

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNSAN İDRARINDAN NÜTRİYENTLERİN KONSANTRE EDİLMESİ VE GERİ
KAZANILMASINDA KULLANILMAK ÜZERE KLİNOPTİLOLİTLERİN
İŞLETME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burçin COŞKUN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNSAN İDRARINDAN NÜTRİYENTLERİN KONSANTRE EDİLMESİ VE GERİ
KAZANILMASINDA KULLANILMAK ÜZERE KLİNOPTİLOLİTLERİN
İŞLETME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burçin COŞKUN
(501091737)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Olcay TÜNAY

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091737 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burçin COŞKUN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**İnsan İdrarından Nütrient Konsantre Edilmesi ve Geri Kazanılmasında Kullanılmak Üzere Klinoptilolitlerin İşletme Özelliklerinin Belirlenmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Olcay TÜNAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhan ÇEÇEN
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2012**

Rahmetli Dedem ve Anneanneme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim esnasında ve yapmış olduğum çalışma boyunca sahip olduğum bilgileri benimle paylaşan tüm sorularımı cevaplayıp her zaman desteği ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY' a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim esnasında ve devamında yapmış olduğum çalışmalarda deneyim ve bilgisini benimle paylaşan değerli hocam sayın Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI' ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında ve karşılaştığım her türlü sorunda her türlü desteğiyle her zaman yanımda olan değerli hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI' ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her türlü desteği ile her zaman yanımda olan Araş. Gör. Ayşe Dudu ALLAR' a çok teşekkür ederim.

Güne beraber kahvaltı yaparak başladığım çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Zeynep ÇETECİOĞLU' na, Araş. Gör. İlker AKMIRZA' ya, Araş. Gör. Çisem ECER' e ve Araş. Gör. Emel TOPUZ' a teşekkür ederim.

Her türlü sıkıntıda yanımda olup hayatıma anlam katan Ömer ÖZÇAM' a teşekkür ederim. Her zaman desteği ile yanımda olan Ceren İMREN' e teşekkür ederim. Farkındalıklarımı arttıran, ruhsal zekâmın gelişimine katkıda bulunduğuna inandığım Özlem GÜRKAN' a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında ve eve dönüş yolunda tüm yorgunluklara rağmen söylediğim şarkıları sabırla dinleyen sevgili arkadaşım Burak SERTAÇ' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans projeme finansal desteği için İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimine ve yüksek lisans çalışmalarımı yürütmem için gerekli olan ön hazırlık aşmasında emeği geçen İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi teknisyenlerinden Erol ERTÜRK' e, Hidrolik laboratuvar çalışanlarından Mevlüt ULUÇINAR' a ve OKAN Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü teknisyeni Halis ŞAHİN' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımları için ROTA Madencilik A.Ş.' ye ve Kalite Kontrol Müdürü Erdem AYVAZOĞLU' na teşekkür ederim.

Hayatımda yeri her zaman başka olan ve mühendis olmayı seçmemde çok büyük rolü olan rahmetli dedem İbrahim NAZLIOĞLU' na, yüksek lisans eğitimim sırasında kaybettiğim sevgili anneannem Fadik NAZLIOĞLU' na, tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olup sevgilerini benden esirgemeyen annem Gülsüm, babam Abidin, kardeşim Mehmet ve ablam Ayçin'e teşekkür ederim.

Aralık 2011

Burçin Coşkun
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	25
2. LİTERATÜR	27
2.1 Adsorpsiyon ve İyon Değişimi.....	27
2.1.1 Adsorpsiyon	27
2.1.1.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	28
2.1.1.2 Adsorpsiyon mekanizması	29
2.1.2 İyon Değişimi	30
2.1.2.1 İyon Değişimi Mekanizması ve Çalıştırılması.....	31
2.1.2.2 Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri	34
2.1.2.3 İyon Değiştiricinin Rejenerasyonu.....	35
2.1.3 Zeolitler	36
2.1.3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri.....	37
2.1.3.2 Doğal Zeolitler	39
2.1.4 İyon değiştirici olarak zeolit kullanımı	42
2.2 Magnezyum Amonyum Fosfat (Struvit) Çöktürmesi.....	51
2.2.1 İdrarda MAP Çöktürmesi Çalışmaları.....	62
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	67
3.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	67
3.2 Materyal ve Metod	68
3.2.1 Klinoptilolit İstenen Boyutlara Getirilmesi	71
3.2.2 Klinoptilolite Uygulanan Ön İşlemler.....	73
3.2.3 Klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi	76
3.2.3.1 Yükleme Deneyleri	76
3.2.3.2 Rejenerasyon Deneyleri	79
3.2.4 Struvit (MAP) Çöktürmesi Deneyleri	81
3.2.5 Analiz ve Tayin Yöntemleri	82
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	83
4.1 Klinoptilolite Ön İşlem Uygulanması	83
4.2 Klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi	84
4.3 Yükleme Deneyleri	95

