

**DENİZ SUYUNUN MAGNEZYUM KAYNAĞI
OLARAK MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT
ÇÖKTÜRMESİNDE KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Aytuğ DEMİRDİLEK
501001922**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2002**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Olcay TÜNAY
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Nursen İPEKOĞLU (İ.T.Ü.)**

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, yönlendirilmesinde ve sonuçlandırılmasındaki katkıları ve desteklerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a, her konuda göstermiş olduğu sabır ve yardımlardan dolayı sayın hocam Doç. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya, tez çalışmam süresince her an yanımda olup her konuda yardıma koşan sevgili arkadaşım Araş. Gör. Tuğba ÖLMEZ'e, laboratuvar çalışmam boyunca aynı havayı soluduğum güzel arkadaşlarım Gökhan ÖZALP'e, Beyza SAMUK'a, Dilek YILMAZOĞLU'na, Özden ŞEREMET'e, Deniz KAPTAN'a, Seçil ÇINAR'a, Serdar DOĞRUEL'e ve Hakan DULKADİROĞLU'na, İTÜ Çevre Müh. Laboratuvar çalışanlarına ve her zaman yanımda olan biricik aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2002

Aytuğ DEMİRDİLEK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2. Konunun Amacı ve Kapsamı	2
2. MAP ÇÖKTÜRMESİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. MAP Çöktürmesi İle İlgili Teorik Esaslar	3
2.2. MAP Çöktürmesi Uygulama Esasları	5
2.3. MAP Çöktürmesi Uygulamaları	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	18
3.1. Yaklaşım ve Planlama	18
3.2. Materyal ve Metod	21
3.3. Deniz Suyunun Karakterizasyonu ve Karışım Oranlarının Değerlendirilmesi	21
3.3.1. Deniz Suyunun Karakterizesyonu	21
3.3.2. Karışım Oranlarının Değerlendirilmesi	24
3.4. Sentetik Numuneler ile Yapılan Deneysel Çalışma	26
3.5. Atıksu Numuneleri ile Yapılan Çalışma	31
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	44

TABLO LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O kristallerinin % ağırlık bakımından içeriği	3
Tablo 2.2	Kompleks türlerin dikkate alındığı durumda çöktürme sonrası ortamda oluşacak türler	5
Tablo 2.3	MAP çökeleğini oluşturan iyonların zamana bağlı olarak giderim yüzdesi	9
Tablo 2.4	Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri	10
Tablo 3.1	Deniz suyunun ana içeriği	22
Tablo 3.2	Deniz suyunun bazı elementleri için konsantrasyonlar	23
Tablo 3.3	Marmara Denizi'nden alınan deniz suyunun karakterizasyonu	24
Tablo 3.4	İyonik gücün etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları	27
Tablo 3.5	Kalsiyum iyonlarının etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneyin sonuçları	28
Tablo 3.6	Kalsiyum iyonlarının CaCO ₃ katısı şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılması için yapılan deneylerin sonuçları	29
Tablo 3.7	Kalsiyum iyonlarını Ca ₃ (PO ₄) ₂ şeklinde çöktürmek için yapılan deneylerin sonuçları	30
Tablo 3.8	Deniz suyu kullanılarak uygulanan MAP çöktürmesi deney sonuçları	31
Tablo 3.9	Biyolojik olarak arıtılmış deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi sonuçları	32
Tablo 3.10	Deri endüstrisi atıksu numunesinin karakterizasyonu	33
Tablo 3.11	Atıksu numunelerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi sonuçları	34
Tablo 3.12	% 17,2 seyrelme ile yapılan deney sonuçları	35
Tablo 3.13	% 25 seyrelme ile yapılan deney sonuçları	36

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Amonyum ve fosfat iyonlarının çözünürlüklerinin pH'la değişimi	6
Şekil 2.2	MAP çökeleği kütlelerinin pH'a bağlı olarak değişimi	7
Şekil 2.3	Değişik Mg:NH ₄ :PO ₄ oranlarında pH'a bağlı olarak amonyak giderim %'sindeki değişimler	8
Şekil 2.4	Değişik pH'lar için amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi	9
Şekil 2.5	Amonyak gideriminde sıcaklığın etkisi	10
Şekil 2.6	MgCl ₂ ve MgO'nun 1.2:1:1.2, Mg:NH ₄ :PO ₄ oranlarında amonyak giderimi üzerinde karşılaştırılması	12

ÖZET

Azot alıcı ortamlarda oluşturduğu olumsuz etkiler sebebiyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Azot içeren atıksular, miktara bağlı olarak alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olurlar. Bu nedenle, azot ileri düzeyde arıtılması gereken bir parametre olarak düşünülmekte ve günümüzde, azot gideriminde kullanılan proseslerin geliştirilmesini sağlayacak araştırmalara daha fazla önem verilmektedir.

Atıksularda bulunan azot türleri çok çeşitlilik göstermektedir. Atıksularda azot giderimi, biyolojik azot giderimi, yüksek pH'da sıyırma gibi farklı yollarla gerçekleştirilebilir. Son yıllarda gelişmekte olan bir diğer proses ise magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesiyle azot giderimidir. MAP çöktürmesinde, atıksularda, amonyumun MAP katısı şeklinde çökmesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada, MAP çöktürmesi prosesinde kullanılan $MgCl_2$ gibi magnezyum tuzlarının yerine içerisinde doğal olarak magnezyum bulunan deniz suyunun, MAP çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk aşamada sentetik numunelerde, deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak kullanılması durumunda çöktürme verimini etkileyeceği düşünülen parametreler incelenmiştir. Yapılan bu araştırmanın sonucunda, deniz suyu ilavesiyle oluşacak iyonik güç artışının ihmal edilebilecek bir faktör olduğu, çöktürme işlemi sırasında girişim yapan kalsiyum iyonlarının karbonat ilavesiyle giderilemeyeceği fakat kalsiyuma stokiometrik olarak fosfat iyonu ilavesi durumunda girişimin engellenebileceği ve çıkış amonyak konsantrasyonlarında istenilen verimin elde edilebileceği bulunmuştur. Elde edilen tüm bu verilerin ışığında deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında ise elde edilen çıkış değerleri kimyasal madde ilavesi ile gerçekleştirilen deneylere paralellik göstermiştir.

Deniz suyunun, MAP çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak kullanılabilirliğinin sentetik numuneler üzerinde görülmesinin ardından, oldukça karmaşık bir yapıya sahip olan deri endüstrisi atıksuyu numunesi üzerinde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunu kullanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucunda, elde edilen çıkış konsantrasyonlarının literatürde bulunan ve stokiometrik kimyasal madde ilavesiyle gerçekleştirilen bir uygulamanın çıkış konsantrasyonları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre, deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulaması literatürde bulunan uygulama ile paralellik göstermektedir.

Tüm bu değerlendirmelerin sonucunda, MAP öktürmesi uygulamalarında düşük konsantrasyonda amonyak içeren endüstriyel atıksulardan amonyak giriimi için magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğinin mümkün olduğu görölmüşür. Atıksu bünyesinde, deniz suyu ile karışım sonrası yaklaşık 100 mg/lt olan amonyak konsantrasyonu MAP öktürmesi sonucunda 55 mg/lt konsantrasyonuna inmiştir.

USING SEA WATER AS A MAGNESIUM SOURCE IN THE MAP PRECIPITATION

SUMMARY

Nitrogen has to be evaluated carefully, because of the negative effects on the receiving waters of eutrophication. For this reason, nitrogen is considered as a parameter that needs advanced treatment. Recently, new and advanced processes for the removal of nitrogen from wastewaters have been developed.

Nitrogen may be found in wastewaters as many forms. There are several nitrogen removal methods such as biological nitrogen removal, and $\text{NH}_3 - \text{N}$ stripping at high pH values. Another developing process for nitrogen removal is magnesium ammonium phosphate precipitation.

In this study, use of sea water as a natural magnesium source instead of magnesium salts like MgCl_2 for magnesium ammonium phosphate precipitation was investigated. For this scope, the parameters, that may affect the precipitation efficiency, was investigated in the synthetic samples. At the end of this investigation, it was found that the ionic strength that has increased by addition of sea water, will be acceptable. The interference of the calcium ions cannot be eliminated by addition of carbonate ions, but the addition of excess phosphate reduced the interference of the calcium ions.

In the second step, sea water was used as a magnesium source in the MAP precipitation and the results compared well with in the synthetic samples.

After proving the use of sea water as a magnesium source, MAP precipitation was realized by using sea water as the magnesium source for the leather industry wastewater sample as an application. The results fit the application results presented in the literature.

Consequently, it was seen that sea water is a suitable source of magnesium for the MAP precipitation applications in the industrial wastewaters.

1. GİRİŞ

1.1 Konunun Anlam ve Önemi

Bazı endüstrilerden, anaerobik reaktörlerden ve hayvan yetiştirme alanlarından kaynaklanan atıksular, bünyelerindeki yüksek miktarlardaki azot, fosfor ve askıda katı maddelerden dolayı gerek atıksu arıtma proseslerinde gerekse çevrede önemli sorunlara neden olurlar. Bu nedenle, atıksulardaki nütrientlerin arıtma veriminin arttırılması gerekir. Atıksulardan fosfor uzaklaştırma metotları olarak genellikle alümin ($Al_2(SO_4)_3$) veya demir klorürlerin ($FeCl_2$ veya $FeCl_3$) ilavesi gibi konvansiyonel kimyasal çöktürme yöntemleri kullanılır. Kimyasal ön arıtma, organik maddelerin ve fosforun giderilmesinde verimli olmakla birlikte azot giderimi için uygun bir yöntem değildir. Günümüzde azot giderme yöntemleri olarak uygulanan biyolojik ve fiziksel – kimyasal yöntemler ele alındığında, bunların maliyetlerinin yüksek olduğu, işletim ve bakım problemleri çıkardıkları görülmektedir. Bu hususlar göz önüne alındığında, son yıllarda amonyak çöktürmesi için kullanılan MAP çöktürmesi prosesi, uygulama kolaylığı, elde edilen verimin yüksek oluşu ve magnezyum amonyum fosfat çökeleğinin ekonomik açıdan değer taşıması sebebiyle daha ayrıntılı olarak araştırılması gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kimyasal çöktürmede maliyeti arttıran en önemli unsur, kimyasal madde ilavesidir. Bu nedenle, araştırılması gereken konuların başında bu maliyeti en aza indirecek alternatif kimyasal maddelerin incelenmesi gelmektedir.

1.2 Konunun Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, magnezyum amonyum fosfat (MgNH_4PO_4) çöktürmesiyle azot gideriminde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğinin teorik ve uygulama esasları açısından araştırılmasıdır. Çalışmada ayrıca deri endüstrisi atıksuları üzerinde bir uygulama gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

Birinci bölüm, yapılan çalışmanın tanımını, önemini, amaç ve kapsamını içermektedir.

İkinci bölümde magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile ilgili teorik esaslar verilmiştir. Bu bölümde, pH, dozaj, kullanılan Mg^{2+} kaynakları, kinetik, sıcaklık gibi uygulama esaslarından bahsedilmiştir. Ayrıca literatürde bulunan MAP çöktürmesi ile ilgili çalışmalardan örnekler de bu bölümde sunulmuştur.

Üçüncü bölümde konuyla ilgili yapılan deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Deniz suyunun karakterizasyonu yapılmış ve karışım oranlarının değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Sentetik numuneler ve endüstriyel atıksu numuneleri ile yapılan deneyler anlatılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın genel bir değerlendirilmesi yapılarak çalışma sonuçları verilmiş; MAP çöktürmesinde Mg^{2+} kaynağı olarak deniz suyunun kullanılmasının uygulanabilirliği açıklanmıştır.

