4,6,8,9.5 ve 10 değerlerinde sentetik evsel nitelikli atıksu ile çalışmışlardır. Yapılan çalışmanın sonucunda, klinoptilolit ile amonyak gideriminde optimum pH aralığı 4 – 8 olarak bulunmuştur. En fazla amonyak değişim kapasitesi pH 6'da gözlenmiştir (Koon ve Kaufmann, 1975).

Diğer bir çalışma Liberty vd. (1979) tarafından yapılmış olup sodyum klorür ile rejenere edilmiş klinoptilolit yüzeyinde amonyak ve fosfat tutulmasını sağlamışlardır. Yüzeyi doymuş klinoptilolit in, yavaş etki eden gübre (slow release fertilizer) olarak kullanılarak geri kazanımının sağlanabileceğini göstermişlerdir.

Literatürde, hidrolik yükleme, debi ve temas süresi konularında da yapılmış bazı çalışmalara rastlanmaktadır. Kolon debisi ve dolayısıyla hidrolik yükleme değişimleri kolondaki malzemenin atıksu ile temasta olduğu sürenin artmasına ya da azalmasına sebep olmaktadır. Bu terimler ve aralarındaki ilişkiler Bölüm 2'de anlatılmıştır. Bu doğrultuda, hidrolik yükleme (debi) artışı ile temas süresi almakta ve bu durum kolonların işletme sürelerinde düşüşe sebep olmaktadır (Hlavay vd., 1982; Schoeman, 1986; Beler Baykal vd., 1996b)

Hlavay vd. (1982) yaptıkları çalışmada aynı şartlar altında, debiyi 10 BV/saat'ten 5 BV/saat'e düşürdüklerinde kırılma noktasında % 35 kapasite artışı gözlemişlerdir. Schoeman (1986) Güney Afrika klinoptiloliti ile yaptığı çalışmada 5, 10 ve 15 BV/saat debilerinde çalışmıştır. Debinin 5BV/saat'ten 10 BV/saat'e çıkarılması ile temas süresi 12 dakikadan 6 dakikaya düşürülmüş ve bunun sonucu olarak % 21'lik kapasite kaybı olduğu belirlenmiştir. Debinin 5 BV/saat'ten 15 BV/saat'e arttırılması ile temas süresi 4 dakikaya düşmüş bu da % 41'lik kapasite kaybına sebep olmuştur.

Beler Baykal vd. (1996b), kolonlarda iyon değişimi yönteminde, Beli Plast klinoptilolit inin değişken giriş amonyak konsantrasyonları karşısında gösterdiği davranışı incelemişlerdir. Temas süresinin 5 dakika seçildiği ve su hızının 1m/saat olduğu işletme şartlarında çalışan kolon 5 gün boyunca sabit 30 mg/l amonyak ile

beslenmiştir. Çalışmada kolonda bulunan klinoptilolit in amonyak tutma kapasitesinin 70 saat sonunda tamamen tükendiği gözlenmiştir. Bu aşamadan sonra, kolon giriş amonyak konsantrasyonu 3 – 5 mg/l ile beslenmiş ve bir zaman süresince kolondan çıkış amonyak konsantrasyonunun giriş amonyak konsantrasyonundan yüksek olduğu görülmüştür. Beslemede kullanılan amonyum konsantrasyonunun düşük olması sebebiyle, klinoptilolit in yüzeyinde tutulan amonyağın ortamdaki konsantrasyon farkını dengelemek amacıyla desorpsiyon ile tekrar ortama verilmesi olarak açıklanabilir.

Belir Baykal vd. (1996) yaptıkları çalışmada, düşük giriş amonyum konsantrasyonlarını pik konsantrasyonların izlediği bir sistemin davranışını anlamak amacıyla, dolmuş kolonun desorpsiyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Desorpsiyon 0 mg/l amonyum konsantrasyonuna sahip musluk suyu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada ilk yarım saatte amonyumun % 90'ının klinoptilolit yüzeyinden ayrıldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmanın önem bir sonucu, giriş amonyum konsantrasyonu oldukça düşük iken desorpsiyon dolmuş kolonun çıkış konsantrasyonunda artan bir davranış gösterebilir. Bu çerçevede, çıkış amonyum konsantrasyonunun giriş amonyum konsantrasyonunu geçmesi desorpsiyona bağlı olarak gözlenebilir sonucuna varılmıştır.

Belir Baykal ve Akça Güven (1997) tarafından yapılan çalışmada, pik amonyak yüklemeli evsel atıksulardan amonyak giderimi ve klinoptilolit in tek başına amonyak giderme kapasitesi ile kum filtresi karışımının performansı karşılaştırılmıştır. Sadece klinoptilolit in bulunduğu kolonun amonyak giderme verimi % 61 olarak bulunmuştur.

Belir Baykal (1998), temas süresinin 0,5-10 dakika olduğu kolon çalışmalarında, 3 dakika ve altında temas sürelerinde işletilen kolonların klinoptilolit in çok hızlı dolduğu ve kolonların işletim süresinin kısa olduğunu belirlemiştir.

Klinoptilolit kullanılarak amonyum giderimi ile ilgili bir başka çalışma da Rozic vd. (2000) tarafından yapılmıştır. Çalışmada iyon değiştirici olarak kullanılan 4 çeşit zeolit ve kil numunelerinin, değişik amonyum konsantrasyonları içeren atıksulardan amonyak giderim verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda; bütün numunelerde bulunan sodyum iyonunun değişken iyon olduğu, kullanılan iyon

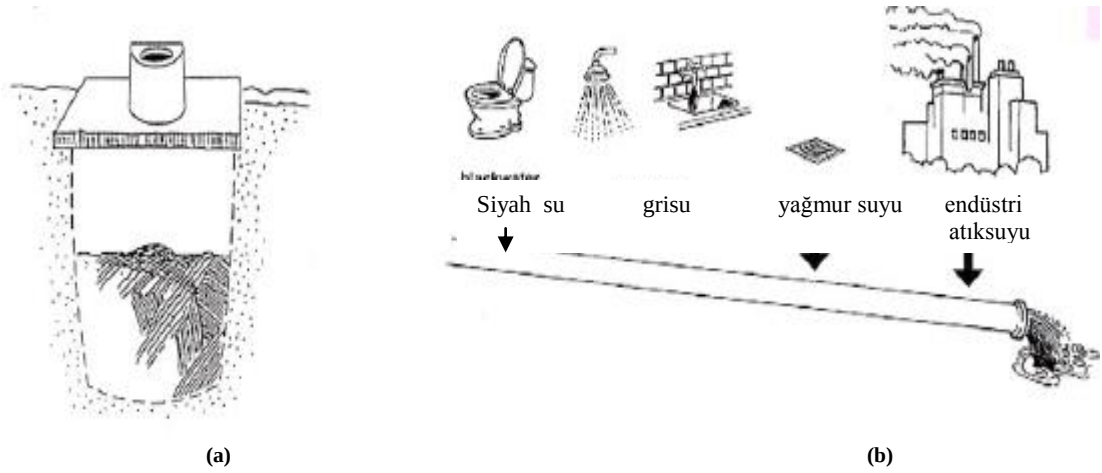
değiştiriciler arasında yalnızca doğal zeolit olan klinoptilolit % 50'den daha fazla verim ile amonyak giderdiği görülmüştür.

Klinoptilolit kullanarak atıksudan amonyum giderme konusunda Sarioğlu'nun (2005) yapmış olduğu çalışmada 1–2 mm çapında Amasya, Doğanstepe'den çıkan klinoptilolit ve mordenit karışımı bir kimyasal yapıya sahip zeolit kullanılmıştır. Çalışma kesikli ve sürekli kolon sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon çalışmalarında debi, pH, giriş amonyum konsantrasyonu ve rejenerasyonun zeolitin amonyum adsorpsiyon kapasitesine etkileri gözlenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılmış olan farklı debiler (temas süreleri) için kırılma noktası eğrileri çizilmiştir. Sistemin hızlı bir şekilde, 5 dakikada dolduğu ve bunun yanı sıra en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin temas süresi 40 dakika ($Q=0,5$ ml/dk) uygulandığında gözlemlendiği belirtilmiştir. Buna ek olarak, en yüksek amonyum tutma kapasitesi (1,08 mg/g) sonucu pH 4 olarak çalışıldığında elde edilmiştir. Çalışmada sonuç olarak atıksularda bulunan amonyum iyonlarının Doğanstepe klinoptiloliti kullanılarak giderilebildiği ve Doğanstepe klinoptilolitinin katyon değişme kapasitesinin 164,62 meq/100 g olarak belirtilmiştir.

Klinoptilolit ile iyon değişimi konusunda yapılan bir diğer çalışmada ayrı toplanmış idrardan amonyum giderimi ve geri kazanımı konusu irdelenmiştir (Beler Baykal vd., 2004). Çalışma sonucunda, klinoptilolit % 98'e varan verimlerde amonyum tuttuğu ve % 63'e varan verimlerde tuttuğu amonyumu desorpsiyon ile bıraktığı bulunmuştur. Bu çalışmadan yola çıkılarak Beler Baykal vd. (2005) tarafından yapılmış bir çalışma daha bulunmaktadır. Bu çalışmada idrardan amonyumun giderilip geri kazanılmasına ek olarak geri kazanılan ürünün tarımsal açıdan kullanılabilirliği irdelenmiştir. Fakat literatürde idrardan klinoptilolit ile amonyak giderilip geri kazanımı konusunda başka araştırmaya rastlanmamıştır.

5. İNSAN İDRARI VE TARIMDA UYGULAMALARI

Günümüzde kullanılmakta olan iki atıksu uzaklaştırma (*sanitation*) yaklaşımı bulunmaktadır. Bunlardan biri tuvalet çukurları diğeri ise sulu tuvaletlerdir. Şekil 5.1’de tuvalet çukuru ve sulu tuvalet toplama sistemi görülmektedir.



Şekil 5.1 (a) Tuvalet çukuru, (b) sulu tuvalet toplama sistemleri.

Geleneksel kanalizasyon sisteminde, şekilde de görüldüğü gibi tuvaletten çıkan siyah su, banyo ve mutfaklardan çıkan grisu, birleşik sistem ve endüstriyel atıksu aynı boru sistemi içerisinde toplayarak alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bu sistem, bütün atıksuların aynı sistemde birleşmesi sebebiyle yüksek kirlilik yükü içermektedir. Geleneksel kanalizasyon sistemi, tuvaletlerde sifon suyu kullanımından dolayı temiz su kaynağı harcaması, bir arada toplanmış atıksuyun geri kullanılma imkânının kısıtlı olması, deşarj edildiği alıcı ortamı kirletmesi potansiyelinden ötürü temiz su kaynaklarının kirlenmesine neden olması gibi dezavantajlara sahiptir.

Yukarıda sayılan sebeplerden hareketle, geleneksel kanalizasyon sistemi gelişmiş ülkelerin sağlık problemlerini çözmede yetersiz kalmaktadır. Gelişmiş ülkelerin kanalizasyonlarının arıtılarak deşarj edilmesi durumunda dahi, ırmaklar, göller ve sahiller gibi ötrofikasyon açısından risk potansiyeline sahip su kaynaklarını kirletip gelecekte ciddi şekilde temiz su problemine sebep olacakları düşünülmektedir (<http://www.gtz.de/ecosan/download/sida-ecosan-en.pdf>).

Geleneksel kanalizasyon sisteminde önemli problemlerden biri de azot döngüsünün tamamlanmasının sağlanamamasıdır. Bu sistemlerde değerli nütrient kaynakları içeren atıksular, aynı sistem içerisinde toplanıp büyük bir hacimle karışmaktadır. Büyük hacimle karışma, idrar kaynaklı olan gübre olarak kullanılabilen azot, potasyum ve fosfat gibi bitkiler açısından önemli nütrientlerin seyrrelmesine ve kullanılamamasına sebep olmaktadır. Bu nütrientlerin değerlendirilip yeniden doğaya karışamamalarından dolayı azot döngüsü tamamlanamamaktadır (Otterpohl vd., 2004).

Diğer bir atıksu uzaklaştırmada (sanitation) kullanılan kanalizasyon sistemi olan tuvalet çukurlarında ise kalabalık yerleşim bölgelerinde yer sıkıntısı çekilmektedir. Bunun dışında depolama kapasitesi ve sızıntı potansiyeli de tuvalet çukurlarının diğer önemli problemleridir. Tuvalet çukurlarında depolanmakta olan insan atığı yeraltı sularına sızarak kirlenmesine sebep olabilmekte ve bu olay yeraltı su kaynaklarını tehdit etmektedir.

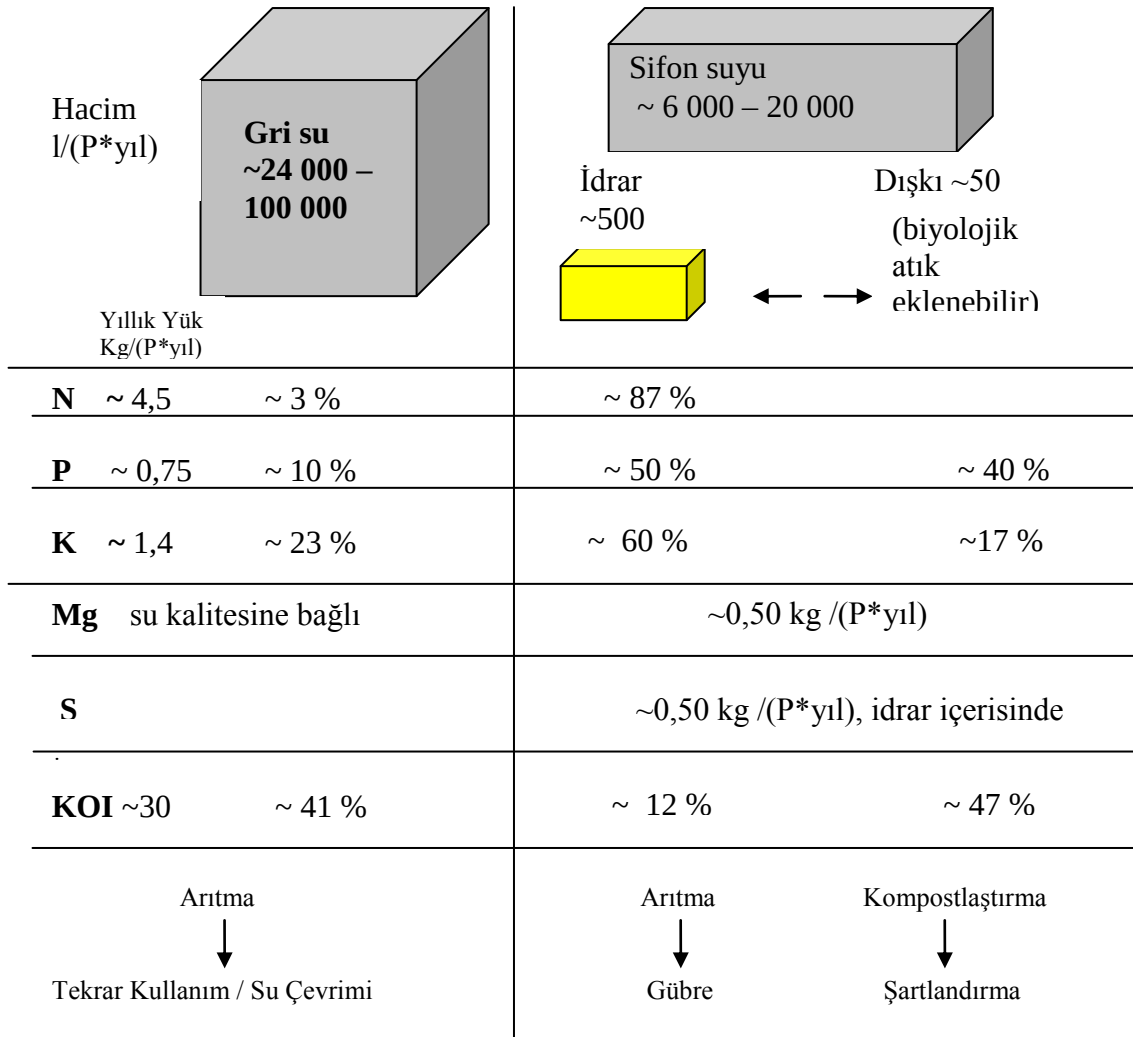
Yukarıda sayılan sebeplerden dolayı şimdiye kadar bir kanalizasyon sistemi bulunmamış yaşam alanlarında, güvenli sağlık teknoloji alternatiflerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alanlar genellikle kurak ya da yarı kurak bölgeler olduklarından temiz suya ihtiyaçları oldukça yüksektir ve bu sebepten sahip olunan su kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilerek korunması gerekmektedir.

Son yıllarda sıklıkla gündeme gelen Ecological Sanitation (ECOSAN) yaklaşımı, evsel atıksuların bir atık değil değerlendirilmesi gereken zengin bir nütrient kaynağı olarak görmektedir (Otterpohl, 2002; Jönsson, 2003). Bu çerçevede önemli bir nütrient kaynağı olan insan atığının değerlendirilerek doğaya geri kazandırılmasını savunmaktadır. Geleneksel kanalizasyon sistemine bir alternatif olan Ecological Sanitation yaklaşımın amacı su kalitesini korumak, kirliliği önlemek ve değerli nütrientlerin besin ve nütrient döngüsüne katılımını sağlamaktır (<http://www.gtz.de/ecosan/download/tagungsband.pdf>). ECOSAN projesi İsveç Ulusal Kalkınma birliği tarafından desteklenmektedir (Larsen ve Gujer, 1996). Bu yeni yaklaşım doğrultusunda, önemli miktarda nütrient içeren insan idrarı, geri dönüşümü ve geri kazanımı sağlanarak tarımsal amaçlı kullanılabilen, böylece idrarda bulunan nütrientlerin sebep olduğu kirlilik yükünün azalması ile su kirliliğini de azaltılabileceği fikri geliştirilmiştir (Werner vd., 2003).

Ecosan yaklaşımının ana karakterlerini kaynağında ayırma; idrar ve atığın karışmaması ile idrar ve atığın geri kazanımı oluşturmaktadır.

Evsel atıksuların 20 – 85 mg/l toplam azot içerdiği ve bu azotun önemli bir bölümünün ise amonyumdan kaynaklandığı bilinmektedir. Evsel atıksular 12 – 50 mg/l konsantrasyonlarında amonyum içermektedir. Azotun büyük bir bölümü evsel atıksularda %1'den daha az hacim oluşturmaya karşın idrardan geldiği ve evsel atıksudaki toplam azot içeriğinin % 80'inin idrar kaynaklı olduğu bilinmektedir (Belir Baykal, 2003; Otterpohl, 2004).

Şekil 5.2'den görüldüğü gibi idrar, gübre olarak önemli bir nütrient olan azotun % 87'si ile fosfor ve potasyumun % 50'sinden fazlasını içermektedir. Bu oranlar insan dışkısı ve grisü ile kıyaslanır ise oldukça yüksektir. Bundan dolayı idrarı atıksudan ayrı toplayarak bitki nütrient konsantrasyonu yüksek gübre elde etmek mümkün olabilir.



Şekil 5.2 İdrar ve dışkı içeren evsel atıksu karakterizasyonu (Otterpohl, 2003).

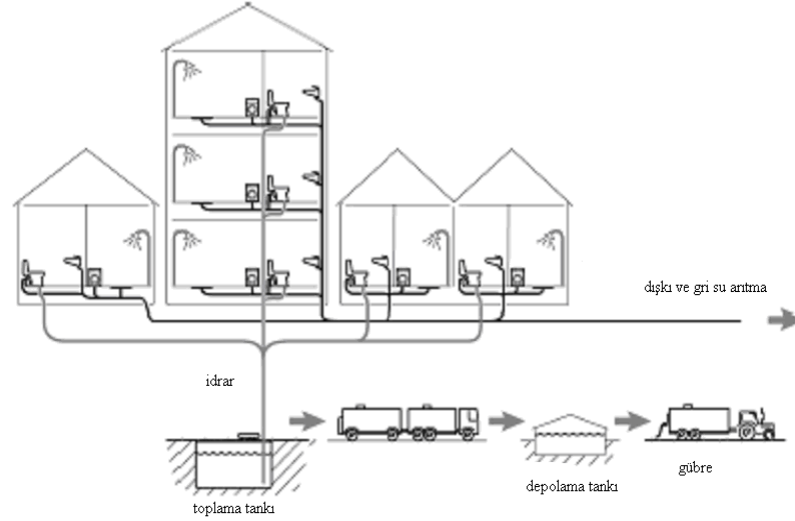
İdrarın ayrı toplanması ve yeniden kullanılması amacıyla Şekil 5.3'te görülen idrarı ve dışkıyı ayrı toplayan özel tuvaletler (urine – diverting toilets) geliştirilmektedir. Vinneras vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada bu özel tuvaletlerin kullanılması halinde idrarın % 95'i başarıyla ayrı toplanıp 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.



Şekil 5.3 İdrarı ayrı toplayan tuvaletler (Johansson vd., 2001).

Nütrientleri geri kazanmak amacıyla idrarı ayrı toplayan tuvaletler özellikle Uganda, Nepal, El Salvador gibi gelişen ülkelerde kullanılmaya başlanmıştır. Bunun dışında bu tuvaletlerin 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 ilerde tarımsal alanda gübre olarak

kullanılmak üzere taşınır. Aynı zamanda idrar, bireysel kullanılacak ise depolandığı tanktan direkt tarımsal amaçlı kullanılan alana uygulanabilmektedir. Şekil 5.4'te ayrı toplanmış idrarın depolanması ve taşınımı görülmektedir.



Şekil 5.4 Ayrı toplanmış idrarın depolanması ve taşınımı (Jönsson vd., 1999).

Bu düşünceler ışığında, ECOSAN yaklaşımının avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Nütrientin geri kazanımı sağlanması,
- Nütrient döngüsünün tamamlanmasının sağlanması,
- Az su tüketimi ile temiz su kaynaklarının korunması,
- İnsan pisliğinden su döngüsüne patojen girişini engelleyerek sağlık sorunlarının azaltılması,
- Tarımın gelişmesine yardımcı olmasıdır.

5.1. Sulama Suyu Standartları

Geri kazanılmış atıksuların yeniden kullanımına ilişkin standartlar birçok ülkede kullanılmaktadır. Şu anda ABD, Güney Afrika, Almanya gibi pek çok ülkede konu ile ilgili yasal kısıtlamalar ve izleme programları uygulanmaktadır. Tablo 5.1'de Food and Agriculture Organization (FAO, 1985) tarafından yayınlanan sulama suyu standartları görülmektedir. Ülkemizde ise sulama suyunda dikkat edilmesi gereken parametreler ve bu konuda kısıtlamalar Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik

Usuller Tebliği'nin 7. Bölüm'ünde "Arıtılmış Atıksuların Sulamada Kullanılması" başlığı altında toplanmıştır.

Tablo 5.1 Food and Agriculture Organisation Sulama Suyu Standartları (FAO, 1985).

Potansiyel Sulama Problemi	Birim	Kullanımda Sınır Değerler		
		Hiç	Dikkat Edilmeli	Çok Ciddi
Tuzluluk				
Ec _w	mikrohmos/cm	700	700 – 3000	> 3000
yada				
TDS	mg/ l	< 450	450 – 2000	> 2000
Sızıntı				
SAR = 0 – 3 ve EC _w		> 0.7	0.7 – 0.2	< 0.2
3 -6		> 1.2	1.2 – 0.3	< 0.3
6–12		> 1.9	1.9 – 0.5	< 0.5
12–20		> 2.9	2.9 – 1.3	< 1.3
20–40		> 5.0	5.0 – 2.9	< 2.9
Spesifikasyon toksisitesi				
Sodyum (Na)				
Yüzey sulama	SAR	< 3	3 – 9	> 9
Püskürterek sulama	meq/l	< 3	> 3	
Klor (Cl)				
Yüzey sulama	meq/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)	mg/l	< 5	5 – 30	> 30
Bikarbonat (HCO ₃)	meq/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. Bu tebliğ, atıksu arıtımı için uygulanabilir olduğu genelde kabul edilmiş metotları; derin deniz deşarjındaki

seyrelmelerin tespiti için gerekli bilgileri; *arıtılmış atıksuların sulamada kullanılmasında aranan sulama kriterlerini*; sahil kum bandı üzerinde veya yakınında inşa edilen fosseptiklerden kıyı sularının kirlenmesinin önlenmesi için gerekli teknik sınırlamaları ve düzenlemeleri kapsamaktadır.

Bu 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.

Yedinci Bölüm'de bulunan Madde 46'da belirtildiği gibi atıksuların araziye verilmeye veya sulamaya uygun olup olmadığını belirlemek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri suyun içindeki çözünmüş maddelerin toplam konsantrasyonu ve elektriksel iletkenliğidir. Sulama sularındaki çözünmüş tuzların toplam konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik (EC) değeri yardımıyla kolaylıkla belirlenebilir.

Tablo 5.2'de sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametrelerinden bu yapılan çalışmada ölçülmüş olanları görülmektedir.

Tablo 5.2 Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri (SKKY, 1991).

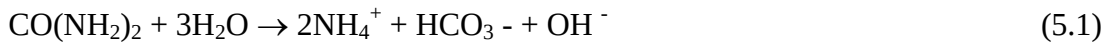
Kalite Kriterleri	I.Sınıf su (çok iyi)	II. Sınıf su (iyi)	III. Sınıf su (kullanılabilir)	IV. Sınıf su (ihtiyatla kullanılmalı)	V.Sınıf su (zararlı – uygun değil)
EC₂₅x10⁶ (microhmos/cm)	0 – 250	250 – 750	750 – 2000	2000 – 3000	> 3000
Fekal Koliform 1/100 ml	0 – 2	2 – 20	20 – 100	100 – 1000	> 1000
pH	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 9	> 9
BOİ₅ (mg/l)	0 – 25	25 – 50	50 – 100	100 – 200	> 200
NO₃⁻ veya	0 – 5	5 – 10	10 – 30	30 – 50	> 50

5.2. İnsan İdrarı

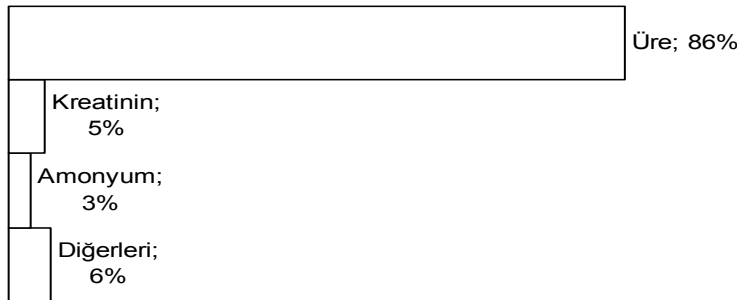
Bitki n trientlerinin ana kaynağı evsel atıksularda tuvalet fraksiyonunda bulunan idrar ve insan atığıdır (Vinneras ve Jönsson, 2003). İnsan idrarı evsel atıksularda oldukça yüksek miktarda nütrient içermektedir (Esrey vd., 1998; Jönsson vd., 1999; Larsen vd., 1999; Otterpohl, 2001). İdrarda bulunan önemli azot kaynakları amonyum azotu ve zamanla amonyuma d n    n üre azotudur (Bel r Baykal, 2003; Otterpohl vd., 2004).