4.3.1 Sentetik Olarak Hazırlanmış Numunelerle Yürütülen Yükleme Deneyleri ..	96
4.3.2 İdrar İle Hazırlanmış Numunelerle Yürütülen Yükleme Deneyleri	100
4.4 Kırılma Noktası Eğrileri	107
4.5 Rejenerasyon Deneyleri.....	109
4.5.1 Sentetik Numuneler İle Yüklendiş Klinoptilolit Rejenerasyonu.....	109
4.5.2 İdrar Numuneleri İle Yüklendiş Klinoptilolit Rejenerasyonu.....	112
4.6 Struvit Çöktürmesi.....	116
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	125
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ	155

KISALTMALAR

ATK	: Amonyum Tutma Kapasitesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ZEN	: Zearalenone
OMDBA	: Oktadimetilbenzilamonyum
HMNA-Br₂	: N,N,N,N,N,N-hekzametil-1,9-nonanediammonyum bromür
MAP	: Magnesium ammonium phosphate (magnezyum amonyum fosfat)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT,1996).....	40
Çizelge 2.2 : Zeolit partikül boyutunun Amonyum İyonu Tutma(ATK) kapasitesine etkisi (Liang ve Ni, 2009).....	49
Çizelge 2.3 : Farklı MgO miktarları kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi giderim verimleri (Lind ve diğ., 1999; Tatlı, 2006).	63
Çizelge 2.4 : MAP çöktürmesini takiben farklı temas sürelerince klinoptilolit ve wollastonit ile uygulanan adsorpsiyon uygulamalarında giderim karşılaştırılması (Lind ve diğ., 1999; Tatlı, 2006).	63
Çizelge 3.1 : Gördes klinoptilolitinin kimyasal içeriği (Rota Madencilik, 2011).	69
Çizelge 3.2 : Gördes klinoptilolitinin mineral içeriği (Rota Madencilik, 2011).	69
Çizelge 3.3 : Klinoptilolitinin tespit edilen fiziksel özellikleri ile ürün bilgi formundaki özelliklerinin kıyaslanması (Rota Madencilik, 2011).	70
Çizelge 3.4 : Ön işlem çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri..	73
Çizelge 3.5 : Ön işlem çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri..	77
Çizelge 3.6 : Sentetik olarak hazırlanan kolon çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.	80
Çizelge 3.7 : İdrar ve idrar çözeltileri ile yükleme ve rejenerasyon deneyleri ve özelliklerin arıtma çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.	81
Çizelge 3.8 : Struvit çöktürmesi için hazırlanmış olan kompozit numuneler ve alındığı zaman aralıkları.....	82
Çizelge 4.1 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin ön işlem uygulanmaksızın belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	84
Çizelge 4.2 : 1-1.68 mm arası klinoptilolitlerin distile su ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	85
Çizelge 4.3 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen AmonyumTutma Kapasitesi.	85
Çizelge 4.4 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	86
Çizelge 4.5 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	87
Çizelge 4.6 : 1-1.68 mm Arası Boyuttaki Klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	87
Çizelge 4.7 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	88

Çizelge 4.8 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin ön işlem uygulanmaksızın belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	88
Çizelge 4.9 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin distile su ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	89
Çizelge 4.10 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	89
Çizelge 4.11 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	90
Çizelge 4.12 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	90
Çizelge 4.13 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	91
Çizelge 4.14 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	91
Çizelge 4.15 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 96 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	93
Çizelge 4.16 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 5 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	93
Çizelge 4.17 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 5 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 96 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.	94
Çizelge 4.18 : Yükleme deneyleri sırasındaki numune alma süreleri.	96
Çizelge 4.19 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile 607 g klinoptilolit yüklemesi süresince pH ve NH ₃ -N konsantrasyonundaki değişim.	99
Çizelge 4.20 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile 1140 g klinoptilolit yüklemesi süresince pH ve NH ₃ -N konsantrasyonundaki değişim.	100
Çizelge 4.21 : İdrar Karakterizasyonu	101
Çizelge 4.22 : İdrar Numuneleri ile gerçekleştirilen yükleme deney koşulları	101
Çizelge 4.23 : İdrar Numunesi ile yükleme deneyi I	102
Çizelge 4.24 : İdrar Numunesi ile yükleme deneyi II	103
Çizelge 4.25 : İdrar numunesi ile yükleme deneyi III	104
Çizelge 4.26 : İdrar numunesi ile yükleme deneyi IV	105
Çizelge 4.27 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolit 3 M NaCl ile rejenerasyonu	110
Çizelge 4.28 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolit 1 M NaCl ile rejenerasyonu	111
Çizelge 4.29 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolitlerin sodyum klorür ile gerçekleştirilen rejenerasyon koşulları.	112
Çizelge 4.30 : İdrar I yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.	113