2. MAP ÇÖKTÜRMESİ VE UYGULAMALARI

2.1 MAP Çöktürmesi ile İlgili Teorik Esaslar

Atıksulardan amonyak ve fosfat giderimi için uygulanan magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ilk olarak 1939 yılında tanımlanmıştır (Parson ve diğ., 2001). Bu konudaki ilk çalışmalar, MAP'ın anaerobik sistemlerde boru çeperlerinde ve teçhizat yüzeylerinde birikmesi sonucu oluşan problemlerin giderilmesi amacıyla yapılmıştır. Daha sonra nütrient bakımından zengin atıksulara magnezyum tuzlarının eklenmesiyle amonyak ve fosfatın MAP çöktürmesi ile katı faza geçirilerek giderilmesi yaklaşımı oluşmuştur. Azot ve fosforun alıcı ortamlarda meydana getirdiği ötrofikasyonun önlenmesi için son yıllarda gittikçe sıkılaştırılan standartların sağlanması amacıyla nütrient giderimi konusundaki çalışmalar artmıştır. Diğer amonyak giderme yöntemleri ile karşılaştırıldığında MAP çöktürmesi, uygulama kolaylığı, yüksek verim, aynı anda iki nütrientin giderimi ve elde edilen çökeltinin ekonomik olarak değer taşıması gibi sebeplerden dolayı öne çıkmaktadır. MAP, zengin fosfor içeriğine ve ısıya olan dayanıklılığına bağlı olarak gübrenin ham maddesini oluşturabilir (Kumashiro ve diğ., 2001). Ayrıca MAP, düşük tuz konsantrasyonuna bağlı olarak toprağın elektrik iletkenliğini arttırmaz (Kumashiro ve diğ., 2001). MAP'ın molekül ağırlığı 245 g / mol olup 1 g $\text{NH}_4 - \text{N}$ 18 g MAP oluşturmaktadır (Shin ve Lee, 1997). $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin % ağırlık bakımından içeriği Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin % ağırlık bakımından içeriği
(Durrant ve diğ., 1999)

İçerik	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun teorik kompozisyonu (% ağırlık)
Mg	9.8
NH_4	7.3
PO_4	38.8
H_2O ve organikler	44.1

Son yıllarda özellikle amonyak konsantrasyonu yüksek, zehirli madde içerebilen atıksularda; örneğin deri endüstrisi, mezbaha endüstrisi, gübre endüstrisi, baskı ve boyama işlemlerini içeren tekstil endüstrisi atıksularında ve çöp sızıntı sularında MAP çöktürmesi uygulamaları nütrient gideriminde ağırlık kazanmıştır (Zengin, 2001).

Bu bölümde, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MAP) çöktürmesinin teorisi ile ilgili esaslara yer verilmiştir.

Amonyak içeren bir atıksuya magnezyum ve fosfat tuzları ilave edildiğinde, pH ve eklenen madde oranlarına göre magnezyum amonyum fosfat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnezyum fosfat [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] ve magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) katı fazları oluşabilmektedir (Kolçak, 1999). Magnezyum fosfat ve magnezyum hidroksit oluşması iyon çarpımlarının çözünürlük çarpımlarından yüksek olması halinde mümkündür. Magnezyum fosfatın çözünürlük çarpımı su içeriğine göre değişir. Magnezyum fosfat, susuz, 8 sulu ve 22 sulu olabilmekle beraber çalışılan pH aralığında $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 'nun oluşumu söz konusudur. Magnezyum fosfat ve magnezyum hidroksit katı fazlarının çözünürlük çarpımları denklem 2.1 ve denklem 2.2'de verilmiştir.

$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 10^{-23.10} \quad (2.1)$$

$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-10.7} \quad (2.2)$$

Sistemde kompleks oluşturuucu iyonların mevcudiyeti durumunda çözünürlük artacak ve çöktürme verimi düşecektir. MAP çöktürmesi üzerinde etkisi olabilecek türler; MgPO_4^- , MgHPO_4^0 , $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$, MgOH^+ , NaHPO_4^- , NaPO_4^{2-} 'dir (Kolçak, 1999). Buna göre, kompleks türlerin dikkate alındığı durumda çöktürme sonrası ortamda oluşacak türler Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Kompleks türlerin dikkate alındığı durumda çöktürme sonrası ortamda oluşacak türler

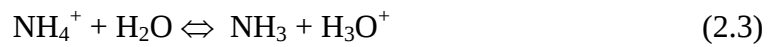
KATI FAZ	ORTAMDAKİ İYONLAR
MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	Mg ²⁺ , H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₃ , NH ₄ ⁺ , MgPO ₄ ⁻ , MgHPO ₄ ⁰ , MgH ₂ PO ₄ ⁺ , MgOH ⁺ , NaHPO ₄ ⁻ , NaPO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , H ⁺ , OH ⁻

Sentetik sistemlerde MAP çöktürmesi için ilave edilen tuzlardan dolayı, atıksularda ise hem ilave edilen hem de yapılarındaki tuzlardan dolayı iyonik güç yüksek olmaktadır. İyonik gücün fazla olduğu durumlarda MAP'ın çözünürlüğü artmakta ve buna paralel olarak da ortamdaki çözünmüş madde miktarındaki fazlalıktan dolayı çökeltme verimi düşük olmaktadır. Ayrıca MAP çözünürlüğü, atıksularda sitrik asit gibi kompleks yapıcı diğer maddelerin bulunmasına bağlı olarak artış gösterir. Bunu önlemek için reaksiyona giren maddelerden birini yada daha fazlasını aşırı dozlamak gerekir (Durrant ve diğ., 1999).

2.2 MAP Çöktürmesi Uygulama Esasları

Bu bölümde, MAP çöktürmesi uygulamalarında pH, dozaj, reaksiyon süresi, sıcaklık, Mg²⁺ kaynakları gibi esaslar açıklanmıştır.

Amonyak azotu aşağıdaki denkleme göre pH'ın bir fonksiyonu olarak NH₄⁺ ve NH₃ arasında bir dağılım gösterir;

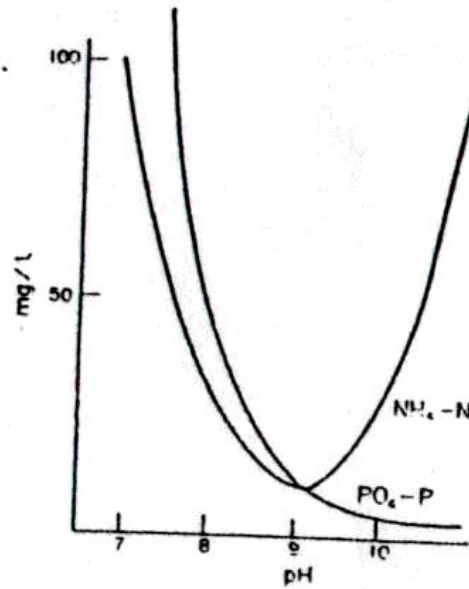


denge sabiti (K_a) ise;

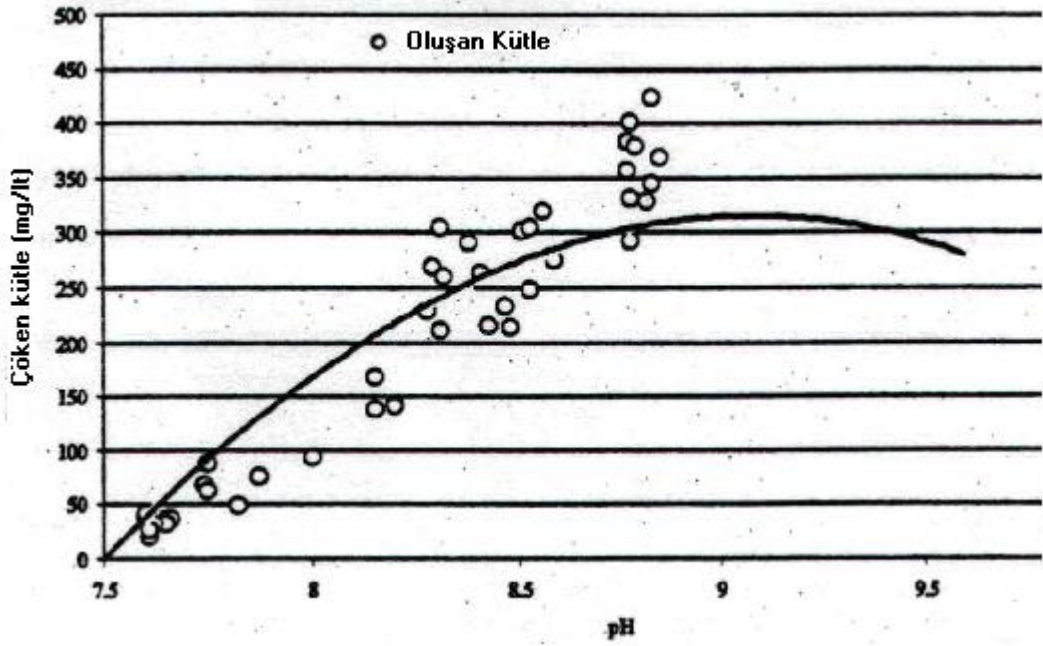
$$K_a = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = 5,7 \cdot 10^{-10} \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır. Yüksek pH değerlerinde, açık hava ile dengede olması halinde Henry Yasası'na göre amonyağın sıyrılması gerçekleşir (Çelen ve Türker, 2001). MAP çöktürmesinde, amonyağın minimum çözünürlüğe sahip olduğu pH aralığı 8 – 10 olarak verilmiştir (Tünay ve diğ., 1999; Schulze – Rettmer, 1991). Pace ve diğerleri (1999) tarafından yapılan bir çalışmada en yüksek amonyak giderim

verimine pH 9.5'ta ulaşılmıştır. Shin ve Lee (1997) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise pH 10.5'a doğru çıkıldıkça amonyağın % 82.6'sı, fosforun ise % 97'si giderilmiştir. Stratful (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ise pH 7'de MAP ktrmesi gerçekleşmezken, pH 7.5'ta çok küçük miktarlarda MAP çökeleğinin oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca pH 8.5 – 10 aralığında fosfatın % 85'i, pH 9 – 10 aralığında ise magnezyumun % 97'si giderilmiştir. Tüm bu kaynaklar ışıkında MAP ktrmesi uygulamalarında pH 7.5'ten itibaren pH arttıkça MAP'ın çözünürlüğünün azaldıkı dolayısıyla çökelme veriminin arttıkı söylenebilir. şekil 2.1'de amonyum ve fosfat iyonlarının çözünürlüklerinin pH'la değişimi görülmektedir. şekil 2.2'de ise oluşan MAP keleği kütlesinin pH'a bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



şekil 2.1 Amonyum ve fosfat iyonlarının çözünürlüklerinin pH'la değişimi
(Schulze-Rettmer,1991)



Şekil 2.2 MAP çökeleği kütlesinin pH'a bağlı olarak değişimi (Parsons ve diğ.,2001)

MAP çöktürmesi için gerekli pH ayarlaması genellikle sodyum hidroksit (NaOH) ve magnezyum oksit (MgO) çözeltileri kullanılarak yapılır (Dempsey, 1997).

MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyağın giderilmesi için atıksulara Mg^{2+} ve PO_4^{3-} tuzları ilavesi gerekmektedir. İlave edilen bu tuzların dozajları amonyak giderim verimi açısından oldukça önem taşımaktadır. MAP oluşumu için bileşenlerin molar oranları en az $1(Mg^{2+}):1(NH_4^+):1(PO_4^{3-})$ olmalıdır (Durrant ve diğ., 1999). Bununla beraber, yan ürün oluşturacak diğer türlerin atıksuda bulunması halinde deneysel olarak gözlenen oranlar MAP şeklinde optimum amonyağın giderimi için farklılık gösterir (Çelen ve Türker, 2001).

Kumashiro ve arkadaşları (2001) tarafından Mg^{2+} kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak yapılan çalışmalar göstermiştir ki Mg/P oranı yükseldikçe, çözünmüş P giderim oranı da artmaktadır. % 70 P giderim oranına ulaşmak için Mg/P oranının 1.5'tan yüksek olması gerekmektedir.

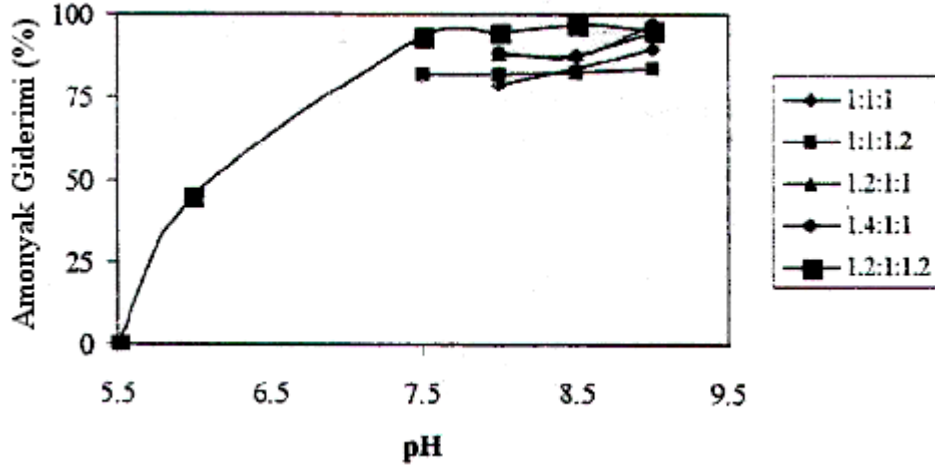
Pace ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ise MAP gideriminin, hem $[Mg^{2+}]$ hem de $[PO_4^{3-}]$ konsantrasyonlarının N/Mg/P molar oranlarının 1/2.4/2.4 olacak şekilde artırılması ile % 60'tan % 80'e çıktığı belirtilmiştir. Fakat fazla Mg ve P ilavesi başlangıç NH_4^+ konsantrasyonlarının düşük olduğu durumlar

için önemli gelişmeler sağlamaktadır. Giriş NH_4^+ konsantrasyonlarının yüksek olduğu durumlarda ise N/Mg/P molar oranlarının 1/1.2/1.2 olacak şekilde arttırılması daha verimli sonuçlar vermiştir.