Normal yetişkin bir insandan günde 600 – 2500 ml idrar atılmaktadır. Bu miktar, normal olarak, alınan suya, vücut dışındaki ısıya ve diyetle bağlıdır. İdrar hacmi yazın veya sıcak iklimlerde daha azdır. İdrar normal olarak asidiktir; pH'ı yaklaşık olarak 6,0 ve sınırlar 4,7 – 8,0 aralığındadır. Normal idrar soluk sarı veya amber rengindedir. Renk  ıkarılan idrarın miktarı ve konsantrasyonuna bağımlı olarak değişir ayrıca ilaçlar idrarı boyayabilirler. Normal olarak taze idrarda az miktarda amonyak bulunmaktadır (Menta  ve Menta , 1976).

İdrar vücuttan ilk atıldığı sırada içinde bulunan azotun büyük bölümü üre olarak bulunmaktadır fakat zamanla üreaz enzimi ile  re (CO(NH    )), karbondioksit (CO  ) ve amonyağa (NH  ) d n    mektedir ve amonyak bitkilerin kullanımına uygun bir azot formudur. Bu d n    m Denklem 5.1'de verildiği gibi gerçekleşmektedir.



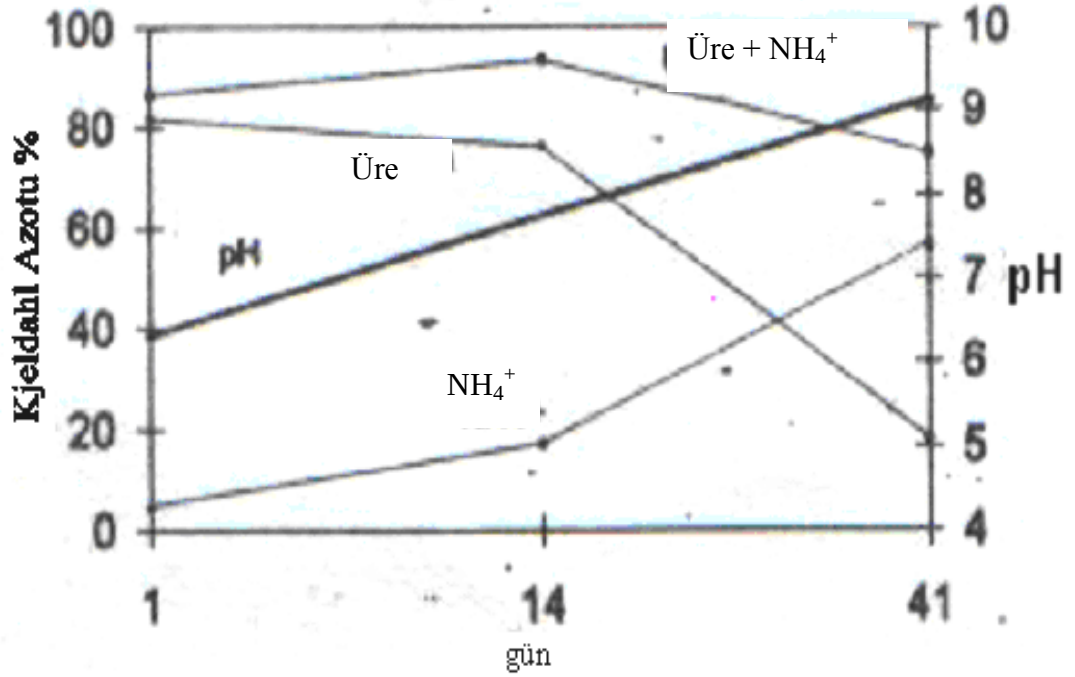
Normal olarak idrarın toplam azotunun % 80 – 90'ını üre oluşturmaktadır. İdrarın azot içeren bileşenleri  ekil 5.5'te görülmektedir. (P.C. Champe- R.A.Harvey, 1997).



Şekil 5.5 İdrardaki azot içeren bileşiklerin dağılımı (P.C. Champe- R.A.Harvey, 1997).

Ürenin ayrışması idrardaki amonyum konsantrasyonunun ve pH'nın yükselmesine sebep olmaktadır. pH taze idrarda 6,0 civarında iken bekletilmesi süresince pH 9,0 ve daha fazlasına yükselebilmektedir (Fittschen ve Hahn, 1998).

İdrarın içindeki ürenin amonyağa dönüşme süresi belirsizdir ve bu konuda literatürde kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu konuda bulunabilmiş tek çalışma Fittschen ve Hahn (1998) tarafından yapılan çalışmadır ve Şekil 5.6'da görüldüğü gibi yapılan çalışmada sadece üç gün numuneler alınıp inceleme yapılmıştır ve bu da oldukça yetersizdir. Çalışmanın başında şekilden de görüldüğü gibi amonyum azotu toplam azotun az bir kısmını oluştururken üre azotu ise % 80'lerini oluşturmaktadır. Zamanla ürenin amonyuma dönüşmesi ile 41. gün bu oran amonyum için % 50'lerde iken ürede %20'lere düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 5.6 İdrarın depolanması süresince üre-amonyum değişimi (Fittschen vd., 1998).

Tablo 5.3'te Larsen vd. (1996) tarafından yapılmış idrar kompozisyonu görülmektedir. Yetişkin bir insan yılda 400 litre idrar üretir ve bu idrarın yaklaşık 4,0 kg'ı azot, 0,4 kg'ı fosfor ve 0,9 kg'ı potasyumdur (Shayo, 2003).

Tablo 5.3 İdrar kompozisyonu (Larsen vd., 1996).

Parametre	Birim	Ortalama	s = varyans < = max	Tipik Konsantrasyon
Akış	l/gün	1.25	< 2.7	
pH	-	6.2	0.5	
KOI	g/gün	15		12000 g/m ³
Azot	g N/gün	11.5	s= 2.3	9200 g/m ³
Üre-N	g N/gün	9.6	s= 1.9	7700 g/m ³
Toplam Fosfor	g P/gün	1.2	< 2.0	1000 g/m ³
H ₂ PO ₄ ⁻	g P/gün	1.1		
HCO ₃ ⁻	mol/gün	≈ 0		< 5 mol ⁻³
Toplam Sülfür	g S/gün	1.3	< 1.5	1000 g/m ³
SO ₄ ²⁻	g S/gün	1.2		
Ca ²⁺	mg Ca/gün	210	s= 70	170 g/m ³
Mg ²⁺	mg Mg/gün	120	s= 35	100 g/m ³
Na ⁺	g Na/gün	5.2	s= 2.2	4200 g/m ³
K ⁺	g K/gün	2.7	< 3.9	2200 g/m ³
Cl ⁻	g Cl/gün	4.8	< 9.6	3800 g/m ³

İdrar önemli bir nütrient 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, doğada birikimde tehlikeye yol açabilecek hormonlar ve ilaç kalıntıları içerebilmektedir.

Sağlıklı bir bireyde idrar mesanede sterildir. İdrar vücut dışına taşındığı esnada, değişik çeşitlerde bakteriler toplanır ve taze idrar boşalırken litrede 10 000 bakteriden daha az sayıda bakteri içermektedir. % 80'ine *E.Kolilerin* sebep olduğu idrar yolları enfeksiyonlarında önemli miktarda bakteri atılır. İdrarla birlikte vücuttan çıkan patojenler "*Leptospira interrogans*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi* ve *Schistosoma haematobium*"dur. Ayrıca, insan dışkısı ve idrarın yanlışlıkla karışması ile fekal kontaminasyon 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 kontaminasyon seviyesi saptanması gerekliliğini belirtmektedir. İdrardaki patojenlerin sebep olduğu

sağlık sorunlarına örnek olarak Çin verilebilir. Çin’de çok yaygın bir uygulama olan insan idrarının tarımsal amaçlı kullanımı sırasında, alanda çalışan insanlarda ve okul çağındaki çocuklarda atıkta bulunan parazit yumurtası kaynaklı rahatsızlıklara sıkça rastlanmaktadır (Strauss, 1994).

Kaynağında ayrı toplanan idrarda, mikroorganizmanın bulunmasında etkili olan önemli parametreler pH, sıcaklık ve amonyumdur. Kullanılabilir oksijen ve bakteriler için kullanılabilir nütrient de idrarda bulunan mikrobiyal davranışlarda etkili olan önemli parametrelerdendir.

Kaynağında ayrı toplanmış idrar önemli miktarlarda hormon içermektedir. Çevreye etkileri göz önünde bulundurulduğu zaman idrarda bulunan hormonlardan en önemlisi kadınsal seks hormonu olan östrojendir. Bu hormon her iki cinsten (kadın ve erkek) de yumurtalık ve böbrek üstü bezlerde üretilmektedir. Fakat erkeklerde androjen (erkek seks hormonu) daha dominant iken kadınlarda östrojen hormonu dominanttır.

Hormon konsantrasyonu insan atığının toplanma sistemine göre farklılık göstermektedir. Yapılan çalışmalarda kanalizasyon çıkışından doğaya yayılan östrojen hormonunun balıkları dişileştirdiği gözlenmiştir (Christiansen et al.2002).

İdrarın direkt kullanımı konusunda diğerk bir önemli nokta ise ilaç atıklarıdır. İlaç metabolizma tarafından kullanıldıktan sonra idrar ve dışkı ile vücuttan dışarı atılmaktadır ve metabolizmada bulunan ilaç atığının önemli bir bölümü idrar aracılığıyla doğaya karışmaktadır (Strauss, 2000). Hönglund (2001) insan ilaç atıklarının İsveç Çiftçiler Birliği’nin ilgilendiği önemli bir konu olduğunu ayrıca Avrupa Birliği’nin idrarın gübre olarak kullanılmasında kalitesine güvende en büyük engelin ilaç atıkları olduğunu belirtmiştir.

5.3. İdrarın Tarımda Kullanımı ile İlgili Çalışmalar

Literatürde idrarın insan sağlığına etkisi ve idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak kullanılması ile buna tarımcıların bakışı konularında önemli çalışmalar bulunmaktadır (Adamsson vd., 2003; Fittschen ve Hahn, 1998; Pahl-Wostl vd., 2003;Lienert vd., 2003; Vinneras ve Jönsson, 2003; Vinneras vd., 2003; Pinsem vd., 2003; Pinsem vd., 2004; Kirchmann ve Pettersson, 1995, Hönglund, 2001; Strauss, 1994; Otterpohl, 2004, Beler Baykal vd., 2004, Clemens ve Simons, 2003, Palmquist

ve Jönsson, 2003). Bu konuda yapılmış olan çalışmaların bazıları aşağıda belirtilmektedir.

Hönglund (2001) yaptığı çalışmada idrarın doğrudan kullanımının insan sağlığına etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada 12 değişik atıksu toplama sisteminde bulunan ayrı toplanan idrar incelenmiştir. Çalışmada kullanılan idrar ve dışkı numuneleri, yaşayanların kendi istekleri bulundukları 2 farklı ekolojik köyden alınmıştır. Toplanan idrar numunelerini depolamak için tanklardan yararlanılmıştır. Kullanılan tankların hepsi yeraltındadır ve tanklarda bulunan idrarlar en üst tabakadan ve en alt tabakadan alınarak incelenmiştir.

Yapılan çalışmada Toplam Koliformun tanklarda farklı miktarlarda bulunduğu fakat ortalama olarak 260 CFU / ml olarak hesaplanmıştır. *E.koli*'ye çok seyrek hatta % 84'ünde gözlenebilir limitin altında rastlanmıştır fakat *fekal streptokokki* yüksek ve farklı konsantrasyonlarda bulunmuştur; % 76'sında 1 000 CFU / ml yakınlarında gözlenirken % 16'sında ise 100 000 CFU / ml 'den fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca tankların altında bulunan çamur bölgesinde tankların üstündeki tabakaya göre daha fazla koliform içerdiği gözlenmiştir.

İdrarın tarımsal amaçlı direkt kullanımının insan sağlığına etkileri konusunda Strauss (1994) yaptığı çalışmalar sonucunda, arıtılmamış atıksu ve insan atığının tarımsal amaçlı kullanılması sırasında özellikle bağırsak enfeksiyona sebep olan nematodlar ve bakteriler insan sağlığına yüksek risk içermekte fakat virüsler çok düşük ya da hiç risk içermemektedirler sonucuna varılmıştır.

Hönglund vd. (2002) tarafından yapılan bir diğer idrar konulu çalışmada ise virüslerin depolanan insan idrarında aktivasyonunu incelemek amacıyla *rhesus rotavirüs* (RRV) ile *Salmonella typhimurium* phage 28B (phage 28B) seçilmiş ve 6 ay boyunca gözlenmişlerdir. Kullanılan idrar yarı oranda seyreltilmiştir, Stockholm dışında Understenshøjden adı verilen. 44 dairelik 160 kişinin yaşadığı bir ekolojik köyde toplanıp depolanmıştır. Depolanan idrarın pH'ı 9'dur. Rotavirüs'ün varlığı 170 gün boyunca 5 °C sıcaklıkta ve 120 gün 20 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. Aynı şekilde phage 28B virüsünün varlığı da 176 gün boyunca 5 °C, 183 gün ise 20 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. Amonyak konsantrasyonu arttıkça pH'ın yükseldiği ve aynı zamanda virüslerin de aktivasyonunun arttığı görülmüştür. Ayrıca fekal atık ile

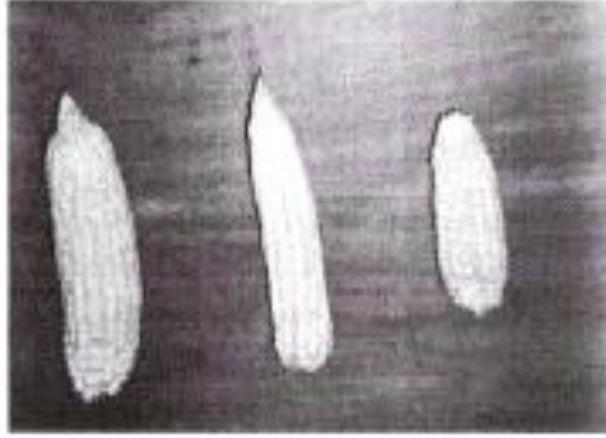
idrarın karışması sonucunda virüslerin neden olduğu hastalıklar idrarın yeniden kullanımı sırasında karşılaşılabilecek en büyük mikrobiyal risk olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda görülmüştür ki, enterik (bağırak hastalıklarına sebep olan) virüsler idrarda uzun süre yaşayabilmektedirler ve bakteri ile protozoa patojenlerine kıyasla idrarın taşınımı ve yeniden kullanımı sırasında daha yüksek risk taşımaktadır. Bunun yanında, yüksek sıcaklıkta (20 °C) güvenli bir şekilde depolandığı ya da uygun ürün ve uygulama tekniği seçildiği takdirde, idrarın mikrobiyal enfeksiyonları minimum derecede ileterek tarımsal amaçlı gübre olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

Dışkı, idrar ve gri suyun karakterizasyonu konusunda Palmquist ve Jönsson (2003) tarafından bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan numuneler Geber adında, 80 kişinin yaşadığı İsveç Stockholm’de bulunan yerleşim yerinden alınmıştır. Geber’de bulunan atıksu sistemi üç bölümde ayrık toplanmakta olup bunlar; idrar karışımı (idrar+ az miktarda sifon suyu), dışkı (dışkı + kuru toplanmış tuvalet kâğıdı) ve gri sudur (banyo, duş, çamaşırhane, bulaşık atıksuyu). Bütün numuneler haftalık karıştırılmış olarak toplanmış ve ölçüm yapılanı kadar -20°C’de saklanmıştır. Geber’de toplanan idrar numuneleri, evlerin altında (bodrum katında) bulunan 3 – 6 m³’lük tanklarda toplanmıştır ve daha sonra analizler yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda, toplanan atıksularda NPK ilişkisi; idrarda 15:1:3, dışkıda 3:1:1, gri suda ise 2:1:2’dir. Ayrıca idrarın gri su ve dışkıya kıyasla ağır metal içeriğinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak geri kazanım için uygun bir nütrient kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır.

İdrarın gübre olarak kullanımı konusunda, literatürde yapılmış çalışmalara rastlamak mümkündür. Yapılmış olan çalışmalar çoğunlukla idrarın doğrudan kullanımı ile ilgilidir. Bu konuda yapılmış çalışmalardan biri Vinneras vd. (2003) tarafından yapılmıştır. Mısır bitkisine tarımsal amaçlı gübre olarak; insan dışkısı, insan dışkısı ve idrar bileşimi ile idrar ayrı ayrı uygulanmıştır.

Şekil 5.7’de uygulamaların yapıldığı mısırlar görülmektedir.



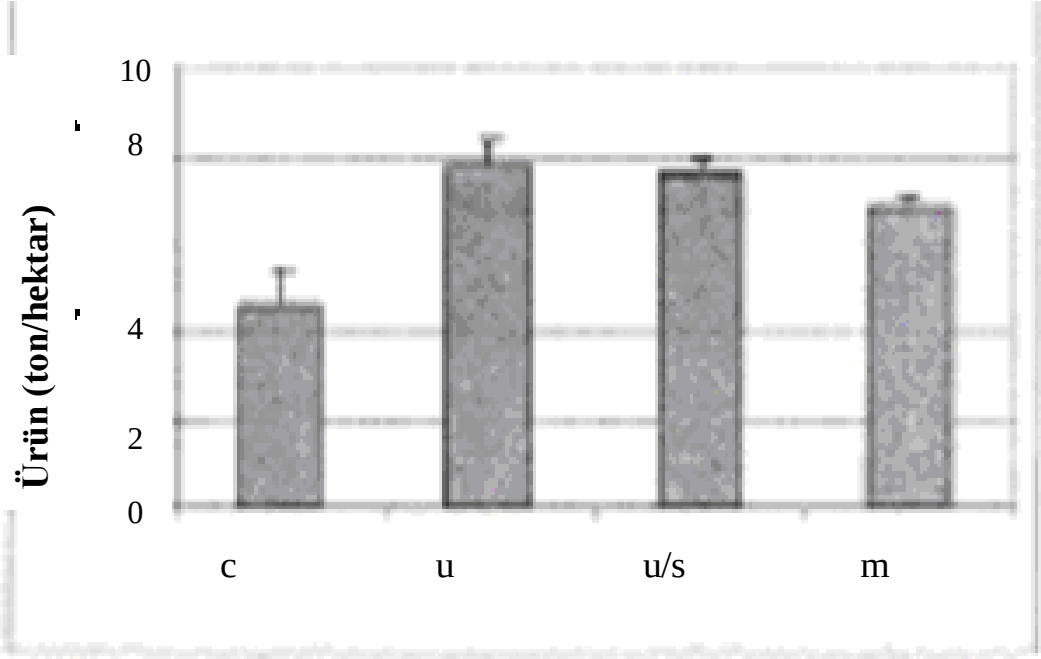
Şekil 5.7 Soldan sağa doğru: İnsan dışkısı – İnsan idrarı – İdrar ve dışkı karışımı uygulanmış mısırlar.

Çalışmada kullanılan idrarın alana uygulanma yöntemlerinden biri idrarın tarım için kullanılacak alana uygulanır uygulanmaz toprak ile karıştırılması diğeri de idrarın toprağa uygulanmasından hemen sonra su uygulanarak nütrientlerin yıkanıp toprağa geçişini sağlanmasıdır. İdrar bitkiye uygulanırken yaprağa püskürtmeden uzak durulması gerektiği aksi takdirde yaprağın, idrardaki tuzun yüksek konsantrasyonda olmasından dolayı yanabileceği belirtilmektedir. Ayrıca idrarın uygulanmadan önce seyreltilmesi gerektiğinin önemli bir nokta olduğuna değinilmiştir. İdrarı gübre olarak uygulamalar konusunda yapılmış bu çalışma sonucunda önemli noktalar elde edilmiştir:

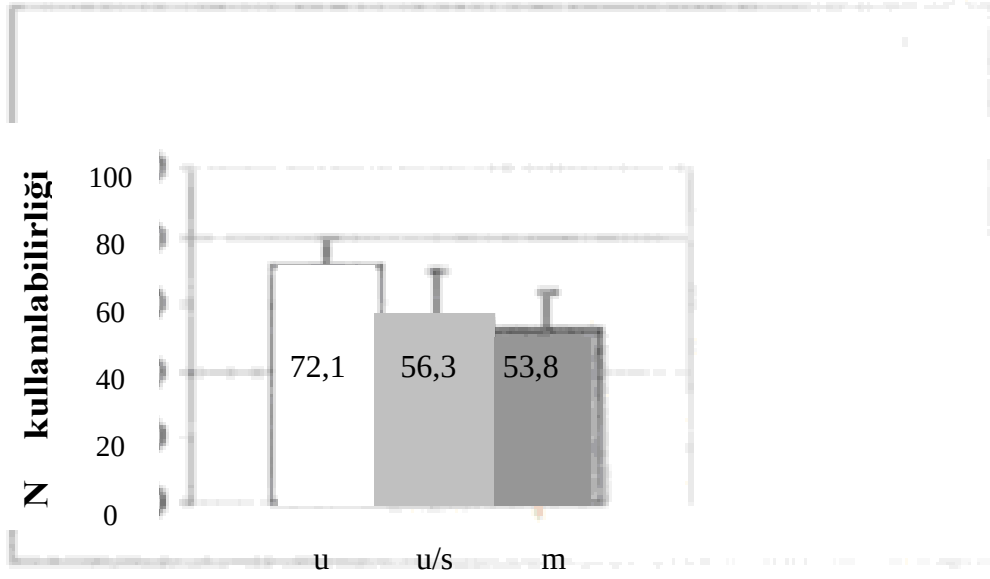
- Kuralına uygun, doğru biçimde toplanır ve depolanır ise, idrar çabuk etki eden bir azot gübresidir. İdrar uygulaması, tohum ekiminden hasada kadar olan zaman diliminin $\frac{2}{3}$ ve $\frac{3}{4}$ 'lük bölümünde oldukça yararlı bir şekilde uygulanabilir.
- Kullanılacak idrar miktarı, üre kaynaklı (urea-based fertilizer) gübre kullanıldığı zaman ihtiyaç duyulan azot miktarına bağlıdır. Eğer daha iyi bilgi mevcut değilse, 3–7 g/l azot konsantrasyonu içeren idrar kullanılabilir.
- Hiçbir bilgi belirtilmemiş ise, pratik kural bir gün boyunca bir kişiden toplanmış olan idrarı bir metrekairelik alana uygulanmasıdır. Toksikite yaratmadan uygulanabilecek maksimum dozaj bu dozajın yaklaşık 5 katı kadardır.

- Olabilecek toksik etkileri minimize etmek amacıyla bitkinin kökleri idrarla ıslanmamalıdır. Tecrübelerle dayanarak ürünler ile ilgili hiçbir risk yok iken bazılarının, özellikle fidelerin hassas oldukları söylenebilir.

İnsan idrarının mineral gübre olarak kullanımı konusunda Simons ve Clemens (2003)'in yaptıkları çalışmada, Almanya'nın "Lambertsmühle" adlı deneysel bölgesinden alınan ayırık toplanmış insan idrarları kullanılmıştır. Yapılan deneylerde, insan idrarı, büyükbaş dışkısı, büyükbaş dışkısı idrar karışımı, mineral gübre kullanılarak pilot alanlar, 60 kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / ha ve 50 kg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / ha olmak üzere iki defa gübrelenmiştir. Kontrol alanlarına ise gübre uygulanmamıştır. Uygulamalar sonucunda, bitkinin verimliliği ile N giderimi karşılaştırılmıştır. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi, yapılan çalışmalarda aralarında çok fark olmamasına karşın en fazla verim insan idrarında daha sonra insan idrarı ile büyükbaş dışkısı karışımında gözlenmiştir. Şekil 5.9'da görülen kullanılabilir azot miktarı ise % 72 ile en fazla yine insan idrarında bulunmaktadır ve insan idrarını idrar + büyükbaş dışkısı izlemektedir.



Şekil 5.8 Gübre denemesi yapılmış bitkide verim (ton/hektar). c: kontrol, u: idrar, u/s: idrar + büyükbaş dışkısı karışımı, m: mineral gübre.



Şekil 5.9 Uygulanan gübrenin kullanılabilir azot oranı. u: idrar, u/s: idrar büyükbaş dışkısı karışımı, m: mineral gübre.

İnsan atığında bulunan nütrientleri kazanmaya yönelik olan diğer bir çalışmalarında ise (Vinneras ve Jönsson, 2002) 35 kişinin yaşadığı 18 dairelik bir yerleşim yerinde yapılmıştır. Bölgenin kanalizasyon sistemi 3 yan sisteme bağlanmıştır, bunlar; gri su (mutfak, banyo atıksuları), dışkıya ait su (dışkı, tuvalet kâğıdı, sifon suyu) ve idrar karışımıdır (idrara ve sifon suyu). Bütün evlere idrarı ayrı toplayan tuvaletlerden konulmuştur. İdrar sistemi için 2 toplama tankı kullanılmıştır, bu tanklar yaklaşık 1 sene içinde dolmaktadır ve doldukları zaman yakında bulunan saklama tankına pompalanmaktadır. Yapılan çalışmanın sonucunda doğal su kaynaklarında ötrofikasyona sebep olan nütrientlerin tarımsal alanda gübre olarak kullanılması gerektiği ve idrarın evsel atıksudaki nütrientin ana kaynağı olduğu belirlenmiştir. İdrar ayrı toplanabilir ve bu miktar kullanılan ayrı toplama tuvaletinin cinsine bağlıdır. İdrarın ayrı toplanmasının nütrient geri dönüşümüne önemli bir etkisi bulunmaktadır. Burada yapılan çalışma sonucunda azotun % 60'ı, fosforun % 46'sı ve potasyumun % 43'ünün atıksudan uzaklaştırılıp geri kazanılabileceği görülmüştür.

Kimyasal kompozisyonu ve gübre etkinliğini belirlemek için bir çalışma da Kirchmann ve Pettersson (1995) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada ekolojik yaşam alanından ayrı toplanan idrarlar 3 ay süre depolanarak bekletilmiş ve ardından analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda beklemiş idrarda bulunan azotun asıl kaynağının amonyak azotu olduğu ve idrarın bekledikçe pH'ının yükseldiği

ayrıca içerdği ürenin zamanla amonyuma dönüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca idrarda bulunan ağır metallerin konsantrasyonlarının tarım amaçlı kullanım için uygun değerlerde olduğu bulunmuştur. Bunlara ilaveten amonyum nitrata oranla idrarın azot gübresi olarak kullanım veriminin idrardaki yüksek pH'tan amonyağın uçması sebebiyle düşük olmasına rağmen potasyum gübresi olarak kullanım veriminin potasyum çözeltisine oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İdrarın azot gübresi olarak kullanılmasında verimliliğinin artırılması amacıyla pH'ın 7 civarında tutulması tavsiye edilmektedir.