Miles ve Ellis (2001) tarafından anaerobik ardışık kesikli reaktör çıkış sularında yapılan çalışmalarda 1/1.25/1 molar oranlarını sağlayacak şekilde $\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ ilavesiyle pH 9.5'ta maksimum % 88 amonyak giderimi elde edilmiştir.

Schulze - Rettmer (1991)'e göre MAP çöktürmesi için molar oranlar $\text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = 1 : 1 : 1$ olacak şekilde kesin kimyasal şartlara ihtiyaç vardır.

Çeşitli $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranlarında pH'a bağlı olarak amonyak giderim %'sindeki değişimler Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Değişik $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranlarında pH'a bağlı olarak amonyak giderim %'sindeki değişimler (Çelen ve Türker, 2001)

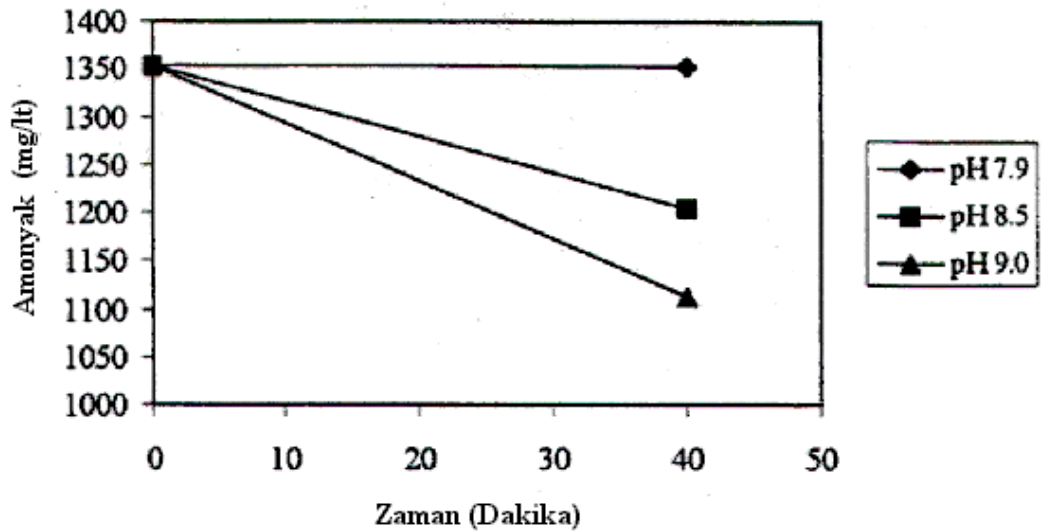
MAP çöktürmesi uygulamalarına seçilen reaksiyon süreleri uygulamacılara göre çok çeşitlilik göstermektedir. Reaksiyon süresinin 1 dakikadan 180 dakikaya çıkartılmasıyla MAP çökeleğinin kristal çapı maksimum 0.1 mm'den 3 mm'ye çıkmaktadır (Stratful, 2001). Tablo 2.3'te MAP çökeleğini oluşturan iyonların zamana bağlı olarak giderim yüzdesi verilmiştir.

Tablo 2.3'te MAP çökeleğini oluşturan iyonların zamana bağlı olarak giderim yüzdesi (Stratful, 2001).

Zaman	Mg ²⁺ giderimi	NH ₄ ⁺ giderimi	PO ₄ ³⁻ giderimi
1 dakika	% 91	% 49	% 87
60 dakika	% 96	% 55	% 95
180 dakika	% 95	% 51	% 91

Amonyak ve fosfor giderimi için minimum 10 dakikalık reaksiyon gerekmektedir. Bununla beraber 60 dakika sonunda fosforun küçük bir kısmı çözülmemektedir (Shin ve Lee, 1997).

Çelen ve Türker (2001) tarafından yapılan çalışma ile reaksiyonun dengeye ulaşması için gerekli zaman 40 dakika olarak belirtilmiştir. Şekil 2.4'te pH 7.9, 8.5 ve 9.0 değerlerindeki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Değişik pH'lar için amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi (Çelen ve Türker, 2001)

Sıcaklığın MAP çöktürmesi üzerindeki etkisi farklı şekillerde kendini gösterir. Sıcaklık düştükçe MAP'ın çözünürlüğü de azalır (Schulze – Rettmer, 1991). Bu özellik, soğuk iklime sahip bölgelerde diğer azot giderme yöntemlerine göre MAP çöktürmesinin önemli avantajlarından biridir. Sıcaklık 0°C'den 20°C'ye arttıkça MAP çözünürlüğü de artış gösterir. Fakat 20°C'den yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça

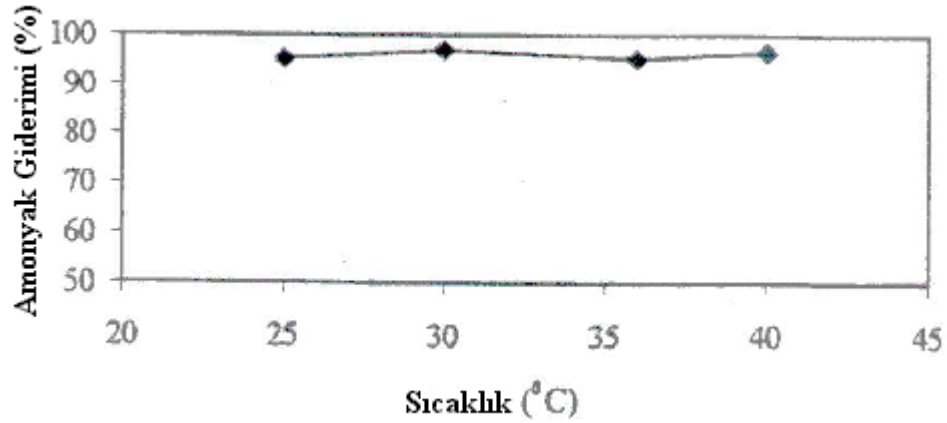
çözünürlük değişiklik göstermez (Durrant ve diğ., 1999). MAP çöktürmesi için optimum sıcaklık ise 25°C olarak verilmiştir (Maekawa ve diğ., 1995). Sıcaklığın bir diğer etkisi de magnezyum amonyum fosfatın çözünürlük çarpımı üzerinedir. Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir. Şekil 2.5'te ise amonyak gideriminde sıcaklığın etkisi gösterilmiştir.

Tablo 2.4 Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri (Zengin, 2001)

Sıcaklık (°C)	pKç
25	13.12
35	12.97
38	12.94
45	12.84

$$pKç = - \log ([Mg^{2+}].[NH_4^+].[PO_4^{3-}]) \quad (2.5)$$

$$Kç = [Mg^{2+}].[NH_4^+].[PO_4^{3-}] \quad (2.6)$$



Şekil 2.5 Amonyak gideriminde sıcaklığın etkisi (Çelen ve Türker,2001)

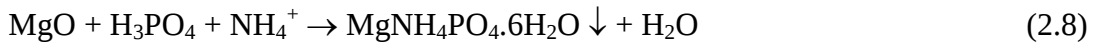
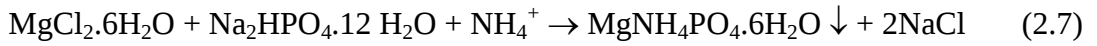
MAP çöktürmesi uygulamaları genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için oda sıcaklığı çöktürme için optimum sıcaklık olarak kabul edilebilir

Atıksulardan MAP çöktürmesi ile amonyak ve fosfor giderimi prosesinde çökelmeyi sağlamak amacıyla sisteme dışarıdan kimyasal ilavesi gerekir. Sisteme kimyasal madde eklenmesinde amaç N/Mg/P molar oranlarının istenilen seviyeye

getirilmesidir. MAP çöktürmesi uygulamalarının bazılarında atıksuda amonyak, bazılarında fosfat bazılarında ise her ikisi birden bulunabilir. Amonyak iyonlarının stokiyometriyi sağlayamadığı durumlarda NH_4^+ kaynağı olarak genellikle NH_4Cl ile NH_4OH kullanılır. NH_4OH kullanımının sistemin pH'ının ayarlanmasına da katkısı vardır. Fosfat iyonlarının stokiyometriyi sağlayamadığı durumlarda PO_4^{3-} kaynağı olarak ise H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ kullanılarak molar oranlar sağlanır.

MAP çöktürmesi prosesinde önemli bir konu ise Mg^{2+} kaynaklarıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda, farklı magnezyum tuzları kullanıldığı gibi içerisinde magnezyum bulunan deniz suyu gibi kaynakların da magnezyum kaynağı olarak kullanıldığı görülmüştür.

Li ve diğerleri (1999) tarafından yapılan bir çalışmada $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'in MAP çöktürmesi ile giderimi prosesinde magnezyum kaynağı olarak üç kimyasal madde kombinasyonu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} + \% 85 \text{ H}_3\text{PO}_4$ ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. İhtiyaç duyulan kimyasal maddelerin teorik olarak hesaplanabileceği denklemler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:

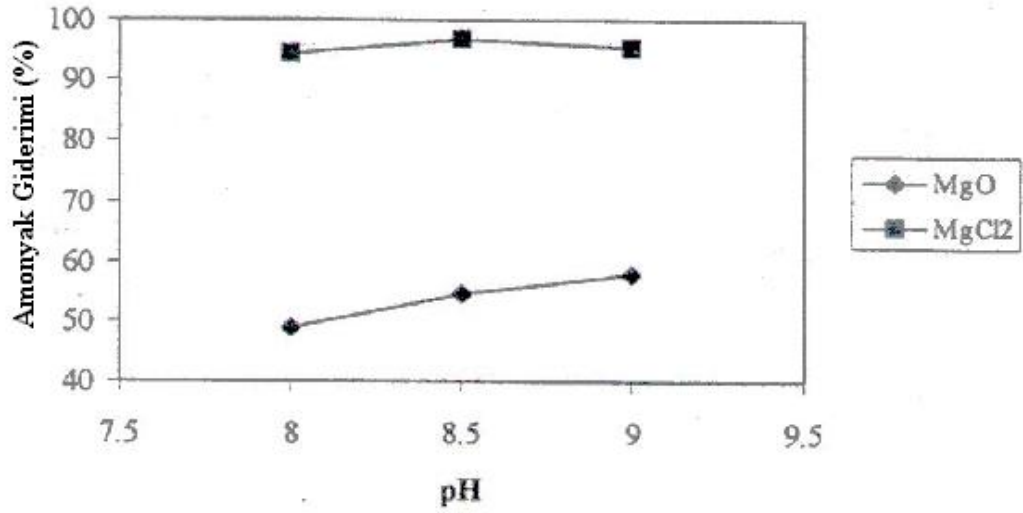


Parson ve diğerleri (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ise MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) çözeltisi kullanılmıştır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin kullanılmasının hem magnezyum kaynağı olarak kullanılması hem de pH optimizasyonu için kullanılması olmak üzere çift fonksiyonu vardır. Böylece pH ayarı için NaOH ihtiyacını minimize eder. MgCl_2 ile karşılaştırıldığında $\text{Mg}(\text{OH})_2$ daha yavaş reaksiyon vermektedir.

Shin ve Lee (1997), yaptıkları MAP çöktürmesi uygulamalarında $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve deniz suyu kullanmışlardır. Magnezyum kaynağı olarak MgO kullanılması pH ayarlaması için NaOH kullanılmasını gerektirmeyerek arıtma maliyetini düşürür

(Dempsey,1997). Fakat magnezyum kaynağı olarak MgO kullanılması halinde MgNH_4PO_4 kristalizasyonu için ihtiyaç duyulan karıştırma zamanı artış göstermektedir (Stefanowicz ve diğ., 1992).