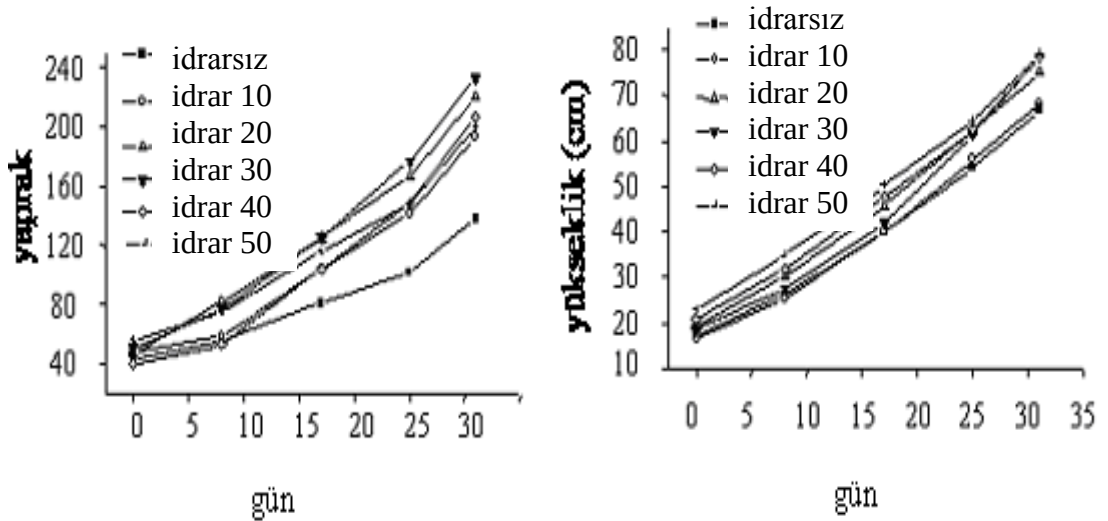
H. Jönsson (2002) yaptığı bir çalışmada ise, Stockholm yakınlarına 51 dairelik bir yerleşim yeri inşaa edilmiştir ve inşaa edilen dairelere idrarı ayrı toplayan tuvaletler konulmuştur. Bu tuvaletlerde biriken idrarlar depolama tankı olarak kullanılan 3 tanktan birine boşaltılmış daha sonra da yakınlarda bulunan tarım alanına taşınmış ve burada tahıl gübresi olarak kullanılmıştır. Dışkı ile kullanılan sifon suyu da belediyenin kanalizasyon sistemine boşaltılmış ve kanalizasyon sistemi ile birlikte atıksu arıtma tesisine gönderilmiştir. Arıtma tesisinden çıkan çamurda gübre olarak kullanılması amacıyla susuzlaştırılarak tarım alanına gönderilmiştir. Ardından, gübre olarak arazide kullanılan idrar ve atıksu arıtma tesisi çamurunda bulunan potasyum, fosfor ve azot miktarının kimyasal gübrede bulunanlar ile eşit olduğu görülmüştür. Böylece ayrı toplanmış idrar ile bitkilerin kullanabilecekleri nütrient elde edilebilmiştir. Bölgede ayrı toplanan idrar miktarı % 65 iken, azotun kirliliğindeki azalma % 55 oranında fosforun ise % 33 oranında düşmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda, idrarın ayrı toplanarak gübre olarak kullanılmasının atıksu arıtma tesisinde nütrient yüklemesini ve nütrient kirliliğini düşürmekte olduğu ve idrarın sahip olduğu düşük ağır metal konsantrasyonları ile önemli nütrient konsantrasyonlarından dolayı gübre olarak kullanılabileceği görülmüştür.

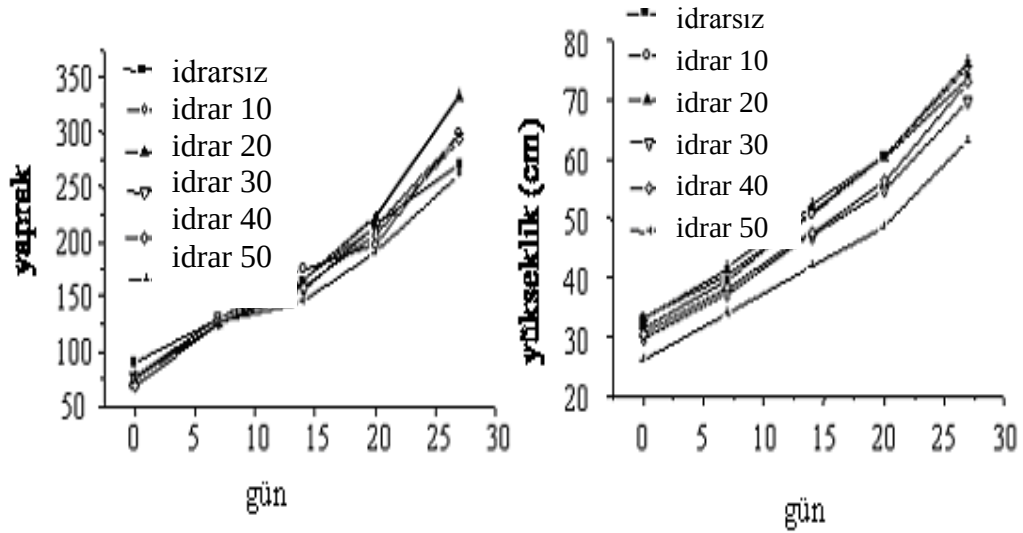
Prejapati ile Gujarel (2003) tarafından yapılmış olan diğer bir çalışma da değişik bitki türlerinin kaynağında ayrık toplanmış olan idrardan nütrient giderme / bitki tarafından tutulma kapasiteleri üzerine yapılmıştır. Bitkilerin gelişimleri 15–20 günlük deneysel süreç boyunca gözlenmiştir. Deney süresinde 5 değişik deney ve iklim şartları oluşmuştur. Kaynağından ayrı toplanan idrar, deneyden bir gün önce toplama tankından alınarak karıştırma odasında ihtiyaç duyulan konsantrasyona seyreltilmiştir. Daha sonra ise, giriş ve çıkış azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) konsantrasyonları ölçülmüştür. Çıkan sonuçlarda azot giderimi / bitki tarafından

tutumu % 68–91 arası bir verimde olduğu görülmüştür. Potasyum giderim / bitki tarafından tutulması kapasitesinin ise % 59 – 85 arasında değişmekte olduğu gözlenmiştir.

İnsan idrarının bitki gübresi olarak kullanılması konusunda saksı fesleğeniyle bir çalışma yapılmıştır (Pinsem vd., 2004). Saksılarda iki değişik toprak kullanılmıştır: kompost toprak ve kompost olmayan toprak. Çalışmada, bitkilere uygulanması en uygun idrar konsantrasyonunun belirlenmesi için kontrol amaçlı idrar uygulanmayan bitki kullanılmıştır. Hazırlanan saksılar öncelikle iki hafta boyunca 400 ml su ile sulanmıştır ve ardından idrar konsantrasyonu % 10, 20, 30, 40 ve 50 olan 400 ml’lik su-idrar karışımı ile haftada bir gün, diğer günler su ile sulanmışlardır. Değişimi gözlemek amacıyla her hafta; bitkilerin yaprakları sayılmış, yaprak sapı uzunluğu ölçülmüştür. 4 hafta sonunda bütün bitkiler toprağından çıkarılıp 2 gün boyunca güneşte kurutulmuş ve tartılmışlardır. Bu işlemlerin sonunda toprak için bulunan en iyi konsantrasyon, uygulanma sıklığının bulunabilmesi için kullanılmıştır. Kompost olmayan topraktaki uygulamalar kontrol bitkisi (idrar uygulanmamış) ile kıyaslandığında, yaprak sapının uzunluğu ve yaprak sayısı idrar uygulanan bitkilerde arttığı gözlenmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de görülmektedir. % 30 idrar konsantrasyonu uygulaması sonucunda maksimum sayıda yaprak ve yaprak sapı yüksekliğinin elde edildiği belirlenmiştir. Kompost toprakta ise % 20 idrar konsantrasyonunun optimum konsantrasyon olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.10 Kompost olmayan toprak sonuçları (Pinsem vd., 2004).



Şekil 5.11 Kompost toprak sonuçları (Pinsem vd., 2004).

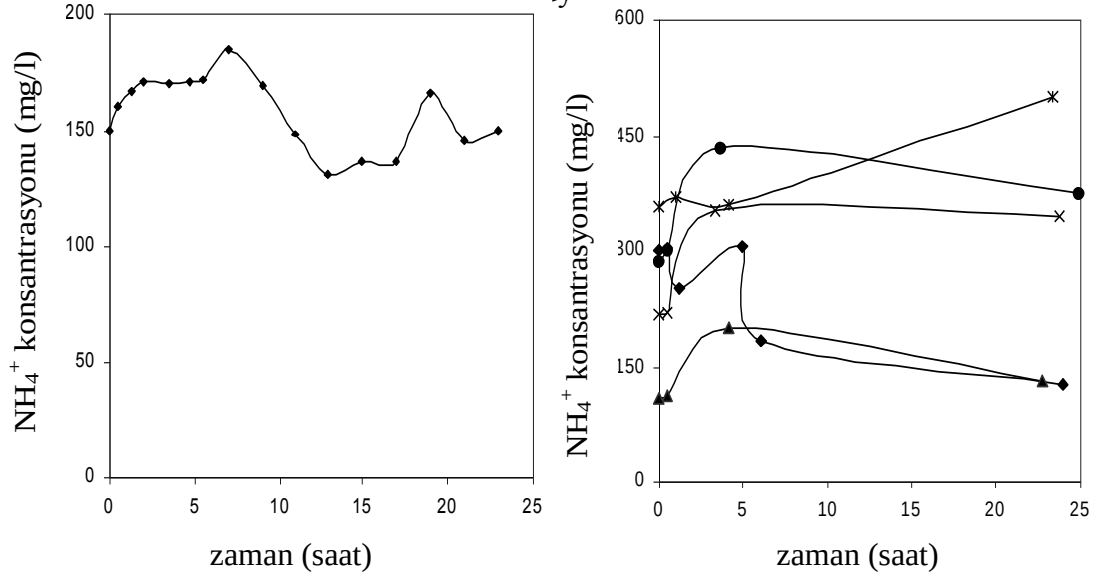
Çalışmanın son adımında ise “Çiftçiler idrarı ne sıklıkta uygulamalıdır?” sorusunun cevabını bulmak amacıyla, kompost olmayan toprak için % 30, kompost toprak için % 20 idrar konsantrasyonu için deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kompost olmayan toprak için haftada bir kere, kompost toprak için ise üç haftada bir kere uygulanmanın yeterli hatta kompost toprağın bu uygulama sıklığı ile kimyasal gübre verimine ulaştığı gözlenmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta ise, idrar konsantrasyonunun arttıkça ürün veriminin artmasına rağmen belirli bir oradan fazla olması durumunda da bitkiye negatif etkisi olduğu gözlenmiştir.

Bu yüksek lisans tezi çerçevesinde yapılan çalışmanın ön çalışması niteliğinde yapılmış olan çalışmada (Beler Baykal vd., 2004), idrardan iyon değişimi yönteminde klinoptilolit kullanarak amonyum giderilip geri kazanılması konusu incelenmiştir. Yapılan çalışmada iyon değiştirici olarak 1–2 mm çapında Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır.

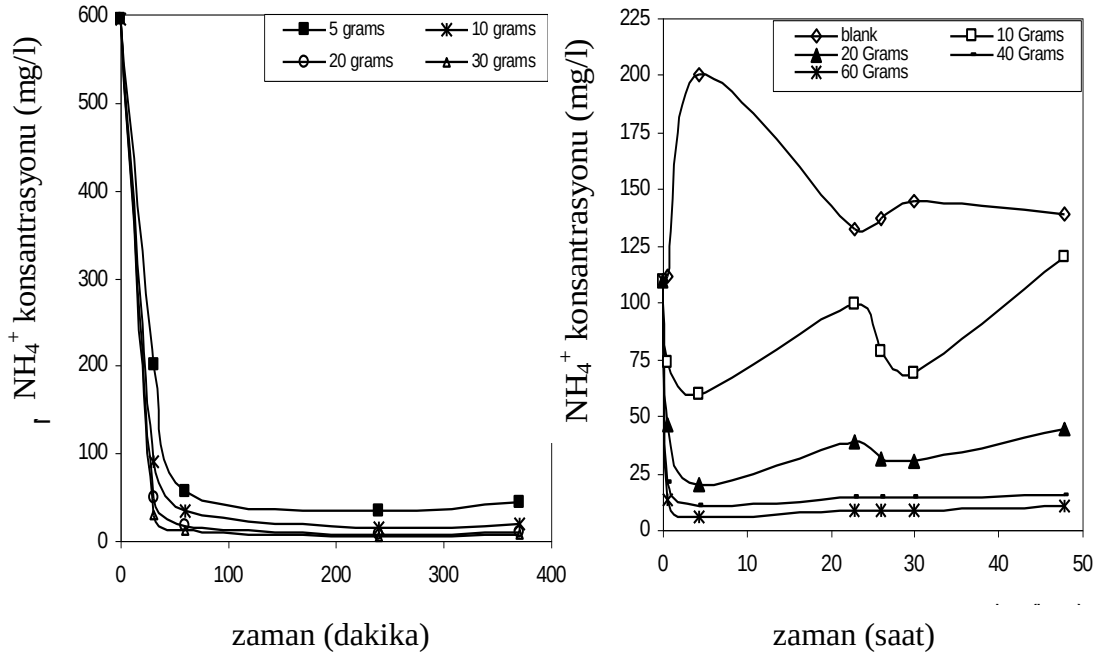
'de yapılan çalışmada incelenen idrardaki amonyum konsantrasyonları görülmektedir.

Çalışmada öncelikle idrarın amonyum konsantrasyonunun zamanla değişimi taze ve 1 gün bekletilmiş idrar numunelerinde incelenmiş ve incelenmesi süresinde değişimin devam ettiği görülmüştür (

). Ardından idrar numunelerine klinoptilolit eklenerek amonyum giderimi nmistir. Klinontilolitın kısa süreli uygulanması durumunda oldukça yüksek

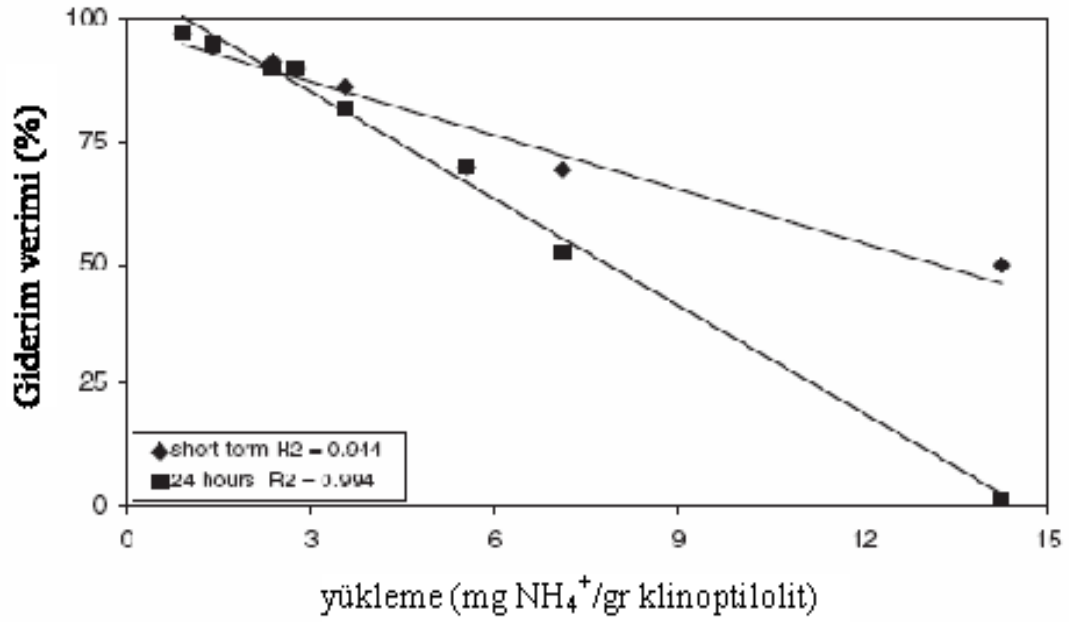


Şekil 5.12 Amonyumun zamanla değişimi.



Şekil 5.13 Kısa ve uzun süreli amonyum giderme çalışması.

Şekil 5.14 incelendiğinde amonyum yüklemesi (mg amonyum/g klinoptilolit) azaldığında amonyum giderim veriminin arttığı görülmektedir. Bu çalışmaların ardından, klinoptilolit üzerinde tutulan amonyum değişik pH'larda musluk suyu ile yıkanarak desorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14 Farklı yüklemelerde amonyum giderim verimi.

Çalışmanın sonucunda, uygun koşullar sağlandığı takdirde, % 98'e varan oranlarda idrardan amonyum giderildiği ve giderilen bu amonyumun % 63'e varan oranlarda geri kazanılabildiği bulunmuştur.

İdrarın gübre olarak kullanılması konusuna tarımla uğraşan insanların bakışını yansıtmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu konuda Lienert vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada çiftçilere anket düzenlenmiştir ve sorulan sorular 4 grupta yer almıştır: 1- Kişisel bilgiler, 2- Tarım detayları, 3- İdrar kaynaklı gübrenin kabul edilmesi, 4- Nütrient gereksinimi.

3. Gruptaki soruların başlıcaları;

- İdrarın gübre olarak yeniden kullanımı konusundaki fikirleriniz.
- Organik tarımda idrar kaynaklı gübre kullanımına izin verilmesi için yönetmeliklerde değişim yapılmalı mı?
- Siz idrar kaynaklı gübre kullanır mısınız?

4. gruptaki soruların başlıcaları ise;

- Kullanılan gübre türü (ahır gübresi, suni gübre, vb.)
- Hangi nütrientlere ihtiyaç duyuyorsunuz? (N,P,K vb)

- Gübrede hangi azot formunu tercih ediyorsunuz(üre, NH_4^+ , NO_3^-)
- İdrar kaynaklı gübre üretimine ne kadar ödemeyi düşünürsünüz?
- İdrar kokusuyla gübreyi kullanır mısınız?
- Tercih ettiğiniz idrar kaynaklı gübre cinsi (sıvı-taneli).

Gönderilen cevaplara göre; çiftçilerin % 46'sı idrar kaynaklı gübrenin iyi fikir olduğunu, % 42'si bu gübreyi alabileceğini belirtmişlerdir.

İdrarın gübre olarak kullanılması - çiftçilerin perspektifinden ihtiyaçları konusunda yapılan bir başka çalışma için 6800 hektarlık tarıma elverişli alanda çalışan 180 çiftçiye anket postalanmıştır. Tarıma elverişli alanın % 70'ine tekabül etmekte olan 50 çiftçiden cevap gelmiştir. Bu anketlerden sonra, çiftçilerin % 50'sinin kanalizasyon mamullerinin yörede ve civarda kullanılmasına pozitif oldukları anlaşılmıştır. Bunlardan beş tanesi, toplam alanın 1100 hektarının sahipleri, halk ile işbirliği içinde değişik kanalizasyonun gübre olan mamullerinin dağıtımı ve kullanılması konusunda oldukça ilgilenmişleridir. Çiftçiler açısından en ilgi çekici gübre mamulleri kaynağından ayrı toplanmış insan idrarıdır. Çiftçiler açısından yüksek konsantrasyonda bitki nütrientleri anahtar konudur. Kaynağında ayrı toplanan insan idrarının en önemli avantajları; yüksek konsantrasyonda mevcut kullanılabilir azot ve ekim ile ürünün büyümesinden önce uzun süre boyunca yayılabilmesidir. Bu çalışmanın sonucu olarak; çiftçiler kanalizasyon mamullerini gübre olarak kullanmak konusunda oldukça olumlu karşılamışlardır.

İnsanların idrarı tarımsal amaçlı gübre olarak kullanımı hakkında düşüncelerini öğrenmek amaçlı yapılan başka bir çalışmada çalışmak için seçtikleri insan grubuna yedikleri sebzelerin idrarın gübre olarak kullanılması sonucu elde edildiğini düşünmeleri istenmiştir. Gruptaki insanların % 72'si bunu olumlu karşıladığını, hatta % 80'i idrar kaynaklı gübreyi suni gübreye tercih ettiklerini belirtmişlerdir, idrardan yapılacak gübrenin daha doğal olduğunu düşünmüşlerdir. Yapılan çalışma sonucunda hijyen ve mikro kirleticilere engel olduğu taktirde idrarın gübre olarak kullanılmasının büyük bir kesimde olumlu karşılandığı görülmüştür (Pahl-Wostl vd., 2003).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, tarımsal açıdan önemli bir nütrient kaynağı olan idrarın Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak iyon değişimi yoluyla amonyumun giderilip geri kazanılarak dolaylı yoldan gübre olarak kullanım olanaklarını ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada ayrıca tarımsal açıdan önemli parametreler olan ve literatürde sınırlı sayıda çalışmalar bulunan pH ve iletkenlik / tuzluluk da incelenmiştir. Çalışmada kullanılan klinoptilolit doğal bir zeolit olup amonyağa karşı yüksek seçiciliğe sahiptir ayrıca ön inceleme olarak potasyumda gözlenmiştir.

6.1. Klinoptilolit ve İdrar Numuneleri

Klinoptilolit

Çalışmada iyon değiştirici olarak kullanılan klinoptilolit, Balıkesir – Bigadiç ilçesindeki Etibank Bigadiç Bor İşletmesi'nin Yeniköy yolu üzeri Tülü Açık Ocağı'ndan temin edilmiştir.

Tülü Açık Ocağı'ndan alınan zeolit İ.T.Ü. Maden Fakültesi laboratuvarlarında çeneli kırıcı ile önce 25 mm boyutu altına, daha sonra konili ve merdaneli kırıcılar kullanılarak 4 mm boyutu altına indirilmiştir. Kullanılan klinoptilolitinin elek analizi Tablo 6.1'de verilmiştir.

İyon değiştirme kapasitesinin ve veriminin düşük dane çaplarında daha yüksek olduğu noktasından hareketle, deneysel çalışmalarda 1,0 – 2,0 mm dane çaplarında klinoptilolit kullanılmıştır.

Bigadiç klinoptilolitinin tipik bir kimyasal analizi Tablo 6.2'de verilmiştir (İnan, 2001)

Deneysel çalışma öncesi yapılan literatür araştırmalarında klinoptilolit için sodyum formunun en uygun form olduğu görülmüştür (Koon ve Kaufmann, 1975; Semmens ve Linne, 1985). Bundan dolayı bu çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptilolitinin sodyum formunun kullanılması tercih edilmiştir. Laboratuar çalışmalarında başlangıç olarak klinoptilolitinin formlandırılması işlemi yapılmıştır.

Tablo 6.1 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitine ait orijinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi sonucu.

Boyut (mm)	Miktar %	Toplam elek altı (%)	Miktar
+ 3,35	1,77	100,00	45 gr
- 3,35 + 2,83	5,50	98,23	140 gr
- 2,83 + 2	9,63	92,73	245 gr
- 2 + 1,68	13,56	83,10	345 gr
- 1,68 + 1,18	16,50	69,55	420 gr
- 1,18 + 1	3,34	53,05	85 gr
- 1 + 0,841	0,79	49,71	20 gr
- 0,841 + 0,6	15,32	48,92	390 gr
- 0,6 + 0,3	9,82	33,60	250 gr
- 0,3	23,77	23,77	605 gr
Toplam	100.00		2545 gr

Tablo 6.2 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitinin tipik bir kimyasal analizi (İnan, 2001).

Bileşenler	% Ağırlık
SiO ₂	80,19
Al ₂ O ₃	11,2
CaO	3,46
K ₂ O	2,37
FeO	1,79
MgO	0,79
Na ₂ O	0,2
Toplam	100

Klinoptilolit sodyum formuna dönüştürülmesinde ilk işlem olarak klinoptilolit distile su ile yıkanmıştır. Distile su ile klinoptilolitın yıkanma işlemi klinoptilolit tozdan ve diğer partiküllerden arıncaya kadar devam etmiş ve daha sonra oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Bu hazırlıktan sonra şartlandırma işlemine başlanmıştır. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Klinoptiloliti sodyum formuna dönüştürmek için 1 M NaCl (iyotsuz sofr tuzu) ile şartlandırılmıştır. Klinoptilolit, 26 mm iç çaplı pleksiglas kolonuna 20 – 30 ml distile su konduktan sonra yatak yüksekliği 55 – 60 cm olup hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur. Kolonda bulunan klinoptilolit, distile / deiyonize su ile hazırlanan 1 M NaCl çözeltisi ile 2 gün boyunca 5 ml / dk debi ile peristaltik pompa ve silikon hortumlar vasıtası ile şartlandırılmıştır. 2 gün boyunca süren şartlandırma

işleminde 14,4 litre distile / deiyonize su ve yaklaşık 843 gram iyotsuz sofr tuzuna ihtiyaç duyulmuştur. Şartlandırma işleminin bittikten sonra klinoptilolit kolondan çıkarılarak 10 defa distile / deiyonize su ile yıkanmış ve oda şartlarında kumaya bırakılmıştır. Deneylerde kullanılacak miktar, her deney öncesinde 1 saat süre ile 105 °C etüvde kurutulup ardından 1 saat desikatörde bekletilmiş ve böylece kullanılmak üzere tartıma uygun hale getirilmiştir.

İdrar Numuneleri

Çalışmada yapılan bütün deneylerde, kaynağında ayrı toplanmış insan idrarı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan idrar numuneleri yaşları 20 ile 50 arasında değışen 2 – 15 kişiden alınmıştır. Bir cinsten (kadın ya da erkek) alınan numuneler, toplam numunenin en fazla %70'ini oluşturmuştur. Kişiler ilaç kullanmadan günlük besinlerini değışirmeden numune vermişlerdir. Verilen numuneler maksimum 24 saat beklemiş numunelerdir ve toplanan numuneler sürekli ayrıklı toplanan idrarı temsil etmesi amacıyla kişilerden alınan numuneler karışırılıp kullanılmıştır.

Kullanılan idrarların renkleri açık sarı, pH'ları 6,04 ile 6,39 aralığında, iletkenlik / tuzluluk 14500 – 22500 microhmos/cm ve amonyum konsantrasyonları 195 – 650 mg/l aralığındadır.

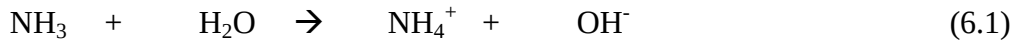
6.2. İzlenen Parametreler ve Analiz Yöntemleri

Yapılan çalışmalarda rutin ve sürekli olarak amonyak, pH, iletkenlik göstergesi olarak tuzluluk daha seyrek aralıklarla da potasyum, sodyum, toplam azot miktarı (TKN), genel karakterizasyon amaçlı olarak kimyasal oksijen ihtiyaı (KOİ), 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyaı (BOİ₅) deneyleri ve bazı numunelerde Fekal ve Toplam Koliform deneyleri yapılmıştır.

Amonyum miktarı Orion model 720A iyon metre ve 95 – 12 amonyak elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. Sodyum ve potasyum Jenway PFP7 markal flame fotometre ile pH Orion model 310A pH metreyle ve iletkenlik / tuzluluk ise Hach marka iletkenlik ölçer ile lmştr. Diğerk bütün parametreler Standard Metodlar'da belirtilen yöntemlerle lmştr.