MgCl₂ ve MgO'nun 1.2:1:1.2, Mg:NH₄:PO₄ oranlarında amonyak giderimi üzerinde karşılaştırılması Şekil 2.6'da gösterilmiştir



Şekil 2.6 MgCl₂ ve MgO'nun 1.2:1:1.2, Mg:NH₄:PO₄ oranlarında amonyak giderimi üzerinde karşılaştırılması (Çelen ve Türker, 2001)

2.3 MAP Çöktürmesi Uygulamaları

Yapılan literatür incelemesi çerçevesinde MAP çöktürmesi üzerine yapılan birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda, MAP çöktürmesi teorik ve uygulama esasları bakımından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Li ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, bir ön arıtma prosesi olarak MAP çöktürmesinin Hong Kong'da düzenli depolama alanlarından toplanan ham çöp sızıntı suyunda 5000 mg/l'ten fazla NH₄-N konsantrasyonlarında, NH₄-N gideriminde verimli olduğu gözlenmiştir. Bu amaçla yapılan deneyde, verimli şekilde MAP çöktürmesi oluşturmak için değişik stokiometrik oranlarda üç kimyasal kombinasyonu ($\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} + \% 85 \text{ H}_3\text{PO}_4$ ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2.\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu çalışmada, $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ mol oranları 1 : 1 : 1 olacak şekilde $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ kullanılması

durumunda yüksek amonyum giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, minimum MAP çözünürlüğünün elde edildiği pH aralığı 8,5 ile 9 arasında bulunmuştur. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanımıyla arıtılmış çöp sızıntı suyunda yüksek tuzluluğa, peşi sıra gelen biyolojik arıtma prosesinde mikrobiyal aktiviteyi etkileyeceğinden dikkat edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Çöktürme vasıtalarının diğer iki kombinasyonu ($MgO + \% 85 H_3PO_4$ ve $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$) çöktürme sonrası tuzluluğu minimize edebilmekle birlikte $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ile karşılaştırıldığında daha düşük amonyak giderimleri elde edilmektedir. MAP'tan kaynaklanan çamurun $\% 27$ 'ye kadar katı içerecek şekilde 10 dakika içinde kolaylıkla çöktüğü bulunmuştur. Deneysel çalışmalar, çöken çamurun ayrıca susuzlaştırma işlemine gerek duyulmadan araziye serilecek kadar susuzlaştığını göstermiştir.

Golubev ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, $20^\circ C$ 'de ve pH 8'de kalsiyumdan arındırılmış deniz suyu çözeltilerinde, magnezyum fosfatın homojen çekirdekleşmesi araştırılmıştır. Bu şartlarda oluşan ana katı fazın $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ olduğu görülmüştür. Çöktürülmüş katı faz, kimyasal analizler, X – Ray difraksiyonu, elektron mikroskobu taraması ve IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Fosfat ve amonyak konsantrasyonlarının ve karıştırma şiddetinin magnezyum fosfat çekirdekleşmesinin indüksiyon periyoduna etkisi üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada, $NH_4^+_{(aq)}$ (0,002 M'a kadar), çekirdekleşme kinetikleri üzerine etki etmediği ve çöktürülmüş katı faz içerisinde tutulması olmadığı belirlenmiştir. Çözeltinin karıştırılmasının çekirdekleşme kinetikleri üzerine etkisi olduğu saptanmış, karıştırılan çözeltilerle karşılaştırıldığında karıştırılmayan çözeltilerin indüksiyon periyotlarının düştüğü gözlenmiştir.

Kabdaşlı ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, organik madde ve amonyak bakımından zengin düzenli depolama sızıntı sularından ve anaerobik olarak arıtılmış sızıntı sularından fiziksel ve kimyasal arıtma ile amonyak giderimi araştırılmıştır. MAP çöktürmesi ve pH 12'de amonyak sıyırma ile $\% 90 - 85$ 'in üzerinde amonyak giderimi sağlanmıştır. Ham sızıntı suyunda MAP çöktürmesi ile $\% 80$ 'e kadar KOI giderimi gözlenmiştir.

Kabdaşlı ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise bir tekstil baskı tesisi kirletici karakteristiğinin belirlenmesi ve arıtma alternatifleri bakımından

değerlendirilmiştir. Tekstil baskı işlemi, organik solventlerle su bazlı maddelerin yer değiştirmesiyle önemli bir atıksu kaynağı halini almıştır. Bu işlemde kaynaklanan atıksular hacimleri az olmasına rağmen güçlüdür ve toksisite içerebilmektedir. Söz konusu atıksuların, 45000 mg/l civarında KOI'ye sahip olup hem kimyasal çöktürmeye hem de biyolojik arıtmaya yüksek verimlilikle cevap verdiği gözlenmiştir. Ön arıtma olarak kimyasal arıtma ve havalandırma kullanımı %90'dan fazla KOI giderimi ile birlikte yüksek derecede renk ve solvent giderimi sağlamıştır. Ön arıtmayı takiben biyolojik arıtma, çıkış KOI'sini 250 – 500 mg/l'te düşürülmüştür. Ön arıtma aşamasında azot giderimi MAP çöktürmesi ve hava sıyırma prosesiyle gerçekleştirilmiştir.

Maekawa ve arkadaşları (1995) tarafından yapılan çalışmada, domuz çiftliği atıksularda C/N oranını sağlayacak şekilde azot ve fosfor giderimi için magnezyum tuzu ve fosfat ilavesi ile amonyağın kristalize çöktürülmesi için bir proses gerçekleştirilmiştir. Optimum işletme şartları: reaksiyon ısı 25°C, reaksiyon süresi 1 saat, pH 7.5 ve $\text{NH}_4\text{-N} : \text{PO}_4\text{-P} : \text{Mg} = 1.0 : 0.9 : 0.9$ olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında; çöktürme maksimum miktarda oluşmuş; $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim oranı % 90'dan fazla artmış ve C/N oranı 1.98'den 8'e yükselmiştir, fakat fosfor giderilememiştir. Diğer taraftan, $\text{NH}_4\text{-N} : \text{PO}_4\text{-P} : \text{Mg} = 1.0 : 0.6 : 0.9$ olduğu zaman, amonyak ve fosfor giderim oranları % 79.32 – 87.45 ve % 40.3 – 88.5 arasında kalmıştır. Amonyağın çökmesinden sonra, atıksuyu geliştirmek için birer saat aralıklarla kesikli havalandırma uygulanmıştır ($\text{TN}/\text{BOI} = 0.14$, $\text{BOI} = 8200 \text{ mg/l}$, $\text{TN} = 1166 \text{ mg/l}$ ve $\text{NH}_4\text{-N} = 519 \text{ mg/l}$) bu deneylerden elde edilen sonuçlar TN ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim oranlarının % 91 ve % 99 olduğunu göstermiştir. % 3 sıvı CaCl_2 ilave edilince % 60 $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi olduğu halde TP giderimi gerçekleşmemiştir.

Miles ve Ellis, (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ise anaerobik olarak arıtılmış atıklardan nütrient giderimi için magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi kullanılması optimum şartları belirlemek amacıyla GESM (Geochemical Equilibrium Speciation Modelling) kullanılmıştır. Bu çalışmada, MAP çöktürmesinde geniş pH aralık değerleri yerine optimum pH'nın 9.0 olduğu belirlenmiştir. Domuz üretme çiftliği anaerobik ardışık kesikli reaktör çıkış suyunda gerçekleştirilen deneylerde, amonyum : magnezyum : fosfat mol oranları 1 : 1.25 : 1 olacak şekilde

magnezyum ve fosfat ilavesi ile pH 9.5’da amonyak gideriminde maksimum % 88 giderim verimi sağlanmıştır. Magnezyum ve fosfat ilavesi ile amonyak konsantrasyonu 1500 mg/l’ten 10 mg/l’den daha düşük değerlere inmiştir.

Hwang ve Choi (1998) tarafından biyolojik fosfor giderme prosesi (BPR) çamurlarından salınan nütrientler üzerine yapılan çalışmada, nütrient giderimi için Ca^{2+} ve Mg^{2+} ilavesi ile kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve MAP (MgNH_4PO_4) çöktürmeleri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Arıtma çamurlarının ve evsel nitelikli çamurların yüksek Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeriğinin, bu çamurlarla BPR çamurlarının karıştırılması sonucunda, BPR çamurlarından salınan nütrientleri kontrol altına alabilme potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Hacim oranları 0.67 / 1 olacak şekilde evsel çamurun veya arıtma çamurunun BPR çamuruna ilavesi sonucu giderim verimleri toplam fosfor (TP) için yaklaşık % 40 – 45 ve toplam azot (TN) için yaklaşık %35 – 39 olmuştur. BPR çamuruna 100 mg/l Mg^{2+} ilavesi ile % 52.3 TN ve % 58.4 TP giderimi sağlanmıştır.

Shin ve Lee (1997) tarafından yapılan çalışmada magnezyum tuzları ilave edilerek kimyasal çöktürme yolu ile atıksulardan amonyak azotu ve fosfor giderilmesi konusu incelenmiştir. Bu çalışmada şu sonuçlara varılmıştır: MAP çöktürmesi ile amonyumun % 82.6’ı ve fosforun da % 97’si giderilmiştir. İşletme pH’sı 9.5’un üzerinde ve tercihen 10.5 olmalıdır. Verimli bir MAP oluşumu için magnezyum yüklemesi 1 mol için 2 mol olmalıdır. MAP, beyaz bir çökelek olup hegzagonal tabakalaşma göstermektedir.

Stefanowicz ve diğerleri (1992) tarafından yapılan çalışmada ise MAP’ın ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kurutma ve yakma sonrası geri dönüşüm için uygun rejenere $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ şekline dönüştüğü görülmüştür. Yakma sonrası oluşan $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ magnezyum ve fosfat kaynağı olarak kullanılabilirken yakma sırasında açığa çıkan amonyak gazını da çeşitli yöntemlerle kullanmak mümkündür. Rejenerasyon ile oluşan $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amonyak içeren bir atıksuya katılmış ve çözünebilmesi için güçlü asitlerle (HCl veya H_3PO_4) pH 1 – 2 seviyesine indirilmiştir. Daha sonra NaOH ile pH 9 – 10 arasına ayarlanmış atıksu 24 saat karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonra oluşan MAP çökeleğinin atıksudan ayrıldıktan sonra tekrar rejenerasyonu mümkün olmuştur. Bu sistem ile arıtılmış çözeltilerde $\text{NH}_4 - \text{N}$ konsantrasyonunu 1 mg/l’nin altına indirmek mümkündür.

Çetin (2001) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, yüksek konsantrasyonda azot bulunan deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot gideriminin uygulama esasları belirlenmiş ve MAP çöktürmesinin farklı arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanmasıyla azot giderimi açısından en uygun arıtma düzeni ortaya konmuştur. Çalışmalar deri endüstrisi atıksularında esas arıtma kademesi olan biyolojik arıtma öncesi ve sonrası MAP çöktürmesi uygulaması şeklinde ayrı ayrı ele alınmıştır. Ham numune üzerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamaları, pH 7.5 – 9.0 arasında, atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alınmadığı, amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ve fosfat ilavesi ile yürütülmüştür. Deneyler 2 farklı atıksu numunesinde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, MAP çöktürmesinde en yüksek verimin pH 9.0’da elde edildiğini göstermektedir. Numune I üzerinde yürütülen deneylerde pH 9.0’da amonyak gideriminde %69 verim elde edilmiştir. Numune II üzerinde aynı koşullarda yürütülen MAP çöktürmesi uygulamalarına ise amonyak giderim verimi %75 olmuştur. Deri endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda askıda katı ve organik madde içerdiğinden basit çöktürme ile atıksuyun kirlilik yükü büyük ölçüde azaltılabilmektedir. Yapılan çalışmalarda bir saat çöktürme sonrası KOİ, TKN, Toplam Cr ve AKM giderme verimleri sırasıyla %23, %8, %26 ve %39 olarak belirlenmiştir. Çöktürme işlemi serbest çökeltme ve polielektrolit ilaveli çöktürme olarak iki farklı şekilde yürütülmüştür. Basit çöktürme uygulanmış atıksularda pH 7.5 – 9.0 arasında magnezyumun dikkate alındığı durumda amonyak giderim verimi %54, magnezyumun dikkate alınmadığı durumda ise amonyak giderme verimi %72 olarak bulunmuştur. Polielektrolit ilaveli çöktürme ile %45 KOİ ve %93 krom giderimi sağlanmıştır. Bu işlem sonrası üst fazdan alınan numunelerde pH 7.5 – 9.0 arasında uygulanan MAP çöktürmesi prosesinde %76 verim elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarında 0.2 F/M’de çalışan biyolojik reaktörden alınan numunelerde pH 8.0 - 9.5 arasında stokiyometrik dozda uygulanan MAP çöktürmesi uygulamalarında en yüksek amonyak giderim verimi %34 ile pH 9.5’te elde edilmiştir. Aşırı fosfor ilave edildiği durumlarda bile amonyak giderme verimi ancak %50’ye ulaşabilmektedir. Bunun yanında çıkış akımındaki fosfor konsantrasyonu yüksek olacaktır.