Amonyum Analizi

Elektrot ölçüm prensibi: Çalışmada numunelerin amonyak değerleri Orion model 720 – A iyon metre ve 95 – 12 amonyak elektrodu kullanılarak ölçülmüştür. Amonyum iyonu yüksek pH’larda serbest amonyağa dönüşmektedir. Amonyak elektrodu, numune çözeltisini elektrodun iç çözeltisinden ayırmak için hidrofobik gaz geçiren bir membrana sahiptir. Çözünmüş olan amonyak, membranın her iki tarafında da kısmi basınçlar birbirine eşit oluncaya kadar membran içinde difüze olur. Bir çözeltideki amonyağın kısmi basıncı, amonyağın o çözeltideki konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Membrandan difüze olan amonyak, elektrodun iç çözeltisinde çözünür ve bir kısmı bu çözeltideki su ile aşağıda belirtilen Denklem 6.1’deki gibi tersinir bir reaksiyona girer.



Amonyak, amonyum iyonu ve hidroksit iyonu arasındaki ilişki aşağıda belirtildiği gibidir.

$$([\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]) / [\text{NH}_3] = \text{Sabit} \quad (6.2)$$

Elektrot iç çözeltisi yüksek konsantrasyonda amonyum klorür içerdiğinden bu eşitlikteki amonyum iyonu konsantrasyonu ihmal edilirse;

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \times \text{Sabit} \quad (6.3)$$

şeklinde yazılması mümkündür. Böylece çözeltideki amonyak konsantrasyonu elektrot içindeki referans element ile hassas element arasındaki potansiyel farkı iyon metrede okunur. Potansiyel farkı ile amonyak konsantrasyonu arasında logaritmik bir fonksiyon olduğundan okunan potansiyel farkı konsantrasyon birimine dönüştürmek mümkündür (Instruction Manuel Ammonia Electrode, 1997).

Elektrot ile ölçüm: Elektrodun membranı takılıp, iç referans çözeltisi doldurulup iyon metre bağlantıları yapıldıktan sonra elektrot kullanıma hazır hale gelmektedir. Fakat elektrodun ölçüm yapabilmesi için kalibrasyonun yapılması gerekmektedir. Elektrodun kalibrasyonu için 0,1 M NH_4Cl stok çözeltisinden, ölçülecek olan numunenin konsantrasyonuna yakın aralıkta standartlar hazırlanır. Kalibrasyon kendi aralarında 1 / 10 seyreltme yapılarak hazırlanmış, en az iki veya üç 100 ml’lik standartlarla yapılmaktadır. Bu standartlar 150 ml’lik beherlerin içine konulduktan sonra distile su ile yıkanıp kurulanmış elektrot en küçük konsantrasyona sahip

standarda daldırılır ve 5 M ISA (Ionic Strength Adjustor) çözeltisinden kalibrasyon standardının pH'sının 11 – 14 arasında bir değere çıktığını gösteren mavi renk belirene kadar ilave edilir. Bu miktar genellikle yaklaşık olarak 2 ml'dir. Bu durumda çözeltide bulunan tüm amonyum iyonları amonyak gazına dönüşürler. İyon metre ölçümünü yaptıktan sonra standardın gerçek değerinin yazılmasını ister ve kalibrasyon standardının gerçek değeri iyon metreye kaydedilir. Aynı işlem diğer standart çözeltileri için de uygulanır kalibrasyon sonucunda iyon metre otomatik olarak kalibrasyon eğrisinin eğimini hesaplar. Kalibrasyonun doğru kabul edilmesi için bu eğrinin -54 ile -60 mV değerleri arasında olması gerekmektedir. Elektrot ile amonyak ölçümünde, her 10 numunenin ölçümü yapıldıktan sonra değeri bilinen bir standart ile elektrodun kalibrasyonu kontrol edilip sapma olması durumunda yeniden kalibrasyon yapılır.

İdrar karakterizasyonu amacıyla yapılan Kimyasal Oksijen İhtiyacı deneyi, idrarın KOİ sonucunun okunabilecek değerler aralığında olması amacıyla, idrar numunleri 1/20 oranında seyreltildikten sonra ISO 6006 yöntemi ile yapılmıştır. Diğer deneylerden, toplam azot deneyi Standard Metod'lar Toplam Kjeldahl Metodu, 4500-Norg -B sayılı metoda göre, 5 günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı Standard Method'lar Biochemical Oxygen Demand – 5 day BOD Test, 5210-B sayılı metoda göre, Çözünmüş Oksijen deneyi Dissolved Oxygen 4500-C sayılı metoda göre, Toplam Koliform deneyi Standard Total Coliform Membrane Filter Procedure 9222 sayılı metoda göre ve Fekal Streptokokki deneyi ise Fecal Streptococcus 9230-C sayılı metoda göre yapılmıştır.

6.3. Deneysel Plan

Deneysel çalışmalarda amonyum giderimi ve geri kazanımı dışında ayrıca idrar karakterizasyonu da yapılmıştır. İdrar karakterizasyonunda incelenen parametreler; amonyum, potasyum, sodyum konsantrasyonları, pH, iletkenlik / tuzluluk, KOI, BOI₅, TKN ile bazı numunelerde fekal ve toplam koliformdur.

Daha önce idrar ile ilgili yapılan çalışmalarda idrardaki amonyum konsantrasyonunun zamanla değişim gösterdiği belirlenmiştir (Beler Baykal vd., 2004; Beler Baykal vd., 2005). Ayrıca tarımsal kullanım konusunda oldukça önemli parametreler olan tuzluluk / iletkenlik ve pH konusunda Beler Baykal vd. (2005) dışında bilgi bulunamamıştır. İdrarın depolanma süresince karakterizasyonunun

değişmesi ve bu konuda literatürde yeterli bilgi olmamasından dolayı depolanmış idrarda amonyum, tuzluluk / iletkenlik, pH değişimi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, idrardan klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile amonyum geri kazanımı konusunda klinoptilolit ile amonyum tutulması ve desorpsiyon olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Klinoptilolit deneylerde kullanılmadan önce Bölüm 6.1’de belirtildiği gibi sodyum formuna getirilmiştir.

6.3.1. İdrar karakterizasyonu

Çalışmaya başlamadan önce kullanılacak olan her idrar numunesi için karakterizasyon yapılmıştır. Karakterizasyonda ölçüm yapılan parametreler amonyum, sodyum, potasyum konsantrasyonları, pH, iletkenlik / tuzluluk, TKN, KOİ, BOİ₅, Toplam koliform ve Fekal Koliform’dur. Karakterizasyon çalışması literatürde verilen değerler ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri ile kıyaslanmıştır. İdrarın kimyasında çok önemli bir reaksiyon olan ürenin zamanla amonyuma dönüşmesi ve dönüşüm süresi konusunda literatürde sınırlı bilgi olması dolayısıyla bu konudaki eksikliği gidermek amacıyla depolanmış idrarda zamanla amonyum, daha seyrek aralıklarla potasyum, pH ve iletkenlik / tuzluluk değişimi gözlenmiştir.

6.3.2. Amonyum geri kazanımı

Klinoptilolit ile Amonyum Tutulması (Kesikli Deneyler):

Deneylerin bu bölümünde sodyum formunda Bigadiç klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile idrardan amonyum giderimi ve ön çalışma olarak bazı deneylerde potasyum giderimi incelenmiştir. İdrar numunelerinin içine farklı miktarlarda klinoptilolit eklenerek klinoptilolitin amonyak giderim kapasitesi incelenmiştir. Klinoptilolit ile amonyum tutulması deneyleri yapılırken kullanılan bütün sistemlerde klinoptilolitin amonyum giderimini karşılaştırmak amacıyla klinoptilolitsiz “şahit“ adı verilen idrar numuneleri kullanılmıştır ve klinoptilolitli idrar ile şahit arasındaki amonyum konsantrasyonu farkından giderim verimi hesaplanmıştır.

Klinoptilolit içeren idrar numuneleri için kesikli sistem olarak çalkalayıcı düzeneği, Jar test düzeneği ve kolon sistemi kullanılmıştır. Çalkalayıcı düzeneğinde 200 rpm ve Jar test düzeneğinde idrarlar 90 – 100 rpm hızında karıştırılmışlardır. Jar test

düzenğinde idrarların bulunduğu beherlerin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak amonyağın uçması önlenmiştir. Kolon sisteminde ise 26 mm iç çaplı olan kolonlar sabit debi ile yukarıya doğru akışla beslenmişlerdir

Desorpsiyon:

Yüzeyinde amonyum tutularak doymuş olan klinoptilolitten amonyum geri kazanmak amacıyla yapılan desorpsiyon işleminde sürekli sistemler kullanılmıştır. Sürekli sistemlerde doymuş klinoptilolit ilerde içinde hava kabarcığı kalmaması için 20 – 30 ml kadar distile su konmuş kolonlara dikkatlice doldurulmuş ve doldurulurken yine içinde hava kabarcığı kalmaması için kolona hafif hafif vurulmuştur. Daha sonra bu kolonlar musluk suyu ile yıkanarak desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon ile geri kazanma sırasında geri kazanılan amonyum konsantrasyonuna ilaveten sulama suyu kalitesi açısından oldukça önemli parametreler olduğu daha önceki konularda da belirtilmiş olan pH ve iletkenlik / tuzluluk da ölçülmüştür. Kolonlar 26 mm iç çapa sahip olup klinoptilolit yukarı akış ile yıkanmıştır. Yapılan ilk geri kazanım işleminde musluk suyu pH'ı yüksek pH'larda desorsiyon işleminin daha hızlı gerçekleştiği (Beler Baykal vd., 2004) bilinmesinden dolayı 13'e ve sulama suyu açısından maksimum kabul edilebilir limit olduğundan 8,5'a (SKKY, 1991) yükseltilmiştir. Daha sonra yapılan desorpsiyon çalışmalarında ise yapılan çalışmanın uygulanabilirliği açısından musluk suyu kendi orijinal pH'sında kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi klinoptilolitinin geri yıkanması sonucu ölçülen amonyum konsantrasyonunda değişim olmadığından emin olunan zamana kadar devam ettirilmiş, amonyum konsantrasyonunda değişim gözlenmeyince deneye son verilmiştir.

Tablo 6.3'te yapılmış olan çalışmaların tamamı görülmektedir.

Tablo 6.3 İdrar karakterizasyonu, klinoptilolit ile amonyum tutulması ve geri kazanım çalışmaları.

İdrar Karakterizasyonu (NH ₄ ⁺ , pH, iletkenlik, K ⁺ , Na ⁺ , KOI, BOI ₅ , TKN, Toplam Koliform, Fekal Koliform)	1. Numune	(pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺).
	2. Numune	(NH ₄ ⁺)
	3. Numune	(pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺).
	4. Numune	(KOI, BOI ₅ , TKN, pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺ , Na ⁺).
	5. Numune	(KOI, BOI ₅ , TKN, pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺)
	6. Numune	(KOI, BOI ₅ , TKN, pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺)
	7. Numune	(KOI, BOI ₅ , TKN, pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Toplam koliform, Fekal koliform)
	8. Numune	(KOI, BOI ₅ , TKN, pH, iletkenlik, NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Toplam koliform, Fekal koliform)
Klinoptilolit ile Amonyum Tutulması (Kesikli Deneyler)	4. Numune	Jar test düzeneği kullanılmıştır. (NH ₄ ⁺)
	6. Numune	Jar test düzeneği kullanılmıştır. (NH ₄ ⁺ , K ⁺)
	7. Numune	Kolon sistemi kullanılmıştır. (NH ₄ ⁺)
	5. Numune	Çalkalayıcı kullanılmıştır. (NH ₄ ⁺ , K ⁺)
	8. Numune	Kolon sistemi kullanılmıştır. (NH ₄ ⁺ , K ⁺)
Geri Kazanım (Sürekli Deneyler)	6. Numune	Kolon sistemi kullanılmıştır, 20-30 gün arasındaki klinoptilolit geri yıkanmıştır.
		Kolon sistemi kullanılmıştır.
	7. Numune	Kolon sistemi kullanılmıştır.
	8. Numune	Kolon sistemi kullanılmıştır.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın konusunu, iyon değişimi yöntemi ile Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak idrardan amonyum tutulması ve geri kazanımının, bu şekilde dolaylı yoldan idrarın gübre olarak kullanılabilirliği oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında idrar karakterizasyonu, depolanan idrarda zamanla rutin olarak amonyum, daha seyrek aralıklarda da potasyum, pH ve iletkenlik / tuzluluk değişimi gözlenmiştir. Klinoptilolit ile amonyum tutulması olan deneysel çalışmanın ilk bölümünde kesikli sistem deneyleri yapılmıştır. Yapılan bu deneyler ile klinoptilolitin yüzeyinde amonyum tutma özellikleri incelenmiştir. Klinoptilolit yüzeyine tutunan amonyumun geri kazanılması için desorpsiyon işlemi uygulanması sürekli sistemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geri yıkama ürününün Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne uygunluğu irdelenmiştir.

7.1. Karakterizasyon

7.1.1. Taze idrar karakterizasyonu

Yapılan çalışmada, toplanan idrar numuneleri vücuttan çıkışları takriben maksimum 24 saat içinde karakterizasyon yapılmıştır. Bu karakterizasyon çerçevesinde idrarda Tablo 7.1'de sıralı parametreler incelenmiştir. Yapılan idrar karakterizasyonu, literatürde bulunan idrar karakterizasyonu ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri ile birlikte Tablo 7.1'de görülmektedir.

Tablo 7.1'den de görüldüğü gibi, idrar karakterizasyonu çerçevesinde yapılan çalışmada bulunan değerler literatürdeki değerlerle kıyaslandığı takdirde değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, pH haricinde diğer parametreler incelendiğinde, idrarın direkt sulama suyu olarak kullanılması Sulama Suyu Kriterleri'ne uygun olmadığı görülmektedir.

Tablo 7.1 İdrar karakterizasyonu.

Parametre	Bu Çalışma		Literatür	SKKY, Sulama Suyu Kriterleri, 1991		
	Ortalama	Aralık		I.Sınıf su – çok iyi	II. Sınıf su – iyi	III. Sınıf su- kullanılabilir
pH	6.2	6,04–6,39	6.2*	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
NH ₄ ⁺ (mg / l)	450	195–603	400**	0 – 5	5 – 10	10 – 30
İletkenlik microhmos / cm	18000	14500–22500	9000– 14000***	0 – 250	250 – 750	750 – 2000
KOİ (mg / l)	8000	6700–9320	12000 g / m ³ *			
BOİ ₅ (mg / l)	3500	3200–3700	2400– 3500****	0 – 25	25 – 50	50 – 100
Toplam Azot (mg / l)	9000	7280–9200	9200 mg/l*			
Na ⁺ (mg / l)	3800	2900–4700	4200 g / m ³ *			
K ⁺ (mg / l)	1800	1530–2170	2200 g / m ³ *			

*(Larsen vd., 1996)

**(Simons ve Clemens, 2003)

*** (Beler Baykal vd., 2005)

**** (Fittschen ve Hahn, 1998)

***** (Hoglund, 2001)

Bu çalışma çerçevesinde önceden tahmin edildiği ve yapılan ölçüm sonuçlarından görüldüğü gibi tuzluluk açısından idrarın doğrudan kullanımı uygun değildir. İdrarın iletkenliği (tuzluluğu temsilen iletkenlik) izin verilen maksimum değer aralığından çok yüksektir. İdrarda bulunan iletkenliğin ortalama değeri, SKKY Sulama Suyu

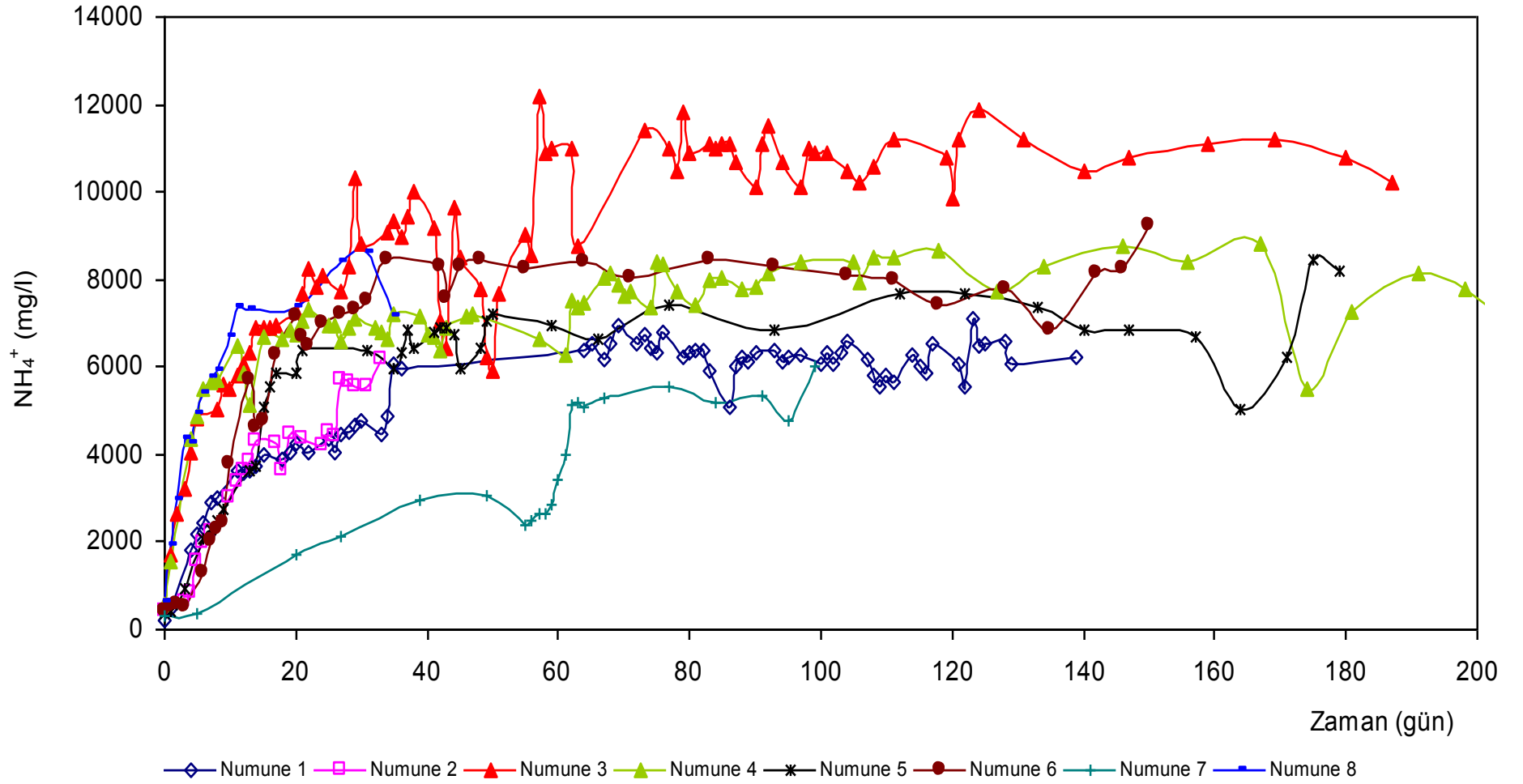
Kriterleri'nden IV.:Sınıf Su (ihtiyatla kullanılabilir) iletkenlik limitinin yaklaşık 5 katıdır. Bu bulgu, Pinsem (2004)'in belirtmiş olduğu sonuçla örtüşmekte ve bulgusunun açıklaması olmaktadır. Pinsem (2004)'ün yaptığı çalışmada, idrarın kompost topraklarda en az % 20 seyrelmiş olarak kullanılmasının uygun olduğunun %20'nin üzerinde seyreltmeler uygulandığında bitkinin olumsuz etkilendiği bulunmuştur.

Yapılan karakterizasyonda, idrarın pH'ının SKKY Sulama Suyu Kriterleri'nden I.Sınıf Su kapsamına girdiği görülmektedir. Buna karşın, idrarın amonyum konsantrasyonu III. Sınıf Su (kullanılabilir) limitlerinin üzerindedir. İdrarda bulunan amonyum konsantrasyonu müsaade edilen maksimum değerin 15 katıdır. Ayrıca, idrarın sahip olduğu BOI_5 konsantrasyonun da müsaade edilen limitlerin üzerinde olduğu Tablo 7.1'den görülmektedir. pH haricindeki parametrelerin "kullanılabilir" limitlerin üzerinde olmasından dolayı idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak direkt kullanılmasının sakıncaları olabileceği sonucuna varılmaktadır.

Ayrıca iki numune için, tabloda yer almayan Toplam ve Fekal Koliform ölçümleri de yapılmıştır. Numunelerden birinin Toplam Koliform değeri 180 CFU/100 ml ve Fekal Koliform değeri 0 CFU/100 ml çıkarken, buna karşın diğer numunenin Toplam Koliform değeri sayılamayacak kadar çok (TNTC) ve Fekal Koliform değeri ise 1280 CFU/100 ml olarak ölçülmüştür.

7.1.2. Depolanmış idrar karakterizasyonu

Depolanmış idrar karakterizasyonunda amonyum ile daha seyrek olarak potasyum, pH, iletkenlik / tuzluluk parametreleri incelenmiştir. Şekil 7.1'de idrardaki amonyumun zamanla değişimi görülmektedir. Yapılmış olan bu çalışmada sekiz farklı idrar numunesi kullanılmıştır. Bu numunelerin bazılarında klinoptilolit ile amonyum tutulması ve desorpsiyon çalışması da yapılmıştır. İncelenen numuneler en az 33 gün boyunca en fazla ise 211 gün süresince incelenmiştir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi idrardaki amonyum zamanla ürenin amonyuma dönüşmesinden dolayı artmaktadır. İdrar, kişiden kişiye değişiklik gösteren bir çözelti olmasından dolayı numunelerin hepsi aynı değişimi göstermemektedirler. Ürenin amonyuma

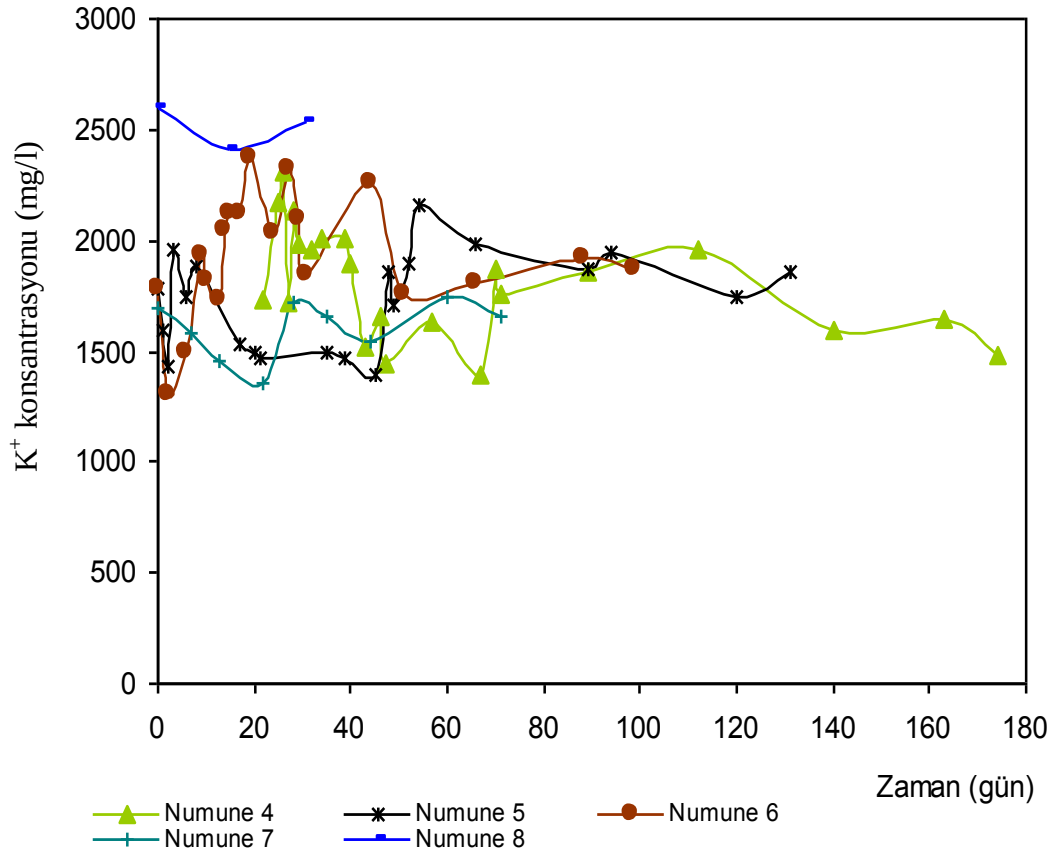


Şekil 7.1 İdrarda amonyumun konsantrasyonunun zamanla değişimi grafiği.

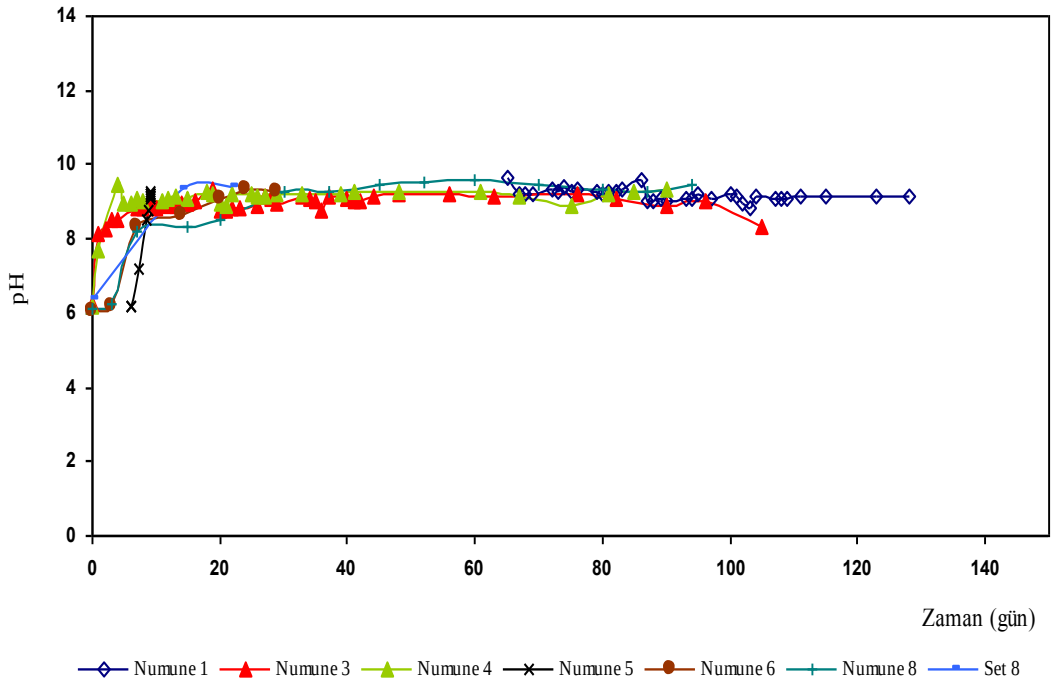
dönüşümünün tamamlanma süresinin bilinmemesinden dolayı oluşan literatürdeki eksikliği gidermek amacıyla yapılan bu gözlemde bir numune hariç bütün numunelerin ilk 20 gün boyunca oldukça hızlı bir artış gösterdikleri gözlenmiştir. Numunelerin genellikle 20 günden sonra ise azalan bir artış gösterdikleri görülmektedir. Bütün numuneler için ürenin amonyuma dönüşmesinin durduğu, amonyum konsantrasyonunun değişmediği ortak bir nokta söylemek mümkün olmamaktadır. Buna karşın numunelerde en erken yaklaşık 15. gün, en geç ise 73. günden sonra amonyumun pratik olarak sabit konsantrasyona ulaştığı görülmektedir. En erken pratik olarak sabit konsantrasyona ulaşan numunenin 15. gün ulaştığı konsantrasyon değeri 6700 mg NH_4^+ /l iken en geç değişimin azalmasının gözlemlendiği numunenin 73. gün ulaştığı amonyum konsantrasyon değeri 11400 mg NH_4^+ /l'dir. Genel bir süre vermek gerekirse yaklaşık 40. günden sonra numunelerin amonyum konsantrasyonunda önemli bir değişiklik olmadığını söylemek mümkündür. Bu sürede ise amonyak konsantrasyonları ortalama 8400 mg NH_4^+ /l olmakta ve ilk günkü amonyum konsantrasyonlarının yaklaşık 20 katına ulaşmaktadırlar.

Şekil 7.2'de ise zamanla idrarda bulunan potasyum konsantrasyonunda olan değişim görülmektedir. Şekildeki grafikten de görüldüğü gibi idrardaki potasyum konsantrasyonu zamanla 1500 ile 2500 mg K^+ /l aralığında salınımlar gösterse de amonyaktaki gibi artan bir çıkış ve aşırı yükselmeler gözlenmemektedir. Kullanılan potasyum ölçüm cihazının ölçebileceği değerlere inmek için idrar numunesi 250 kez seyreltilmektedir. Potasyum konsantrasyonunda gözlenen salınımlara ölçüm koşullarının da sebep olabileceği düşünülmektedir. Ortalama potasyum değeri 2000 mg/l olarak görülmektedir.

Şekil 7.3'te idrarın pH'ının zamanla değişimi görülmektedir. İdrardaki ürenin amonyağa dönüşümü reaksiyonu sırasında OH^- iyonu da açığa çıktığı düşünülür ise idrarın pH'ının artması beklenen bir olaydır. Ancak pH, amonyak gibi ilk başta ani bir artış göstermesine rağmen amonyağın aksine yaklaşık 15 günden sonra önemli bir değişim gözlenmemektedir. İdrar numunelerinin ilk gün pH'ı ortalama 6,2 iken 20 gün sonra 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.

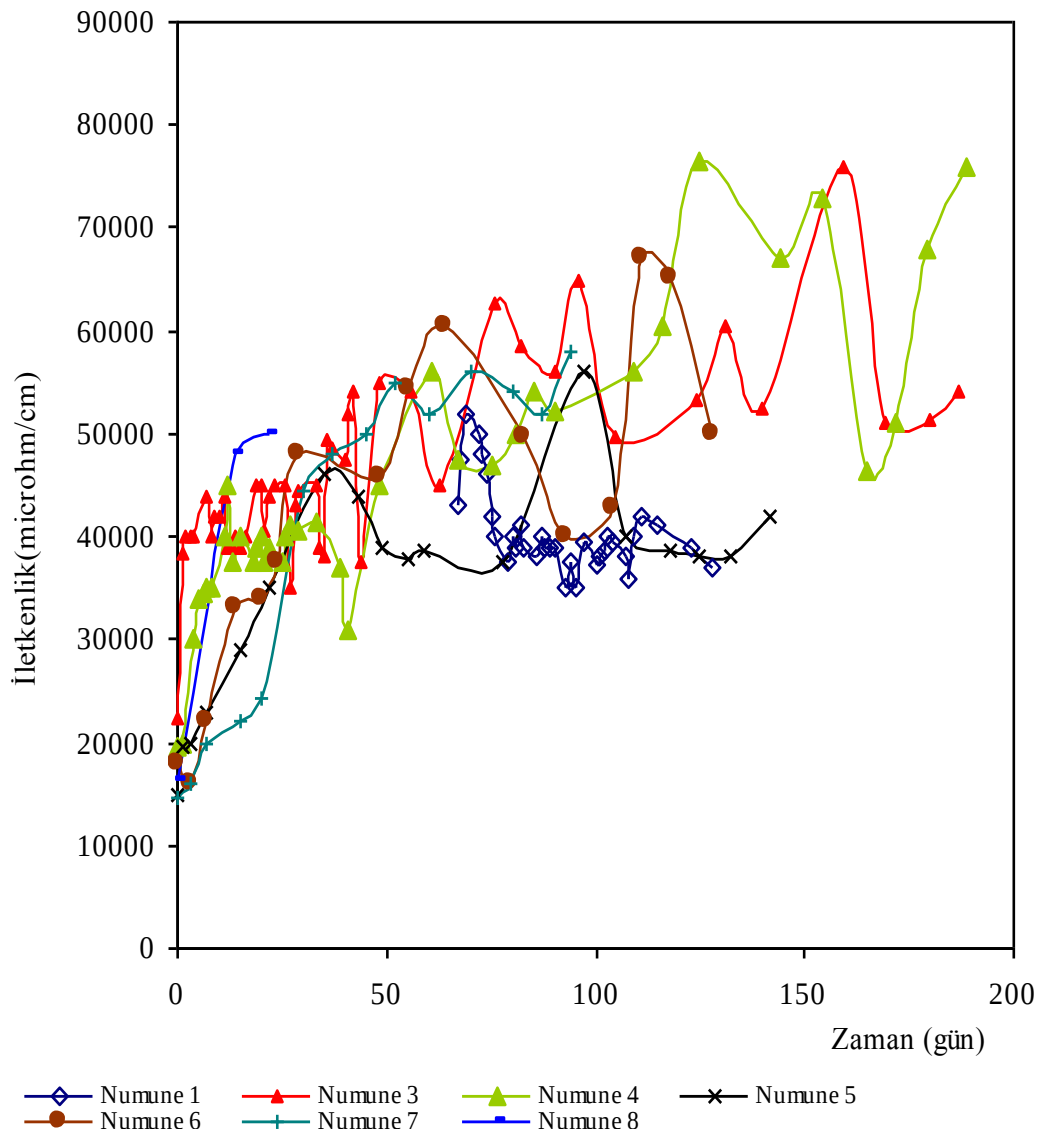


Şekil 7.2 İdrardaki potasyum konsantrasyonunun zamanla değişimi.



Şekil 7.3 İdrar pH'sının zamanla değişimi.

Sulama suyunda en önemli parametrelerden biri de tuzluluktur. Şekil 7.4'te, idrardaki tuzluluğu temsilen ölçülen iletkenliğin zamanla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi idrardaki iletkenlik zamanla artmaktadır. İdrarın ilk gün ortalama iletkenliği 18000 microhm/cm iken bu değer dahi SKKY Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'de V.Sınıf Su (zararlı) sınıfın elektriksel iletkenlik değerinin (3000 microhm/cm) 6 misli üstündedir. İdrarın depolanması süresince iletkenliğin arttığı ve ortalama 50000 microhm/cm değerinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ulaşılan maksimum iletkenlik değeri 76400 microhm/cm'dir. Elde edilen bu sonuçlardan ötürü, idrarın direkt kullanımının mümkün olmadığını görülmektedir.



Şekil 7.4 İletkenliğin zamanla değişimi.

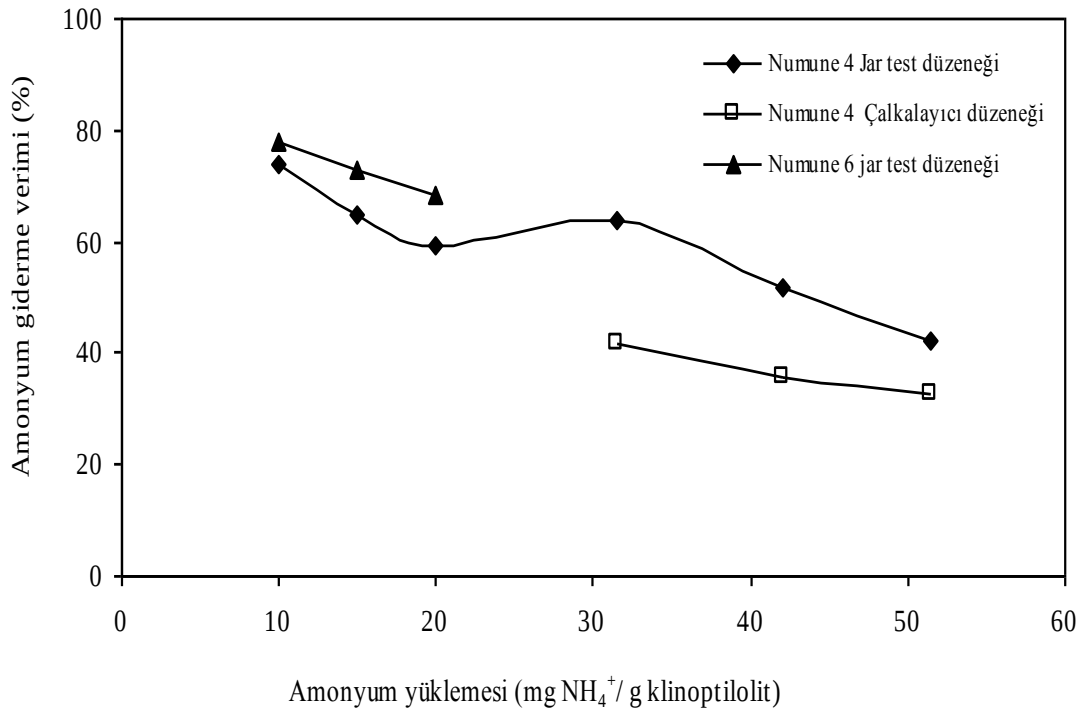
7.2. Amonyum Geri Kazanımı

Amonyum geri kazanımı çalışması birbirini takip eden iki süreçle yapılmıştır. Öncelikle iyon değişimi yöntemi ile klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulması ve ardından klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun yıkanarak desorpsiyon ile sıvı fazına aktarılması suretiyle geri kazanımı konusunda deneyler yapılmıştır.

7.2.1. İyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulması

Yapılan kesikli deneylerde, idrardan iyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulması özellikleri gözlenmiştir. Deneylerde, kesikli sistem olarak çalkalayıcı düzeneği, jar test düzeneği ve tam geri devirli kolon sistemleri kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan idrar numunelerine değişik miktarlarda klinoptilolit eklenerek karşılaştırılıp klinoptilolit yüzeyinde amonyumun tutulması incelenmiştir. Bu çerçevede, yapılacak hesaplamalar için şahit olarak adlandırılan klinoptilolitsiz bir idrar numunesi de sürekli olarak izlenmiştir. Şekil 7.5'te 4. Numune idrar numunesinde amonyum giderim verimi görülmektedir.



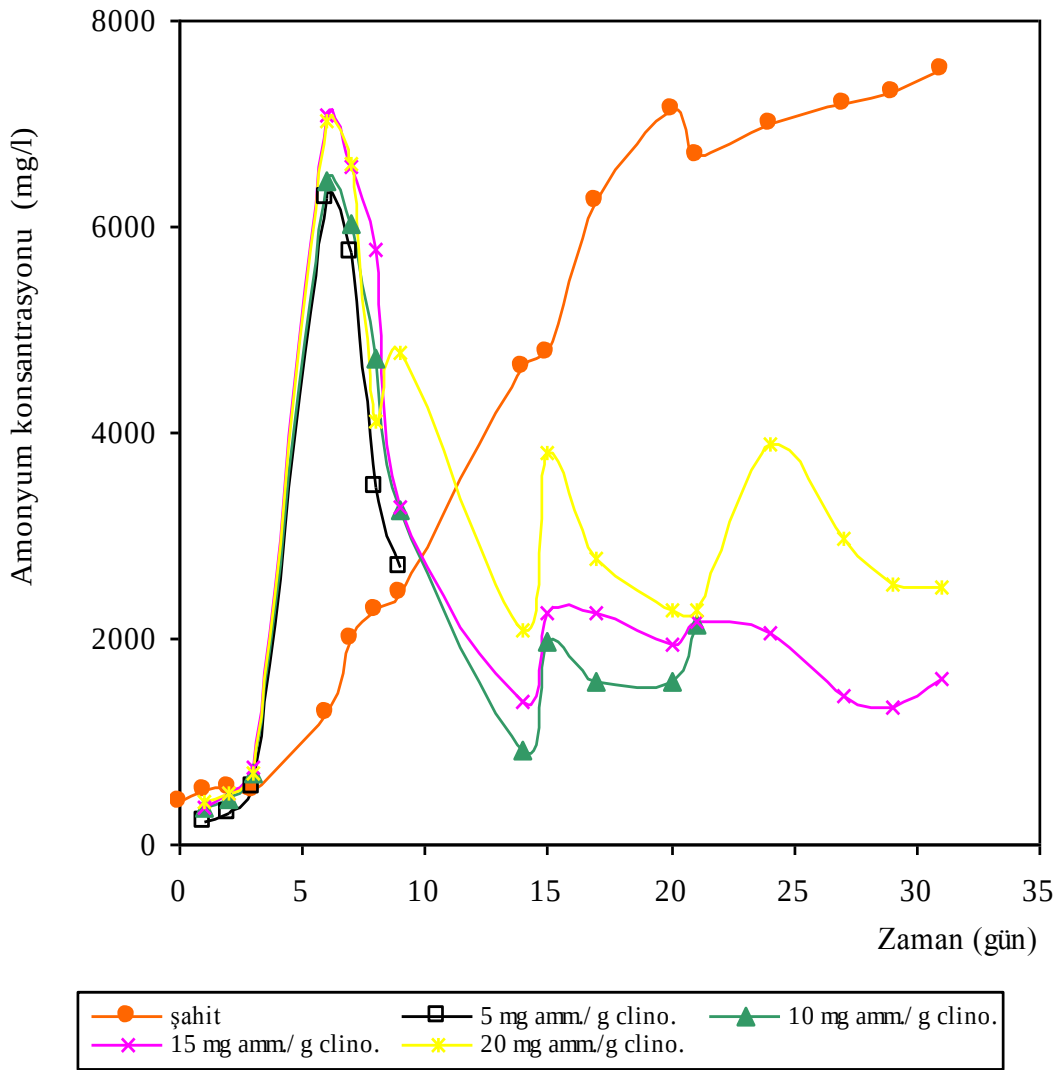
Şekil 7.5 Farklı amonyum yüklemelerinde ve farklı deney düzeneklerinde klinoptilolitinin amonyum tutma verimi.

Daha önce Beler Baykal vd. (2004) yönetiminde yapılan çalışmalarda, idrardaki amonyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulması deneylerinde jar test kullanılmıştır. Yapılan olan deneylerde, jar testte kullanılan klinoptilolit kırılıp parçalandığı ve iyon değişimi performansı konusunda önemli bir parametre olan dane çapının değiştiği gözlenmiştir. Bu gözlemden hareketle, Numune 4 ile yapılan deneyde, aynı başlangıç mg amonyum / g klinoptilolit amonyum yüklemesi için hem Jar test düzeneği hem de jar teste alternatif olarak çalkalayıcı düzeneği kullanılarak sistemlerin amonyum tutturma verimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 7.1'e bakılırsa, 4. Numune için 45 gün sonunda önemli miktarda amonyum değişikliği olmadığı görülmektedir. Çalışmada kullanılan 4. Numunenin, üre amonyum dönüşümünün pratik olarak sabit bir konsantrasyona ulaşması beklenmiş ve deney numunenin 45 gün bekletilmesinden sonra yapılmıştır. Şekil 7.5'te görüldüğü gibi, jar test düzeneğinin veriminin çalkalayıcı düzeneğine oranla daha yüksektir. Buna karşın, deney tamamlandıktan sonra jar test düzeneğinde kullanılan klinoptilolit için yapılan elek analizinde, % 88'inin dane çapının (1 – 2 mm) kırılıp parçalanarak küçüldüğü yani başlangıç koşulunun değiştiği gözlenmiştir. Jar test düzeneğinin veriminin daha yüksek olmasını kullanılan klinoptilolit kırılıp parçalanması ile dane çapının küçülmesine bağlamak mümkün olabilir. Bununla birlikte, yükleme miktarı azaldıkça giderme veriminin artmasının gözlenmesinden yola çıkılarak 4. Numunenin kullanımına devam edilerek yapılan deneyde daha yüksek verim elde edebilmek amacıyla daha düşük amonyum yüklemeleri kullanılmasına karar verilmiştir. Gram klinoptilolite düşen miligram amonyum miktarı (amonyum yüklemesi – mg amonyum/g klinoptilolit) azaldıkça klinoptilolit amonyum giderme / klinoptilolit üzerinde amonyum tutma veriminin beklendiği gibi yükseldiği Şekil 7.5'te görülmektedir. Ayrıca, 6. Numune taze iken, aynı başlangıç giriş amonyum yüklemesi kullanılarak yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmaların devamında yapılan çalışmada, taze idrar numunesine amonyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulması amacıyla, klinoptilolit ile jar test düzeneği uygulandığı takdirde elde edilecek sonuç Şekil 7.6'da görülmektedir. Daha önce yapılan deneylerde, amonyum yüklemelerinin azalması ile amonyum tutulma veriminin arttığı gözlemden hareketle, bu çalışmada 5 – 10 – 15 – 20 mg amonyum/g klinoptilolit giriş amonyum yüklemeleri kullanılmıştır. Deneyde 6

Numunesine yukarda sıralanan giriş amonyum yüklemelerini sağlayacak miktarda klinoptilolit eklenerek karıştırılmıştır. Eklenen klinoptilolit miktarı aynı yüklemeleri sağlayacak şekilde her 10 günlük çalışma sonunda yüzeyi amonyum ve potasyum ile dolmuş olan klinoptilolit yeni klinoptilolit ile değiştirilmiştir.

Yapılmış olan çalışmada bekletilmemiş numunenin şahidinin (klinoptilolitsiz numunenin) amonyum konsantrasyonunun zamanla arttığı görülmektedir. Buna karşın, Şekil 7.6'da görüldüğü üzere, klinoptilolit içeren 6. Numunelerinin amonyum konsantrasyonundaki artış şahit numunesinden (klinoptilolitsiz numune) daha yüksektir. Açıklanamayan bu yükselmenin sebebini araştırılmış fakat literatürde konuyla ilgili bilgiye ulaşılamamıştır. Buna ek olarak, her 5. günde amonyum konsantrasyonunda ani bir çıkış gözlenmiştir ve bu çıkış en yüksek amonyum yüklemesinde en belirgindir.



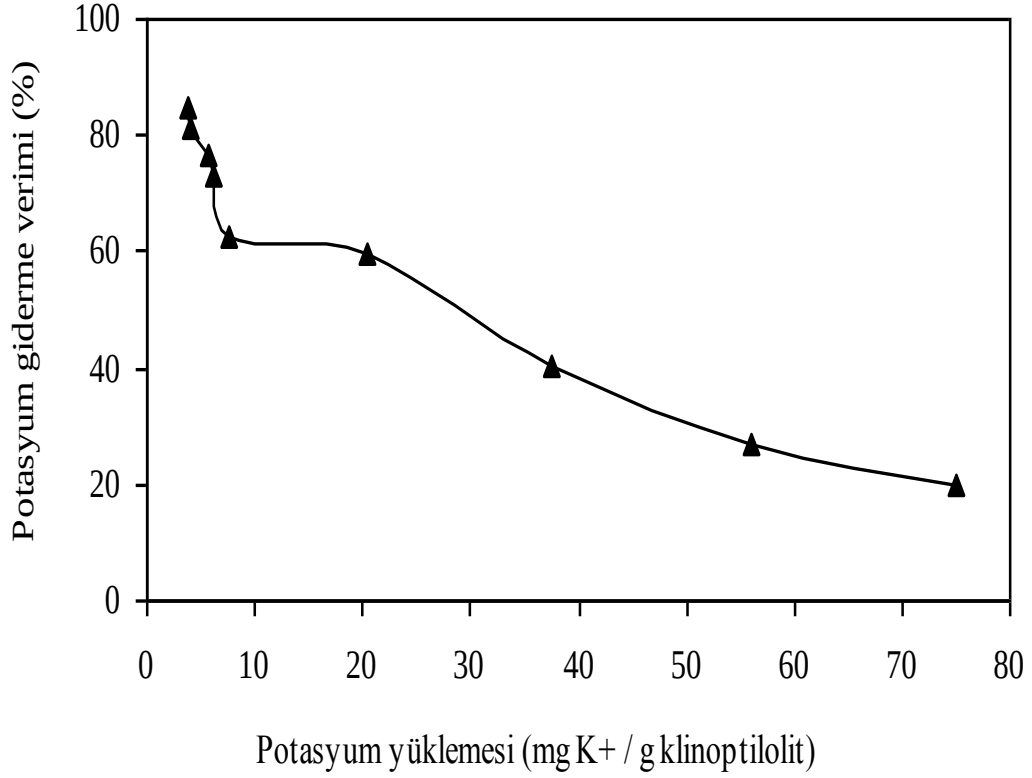
Şekil 7.6 6. Numune ile yapılan 30 günlük çalışma.

Ayrıca Şekil 7.6'dan görülebileceği gibi, ilk 10 günden sonra 5 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi ve 20 günden sonra da 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi, 10. ve 20. günlerde aynı yüklemeyi sağlayacak klinoptilolit miktarı idrar numunelerine eklendiği zaman jar test düzeneğinin pedalları klinoptilolit miktarının fazlalığından dolayı çalışmamıştır ve bu sebepten dolayı bu yüklemeler 10. ve 20. günlerden sonra yapılamamıştır. Yapılan deneyin 20. gün amonyum giderme verimi hesaplandığında çıkan sonucun, 10 – 15 – 20 mg amonyum/g klinoptilolit giriş yüklemeleri için sırasıyla % 78, % 73 ve % 68 çıkarak 4. Numune'te 10 – 15 – 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerinin verimlerine yakın oldukları görülmüştür. Ayrıca bu çalışmanın sonunda kullanılmış olan klinoptilolit, daha önceki jar testi deneylerinde olduğu gibi kırılıp parçalandığı gözlenmiştir. Tablo 7.2'de, yapılmış olan çalışmada klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum miktarı ve tutulma verimi görülmektedir.

Şekil 7.7'de, Şekil 7.6'da görülen her 10 günde değiştirilen klinoptilolitlerin 6.Numunede potasyum yüklemesi ve potasyum giderme / klinoptilolit yüzeyinde potasyum tutunması cinsinden verimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, amonyum yüklemesinin azaldıkça amonyum giderme veriminin artması gibi potasyum yüklemesi azaldıkça klinoptilolit potasyum giderme / yüzeyinde potasyum tutma verimi artmaktadır. En yüksek giriş potasyum yüklemesi olan 72 mg potasyum/g klinoptilolit yüklemesinde potasyum giderme verimi % 20 kadar düşük iken, en düşük potasyum yüklemesi olan 4 mg potasyum/g klinoptilolit yüklemesinde potasyum giderme veriminin % 85'e kadar yükseldiği görülmektedir.

Tablo 7.2 6. Numune numunesinde yapılan çalışmada amonyum giderme miktarı.

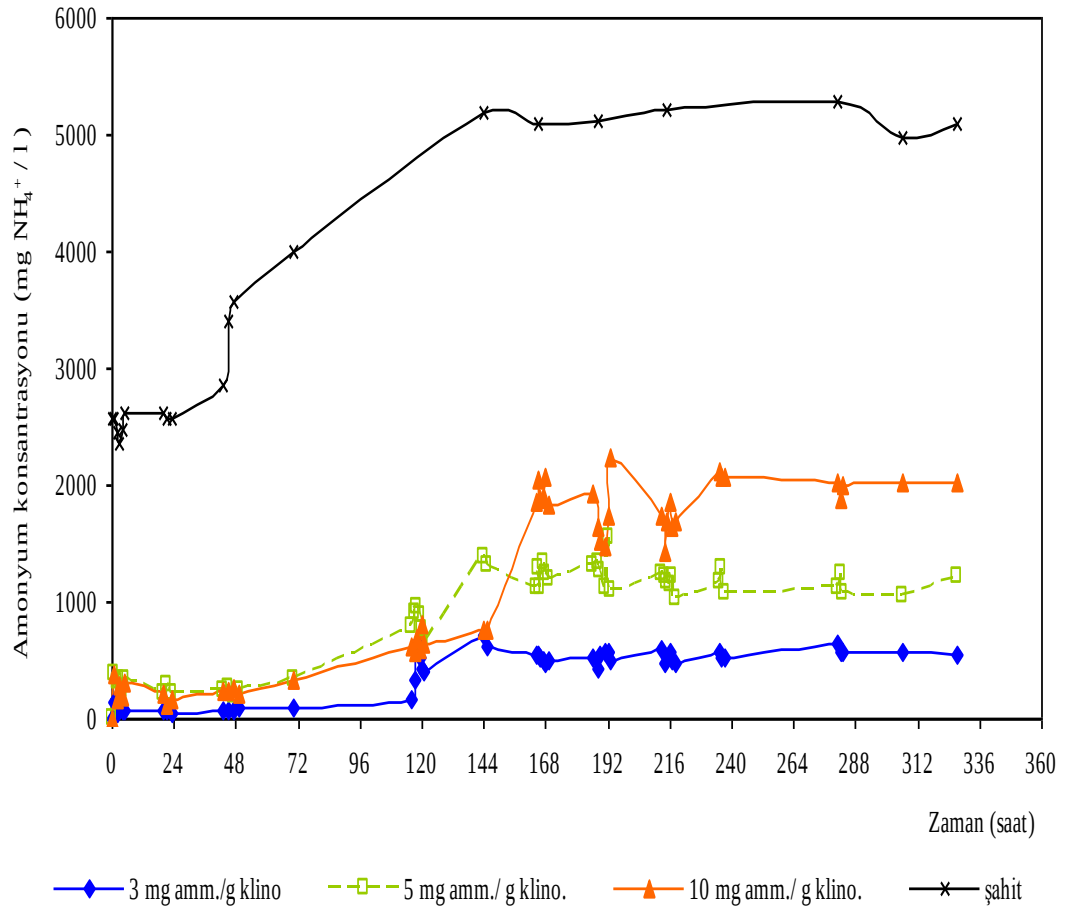
Yükleme (mg amonyum / g klinoptilolit)	10		15		20	
Zaman (gün)	Yüzeyde tutulan amonyum		Yüzeyde tutulan amonyum		Yüzeyde tutulan amonyum	
	miktarı (mg)	%	miktarı (mg)	%	miktarı (mg)	%
10–20	1067	92	977	84	814	70
20–30			1131	80	857	61



Şekil 7.7 Farklı potasyum yüklemelerinde klinoptilolit potasyum giderme verimi.