Zengin (2001), tarafından yapılan yüksek lisans tezinde büyükbaş hayvan deri işleme endüstrisi atıksuları kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda

MAP çöktürmesinin, uygulandığı deri endüstrisi atıksuları için süreden fazla etkilenmediği, kısa sürelerde dahi yüksek verimlerde amonyak giderimleri elde edildiği belirlenmiştir. MAP çöktürmesi'nin 15 dakikadan 1 güne kadar değişen reaksiyon sürelerinde amonyak giderme veriminde belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. pH 7.5 ile 9.5 arasında yürütülen deneysel çalışmalarda pH 9.0 ile 9.5 aralığında en yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edildiği saptanmıştır. Bu koşullarda %90 giderme verimi ile amonyak konsantrasyonu 575mg/lt'den 63mg/lt mertebesine düşürülmüştür. Deri endüstrisinde bulunan magnezyumun bazı durumlarda yüksek değerler almasına karşın MAP çöktürmesi çerçevesinde, magnezyum kaynağı olarak tamamının işlev görmediği dolayısıyla doz saptaması uygulaması yapılırken magnezyumun atıksu içindeki dağılımının ve kullanılabilirliğinin belirlenerek uygulanmasının gerekliliği saptanmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda MAP çöktürmesinin basit çöktürmeye oranla çok daha yüksek düzeyde askıda madde ve organik madde giderdiği; bu giderimlerin kimyasal çöktürme performansına yakın olduğu belirlenmiştir. MAP çöktürmesi sonucunda KOİ giderimi yaklaşık olarak %60 bulunmuştur. Sonuç olarak deri endüstrisi atık sularında MAP çöktürmesinin kimyasal çöktürmeye alternatif bir arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. Bunun yanında MAP çöktürmesinin yüksek oranda amonyak azotunu gidermesi ve prosesin sonunda kalan azot miktarının da biyolojik arıtmanın nütrient ihtiyacına karşı gelmesi nedeniyle nitrifikasyon – denitrifikasyon proseslerinin kullanım ihtiyacını ortadan kaldırdığı ve azot kullanımı içinde potansiyel bir arıtma yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

3 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Yaklaşım ve Planlama

Bu çalışmanın amacı, atıksulardan amonyak gideriminde alternatif bir proses olan magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğinin ve kullanım esaslarının araştırılması olarak özetlenebilir.

Deneysel çalışmaların planlanmasında ilk aşamada, Marmara Denizi'nden alınan deniz suyunun karakterizasyonu yapılarak içeriği belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra gerçekleştirilen çalışmalarda deniz suyunun bulunan içeriği baz alınmıştır.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile amonyak gideriminde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanımının sistem verimi üzerindeki etkisini belirlemek için ilk önce sentetik numuneler ile MAP çöktürmesi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Böylece, deniz suyunun bünyesinde bulunan ve MAP çökeltim verimini etkileyen iyonların kademe kademe ilavesi ile iyonların ayrı ayrı etkilerini ve sistem üzerinde göstermiş oldukları ortak etkiyi inceleme fırsatı doğmuştur.

Deniz suyundaki iyonların etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda önceden sentetik olarak hazırlanan ve 100 mg/l $\text{NH}_3 - \text{N}$ içeren çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan sentetik çözeltilerdeki $\text{NH}_3 - \text{N}$ konsantrasyonunun 100 mg/l olarak seçilmesi, deniz suyu kullanımı için uygun bir düzey olması, çalışmada kullanılan deri endüstrisi atıksuyunun $\text{NH}_3 - \text{N}$ konsantrasyonunun deniz suyu ile karıştırıldıktan sonra alacağı yaklaşık değer olması ve mezbaha endüstrisi gibi amonyak içeren diğer atıksularda da karşılaşılan amonyak konsantrasyonları civarında olması sebebiyledir.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi pH 7.0 – 7.5’ te MAP çöktürmesi gerçekleşmemektedir. pH 10.0 ve daha yüksek değerlerde ise amonyağın sıyrılma riski olduğu için deneysel çalışma için optimum koşulları sağladığı düşünülen pH 9.0 değeri deneysel çalışmada gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamalarında kullanılacak pH değeri olarak belirlenmiştir.

Deniz suyunun klorür konsantrasyonunun yüksek olması sebebi ile ilk kademede iyonik gücün MAP çöktürmesi prosesi üzerine yapacağı etkiyi tayin etmek amacıyla sentetik numuneler üzerinde MAP çöktürmesi uygulaması gerçekleştirilmiştir. İyonik gücün sisteme olan etkisi, MAP çöktürmesi için kullanılan iyonların haricinde 100 mg/l NH₃-N konsantrasyonuna sahip sentetik numuneler üzerine, seyrelme sonrası deniz suyundaki NaCl konsantrasyonuna eşdeğer miktarda NaCl ilavesi yapılarak belirlenmiştir. Sisteme yapılan NaCl ilavesi, sistemde 0.5 M’lik bir iyonik güç artışına sebep olmaktadır. 0.1 M’den daha fazla iyonik güç artışlarında çözünürlüğün fark edilir düzeyde artması ve buna paralel olarak da çökeltim veriminin düşmesinden dolayı sistemde iyonik gücün etkisinin araştırılması yapılmıştır.

İlk kademe olan iyonik gücün sistem verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi çalışmalarından sonra, çöktürme verimini etkileyeceği düşünülen kalsiyum iyonlarının etkilerinin belirlenmesi amacı ile ikinci kademede 100 mg/l NH₃-N konsantrasyonuna sahip sentetik numuneye MAP katısını oluşturacak iyonların haricinde, deniz suyunda bulunan NaCl ve CaCl₂’nin, seyrelme sonrası oluşacak konsantrasyonları kadar ilave yapılmıştır.

Üçüncü kademede ise, kalsiyum iyonunun sistemde yapmış olduğu girişimin engellenmesi için çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, deniz suyunun bünyesinde bulunan kalsiyum iyonlarının CaCO₃ ve Ca₃(PO₄)₂ şeklinde çöktürülerek kalsiyum girişiminin engellenmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

İlk etapta, kalsiyum iyonlarının CaCO₃ katısı şeklinde çöktürülüp girişimin ne oranda engellenebileceğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu konuda yapılan ilk çalışma, kalsiyum iyonlarının, deniz suyunun bünyesindeki karbonat (CO₃²⁻) iyonları ile çöktürülerek girişimin engellenmesi yönünde olmuştur. Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonucun istenilen düzeyde olmamasından dolayı, kalsiyum iyonlarının girişiminin engellenmesi için bir de sistemde bulunan kalsiyum iyonlarına

stokiyometrik olarak CO_3^{2-} iyonları sisteme ilave edilerek kalsiyumun çöktürülmesi yoluna gidilmiştir. Fakat bu çalışmadan da istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Bu sonuçlar ışığında, kalsiyum iyonlarının katı CaCO_3 şeklinde çöktürmenin uygulanabilirliğinin kesin değerlendirmesini yapmak amacıyla sistemdeki kalsiyum iyonlarının konsantrasyonlarının iki katı CO_3^{2-} iyonu sisteme ilave edilerek bir deneme daha yapılmıştır.

Kalsiyum girişimini engellemek için, kalsiyum iyonlarını $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürebilmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda sistemdeki kalsiyum iyonlarına stokiyometrik oranda PO_4^{3-} ilavesi yapılmıştır.

Dördüncü kademedede ise yapılan tüm çalışmalardan elde edilen sonuçların ışığında deniz suyu kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamalarının bir kısmı amonyağa stokiyometrik olacak şekilde fosfat dozlaması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bir kısım uygulama ise kalsiyum girişimini engellemek için amonyuma ve kalsiyuma stokiyometrik olarak fosfat dozlaması yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentetik numunelerle gerçekleştirilen ve magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak yapılan MAP çöktürmesi uygulamalarında, deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak verimli şekilde kullanılabilirliğinin görülmesinden sonra aynı uygulamanın atıksu numuneleri üzerinde gerçekleştirilmesi işlemine geçilmiştir. Bu amaçla, Gebze Organize Deri Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Ön Çöktüme Havuzu çıkışından alınan numuneler kullanılmıştır.

Atıksu numuneleri üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarda, deniz suyu ile atıksuyun karıştırıldıktan sonra seyrelme sonucu oluşacak olan amonyak konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum konsantrasyonunu içerecek şekilde seyrelme oranı belirlenmiştir.

Seyrelme oranının alt ve üst limitlerinin belirlenmesi amacı ile farklı yüzdelerde seyrelme miktarları kullanılarak, MAP çöktürmesi prosesinin atıksuda uygulanması ise bir diğer aşamayı oluşturmuştur.

3.2 Materyal ve Metod

Sentetik ve atıksu numuneleri üzerinde yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri 500 ml'lik erlenlerde gerçekleştirilmiş ve hava ile temasın engellenmesi için erlenlerin ağız kısmı film ile kaplanmıştır. Sentetik numunelerde MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfat kaynağı olarak da $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ kullanılmıştır. Deniz suyu bileşiminde yer alan parametrelerin sentetik numunelerde sağlanması için klorür kaynağı olarak NaCl, kalsiyum kaynağı olarak $CaCl_2$ ve karbonat kaynağı olarak da Na_2CO_3 kullanılmıştır. Atıksular üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarda sentetik numunelerde olduğu gibi fosfat kaynağı olarak yine $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ kullanılmıştır. MAP çöktürme deneyleri sonrası süzme işlemleri 0.45 µm membran filtre ve Millipore süzme düzeneği kullanılmıştır. Tüm deneylerde pH ayarı NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720 marka pHmetre ile gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler sırasında uygulanan tüm deneyler Standart Yöntem'lere göre yapılmıştır (APHA, 1998).

3.3 Deniz Suyunun Karakterizasyonu ve Karışım Oranlarının Değerlendirilmesi

3.3.1 Deniz Suyunun Karakterizasyonu

Bilindiği gibi deniz suyu yapı olarak diğer sulara göre bir takım farklılıklar gösterir. Bu farklılık deniz suyunun içeriğinden kaynaklanır. Deniz suyunda en çok rastlanan çözülmüş maddeler tuzlardır. 1 kg deniz suyu yaklaşık olarak 19 g klorür olarak klor, 11 g sodyum, 1.3 g magnezyum ve 0.9 g başlıca sülfat iyonu olmak üzere çeşitli formlarda kükürt içerir (Horne, 1969).

Dünyanın çeşitli bölgelerinde denizlerdeki tuzluluk oranları değişiklik göstermekle beraber tüm denizlerde Marcet Prensibi geçerlidir. Bu prensibe göre, deniz sularının toplam tuz içeriği ve tuzluluğu farklılık göstermekle birlikte ana bileşenlerin oranları

hemen hemen sabit kalmaktadır (Horne, 1969). Deniz suyunun ana içeriği Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablo 3.2’ de ise deniz suyunda bazı elementlerin konsantrasyonu verilmiştir.

Tablo 3.1 Deniz suyunun ana içeriği (Horne, 1969)

İçerik	Konsantrasyon (g / kg, ‰ 35 deniz suyu)
Cl ⁻	19.353
Na ⁺	10.76
SO ₄ ²⁻	2.712
Mg ²⁺	1.294
Ca ²⁺	0.413
K ⁺	0.387
HCO ₃ ⁻	0.142
Br ⁻	0.067
Sr ²⁺	0.008

Tablo 3.2 Deniz suyunun bazı elementleri için konsantrasyonlar (Horne,1969)

Element	Konsantrasyon (mg / l)	Ana Türler
H	108000	H ₂ O
Li	0.17	Li ⁺
B	4.6	B(OH) ₃ ; B(OH) ₄ ⁻
C	28	HCO ₃ ⁻ ; H ₂ CO ₃ ; CO ₃ ²⁻ ; organik bileşikler
N	0.5	NO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; NH ₄ ⁺ ; N ₂ (g); organik bileşikler
O	857000	H ₂ O; O ₂ (g); SO ₄ ²⁻
F	1.3	F ⁻
Na	10500	Na ⁺
Mg	1350	Mg ²⁺ ; MgSO ₄
S	885	SO ₄ ²⁻
P	0.07	H ₃ PO ₄ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; PO ₄ ³⁻
Si	3	Si(OH) ₄ ; Si(OH) ₃ O ⁻
Cl	19000	Cl ⁻
K	380	K ⁺
Ca	400	Ca ²⁺ ; CaSO ₄
Br	65	Br ⁻
Sr	8	Sr ²⁺ ; SrSO ₄
Fe	0.01	Fe(OH) ₃
Mn	0.002	Mn ²⁺ ; MnSO ₄
Cr	0.00005	-
Zn	0.01	Zn ²⁺ ; ZnSO ₄

Bu bölümde MAP çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak kullanılacak olan deniz suyunun karakterizasyonu yapılmıştır. Marmara Denizi'nden alınan deniz suyunun karakterizasyonu Tablo 3.3'te gösterildiği gibidir.

Tablo 3.3 Marmara Denizi'nden alınan deniz suyunun karakterizasyonu

PARAMETRE	KONSANTRASYON
pH	8.275
Alkalinite (mgCaCO ₃ /lt)	148
Sertlik (mgCaCO ₃ /lt)	4843
Ca ²⁺ (mg/lt)	333
Mg ²⁺ (mg/lt)	975
Cl ⁻ (mg/lt)	13946

Tablo 3.3'te verilmiş olan deniz suyu içeriğiyle diğer denizlerin karşılaştırılması yapıldığında Marmara Denizi'nden alınan su örneğinin kalsiyum, magnezyum ve klorür konsantrasyonu bakımından içeriğinin daha düşük seviyede olduğu görülmektedir. Bu da, Marmara Denizi'nin bir iç deniz olmasından kaynaklanmaktadır. Karadeniz'den gelen düşük tuzluluktaki sular ile Ege Denizi'nin sularının karışmasından dolayı seyrelmeler meydana gelmektedir. Diğer denizlerden alınan örneklerde magnezyum konsantrasyonu çoğunlukla daha yüksek miktarlarda olacaktır. Buna göre diğer denizlerin sularının MAP çöktürmesi için kullanımı daha düşük karışım oranlarında gerçekleştirilebilecektir.

3.3.2 Karışım Oranlarının Değerlendirilmesi

Çok yüksek konsantrasyonlarda amonyak içeren atıksularda, amonyak giderim yöntemi olarak MAP çöktürmesi prosesinin uygulanması durumunda ve magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılması halinde stokiyometriyi sağlamak amacıyla yüksek hacimde deniz suyunun atıksuya ilave edilmesi gerekmektedir. Atıksulara yüksek miktarlarda deniz suyu ilave edilmesi halinde arıtım ihtiyacı duyulan suyun miktarının da artması söz konusu olacaktır. Bu gibi durumlarda da hem ilk yatırım maliyeti açısından hem de işletme masrafları açısından önemli artışlar meydana gelecektir. Bu sebeptendir ki MAP çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılması durumunda karışım oranlarının iyi irdelenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda seyrelme sonucu deniz suyu ve atıksu karışımında oluşacak olan amonyak konsantrasyonu ve bu konsantrasyona eşdeğer magnezyum konsantrasyonunun sağlanması koşulları gözönüne alınarak bir

hesap esası oluşturulmalıdır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, magnezyum kaynağı olarak MAP çöktürmesi uygulamalarında deniz suyunun kullanılabileceği atıksularda amonyak konsantrasyonlarının makul sınırı olarak 100-150 mg/lt değerleri belirlenmiştir. Bu değerlendirmenin yapılabilmesi için aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$x \cdot [\text{NH}_3\text{-N}] = x \cdot [\text{atıksudaki Mg}^{2+}] + (1 - x) [\text{deniz suyundaki Mg}^{2+}] \quad (3.1)$$

x = karışım yüzdeki,

Yukarıdaki denklem kullanılarak yapılan hesaplarla Marmara Denizi'nden alınan deniz suyunun Mg^{2+} içeriği ile seyrelme sonrası maksimum 560 mg/lt $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonlarına sahip atıksularda MAP çöktürmesi uygulamaları gerçekleştirilebilir. Fakat üst limitlerde stokiyometriği sağlamak amacıyla deniz suyu ilavesi yapıldığında arıtma ihtiyacı duyulan atıksu debisinde 3 – 4 kat artış meydana gelmektedir. 560 mg/lt'den yüksek amonyak konsantrasyonlarına sahip atıksularda ise magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılması durumunda hiçbir şekilde stokiyometri sağlanamamaktadır. Deniz suyu ve atıksu bileşimi gözönünde tutularak bu çalışma için seyrelme oranı %17.2 olarak bulunmuştur. Bu seyrelme oranında $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 100 mg/lt seviyelerine inmekte ve magnezyum konsantrasyonu da amonyak konsantrasyonuna eşdeğer olarak karışım içinde bulunmaktadır. Seyrelme oranının %25'ye çıkarılması, bu atıksu ve deniz suyu bileşimi için magnezyum konsantrasyonunun amonyak konsantrasyonundan molar oranda %54 fazla olması sonucunu oluşturmaktadır. Bu halde, aşırı dozlar ile sistem veriminin arttırılması olanağını doğurmaktadır.

Karışım oranları açısından bir diğer önemli husus ise deniz suyu ilavesi durumunda atıksulardaki iyonik güç artışıdır. Atıksulara ilave edilen deniz suyunun hacmine bağlı olarak iyonik güçte de bir artış meydana gelecektir. İyonik gücün artmasıyla da çöktürme verimi düşecektir. Ayrıca kalsiyum gibi girişim yapan iyonların konsantrasyonunun artışı da söz konusudur. Yukarıda açıklanan amonyak magnezyum dengesinin yanında karışım oranlarını hususları da dikkate alarak belirlemek gerekir.

3.4 Sentetik Numuneler ile Yapılan Deneysel Çalışma

Sentetik numuneler ile yapılan deneysel çalışmanın amacı, esas olarak deniz suyunun, MAP çöktürmesi prosesinde magnezyum kaynağı olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek ve deniz suyunun MAP çöktürmesi verimine olan etkisini araştırmaktır. Bu amaçla, hazırlanan sentetik numunelerde MAP çöktürmesi uygulamaları yapılarak, deniz suyunun iyonik güç üzerindeki etkisi ve sistemde girişim yapan iyonların çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir.

İyonik gücün sistem üzerindeki etkisi, literatür kısmında da bahsedildiği gibi verimi ters yönde etkileyecek şekildedir. Yani iyonik güç ne kadar artarsa çözünürlük deniz suyu ilavesine paralel olarak artacak ve buna bağlı olarak da çökelme veriminde azalmaya yol açacaktır.

İyonik gücün etkisini belirlemek için yapılan çalışmada aşağıdaki iki deney yürütülmüştür.

Deney I: Sentetik olarak hazırlanan amonyak çözeltisine stokiyometrik olarak magnezyum ve fosfat ilavesi yapılmıştır. Yapılan bu deney, diğer deneylere referans olması açısından düzenlenmiştir. Bu amaçla, yalnızca MAP çöktürmesini oluşturacak iyonların ilavesi yapılmıştır.

Deney II: İyonik gücün MAP çöktürmesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde Deney I'e ilave olarak deniz suyundaki NaCl konsantrasyonu kadar NaCl ilavesi yapılmıştır.

Deney sonuçları ise Tablo 3.4'te verilmektedir.

Tablo 3.4 İyonik gücün etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları

Parametreler	Deney I	Deney II
Alkalinite (mg CaCO ₃ /l)	73	84
Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	99	133
Ca ²⁺ (mg/l)	4	4
Mg ²⁺ (mg/l)	22	30
Cl ⁻ (mg/l)	756	2321
NH ₃ -N (mg/l)	20	23
PO ₄ -P (mg/l)	28	35

Tablo 3.4'ten de görüldüğü gibi iyonik güçteki artışa bağlı olarak amonyak çıkış değerinde 3 mg/l'tik bir artış olmuştur. Bu sonuç, iyonik gücün sistem verimi üzerindeki etkisinin beklenildiği gibi azaltıcı yönde olduğunu göstermekle beraber, sisteme ilave edilen iyonik gücün 0.5 M düzeyinde olduğu göz önüne alınırsa bu artışın ihmal edilebilecek bir düzeyde olduğu görülmektedir. Deniz suyu ile MAP çöktürmesi uygulamalarında iyonik güç çok tuzlu atıksular dışında her zaman 0.5 Magnezyum değerinin altında kalacaktır.

MAP çöktürmesi ile amonyak gideriminde deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak kullanımında iyonik gücün etkisinin düşük düzeyde olduğunun belirlenmesinden sonra kalsiyum iyonlarının sistemdeki girişimini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmaların ilki Deney III'tür.

Deney III: Deney II'ye ilave olarak sisteme deniz suyundaki konsantrasyonu kadar Ca²⁺ iyonu dozlaması yapılmıştır.

Deney III'ten elde edilen sonuçlar ve karşılaştırma amacıyla referans deneyi olan Deney I'in sonuçları Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5 Kalsiyum iyonlarının etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneyin sonuçları

Parametreler	Deney I	Deney III
Alkalinite (mg CaCO ₃ /l)	73	65
Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	99	191
Ca ²⁺ (mg/l)	4	22
Mg ²⁺ (mg/l)	22	33
Cl ⁻ (mg/l)	756	2350
NH ₃ -N (mg/l)	20	28
PO ₄ -P (mg/l)	28	23

Tablo 3.5'ten görüldüğü üzere kalsiyum iyonları girişim yaparak amonyak çıkış konsantrasyonunda referans deneyine göre % 30'luk bir artış meydana getirmiştir. % 30'luk artış değeri göz ardı edilemeyecek bir artıştır. Bu nedenle, girişimin önlenmesi için kalsiyum iyonlarının CaCO₃ veya Ca₃(PO₄)₂ şeklinde çöktürerek uzaklaştırılması düşünülmüştür. Bu konuda yapılan ilk çalışma kalsiyum iyonlarını CaCO₃ katısı şeklinde çöktürerek uzaklaştırma yönünde olmuştur. Bu sebeple aşağıdaki deney düzenekleri kurulmuştur.

Deney IV: Deney III'teki sisteme deniz suyundaki konsantrasyonuna eşdeğer karbonat (CO₃²⁻) ilavesi yapılmıştır.

Deney V: Deney III'teki sisteme kalsiyuma eşdeğer karbonat (CO₃²⁻) ilavesi yapılmıştır.

Deney VI: Deney III'teki sisteme kalsiyum konsantrasyonunun iki katı karbonat (CO₃²⁻) ilavesi yapılmıştır.

Kalsiyum iyonlarının CaCO₃ katısı şeklinde çöktürülerek giderilebilirliğinin belirlenmesi için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Kalsiyum iyonlarının CaCO_3 katısı şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılması için yapılan deneylerin sonuçları

Parametreler	Deney III	Deney IV	Deney V	Deney VI
Alkalinite (mg CaCO_3/l)	65	77	123	210
Sertlik (mg CaCO_3/l)	191	185	196	185
Ca^{2+} (mg/l)	22	22	33	30
Mg^{2+} (mg/l)	33	31	27	26.5
Cl^- (mg/l)	2350	2270	2284	2284
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/l)	28	28	28	28
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/l)	23	24	25	26

Deney IV sonucunda, deniz suyunun alkalinitesi kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme işleminden istenilen verim alınamamış ve çıkış amonyak konsantrasyonu Deney III' teki değerin aynısı olarak bulunmuştur.

Stokiyometrik dozu temsil eden Deney V'ten de istenilen verim elde edilememiş ve amonyak konsantrasyonu yine 28 mg/l olarak bulunmuştur.

Aşırı dozun etkisini belirleyen Deney VI'nın sonucunda da amonyak çıkış konsantrasyonu 28 mg/l olarak bulunmuştur.

Sistemde kalsiyum iyonlarının meydana getirdiği girişimi engellemek için uygulanan kalsiyumu, CaCO_3 katısı şeklinde çöktürme işleminden istenilen verim alınamadığı için kalsiyum iyonlarını $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla aşağıdaki deneyler gerçekleştirilmiştir:

Deney VII: Deney IV'ün tekrarıdır. Deney VIII ile paralel yürütülmek üzere uygulanmıştır.

Deney VIII: Deney IV'ün benzeri şeklindedir. Fakat Deney IV'ten farklı olarak PO_4^{2-} konsantrasyonu $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonuna ve Ca^{2+} iyonuna stokiyometrik olarak ilave edilmiştir.

Deney sonuçları Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7 Kalsiyum iyonlarını $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürmek için yapılan deneylerin sonuçları

Parametreler	Deney VII	Deney VIII
Alkalinite (mg CaCO_3/l)	91	119
Sertlik (mg CaCO_3/l)	186	111
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/l)	31	27
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/l)	25	41

Tablo 3.7’den elde ettiğimiz sonuçlara göre amonyak çıkış konsantrasyonunda 4 mg/l’tlik bir iyileşme gerçekleşmiştir. Buradan da, aşırı fosfat ilavesi yapılarak kalsiyumun kısmen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırıldığı ve böylece sistemdeki kalsiyum girişiminin azaltıldığı anlamı çıkarılabilir. Fakat tablodan da açıkça görülmektedir ki bu uygulama ile zaten yüksek olan fosfat iyonu çıkış konsantrasyonu daha da yüksek değerlere ulaşmıştır.

Deniz suyunun bünyesinde bulunan ve MAP çöktürmesi prosesini etkileyen iyonların davranışlarının belirlenmesinin ardından, magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak yine sentetik numunelerde MAP çöktürmesi uygulamalarına geçilmiştir. Bu amaçla düzenlenen deneyler aşağıda açıklanmıştır:

Deney IX: Deniz suyuyla karışım sonunda oluşacak 100 mg/l’t amonyak konsantrasyonuna eşdeğer olacak şekilde hazırlanan sentetik numune ve deniz suyu karıştırılarak çöktürme işlemi yapılmıştır. Fosfat ise NaH_2PO_4 olarak amonyaka stokiyometrik olarak ilave edilmiştir.