Bu çalışmalardan sonra, çalkalayıcı düzeneğinin amonyum giderme veriminin düşük olması, jar test düzeneğinde klinoptilolit yapısının kırılıp parçalanarak bozulması ve kullanılan klinoptilolit miktarına bağlı olarak jar test pedallarının çalışmamasından dolayı istenen yüklemenin yapılamaması sebebiyle yeni amonyum giderme sistemi olarak kolon sisteminin denenmesine karar verilmiştir. Şekil 7.8’de görülen 7. Numune’de amonyum giderilmesi / klinoptilolit üzerinde amonyum tutulması çalışması % 100 geri devirli kolon sistemi kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmadan öncekilerde amonyum yüklemeleri, hep farklı miktarda klinoptilolit fakat aynı hacimde numune kullanılarak sağlanmıştır. Şekil 7.8’de görülen 7.Numune ile yapılan kolon sistemi çalışmasında ise, kolonların içine aynı miktarda klinoptilolit konmuştur. Farklı yüklemeler, kolonların içerisinden geçecek idrar numunelerinin hacimlerinin farklı olması sayesinde elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda amonyum yüklemesi azaldıkça amonyum gideriminin yükselmesinin gözlenmesinden dolayı bu çalışmada daha düşük yüklemeler yapılarak Beler Baykal vd. (2004)’te belirtilen tavsiyeye uygun olarak 3 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesine kadar düşülmüştür.



Şekil 7.8 7. Numune ile kolon sisteminde amonyum giderimi.

7. Numune, bu deneyde kullanılmadan önce üre - amonyum dönüşümü reaksiyonunun pratik olarak sonlandığı 45 gün bitiminde kullanılmıştır. Ancak deneye başlanmasından sonra gözlenen şahit numunesinin amonyum konsantrasyonundaki artışı, üre - amonyum dönüşüm reaksiyonunun tamamlanmadığı söyleyerek açıklamak mümkündür. Yapılan çalışmada beklendiği gibi daha düşük amonyum yüklemesi uygulandığında (3 mg amonyum/g klinoptilolit) çok daha düşük sıvı faz amonyum konsantrasyonlarına düşüldüğü görülmektedir. Ayrıca şahit numunesinin 168. saatte amonyum konsantrasyonun aniden arttığı görülmektedir. Bu ani artış, klinoptilolit içeren farklı yüklemelere sahip numunelerde de şahitteki paralel bir şekilde görülmektedir. Amonyum konsantrasyonundaki bu ani artış yüksek amonyum yüklemesine sahip numunede daha belirgin gözlenirken düşük amonyum yüklemesine sahip numunede daha yatışkın gözlenmiştir. Çalışma, kolonlardan çıkan numunelerin amonyum

konsantrasyonlarında değişme olmadığından emin olunduğu 14. gün sonunda tamamlanmıştır.

Deney sonunda yapılan hesaplara göre 3 – 5 – 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerinde sırası ile % 79, %71 ve % 58 klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulma verimi elde edilmiştir. Hesaplamalardan görüldüğü üzere, beklenildiğı gibi düşük amonyum yüklemelerinde yüksek amonyum tutulması gerçekleşmiştir.

Tablo 7.3'te farklı yüklemeler giderilen amonyum miktarı ve yüzdesi verilmektedir.

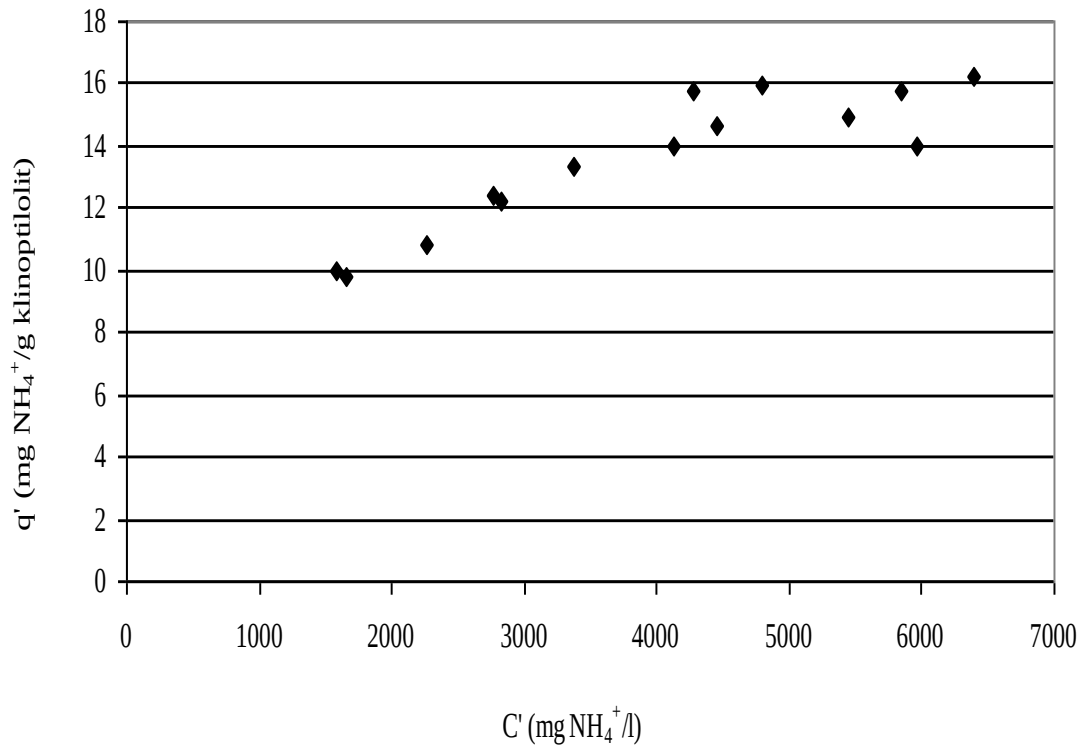
Bu çalışmanın ardından, 4. Numune 5 ay bekletildikten sonra bir çalışma yapılmıştır. 5 ayın sonunda Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'den de görüldüğü gibi amonyum konsantrasyonu, potasyum konsantrasyonunun yaklaşık 4 katıdır (6430 mg NH₄⁺/l ve 1830 mg K⁺/l). Yapılan çalışmada, fazlar arasında amonyum ve potasyum konsantrasyonlarını görmek amacıyla değişik miktarlarda klinoptilolit içeren numuneler, çalkalayıcıda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Şekil 7.9'da, 4. Numunenin çalışma sonucu olarak fazlar arası amonyum konsantrasyonları ve Şekil 7.10'da fazlar arası potasyum konsantrasyonu görülmektedir.

Tablo 7.3 7. numune için farklı yüklemelerle giderilen amonyum miktarı ve yüzdesi.

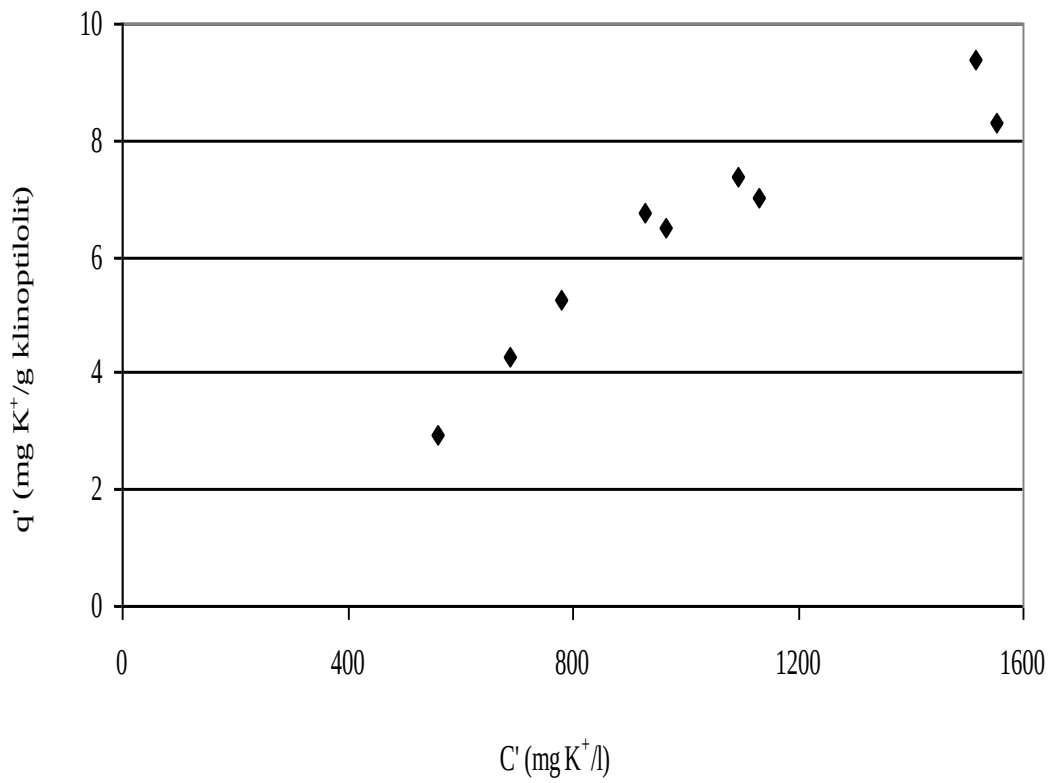
Amonyum yüklemesi (mg amonyum / g klinoptilolit)	3	5	10
Yüzeyde tutulan amonyum miktarı (mg)	737	1108	1814
Yüzeyde tutulan amonyum yüzdesi (%)	79	71	58

Benzer konsantrasyonlarda, klinoptilolit potasyuma karşı seçiciliğinin amonyuma karşı seçiciliğinden daha fazla olduğı bilinmektedir. Bu deneyde ise, amonyumun klinoptilolit yüzeyinde daha fazla tutulduğı görülmektedir. Burada amonyum konsantrasyonunun potasyum konsantrasyonundan çok daha fazla olmasından dolayı, klinoptilolit yüzeyinde daha fazla tutulduğunu belirlenmiştir.

Taze idrarın potasyum konsantrasyonun amonyum konsantrasyonundan çok daha fazla olduğı Tablo 7.1'de görülmektedir. Bu deney sonucundan yol çıkılarak taze idrarda bir önceki deneyde uygulanan işlemler uygulanıp amonyum ve potasyum tutulma özellikleri incelenmiş ve bir önceki deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Taze idrarla yapılan bu deneyde, potasyum konsantrasyonu amonyum konsantrasyonun yaklaşık 8 mislidir (1978 mg K⁺/l ve 257 NH₄⁺/l).



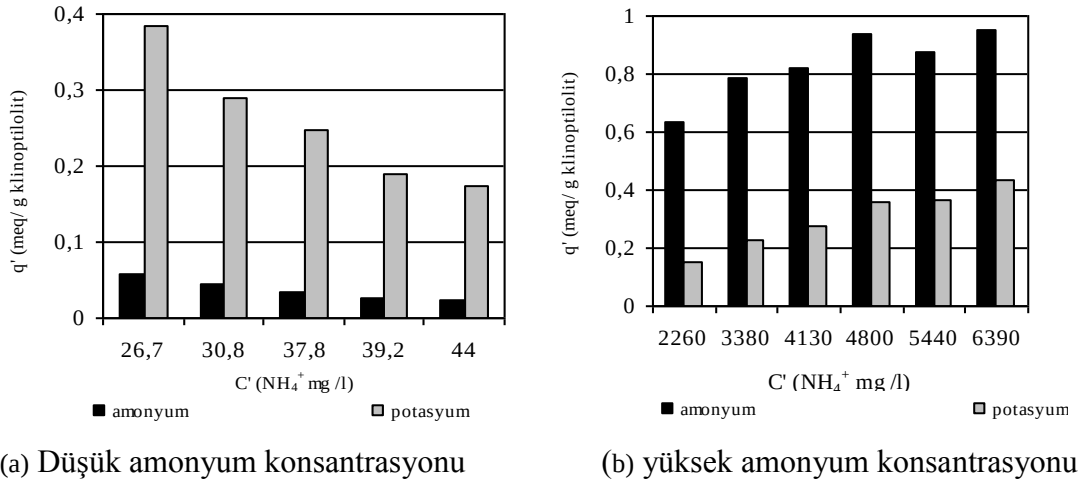
Şekil 7.9 Fazlar arası amonyum konsantrasyonu.



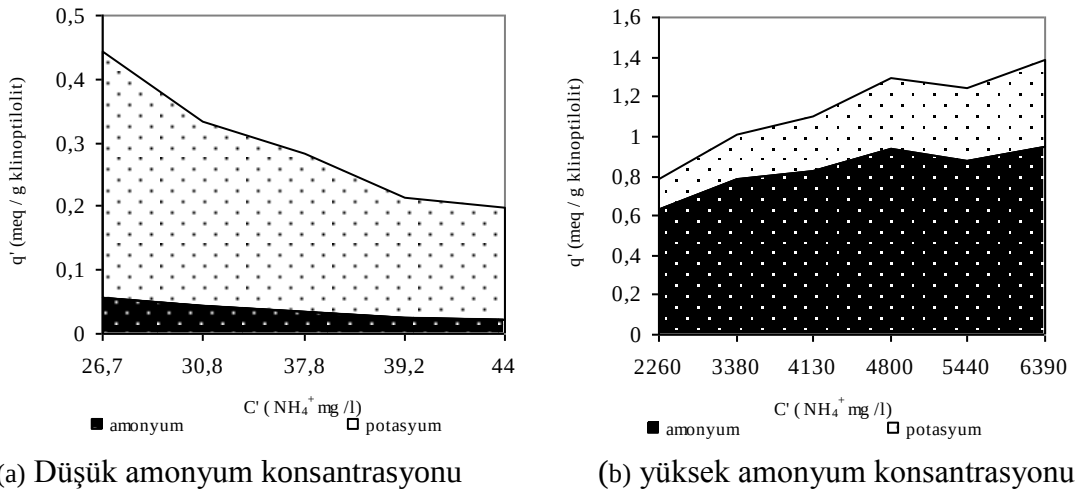
Şekil 7.10 Fazlar arası potasyum konsantrasyonu.

Şekil 7.11’de düşük ve yüksek amonyum konsantrasyonu sonucunda amonyum ve potasyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulmaları görülmektedir. Düşük amonyum, yüksek potasyum konsantrasyonu karşısında, klinoptilolit potasyuma karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğundan, beklendiği gibi yüzeyinde potasyumun daha fazla tutulduğu görülmektedir. (a) Düşük amonyum konsantrasyonu (b) yüksek amonyum konsantrasyonu

Şekil 7.12’de düşük ve yüksek amonyum konsantrasyonlarında klinoptilolitin yüzeyinde gerçekleşen toplam tutulma görülmektedir.



Şekil 7.11 Amonyum-potasyum iyonlarının yüzeyde tutulması.



Şekil 7.12 Amonyum ve potasyum iyonlarının yüzeyde toplam tutulması.

(a) Düşük amonyum konsantrasyonu (b) yüksek amonyum konsantrasyonu

Şekil 7.12 (a)’dan görüldüğü gibi düşük amonyum konsantrasyonunda klinoptilolit yüzeyinde tutulan toplam iyonların çok büyük bir kısmını potasyum oluşturmaktadır.

Bu sonuç klinoptilolit potasyuma karşı seçiciliğinin daha fazla olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur. (a) Düşük amonyum konsantrasyonu (b) yüksek amonyum konsantrasyonu

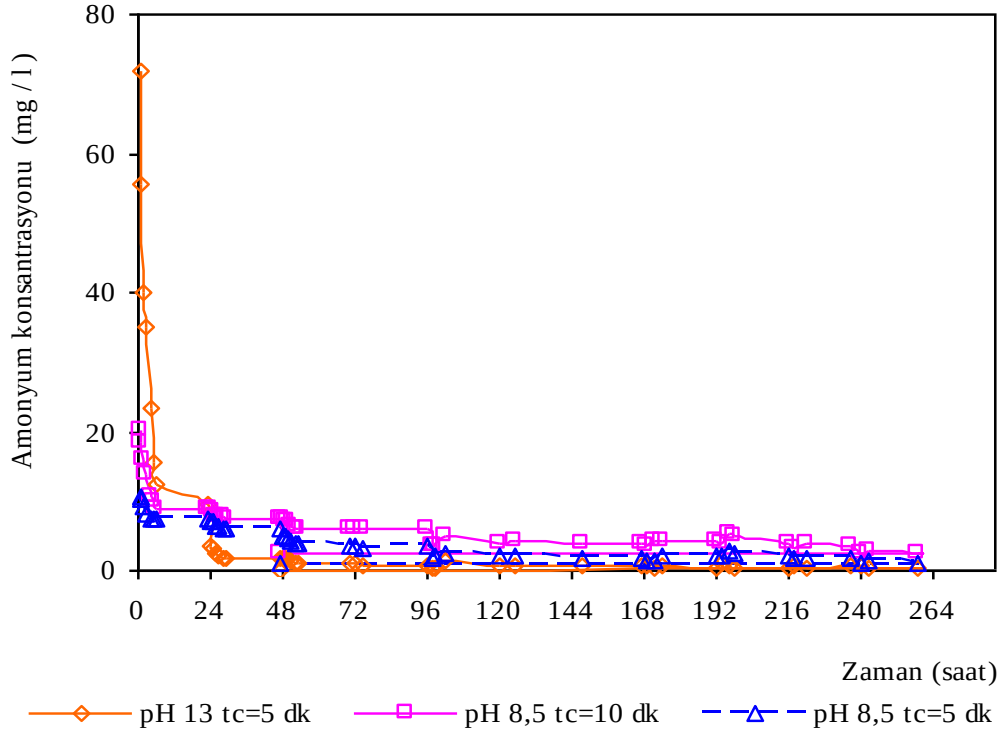
Şekil 7.12 (b)'de ise, yüksek amonyum konsantrasyonu durumunda, klinoptilolit yüzeyinde tutulan iyonların büyük bir kısmının amonyum iyonları olduğu görülmektedir. Klinoptilolit yüzeyinde normal şartlarda (benzer konsantrasyonlarda) potasyum tutulması beklenirken, amonyumun potasyuma oranla çok yüksek konsantrasyonda olması sebebiyle amonyum tutulması çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

7.2.2. Desorpsiyonla sıvı faza aktarım

İyon değiştirici olarak kullanılan klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum ve potasyum tarımsal amaçlı olarak geri kazanılıp kullanılabilir. Çalışmanın bu bölümünde, iyon değişimi ile amonyum ve potasyum yüklü klinoptilolit yüzeyinden desorpsiyon yöntemi kullanılarak tutulmuş olan amonyum ve ön çalışma olarak da potasyumun geri kazanılabilirliği incelenmiştir.

Geri kazanma işleminde, 26 mm iç çaplı kolonlar yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulmuş olan klinoptilolit ile doldurulmuştur. Kolonlarda bulunan klinoptilolit, içerisinde amonyum ve potasyum olmayan musluk suyu ile beslenmiştir. Bunun sonucu olarak desorpsiyon işlemi gerçekleşmiş ve klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum ve potasyumun sıvı faza geçişi sağlanmıştır. Yapılmış olan ilk çalışma, 6. Numune ile jar test düzeneği kullanılarak yapılan klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutma çalışmasının geri yıkanmasıdır. Bu ilk desorpsiyon çalışmasında, geri yıkamada kullanılacak uygun pH ve temas süresini belirlemek amacıyla değişik pH ve temas sürelerine sahip 3 kolonda çalışılmıştır. 6. Numunenin klinoptilolitinin yüzeyinde amonyum tutma çalışmasında 20–30 günler arasında 15 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemeinde kullanılarak doymuş olan klinoptilolit 3'e bölünerek kullanılmıştır. Beler Baykal vd. (2004)'te yüksek pH'larda desorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiğini belirtmesi ve pH = 13 kullanılmış olması sebebiyle kolonlardan biri musluk suyunun pH'ının NaOH ile 13 getirilmesi suretiyle beslenmiştir. Diğer iki kolon ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri III. Sınıf Su (kullanılabilir) sınıfında izin verilen maksimum pH 8,5 olmasından dolayı musluk suyu pH'ı 8,5'a ayarlanarak beslenmişlerdir. Uygun temas

süresinin belirlemek amacıyla, kolonlardan pH 13 ve pH 8,5 ile beslenenlerden biri temas süresi 5 dakikada, diğer pH 8,5 ile beslenen ise pH 10 dakikada çalıştırılmıştır. Çalışma çıkış amonyum konsantrasyonunda değişim olmadığından emin olduğu zaman sonlandırılmıştır. Şekil 7.13'te 6. Numune ile yapılan desorpsiyon çalışmasının amonyum zaman grafiği görülmektedir.



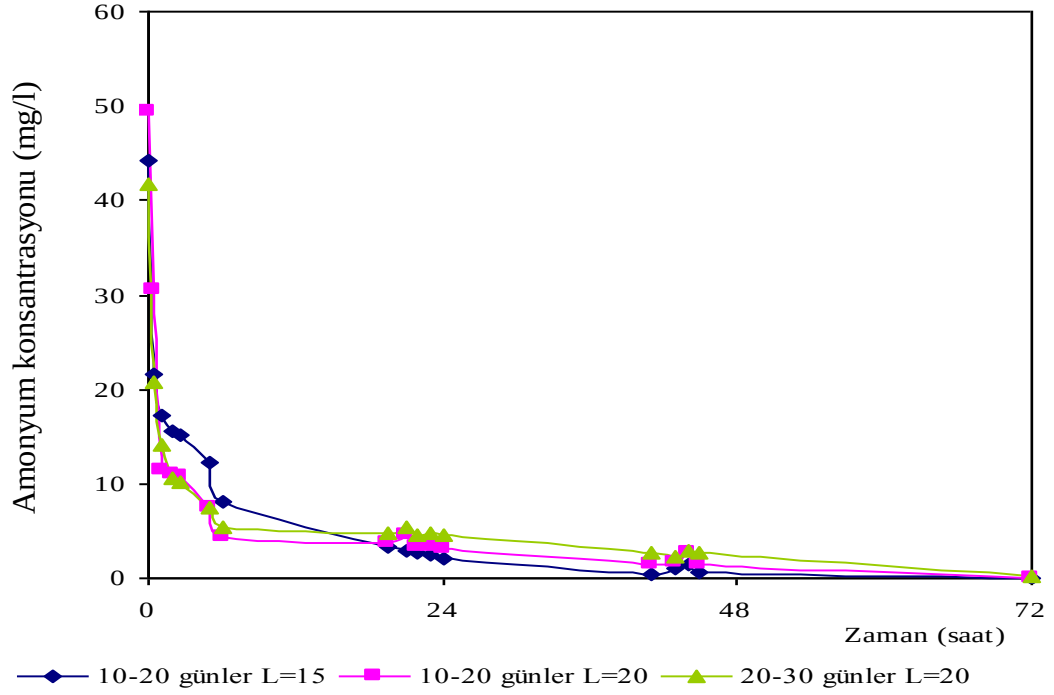
Şekil 7.13 Farklı pH ve farklı temas sürelerinde desorpsiyon.

Şekil 7.13'ten de görüldüğü gibi yüksek pH'ta desorpsiyon daha hızlı gerçekleşmiştir ve bu beklenen bir olaydır. Ayrıca yüksek pH'ta (pH = 13) başlangıç amonyum konsantrasyonu düşük pH'a (pH = 8,5) göre yüksektir ve bu konsantrasyon altı saat içinde hızlıca düşmektedir. 24 saat sonunda ise en düşük amonyum çıkış konsantrasyonu en yüksek pH'ta görülmektedir.

Tarımsal açıdan yaklaşıldığında, pH 13 olduğu zaman Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'nde yer alan maksimum müsaade edilebilir sulama suyu pH limitini (8,5) aşmasından dolayı bu uygulanmanın mümkün olmadığı görülmüştür. Ayrıca bu pH'ta amonyumun amonyak formunda olması dolayısıyla sıvı fazda daha az olduğundan, gübre olarak sıvı fazda uygulanması zordur. Yapılan çalışmada Şekil 7.13'te görüldüğü gibi temas

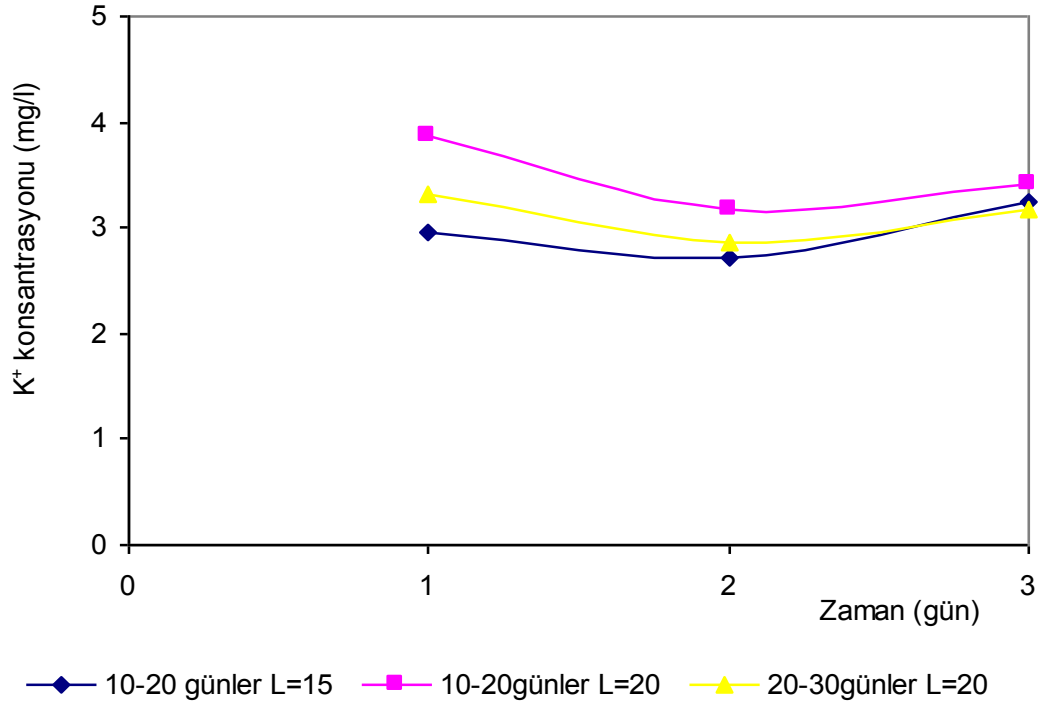
süresi 5 dakika ve 10 dakika seçilmesinin amonyum çıkış konsantrasyonu açısından önemli bir fark içermediği gözlenmiştir. Desorpsiyon sonucunda yapılan hesaplara göre, klinoptilolit yüzeyinde tutulmuş olan 1131 mg amonyumun, pH 13 ile yıkanmış olan klinoptilolitten 36 mg'ı, pH 8,5 ve temas süresi 10 dakika uygulanan klinoptilolitten 81 mg'ı ve pH 8,5 ve temas süresi 5 dakika olarak ayarlanmış kolondaki klinoptilolitten 49 mg'ı geri kazanılmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun % 54'ünün geri kazanıldığı görülmüştür.

Daha sonra yapılan çalışmalarda, geri kazanma işleminin uygulanabilir olması açısından musluk suyu ile yıkanmasına karar verilmiştir. Yapılan çalışmalarda musluk suyunun pH'nın 6,7 ile 7,5 arasında olduğu görülmüştür. 6. Numune ile yapılan amonyum giderme çalışmasında yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulmuş olan klinoptilolitlerin yıkanmasına devam edilmiştir. Bu çalışmada, 10 ile 20. günler arasında 15 mg amonyum/g klinoptilolit ve 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerini, 20 -30 günler arası 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerini sağlayan klinoptilolitler geri yıkanması suretiyle desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.14'te yapılan çalışmanın amonyum zaman grafiği görülmektedir. Çalışmanın sonunda yapılan hesaplamalara göre, 10–20 günler arası 15 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinin sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 977 mg amonyumun 463 mg'ı, 10–20 günler arası 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesini sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 814 mg amonyumun 338 mg'ı ve 20 – 30 günler arası 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesini sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 857 mg amonyumun 501 mg'ının geri kazanımı sağlanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda geri kazanım veriminin % 50 ile % 60 arasında değiştiği gözlenmiştir.



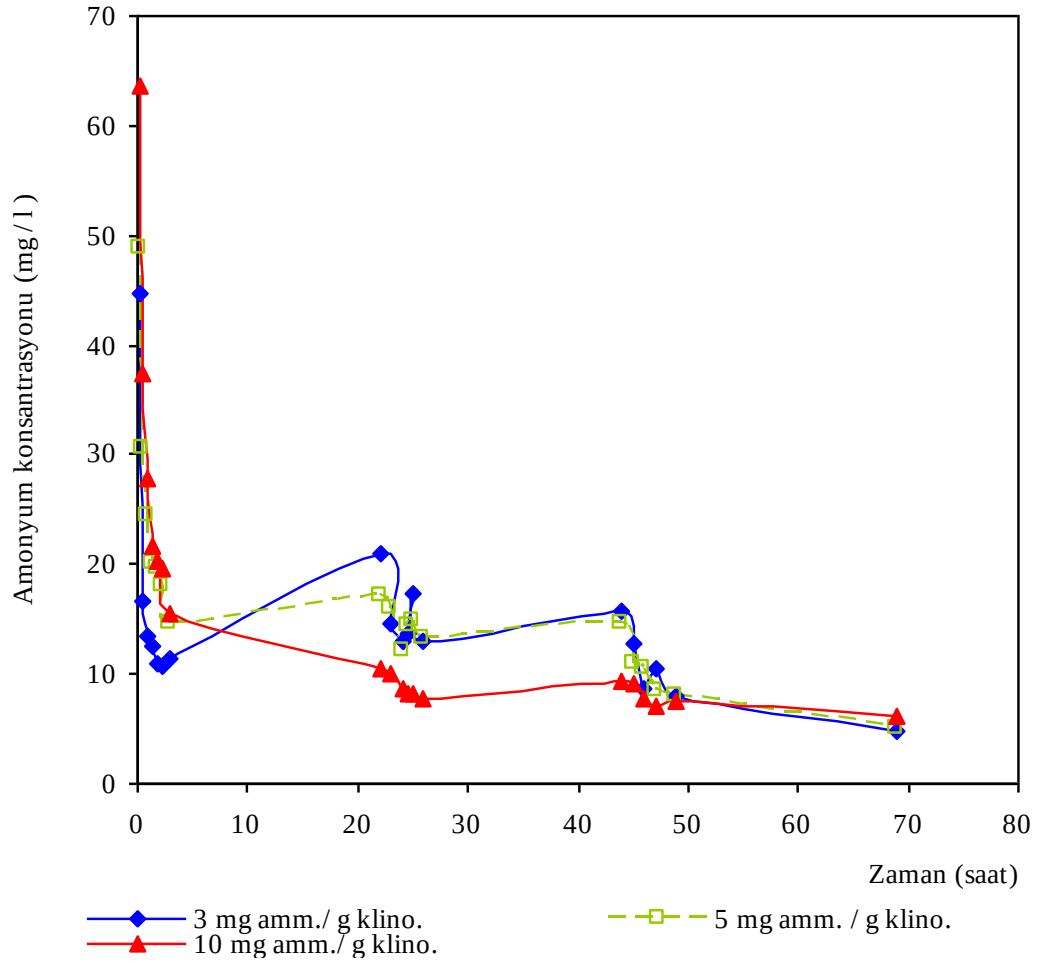
Şekil 7.14 6. Numune çalışmasında amonyum geri kazanımı.

Yapılan bu geri kazanım çalışmasında klinoptilolit musluk suyu ile yıkanması sonucunda çıkan potasyum konsantrasyonları Şekil 7.15’de görülmektedir. Yapılan potasyum geri kazanımı hesaplarına göre, 10-20 günler arası 15 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesini sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 330 mg potasyumun 126 mg’ı, 10-20 günler arası 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesini sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 293 mg potasyumun 107 mg ve 20 – 30 günler arası 20 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesini sağlayan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 318 mg potasyumun 95 mg’ını geri kazanıldığı görülmüştür. Çıkan sonuçlar doğrultusunda, klinoptilolit yüzeyinde tutulan potasyumun % 40 ile % 30 aralığında değişen verimle geri kazanıldığı belirlenmiştir.



Şekil 7.15 6.Numune çalışmasında potasyum geri kazanımı.

Bundan önce yapılmış deneylerde jar test kullanılarak yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulmuş olan klinoptilolitın geri kazanım verimi incelenmiştir. Bu çalışmaların ardından, 7.Numune'nin % 100 geri devirli kolon ile iyon değişimi sonucunda yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulan klinoptilolitın geri kazanımı deneyi yapılmıştır. Şekil 7.16'da yapılan çalışmanın zamanla amonyum değişimi görülmektedir.



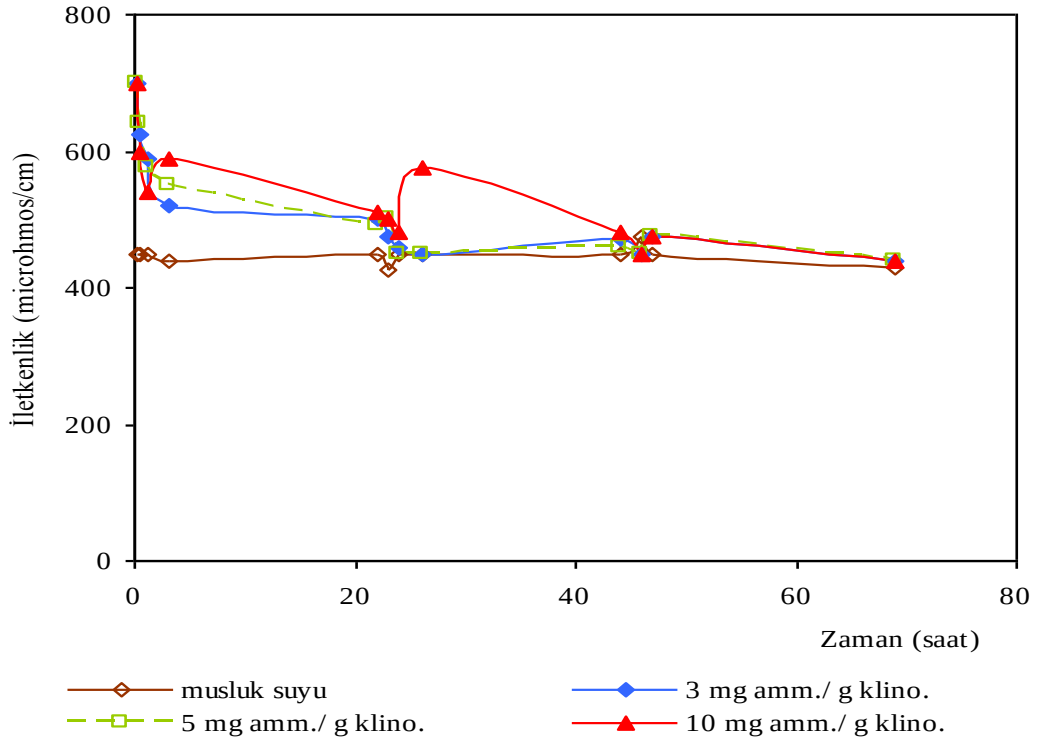
Şekil 7.16 7. Numune’de kullanılmış klinoptilolitlerden amonyum geri kazanımı.

Şekil 7.16’da görüldüğü gibi, deneyin başlangıcında en yüksek amonyum konsantrasyonu 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde gözlenmiştir. Yine aynı klinoptilolit amonyum konsantrasyonunun 3 saat içerisinde hızlıca düştüğü görülmektedir. Bu çalışmanın sonunda, 3 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde kullanılan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 737 mg amonyumun 545 mg’ı, 5 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde kullanılan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 1108 mg amonyumun 902 mg’ı ve 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesinde kullanılan klinoptilolit yüzeyinde tutulan 1547 mg amonyumun 737 mg’ının geri kazanıldığı hesaplanmıştır. Bu değerlere dayanarak, % 100 geri devirli kolon çalışması ile iyon değişiminde kullanılan klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun, % 74 ve % 85 aralığında geri kazanılabildiği bulunmuştur.

Yüzeyinde amonyum tutulmuş klinoptilolitten amonyum geri kazanımı konusunda yapılan çalışmaların sonucunda, jar test ile yapılmış yüzeyde amonyum tutunma

işlemlerinde kullanılan klinoptilolitten amonyum geri kazanım veriminin % 50 ile % 60 aralığında olduğu gözlenmiştir. Buna karşın, % 100 geri devirli kolon sistemi kullanılarak, yüzeyde amonyum tutulmasında kullanılan klinoptilolit desorpsiyon sonucu geri kazanım veriminin ise % 74 ile % 85 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, geri kazanım verimliliğinin daha yüksek olmasından dolayı, amonyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulması işleminin % 100 geri devirli kolon sistemi ile yapılmasının daha avantajlı olacağı görülmüştür.

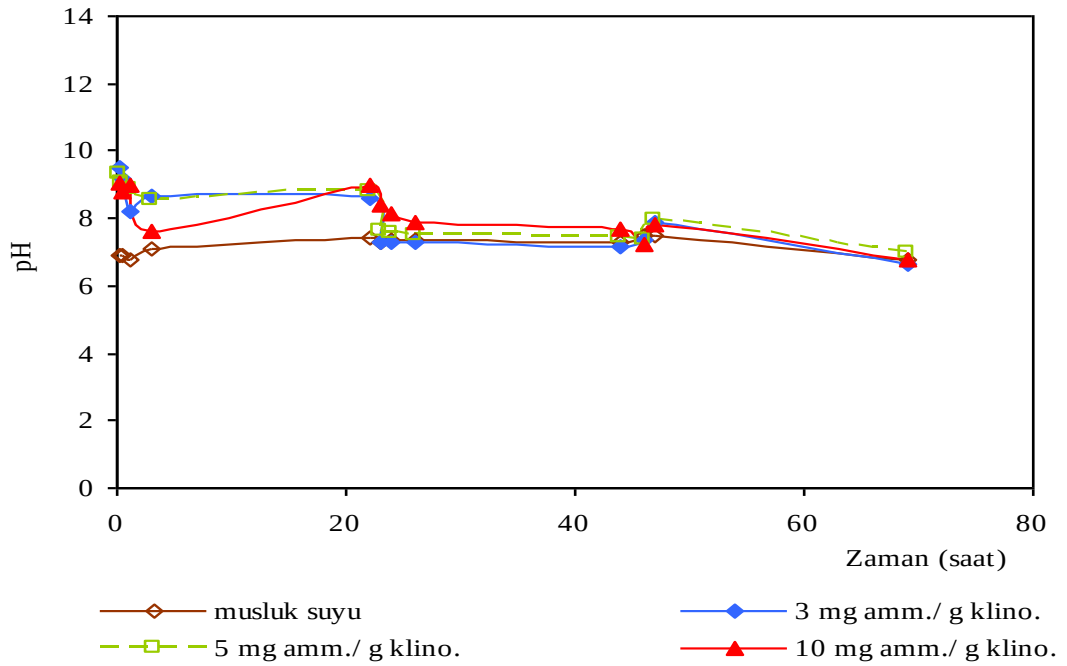
Sulama sularında dikkat edilmesi gereken parametrelerin en önemlilerinden biri tuzluluk, diğeri ise pH'tır. Bu doğrultuda geri kazanımda kullanılan kolonların çıkışındaki pH ve iletkenlik değerleri tarımsal açıdan kullanılabilirliği konusunda önemlidir. Bu sebeple kolonlarda bulunan klinoptilolit yikanmasında kullanılan musluk suyundan ve kolonun çıkışından belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak pH ve tuzluluğu temsilen iletkenlik parametreleri ölçülmüştür. Şekil 7.17'de 7. Numunenin amonyum tutma çalışmasında kullanılan klinoptilolit geri yikanmasında çalışmada iletkenlik zaman değişimi görülmektedir. Şekil 7.17'den de görüldüğü gibi geri kazanım ürünlerinin hepsinin iletkenlik değerleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre 750 microhm/cm değerinin altında yani 2.Sınıf Su'ya ait değerdedirler.



Şekil 7.17 7. Numunenin geri kazanımında zamanla iletkenlik değişimi.

Ayrıca Tablo 5.1 incelenirse, Food and Agriculture Organisation'a göre de hiç tehlike arz etmeyen su sınıfındadırlar. Klinoptilolit ile doldurulmuş kolonların çıkışlarından ölçülen bu iletkenlik değerleri (700 microhmos/cm), 7. Numunenin başlangıçtaki iletkenlik değerinin (14500 microhmos/cm) 1/20'si değerindedir.

Şekil 7.18'de, 7. Numunenin amonyumunun tutulması deneyinde kullanılmış klinoptilolitlerin, geri kazanım çalışması kolonlarından çıkış suyunun pH zaman değişimi görülmektedir. Grafiğe bakıldığında, numunelerin ilk başta çıkış pH'larının 9 civarında olduğu fakat 1 saat gibi kısa bir süre sonra ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre I.Sınıf Su (çok iyi) sınıfına girdiği görülmektedir.

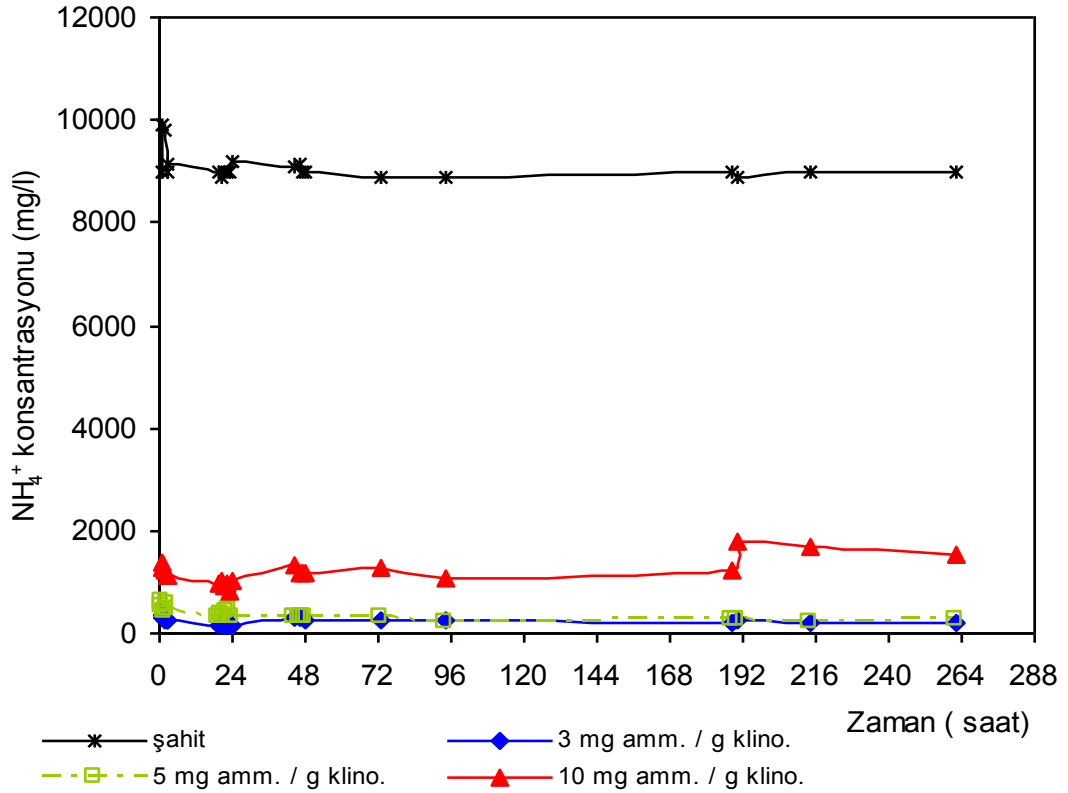


Şekil 7.18 7. Numune numunesi desorpsiyon sırasında pH değişimi.

7.2.3. Belirlenen en uygun koşullarda çalışılan seri

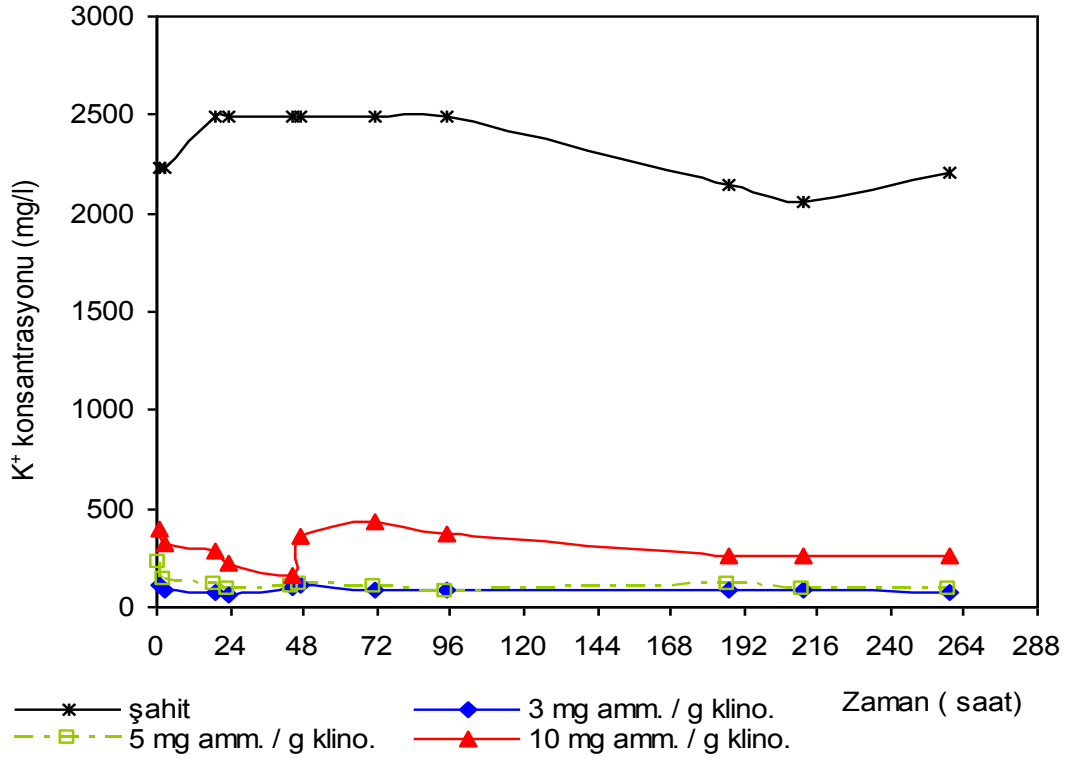
Şimdiye kadar yapılmış deney sonuçlarına bağlı olarak belirlenen en uygun koşullarda, 8. Numune ile iyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulması ile desorpsiyonla sıvı faza aktarım çalışmaları yapılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda,üre - amonyum dönüşüm reaksiyonunun pratik olarak 45 günden sonra tamamlandığı gözlenmiştir, bu sebepten dolayı en uygun koşullarda çalışılan son seride dönüşümün pratik olarak bittiğinin gözlemlendiği 45. günden sonra başlanmıştır. % 100 geri devirli kolon çalışmasının iyon değişimi ile klinoptilolit

yüzeyinde amonyum tutulması çalışmasında en etkili düzenek olmasından dolayı, 8. Numune’de % 100 geri devirli kolonlar kullanılarak klinoptilolit yüzeyinde amonyum ve potasyum tutulması deneyi yapılmıştır. Bu deneyde 7. Numune ile yapılan deneylerde olduğu gibi, kolonların içerisine aynı miktarda klinoptilolit konulmuş, başlangıç yüklemelerini sağlayacak hacimde idrar numunesi kolonlardan geçirilmiştir. Düşük amonyum yüklemelerinde yüksek amonyum tutulması gözlenmesinden dolayı, belirlenen en uygun amonyum yüklemeleri olan 3 – 5 – 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemeleri kullanılmıştır. Yapılan deneyde beklendiği gibi, amonyum yüklemesinin azalması ile sıvı faz amonyum konsantrasyonunun da azaldığı gözlenmiştir. Şekil 7.19’da 8. numuneye uygulanan farklı yüklemelerdeki amonyum değişimleri görülmektedir.



Şekil 7.19 8. Numune ile kolon sisteminde amonyum giderimi.

Yapılan deneyde ayrıca ön çalışma niteliğinde, sıvı fazda potasyum konsantrasyonundaki değişim incelenmiştir. Şekil 7.20’de 8. Numune ile yapılan çalışmada potasyum değişimi görülmektedir. Beklendiği gibi, düşük potasyum yüklemelerinde sıvı fazda düşük potasyum konsantrasyonları gözlenmiştir.



Şekil 7.20 8. Numune ile kolon sisteminde potasyum giderimi.

Sıvı fazda amonyum ve potasyum iyonlarının değişimi incelendiğinde, 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüklemesinin yapıldığı kolondaki amonyum ve potasyum iyonlarının sıvı faz konsantrasyonlarının, 3 ve 5 mg amonyum/ g klinoptilolit yüklemelerine sahip kolondaki konsantrasyonlara kıyasla daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 3 ve 5 mg amonyum/ g klinoptilolit yüklemelerine sahip kolonların amonyum ve potasyum sıvı faz konsantrasyonları arasında pek fark olmadığı görülmüştür.

Deney sonunda yapılan hesaplamalara göre 3 – 5 – 10 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerinde elde edilen klinoptilolit yüzeyinde amonyum tutulma verimi sırası ile % 97, % 96 ve % 86'dır. Bu çalışmada 3 ve 5 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemelerinin amonyum tutma verimlerinin yakın olduğu görülmüştür. Tablo 7.4'te 8.Numune ile yapılan % 100 geri devirli kolon çalışması sonunda hesaplanmış klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum miktarı ve yüzdesi görülmektedir.

Tablo 7.4 8.Numune için farklı yüklemelerde tutulan amonyum miktarı ve yüzdesi.

Amonyum yüklemesi (mg amonyum / g klinoptilolit)	3	5	10
Yüzeyde tutulan amonyum miktarı (mg)	875	1448	2564
Yüzeyde tutulan amonyum yüzdesi (%)	97	96	86

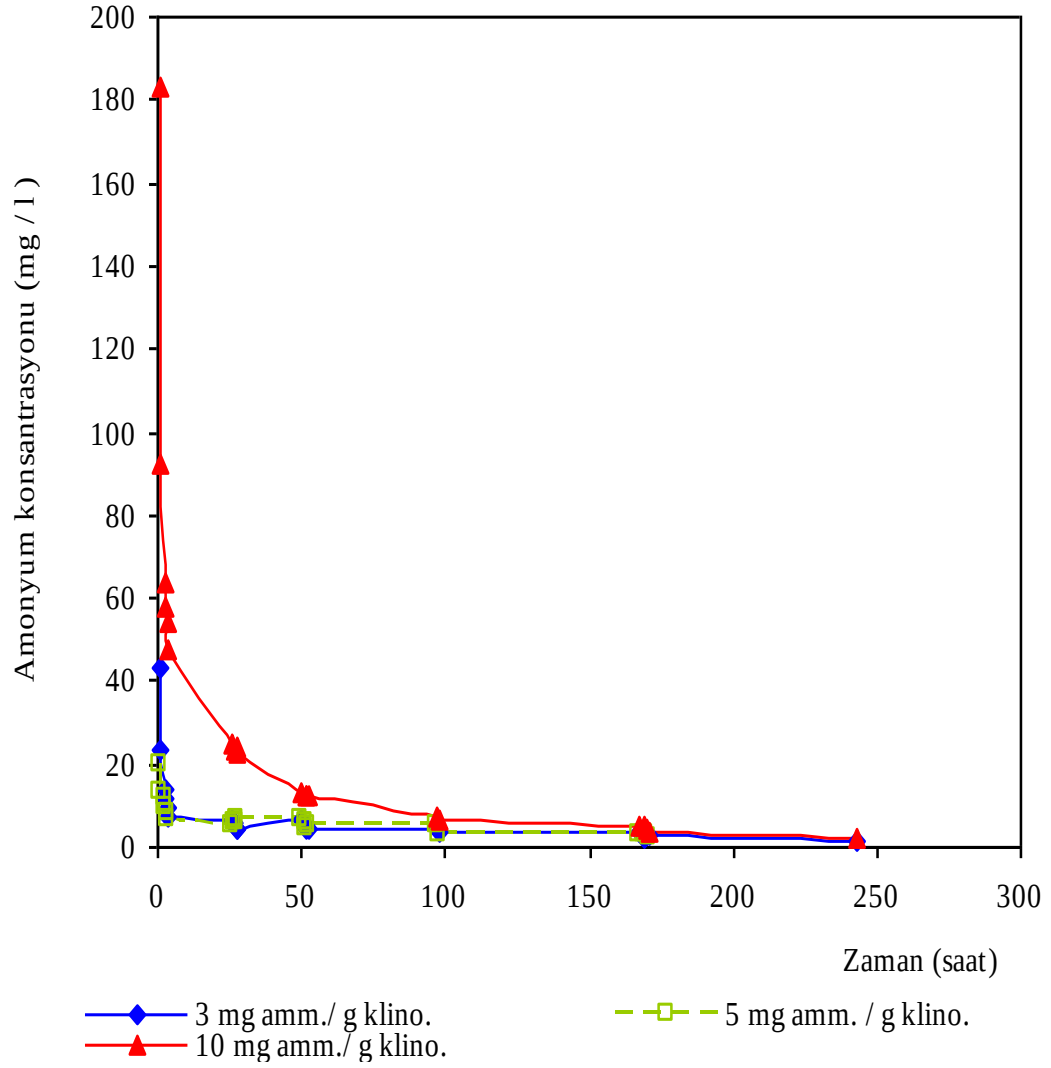
Tablo 7.5'te, yapılan çalışmada klinoptilolit yüzeyinde potasyum tutulma miktarı ve tutulma yüzdeleri verilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi 3 – 5 – 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüklemeleri sırası ile 0,93 – 1,55 – 3,11 mg potasyum/ g klinoptilolit başlangıç yüklemelerine denk gelmektedirler. Bu yüklemelerde sırası ile % 97, % 87 ve % 79 oranlarında klinoptilolit yüzeyinde potasyum tutulması sağlanmıştır.