Deney X: Deney IX ile aynı şekilde hazırlanmıştır. Yalnız ilave edilen fosfat MAP ve kalsiyum çökmesi için stokiyometrik olarak ilave edilmiştir.

Deniz suyu kullanılarak uygulanan MAP çöktürmesi işlemlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de gösterilmiştir.

Tablo 3.8 Deniz suyu kullanılarak uygulanan MAP çöktürmesi deney sonuçları

Parametreler	Deney IX	Deney X
Alkalinite (mg CaCO ₃ /l)	97	123
Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	181	127
NH ₃ -N (mg/l)	33	29
PO ₄ -P (mg/l)	23	38

Magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamaları sonucunda Tablo 3.8’den de görülebileceği gibi elde edilen deney sonuçları, deniz suyunun bünyesindeki iyonların kademe kademe ilavesi ile sentetik olarak hazırlanan numunelerle yapılan deney sonuçları ile paralellik göstermektedir. Amonyaka stokiyometrik olarak magnezyum ilavesi ile hazırlanan deneylerde (Deney VII ve Deney IX) elde edilen sonuçlar birbirine çok yakındır. Deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen uygulamada, amonyak konsantrasyonunda sentetik numuneye göre 2 mg/l’t’lik bir artış görülmektedir. Diğer taraftan kalsiyum giderimi için fosfat ilavesiyle yapılan denemelerde de (Deney VIII ve Deney X) aynı artış elde edilmiştir. Buradan çıkarılacak sonuç, hem sentetik olarak hazırlanan numunelerle yapılan, hem de magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak yapılan MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyak giderme verimlerinin pratik olarak değişmediği ve girişimlerin kontrolü için aşırı fosfat dozajı uygulamaları yapıldığında da benzer sonuçların elde edildiğidir.

3.5 Atıksu Numuneleri ile Yapılan Çalışma

Sentetik numunelerde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamalarında magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilir olduğunun belirlenmesini takiben atıksu numuneleri üzerinde yürütülen MAP çöktürmesi uygulamalarına geçilmiştir.

Endüstriyel atıksulardan MAP çöktürmesi prosesi ile amonyak gideriminde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğinin araştırılmasında örnek uygulama olarak deri endüstrisi atıksuları seçilmiştir. Söz konusu atıksularının seçilmesinin başlıca nedenleri, deri endüstrisi atıksularının yüksek

konsantrasyonlarda çözünmüş madde ihtiva etmesi diğer bir ifade ile NaCl konsantrasyonunun zaman zaman 10 000 mg/l ye varan değerlere ulaşması ve dolayısıyla bu atıksuların iyonik gücünün deniz suyununki ile aynı mertebede olması şeklinde sıralanabilmektedir. Böylece, atıksuyun bünyesinde yüksek oranda bulunan tuzluluk ve iyonik güç, deniz suyu ilavesi ile aşırı bir artış göstermeyecektir. Bu da değerlendirmeyi kolaylaştıran bir husustur. Deri endüstrisi atıksuyunun uygulama örneği olarak seçilmesinin bir diğer nedeni ise atıksu özelliklerinden dolayı MAP çöktürmesi prosesi ile amonyak giderim veriminin nispeten düşük olmasıdır. MAP çöktürmesi prosesinin uygulanmasında bu şekilde davranış gösteren deri endüstrisi atıksularında magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanıldığı MAP çöktürmesi uygulamalarında beklenen ve literatürde yer alan çıkış değerlerinin sağlanması durumunda aynı prosesin diğer endüstriyel atıksularda da rahatlıkla uygulanabileceği düşünülmektedir. Literatürde deri endüstrisi biyolojik arıtma çıkış sularında değişik pH'larda yapılan bir MAP çöktürmesi uygulamasında Tablo 3.9'daki sonuçlar elde edilmiştir (Çetin, 2001).

Tablo 3.9 Biyolojik olarak arıtılmış deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi sonuçları (Çetin, 2001)

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
pH	-	7.9	8.0	8.5	9.0	9.5
Top. KOİ	mg/lt	177	-	-	-	-
Çöz. KOİ	mg/lt	134	112	108	132	104
NH ₃ -N	mg/lt	86	71	69	60	56
PO ₄ -P	mg/lt	3	91	33	18	10
Çöz. TKN	mg/lt	100	90	75	82	76
Alkalinite	mg/lt CaCO ₃	867	1006	978	1035	1150
Ca ²⁺	mg/lt	256	122	98	56	43
Mg ²⁺	mg/lt	27	108	86	106	95
AKM	mg/lt	70	-	-	-	-

Tablo 3.9’den da görüldüğü üzere pH 9.0’da gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında giriş amonyak konsantrasyonu 86 mg/lt’den ancak 60 mg/lt’ye düşürülmüştür.

Atıksu numuneleri üzerinde MAP çöktürmesi uygulamalarına başlamadan önce ilk aşama olarak atıksu numunesinin karakterizasyonu belirlenmiştir. Tablo 3.10’da atıksu numunesinin karakterizasyonu ile belirlenen sonuç değerleri verilmiştir.

Tablo 3.10 Deri endüstrisi atıksu numunesinin karakterizasyonu

PARAMETRE	KONSANTRASYON
pH	8.0
Amonyak (mg N/l)	140
TKN (mg/l)	210
Alkalinite (mg CaCO ₃ /l)	1130
Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	860
Ca ²⁺ (mg/l)	260
Mg ²⁺ (mg/l)	50
PO ₄ -P (mg/l)	2
AKM (mg/l)	1200
UAKM (mg/l)	435
KOİ (mg/l)	3355
SKOİ (mg/l)	1810
Cl ⁻ (mg/l)	5925

Tablo 3.10’da belirtilen değerlerin ışığında magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılarak MAP çöktürmesi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi atıksu ve deniz suyu karışım oranının dikkatle hesaplanması gerekmektedir. Deniz suyu ve atıksu bileşimi gözönünde tutularak, bu çalışma için seyrelme oranı %17.2 olarak bulunmuştur. Bu seyrelme oranı sonunda, karışım içindeki amonyak konsantrasyonu 109 mg/l olarak bulunmakta, magnezyum konsantrasyonu ise amonyağa stokiyometrik olarak elde edilmektedir. Daha yüksek

seyrelme oranlarında karışımın gerçekleştirilmesi durumunda elde edilecek verimleri görmek için biri %20 seyrelme, diğeri ise %25 seyrelme olacak şekilde iki adet MAP çöktürmesi uygulaması daha gerçekleştirilmiştir. Yüzde yirmi (%20) seyrelmenin gerçekleştiği durumda amonyak konsantrasyonu 105 mg/l'te, %25 seyrelmenin gerçekleştiği durumda ise amonyak konsantrasyonu 98 mg/l'te inmektedir. %25 deniz suyu ilavesi yapıldığında magnezyum fazlalığı %54 civarındadır. %17.2, %20, %25 seyrelmelerle yapılan MAP çöktürmesi deneylerinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.11'da gösterilmiştir.

Tablo 3.11 Atıksu numunelerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi sonuçları

Seyrelme	pH	Amonyak (mg/l)		PO ₄ -P (mg/l)
		Giriş	Çıkış	
%17.2	8.984	109	65	14
%20	8.971	105	63	12
%25	8.975	98	55	10

Tablo 3.11'den de görüldüğü üzere, çıkış amonyak konsantrasyonları literatürdeki (Tablo 3.9) değerlere benzerlik göstermekle beraber giderim verimi sentetik numunelerle yapılan deneylerden oldukça düşüktür. Verimin düşük olması deri endüstrisi atıksuyunun karmaşık yapısından kaynaklanmaktadır.

Deniz suyunun kullanımı düşük maliyetli olduğu için MAP çöktürmesi uygulamalarında atıksuya, amonyak konsantrasyonundan stokiometrik üstü konsantrasyonda magnezyum içerecek şekilde deniz suyu ilave etmek mümkün olabilmektedir. Bu sebeple, aşırı magnezyum ilavesinin sistem verimindeki etkisini görmek amacıyla %20 deniz suyu içerecek şekilde MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Atıksu ile deniz suyu karışımının %20 olması durumunda magnezyum fazlalığı %18 olmaktadır. Ancak bu küçük aşırı magnezyum ilavesi ile yapılan deney sonucunda amonyak çıkış konsantrasyonu çok değişmeyip 60 mg/l civarında kalmıştır. Böylece küçük oranda aşırı magnezyum ilavesi ile daha iyi sonuç alınamayacağı görülmüştür. Daha sonra aşırı magnezyum miktarı arttırılarak %54 gibi yüksek bir değere karşı gelen ilave yapılmıştır. Ancak bu uygulamada çok iyi bir sonuç alınmıştır. Amonyak çıkış konsantrasyonu stokiometrik doza göre 10 mg/l azalma ile 55 mg/l ye inmiştir. Bu da 100 mg/l civarındaki düşük amonyak konsantrasyonlarında bile %50'lik bir verim elde edildiğini göstermiştir. Tüm bu

verilerin ışığında, aşırı magnezyum konsantrasyonlarının küçük değişimler göstermesi halinde sistem veriminin önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür.

Elde edilen tüm sonuçların ışığında, % 17,2 ve % 25 seyrelmelere karşılık gelen ve deri endüstrisi atıksuyundaki Mg^{2+} konsantrasyonlarının dikkate alındığı ve ya dikkate alınmadığı bazı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler aşağıda açıklanan şekillerde gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'te gösterildiği gibidir.

% 17,2 seyrelmenin gerçekleştirildiği deneylerin tanımı;

Deney A: Deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 280 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmıştır.

Deney B: Denizsuyu ilavesi ile meydana gelen seyrelme musluk suyu ile yapılmış ve magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2.6H_2O$ kullanılarak ilavesi ile yürütülmüştür. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 214 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmamıştır.

Deney C: Denizsuyu ilavesi ile meydana gelen seyrelme musluk suyu ile yapılmış ve magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2.6H_2O$ kullanılarak ilavesi ile yürütülmüştür. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 214 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmıştır.

Deney D: Denizsuyu ilavesi ile meydana gelen seyrelme musluk suyu ile yapılmış ve magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2.6H_2O$ kullanılarak ilavesi ile yürütülmüştür. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 280 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmıştır.

Tablo 3.12 % 17,2 seyrelme ile yapılan deney sonuçları

Deneyler	pH	Amonyak (mg/l)		PO ₄ -P (mg/l)
		Giriş	Çıkış	
A	8.984	109	65	14
B	8.984	109	53	11
C	8.972	109	64	19
D	8.984	109	68	17

% 25 seyrelmenin gerçekleştirildiği deneylerin tanımı;

Deney E: Deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 278 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmıştır.

Deney F: Denizsuyu ilavesi ile meydana gelen seyrelme musluk suyu ile yapılmış ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak ilavesi ile yürütülmüştür. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 195 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmamıştır.

Deney G: Denizsuyu ilavesi ile meydana gelen seyrelme musluk suyu ile yapılmış ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak ilavesi ile yürütülmüştür. Karışım sonrası Ca^{2+} konsantrasyonu 195 mg/l'tir. Atıksudaki Mg^{2+} dikkate alınmıştır.

Tablo 3.13 % 25 seyrelme ile yapılan deney sonuçları

Deneyler	pH	Amonyak (mg/l)		$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/l)
		Giriş	Çıkış	
E	8.975	98	55	10
F	8.990	98	51	12
G	8.997	98	59	18

Tablo 3.12 ve 3.13'ten verilen sonuçların ışığında, deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen çöktürmelerin performansları ile kimyasal madde ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürmelerin performansları önemli bir fark olmadığı görülmektedir.

Hem % 17,2 seyrelmenin olduğu hem de % 25 seyrelmenin olduğu deneylerde, diğerlerine oranla daha düşük amonyak konsantrasyonlarının elde edildiği durum magnezyumun dikkate alınmadığı diğer bir deyişle magnezyumun % 11 civarında aşırı verildiği durumdur. Buradan yola çıkarak çöktürmede magnezyum miktarının önemli bir rol oynadığı söylenebilir.