Tablo 7.5 8.Numune için farklı amonyum (potasyum) yüklemelerinde potasyum tutulma miktarı ve yüzdesi.

Amonyum yüklemesi (mg amonyum / g klinoptilolit)	3 (= 0,93 mg potasyum / g klinoptilolit)	5 (= 1,55 mg potasyum / g klinoptilolit)	10 (= 3,11 mg potasyum / g klinoptilolit)
Yüzeyde tutulan potasyum miktarı (mg)	241	362	830
Yüzeyde tutulan potasyum yüzdesi (%)	97	87	79

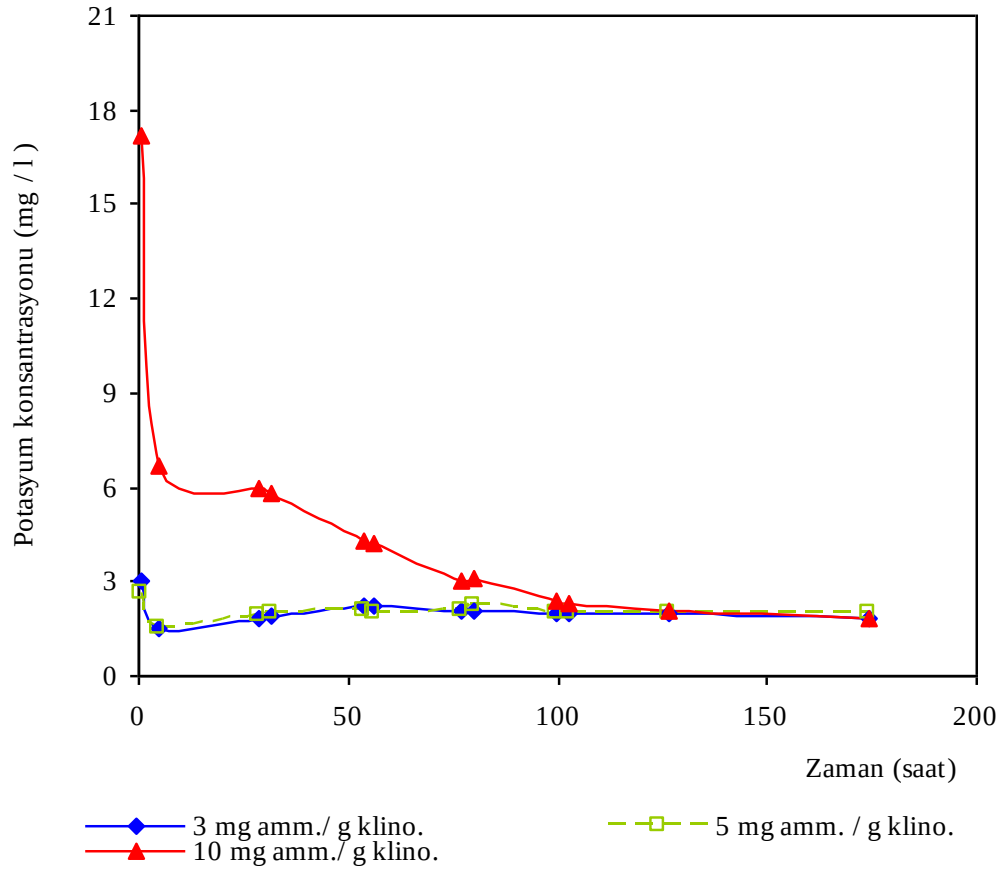
8.Numune ile yapılan, belirlenen en uygun koşullarda çalışılan serinin devamında, klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum ve potasyum iyonlarının musluk suyu ile yıkanarak desorpsiyon ile sıvı faza aktarımı çalışması yapılmıştır.

Şekil 7.1'de 8.Numune ile kolon sistemi kullanılarak yapılan amonyum geri kazanımının zamanla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi deney başlangıcında en yüksek amonyum konsantrasyonu 10 mg amonyum/ g klinoptilolit yüklemesinde gözlenmiştir. Ancak bu konsantrasyonun hızlı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda, % 100 geri devirli kolon çalışması ile klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun, % 74 ile % 88 aralığında geri kazanıldığı hesaplanmıştır.



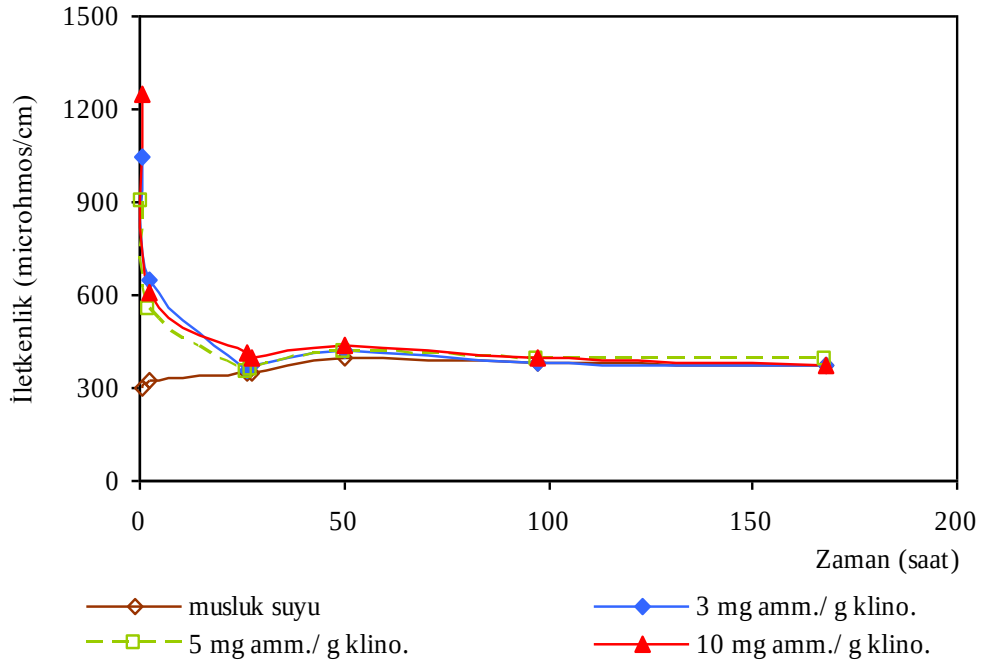
Şekil 7.21 8.numune ile en uygun koşullarda yapılan çalışma sonucunda amonyum geri kazanımı.

Şekil 7.22’de 8. Numune ile yapılan çalışmada kullanılan klinoptilolitlerin musluk suyu ile geri yıkanması sonucu çıkış suyundaki potasyum değişimi görülmektedir. Başlangıçta en yüksek potasyum konsantrasyonu, 10 mg amonyum/ g klinoptilolit (= 3,11 mg potasyum/ g klinoptilolit) yüklemede kullanılan klinoptilolitin desorpsiyonu sonucu gözlenmiştir. Ayrıca, grafikte bu değerin kısa bir zaman içerisinde düştüğü görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, klinoptilolit yüzeyinde tutulan potasyumun % 56 - % 64 oranlarında geri kazanılabildiği bulunmuştur.



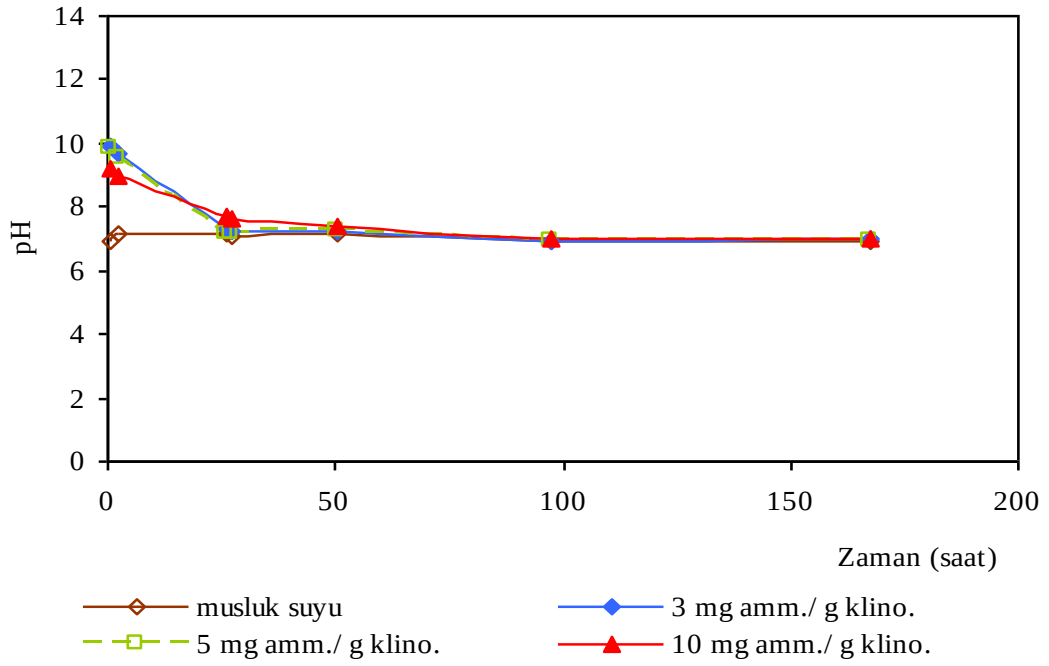
Şekil 7.22 8. Numune ile en uygun koşullarda yapılan çalışma sonucunda potasyum geri kazanımı.

Geri kazanımda sırasında kolonların çıkış suyundaki pH ve iletkenlik değerleri de çıkış suyunun tarımsal kullanılabilirliği açısından incelenmiştir. Musluk suyu ve kolon çıkışlarından belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak pH ve iletkenlik parametreleri ölçülmüştür. Şekil 7.23'te 8. Numunede kullanılan klinoptilolitlerin geri yıkanması sonucunda, kolon çıkış sularındaki iletkenliğin zamanla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi kolonlardaki çıkış suyunun iletkenlik değerleri deneyin başlangıcında III. Sınıf Su (kullanılabilir) değerler aralığındadır. Deney başlangıcından 1 saat gibi kısa bir süre sonunda, klinoptilolitle desorpsiyon çıkış suyu bütün numuneler için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre II. Sınıf Su (iyi) limiti olan, 750 microhmos/cm değerinin altında olup II. Sınıf Su'ya ait değerdedirler. Ayrıca bu değerler, 8. Numunenin başlangıçtaki iletkenlik değerinin (16400 microhmos/cm) 1/40'ı değerindedir.



Şekil 7.23 8.Numune kullanılan klinoptilolitlerin geri yıkanması sırasında iletkenliğin zamanla değişimi.

Şekil 7.24'te 8: numune ile yapılan deneyde kullanılan klinoptilolitlerin geri yıkanması sırasında musluk suyu ve kolon çıkış sularındaki pH değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, çıkış sularının pH değerleri başlangıçta 10 civarında iken 1 saat gibi kısa bir süre içerisinde pH değerleri 8,5 değerinin altına düşerek Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği Sulama Suyu Kriterleri'ne göre I.Sınıf Su (çok iyi) sınıfına girmektedir.



Şekil 7.24 8. Numunenin desorpsiyonu sırasında kolon çıkış sularının pH değişimi.

Deneylerden çıkan sonuçlara dayanarak uygulanan en uygun şartlarda, çıkan deney sonuçları sulama suyu parametreleri bazında incelendiğinde, idrarın doğrudan uygulanmasına kıyasla muamele edilerek uygulanmasının daha avantajlı olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarında, idrarın başlangıç pH değeri sulama suyu kriterlerine uygun olmasına rağmen bekletildiğinde uygun olmadığı belirlenmiştir. Bunu yanında, idrarın başlangıç iletkenlik değeri SKKY teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu kalite parametrelerine göre V. Sınıf Su (zararlı) sınıfında bulunurken idrarın klinoptilolit ile muamelesi sonucunda II. Sınıf Su (iyi) kriterlerini sağladığı gözlenmiştir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atıksulardan amonyum gideriminde etkili bir yöntem olan klinoptilolit ile iyon değişimini kullanılarak idrardan amonyum geri kazanımı konusunda bilginin sınırlı olduğu görülmektedir. İdrardan amonyum geri kazanımı ile dolaylı yollardan gübre olarak kullanılabilirliğinin irdelenmesi konusunda yapılan bu çalışmada, idrarın tarımda kullanımı odaklı karakterizasyonu, klinoptilolit ile amonyumun tutulması ve desorpsiyon çalışmalarında aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- ✓ Taze idrarın karakterizasyonu çalışması sonucunda, incelenen parametrelerin pH haricinde, hiçbirinin değerlerinin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'ne uygun olmadığı görülmüştür. Bu durumda, idrarın tarımsal amaçlı gübre olarak direkt kullanımının sakıncalı olabileceği sonucuna varılmaktadır.
- ✓ Yapılan taze idrar karakterizasyonunda, tarımsal açıdan önemli bir parametre olan tuzluluğu temsilen kullanılan iletkenlik, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'nde V. Sınıf Su (zararlı) iletkenlik limitinin 6 misli bulunmuştur. Bu sonuç literatürde bulunan, %30'dan fazla idrar seyreltmelerinin bitkiye negatif etkisinin sebebi olarak da düşünülmektedir.
- ✓ Depolanmış idrarda iletkenliğin zaman içerisinde değişimi incelendiğinde, zamanla artış olduğu gözlenmiştir. İletkenlikte başlangıç değerinin 3 misline ulaşmıştır. Ayrıca bu değerlere sahip olan iletkenlik, tarımsal amaçlı kullanılabilir su limitinin 20 mislidir.
- ✓ Depolanmış idrarda, zaman içerisinde üre amonyum dönüşümünden dolayı ilk 20 gün içerisinde amonyum konsantrasyonu hızla artmaktadır. Yaklaşık 40 günden sonra amonyum konsantrasyonunda önemli miktarda değişim olmamakta amonyum konsantrasyonu, pratik olarak değişmeyen salınımlar göstermektedir. Amonyum konsantrasyonunun pratik olarak değişmediği günlerdeki konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonunun yaklaşık 20 katıdır.

- ✓ Depolanmış idrarda potasyumun zamanla değişimi gözleendiğinde, potasyumun amonyum gibi artış göstermediğı belirlenmiştir. Potasyum değeri başlangıç değerine yakın salınımlar göstermektedir.
- ✓ İdrarın tarımsal amaçlı kullanımında önemli bir diğer nokta olan pH değişimi zaman içerisinde incelenmiştir. Taze idrarda pH değeri, Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'nde I. Sınıf Su (çok iyi) değerlerine uygun olmasına karşın, zaman içerisinde yükselerek Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'nde IV. Sınıf Su (ihtiyatla kullanılabilir) limitleri arasında yer almıştır.
- ✓ Yapılan amonyumun klinoptilolit yüzeyinde tutulması deneylerinde 3 değişik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında % 100 geri devirli kolon yönteminin, sistemde olabilecek amonyak kaçağı ihtimalini azaltması ve klinoptilolit yapısının bozulmamasından dolayı daha avantajlı olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Jar test düzeneğıne alternatif olarak çalkalayıcı kullanılmış fakat çalkalayıcının amonyum tutulması veriminin jar testten düşük olduğu hesaplanmıştır.
- ✓ Beler Baykal vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi amonyum yüklemesi azaldıkça klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyumun arttığı görülmüştür.
- ✓ Jar test ile yapılan deneylerde, uygun koşullar sağlandığı takdirde % 92'lere varan amonyum tutulması verimi elde edilmiştir. % 100 geri devirli kolon çalışması ile Beler Baykal vd. (2004)'te tavsiye edilen 3 mg amonyum/g klinoptilolit yüklemesi uygulanmış ve uygun koşullarda % 97 amonyum tutulma verimi elde edilmiştir.
- ✓ Düşük potasyum yüklemelerinde yüksek potasyum tutulma verimi belirlenmiştir. Uygun koşullar sağlandığında, düşük potasyum yüklemesinde (0,93 mg potasyum/g klinoptilolit) % 97'lere varan potasyum tutulma verimi görülmüştür.
- ✓ Amonyum konsantrasyonu pratik olan değişmeyen bir numunede yapılan çalışma sonucunda, deney esnasında amonyum konsantrasyonunun potasyum

konsantrasyonun 5 misli olduğuunda, klinoptilolit yüzeyinde amonyumun potasyuma oranla çok daha fazla tutulduğu görölmüştür. Klinoptilolit iyon seçiciliği potasyuma karşı daha fazla olduğu bilinmesine karşı, bu durum konsantrasyon farkının çok fazla olması ile açıklanmaktadır. Aynı çalışma potasyum konsantrasyonunun, amonyum konsantrasyonun 5 misli olduğu durumda tekrarlandığında, klinoptilolit beklendiği gibi, yüzeyinde potasyumun daha yüksek oranlarda tuttuğu gözlenmiştir.

- ✓ Yüzeyde tutulma deneylerinde, üretilen amonyumla yüklü kullanılan klinoptilolitler ile desorpsiyon çalışması yapıldığında, geri kazanım ürününün amonyum konsantrasyonunun başlangıçta çok yüksek ancak kısa bir sürede hızla düştüğu gözlenmiştir. Başlangıçta ölçülen amonyum konsantrasyonu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğ Sulama Suyu Kriterleri'nde III:Sınıf Su (kullanılabilir)limitlerinin arasında yer almasına karşı, yüksek konsantrasyonun gübre değerin ön planda olduğu, itiraz edilecek bir durum olmadığı düşünölmektedir.
- ✓ Uygun şartlar sağlandığında desorpsiyon yöntemi ile klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum % 88'e kadar çıkan verimler ile oranında geri kazanılabilir olduğu görölmüştür.
- ✓ Uygun koşolların sağlanması durumunda iyon değişimi ile klinoptilolit yüzeyinde tutulan potasyumun, desorpsiyon yöntemi ile % 64'e varan oranlarda geri kazanılabildiği gözlenmiştir.
- ✓ Desorpsiyon işleminde musluk suyu kullanılarak pH'ın izlenmesi sonucu, pH değerin genel kısa bir süre içerisinde I. Sınıf Su limitleri içerisinde olduğu gözlenmiştir.
- ✓ İdrarın direkt kullanımına engel olan iletkenlik değeri izlendiğinde, yüzeyinde amonyum yüklü klinoptilolitlerin geri yıkanması sonucu, ilk andan itibaren ölçülen iletkenlik değerin, III. Sınıf Su limitleri arasında yer alarak tarımsal amaçlı kullanım için uygun olduğu görölmüştür.

Bu çalışmanın sonucunda, idrarın dolaylı yoldan gübre olarak kullanımında klinoptilolit ile muamelesi sonucunda, amonyum ve potasyum kullanılabilmesi adına ve tuzluluk konusunda çok avantajlı olduğu görölmüştür. Bu dolaylı kullanımın pratikte uygulaması iki şekilde olabilir: Birinci yöntem tarlalara amonyum ve

potasyum ile dolmuş klinoptilolitlerin serilmesi ve daha sonra yağmur suyu, kar suyu ve musluk suyu ile sulanması ile klinoptilolit yüzeyinde tutulmuş olan bu nütrientlerin toprağa karışmasını sağlamak olabilir. İkinci yöntem ise doymuş klinoptilolitlerin yıkanıp yüzeyinde amonyumu yıkandığı suya bırakmasını sağlayıp bu suyu sulama suyu olarak kullanmak olabilir.

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

- ✓ İdrardan iyon değişimi yöntemi ile klinoptilolit kullanılarak amonyum tutulması çalışması, klinoptilolit dane yapısının değişmediği kolon sistemleri ile yapılmalıdır.
- ✓ Taze idrara klinoptilolit eklenmesi ile oluşan ani amonyum konsantrasyonu artışının sebepleri araştırılmalı ve reaksiyon kinetiği konusunda çalışmalar yapılmalıdır.
- ✓ Yapılan geri kazanım çalışmalarında idrarda bulunan faydalı içeriklerin klinoptilolit yüzeyinde tutularak patojen, ilaç atıkları gibi zararlı maddelerin elimine edildiği olasılığı bulunduğu düşünülmektedir. Bu durumda, ileride yapılacak çalışmalarda, istenmeyen maddelerin ne kadarının elimine edildiğinin araştırılması önerilmektedir.
- ✓ Bundan sonra bu konu ile ilgili yapılacak çalışmada, idrardaki amonyum potasyum ilişkisi, klinoptilolit tarafından tutulmaları ve geri kazanımları konusu daha detaylı incelenmelidir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile literatürde eksikliği duyulan idrarda üre amonyum reaksiyonu hakkında tarımsal kullanımda çevre mühendisliği açısından önemli sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca idrarın dolaylı yoldan gübre olarak geri kazanılabilirliği konusunda başarılı sonuçlar ortaya konmuştur. Bu konuda ülkemizde önemli bir klinoptilolit rezervi bulunan Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin değerlendirilmesi ile ilgili olumlu sonuçlar çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Adamsson, M., Ban, Zs., Dave G.**, 2003. Sustainable utilization of human urine in urban areas- practical experiences, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- 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, *Proc. 13th Pasific Northwest ind. Waste Conf.* Washington State university, Pullman, Washington
- 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., Balkanay, C., Bayram, S., Buker G.**, 2005. A preliminary investigation for the indirect use of human urine for agricultural purposes, *1st IWA-ASPIRE Conference and Exhibition*, Signapore, (2005) (Sözlü sunuma kabul edildi).
- 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., 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., 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.
- Belçer Baykal, B., Çınar, S., Allar, A.**, 2003. Capacity of the Bigadiç clinoptilolite to remove ammonium, *Proceedings Environment 2003 Symposium*, 22–24 October, 2003, Middle East Technical University, Ankara, Turkey,172–179.
- Belçer Baykal, B., Oldenburg, M., Sekoulov, I.** ,1994. Post equalization of ammonia peaks, *Water Research*, **28** (9), 2039–2042.

- Belér Baykal, B., Oldenburg, M., Sekoulov, I.,**1996. The use of Ion Exchange in Ammonia Removal Under Constant and Variable Loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726.
- Champe, P.C.& Harvey, R.A.,**1997. Biyokimya, 2. Baskı, Nobel Kitapevleri.
- Booker, N.A., Cooney, E.L., 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.
- Chmielewska Horvathova, E., Konecny, J., Bosan, Z. ,**1992 Ammonia removal from tannery wastewaters by selective ion exchange on Slovak clinoptilolite, *Acta hydrochim. hydrobiol.***20**, 260–272.
- Clemens, J., Simons, J.,** 2003. The use of separated urine as mineral fertilizer, *Institution of Plant Nutrition, University of Bonn*.
- Çınar, S. ve Belér 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, Bulgaristan.
- Çınar, S.,** 2003. Bigadiç Klinoptiloliti ile Sulardan Amonyum Giderimi ve Kalsiyum Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- DPT,** 1996. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu raporu, Cilt-1, Lületeşi Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No : DPT : 2421 – ÖİK: 480,Mart.
- Ersöy, B.,** 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerinin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- 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., 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.
- Gisvold, B., Ödegard, H., 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., 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
- Hlavay, J., Vigh, Gy. , Olaszi, V., 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.

- Instruction Manuel Ammonia Electrode**, 1997. Model 95-12, Orion Reserach, USA.
- İnan, H. ve Beler Baykal,B.**, 2004. Clinoptilolite: A Possible support Material for Nitrifying Biofilms for Effective Control Of ammonium Effluent Quality, 4th International Black Sea Conference on Environmental Protection Technologies for Coastal Areas, 9-11 Haziran, Varna, Bulgaristan.
- İnan, H.**, 2001. Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/ Ammonyak 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. ve Weatherley, L.R.**, 2003. Ammonia Removal from Wastewater by Ion Exchange in the Presence 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., Stenström, T.-A.**, 1999. Source Separation of Urine, *Wasser & Boden*, **51**(11),21-25.
- Kirchmann, H. ve Pettersson S.**, 1995. Human Urine- Chemical composition and fertiliser use efficiency.*Fertilizer Research* **40**, 149-154. Luwre academic publisers.
- Komarowski, S., 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.
- Larsen,T. ve 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.
- Lienert, J., Haller, M., Berner, A., Stauffacher, M., Larsen, T.A.**, 2003. How farmers in Switzerland perceive fertilizers from recycled anthropogenic nutrients (urine), *Water Science and Technology*, **48**, 47-56.
- Menteş, N.K. & Menteş G.**, 1976. 14. Baskı,Fizokolojik Kimyaya Bakış, Ege Üniversitesi Matbaası, Large Tıpsal Yayınları.
- Mercer, B. W., Ames L.L., Thouhill, C.J., Van Sleyke, W.J., 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**, 1991. Wastewater Engineering- Treatment, Disposal and reuse, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Singapore.
- Nguyen, M.L., Tanner, C.C.**, 1998. Ammonium removal from wastewater using natural New Zealand zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research* **41**, 427-446.
- Oldenburg, M., Sekoulov, I.**, 1995. Multipurpose filter with ion exchanger for the equalization of ammonia peaks, *Water Science and Technology*, **32**(7), 199-206.
- 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.
- Otterpohl, R.**, 2003. New Technonological development in ecological sanitation, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Pahl-Wostl, C., Schönborn A., Willi, N., Muncke, J., Larsen, T.A.**, 2003. Investigating consumer attitudes towards the new technology of yrine separtion. *Water Science and Technology*, **48** (1), 57–65
- Palmquist, H., Jönsson, H.**, 2003. Urine, faeces, greywater, and biodegradable solid waste as potential fertilizers, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Pinsem ,W.**, 2003. Composting with humna urine: plants fertiliser approach, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Pinsem, W., Sathreanranon, K., 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.
- Prajapati, K. M., Gajurel, D.R.**, 2003. Nutrient removal by different vegetable plants from source separated urine, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Schoeman, J.J.**, 1986. Evaluation of a South African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water, *Water SA*, **12**(2), 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., Clemens, J.**, 2003. The use of separated human urine as mineral fertilizer, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.
- Sirkecioğlu, A. ve Erdem Şenatarlar, A.**, 1995. Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadiç Clicoptilolite, *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, **19**, 199–405.

Sirkecioğlu, A.,1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1991.

Vinneras, B., 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., Stintzing A.R., 2003. Tentative guides for agricultural use of urine and faeces, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.

Weber, W.J., 1972. Physicochemical processes for water quality control, *Wiley-Interscience*, New York.

Werner, C., Abdoulaye Fall, P., Schlck, J., Mang, H., 2003. Reasons for and Principles of Ecological Sanitation, *2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, Lübeck, Baltic Sea, Germany.

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir.

Yücel, H., 1987. Zeolitler ve Uygulama Alanları, *III. Ulusal Kil Sempozyumu*, 21-27 Eylül, Bildiriler. 391-402.

<http://www.gtz.de/ecosan/download/tagungsband.pdf>

<http://www.fao.org/docrep/T0551E/t0551e04.htm>

<http://www.gtz.de/ecosan/download/sida-ecosan-en.pdf>

www.mam.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

H.Serra Bayram 1981 yılında Kayseri’de doğdu. 1998 yılında Kayseri Fen Lisesi’nden mezun oldu. 2003–2004 seneleri arasında İngilizce hazırlık okudu. 2003 yılında İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2003 yılından bu yana İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı’nda yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.