Kalsiyumun fosfat ile çözünlüğü az olan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tuzunu oluşturmaları nedeniyle çökelme verimini belli düzeyde etkilemesi söz konusudur. Numunelerin hepsinde giriş kalsiyum konsantrasyonları belli bir değerin üzerinde olması sebebiyle sonuçlar arasındaki farklar küçük ama belirgindir. Buradan da kalsiyumun çökelme verimini etkilediği anlaşılmaktadır. Bu etkileşimin mekanizmasını tam olarak belirlemek, kalsiyum konsantrasyonlarının kesin değerleri tayin edilemediği için mümkün değildir. Bununla beraber, MAP çöktürme veriminin tayininde kalsiyumu dikkate almak diğer bir ifade ile sisteme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için gerekli olan fosfat ilavesini yapmak bu girişimi önlemek açısından önem taşımaktadır. Ancak bu yapılırken çıkış akımında aşırı fosfat oluşturacak uygulamalardan kaçınılması gerekir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Amonyak gideriminde biyolojik yöntemler dışında bir çok yeni yöntem denenmektedir. Ancak bunlar uygulanması zor ve pahalı yöntemlerdir . Bunlar arasında en çok öne çıkan yöntem MAP çöktürmesidir. MAP çöktürmesi nispeten ucuz ve kolay bir yöntemdir. Bu proses, amonyak içeren atıksulara sahip birçok endüstriler için denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Prosesin uygulanmasında en önemli kısıtlamalardan bir tanesi magnezyum ilavesidir. Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ kullanıldığında maliyet artmaktadır. Magnezyum kaynağı olarak diğer magnezyum tuzlarının kullanılması durumunda ise bu kez de çözünürlükle ilgili problemler oluşmaktadır. Magnezyum teminin en pratik ve ucuz yollarından bir tanesi de yüksek konsantrasyonda magnezyum içeren deniz suyunun kullanımıdır. Pek çok endüstriyel tesis, bu arada evsel arıtma tesisi deniz kenarlarında yer almaktadır. Bu nedenle, magnezyum kaynağı olarak MAP çöktürmesinde deniz suyunun kullanımı, araştırılmasında yarar görülen ve uygulamayı önemli derecede ucuzlatacak bir alternatiftir. Fakat deniz suyunun yüksek tuz içeriği ve kalsiyum gibi MAP çöktürmesini etkileyecek maddeleri bünyesinde bulundurması bu uygulamanın iyice incelenip, çeşitli açılardan değerlendirilmesini gerektirmektedir. Bu tez çalışmasında da bu konu ele alınmıştır. Bu çerçevede tez çalışmasının amacı, magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4$) çöktürmesiyle azot gideriminde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilirliğinin teorik ve uygulama esasları açısından araştırılmasıdır.

Deneysel çalışmalara başlamadan önce gerek MAP çöktürmesiyle gerekse deniz suyunun yapısı ile ilgili çalışmalar yapılmış, literatür incelemesi gerçekleştirilmiş ve uygulamaya esas olacak veriler değerlendirilmiştir. Daha sonra deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Deniz suyunun yüksek magnezyum içeriği sebebiyle MAP çöktürmesi uygulamalarında magnezyum kaynağı olarak kullanılması sonucunda elde edilen değerler literatürde bulunan değerler ile paralellik göstermektedir. Magnezyum içeriği açısından 50 mg/lt ile Marmara Denizi diğer denizlere kıyasla daha fakirdir. Buna göre, daha yüksek magnezyum konsantrasyonu içeren diğer denizlerin suları ile daha küçük hacimlerde, MAP çöktürmesi için gerekli stokiyometrinin sağlanması mümkün olmaktadır. İyonik güç açısından değerlendirildiğinde ise Marmara Denizi'nden alınan numunenin iyonik gücünün diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. İyonik gücün yüksek olduğu durumlarda çözünürlüğe bağlı olarak çöktürme verimi düşecektir. Yüksek amonyak konsantrasyonuna sahip atıksularda MAP çöktürmesi uygulamalarında magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılması durumunda stokiyometriyi sağlamak amacıyla aşırı miktarda deniz suyu ilavesi gerekmektedir. Bunun sonucunda da arıtılacak atıksu miktarında da artış meydana gelmektedir. Bu sebeple hem iyonik güçteki artış hem de atıksu debisindeki artış nedeniyle atıksu deniz suyu karışımı önem kazanmaktadır. Tüm bunlar esas alındığında deniz suyunun hangi amonyak konsantrasyonlarına sahip atıksularda kullanılabileceği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda üst limit 500 mg/lt civarında bulunmuştur. Fakat bu konsantrasyondaki amonyak miktarına stokiyometrik olarak magnezyum ilavesi için deniz suyu ilave edilince atıksu hacminde önemli bir artış meydana gelir. Deniz suyunun atıksulardan amonyak gideriminde magnezyum kaynağı olarak kullanılması için atıksulardaki optimum amonyak sınırı 100-150 mg/lt olarak belirlenmiştir. Bu değerler dayanarak yapılan çalışmalarda 100 mg/lt amonyak konsantrasyonu esas alınmıştır.

Sentetik numuneler ile yapılan deneylerde iyonik gücün ve kalsiyum girişiminin sistem üzerindeki etkisi ve bu etkinin nasıl giderileceği belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, iyonik gücün çıkış amonyak konsantrasyonlarında 2-3 mg/lt'lik bir artışa neden olduğu, ancak bu 0.5 M'lık artışın ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum girişimi ise beklendiği gibi yüksek olduğu ve giderime ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Kalsiyum ilavesi ile çıkış amonyak konsantrasyonu 5 mg/lt'lik bir artış göstermiştir. Bu artış %30'luk bir artışa karşı gelmektedir. Buda göz ardı edilemeyecek bir değerdir. Bu nedenle, kalsiyum girişimini engellemek amacıyla çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, kalsiyumun CaCO_3 şeklinde çöktürülerek giderilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla, hem numunedeki

amonyak konsantrasyonuna stokiyometrik hem de numunedeki kalsiyum konsantrasyonuna stokiyometrik karbonat ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda amonyak çıkış konsantrasyonlarında herhangi bir iyileşme sağlanamamıştır. Bunun üzerine kalsiyum girişiminin karbonat ilavesiyle engellenemediğini ispatlamak amacıyla sistemdeki kalsiyum konsantrasyonunun iki katı karbonat ilavesiyle bir deney daha gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucunda da giderim veriminde herhangi bir iyileşme sağlanamamıştır. Buradan çıkarılacak sonuç sistemde oluşan kalsiyum girişiminin karbonat ilavesiyle giderilemeyeceği yönündedir. Karbonat ilavesiyle kalsiyum girişiminin engellenmesinde istenilen verimin elde edilememesinden dolayı kalsiyumun bir de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürülmesi planlanmıştır. Bu amaçla biri amonyak konsantrasyonuna stokiyometrik diğeri ise sistemdeki kalsiyum konsantrasyonuna stokiyometrik olacak şekilde fosfat ilavesi ile iki adet deney yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda kalsiyuma stokiyometrik oranda fosfat dozlaması yapıldığında istenilen verimin elde edildiği ve amonyak çıkış konsantrasyonlarında 4-5 mg/l't'lik bir iyileşme elde edildiği görülmüştür.

Deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında sentetik numuneye göre amonyak çıkış konsantrasyonunda 2 mg/l't'lik bir artış görülmüştür. Diğer taraftan kalsiyum girişiminin engellenmesi için aşırı fosfat ilavesi ile yapılan denemelerde de aynı artış meydana gelmiştir. Bu deneyler sonucunda amonyak giderim verimleri ve girişimlerin kontrolü için aşırı dozaj uygulamaları yapıldığında elde edilen değerler hem sentetik numuneler ile yapılan hem de magnezyum kaynağı olarak deniz suyu kullanılan MAP çöktürmesi uygulamalarındaki sonuçlarla benzerlik görülmektedir.

Atıksu numuneleriyle yapılan MAP çöktürmesi uygulamalarında, amonyak konsantrasyonuna stokiyometrik oranda magnezyum içerecek kadar deniz suyu ilave edilerek gerçekleştirilen deneylerde hem giriş, hem çıkış konsantrasyonları olarak literatürdeki uygulamalar ile benzerlik taşımaktadır. Çeşitli denemeler sonucunda, %25 deniz suyu ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında elde edilen değerlerin, literatürde bulunan ve kimyasal madde ilavesiyle gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasına benzerlik gösterdiği görülmüştür. Deniz suyu ile yapılan MAP çöktürmesinde pH 9.0'da 98 mg/l't'lik giriş amonyak konsantrasyonu

55 mg/l't'e düşmüştür. Literatürde kimyasal madde ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında ise aynı pH'da 86 mg/l'te olan amonyak konsantrasyonunun 60 mg/l't'e düştüğü görülmüştür.

Endüstriyel atıksulardan MAP çöktürmesi prosesi ile amonyak gideriminde deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak kullanılmasında yapılan deneysel çalışma başarılı olmuştur. Gerek sentetik numunelerde yapılan gerekse atıksu numuneleri ile yapılan deneylerde gayet uygun sonuçlar elde edilmiştir. Makul derecedeki aşırı magnezyum ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde daha uygun sonuçlar elde edilmiştir. Bu husus çıkış fosfat konsantrasyonlarında fazla artış sağlamamasından dolayı da önem taşımaktadır. sonuçlar en karmaşık yapıya sahip olan deri endüstrisi atıksuyunda elde edilmiştir. Buna göre amonyak içeren diğer atıksularda daha kolay ve daha yüksek verimlerde bu uygulamanın gerçekleştirilmesi uygun görülmektedir.

Bu çalışmanın sonucunda uygulama açısından diğer amonyak içeren atıksularda da bu çalışmanın gerçekleştirilmesi ve aşırı magnezyum dozları ile hem amonyak giderim veriminin yükseltilmesi hem de çıkış fosfat konsantrasyonlarını minimize edebilecek çalışmaların gerçekleştirilmesi ilave çalışmalar olarak önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- APHA**, 1995. Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, Washington DC, USA
- Çelen, İ. ve Türker, M.**, 2001. Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents, *2nd. International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Netherlands, March 12-13
- Dempsey, B.A.**, 1997. Removal and Reuse of Ammonia and Phosphate by Precipitation of Struvite. *52nd. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*. Michigan, USA, 369 – 373
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. and Lester, J.N.**, 1999. Review of The Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use as a Raw Material by The Phosphate Industry. *Environmental Technology* **20**, 749 - 758
- Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S. and Savenko, V.S.**, 2001. Homogenous Precipitation of Magnesium Phosphates from Seawater Solutions, *Journal of Crystal Growth* **223**, 550 – 556
- Kabdaşlı, I., Gürel, M. ve Tünay, O.**, 2000. Characterization and Treatment of Textile Printing Wastewaters, *Environmental Technology* **21**, 1147 – 1155
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Öztürk, İ, Yılmaz, S. and Arıkan, O.**, 2000. Ammonia Removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping. *Wat. Sci. Tech.* **41** (1) 237 – 240
- Kolçak, S.**, 1999. Atıksulardan Kimyasal Çöktürme ile Azot Giderimi ve Deri Endüstrisinde Bir Uygulama, *Yük. Lis. Tez.*, İTÜ
- Kumashiro, K., Ishiwatari, H. and Nawamura, Y.**, 2001. A Pilot Study on Using Seawater as a Magnesium Source for Struvite Precipitation. *2nd. International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Netherlands, March 12-13
- Horne, R.A.**, 1969. Marine Chemistry, Wiley – Interscience
- Hwang, H. and Choi, E.**, 1998. Nutrient Control with Other Sludges in Anaerobic Digestion of BOR Sludge, *Wat. Sci. Tech.* **38** (1), 295 - 302
- Li, X.Z., Zhao, Q.L. and Hao, X.D.**, 1999. Ammonium Removal from Landfill Leachate by Chemical Precipitation. *Waste Management* **19**, 409 – 415

- Maekawa, T., Liao, C. and Feng, X.**, 1995. Nitrogen and Phosphorus Removal for Swine Wastewater Using Intermittent Aeration Batch Reactor Followed by Ammonium Crystallization Process. *Wat. Res.* **29** (12), 2643 – 2650
- Miles, A. and Ellis, T.G.**, 2001. Struvite Precipitation Potential for Nutrient Recovery from Anaerobically Treated Wastes. *Wat. Sci. Tech.* **43** (11), 259 – 266
- Parsons, S.A., Wall, F., Doyle, J., Oldring, K. and Churchley, J.**, 2001. Assessing The Potential for Struvite Recovery at Sewage Treatment Works. *Environmental Technology* **22**, 1279 – 1286
- Shin, H.S. and Lee, S.M.**, 1997. Removal of Nutrients in Wastewater by Using Magnesium Salts. *Environmental Technology* **19**, 283 – 290
- Shulze – Rettmer, R.**, 1991. The Simultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in The Form of Magnesium – Ammonium – Phosphate. *Wat. Sci. Tech.* **21**, 659 – 667
- Stefanowicz, T., Napieralska – Zagozda, S., Osinska, M. and Samsonowska, K.**, 1992. Ammonium Removal from Waste Solutions by Precipitation of $MgNH_4PO_4$ II. Ammonium Removal and Recovery with Recycling of Regenerate. *Conservation and Recycling*. **6**, 339 – 345
- Stratful, I.**, 2001. Conditions Influencing The Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate. *2nd. International Conferance on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Netherlands, March 12-13

ÖZGEÇMİŞ

28.04.1976 tarihinde İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Özel Ahmet Şimşek Lisesi’nde, lise öğrenimini ise aynı okulun Fen Lisesi kısmında tamamladı. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2000 – 2001 öğretim yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans programına başladı ve halen bu programa devam etmektedir.