Çizelge 4.31 : İdrar III yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.	114
Çizelge 4.32 : İdrar II yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.	114
Çizelge 4.33 : Çizelge Konsantre hale getirilme oranı	115
Çizelge 4.34 : Seyreltik idrar ile yüklenmiş klinoptilolitlerin rejenerasyon koşulları	115
Çizelge 4.35 : Rejenerasyon işlemi sonucu struvit çöktürmesi için hazırlanan kompozit numunelerin karakterizasyonu.	117
Çizelge 4.36 : Struvit çöktürmesi denemelerinde ilave edilen miktarlar.....	119
Çizelge 4.37 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 1).	120
Çizelge 4.38 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).	121
Çizelge 4.39 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 3).	121
Çizelge 4.40 : Kompozit II numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).	122
Çizelge 4.41 : Kompozit III numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).	123

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Zeolit partikülünün çözelti içindeki katyon değişimi adımları (Semmens, 1984; Kocatürk, 2010).	31
Şekil 2.2 : İyon değişimi öncesi ve değişimi esnasında katyon değiştirici reçinenin şematik görünümü (a) B ⁺ katyonunun iyon değişiminden önceki durumu (b) İyon değişimi reaksiyonunun ardından denge durumu (Weber, 1972; Yurtoğlu, 2007).	32
Şekil 2.3 : Kırılma noktası eğrisi (Seader and Henley, 1998).	35
Şekil 2.4 : SiO ₄ tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi (Barrer, 1978).	38
Şekil 2.5 : Zeolit iskelet oluşumu (Barrer, 1978)	39
Şekil 2.6 : Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlanışı (Mortier ve Pearce, 1981; Yurtoğlu, 2007)	42
Şekil 2.7 : Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley ve Yang, 1991; Yurtoğlu, 2007).....	42
Şekil 3.1 : 1-1.68 mm arası boyuttaki Gördes klinoptilolit görünümü.	72
Şekil 3.2 : 0.90-100µm arası boyuttaki Gördes klinoptilolit görünümü.	72
Şekil 3.3 : Yüksek sıcaklıktaki ön işlemlerinin yürütüldüğü refluks sistem	75
Şekil 3.4 : Oda sıcaklığındaki ön işlem işlemlerinin yürütüldüğü sistem.	75
Şekil 3.5 : Yükleme ve rejenerasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği. ..	78
Şekil 3.6 : Susuz Pisuvar	79
Şekil 4.1 : Sentetik olarak hazırlanmış çözelti ile yükleme deneyi esnasında zamana bağlı NH ₃ -N konsantrasyonu değişimi.	97
Şekil 4.2 : İdrar çözeltileri ile yükleme deneyleri sırasında çıkış suyu amonyak azotu konsantrasyonunun zaman bağlı değişimi.	106
Şekil 4.3 : Farklı klinoptilolit miktarları ile sentetik çözelti ile elde edilen Kırılma Noktası eğrileri.	108
Şekil 4.4 : Farklı klinoptilolit miktarları ile idrar çözeltileri ile elde edilen Kırılma Noktası eğrileri.	109
Şekil 4.5 : Sentetik Çözelti ile yüklenmiş klinoptilolit rejenerasyonunda çıkış suyu amonyak konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi	111

İNSAN İDRARINDAN NÜTRİENTLERİN KONSANTRE EDİLMESİ VE GERİ KAZANILMASINDA KULLANILMAK ÜZERE KLİNOPTİLOLİTLERİN İŞLETME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Dünyadaki tüm kaynakların sınırlı olması gerçeği günümüzün en önemli sorunlarından biri olmakla birlikte dünya üzerindeki sürdürülebilir yaşamın temellerinden biri olan geri kazanım giderek artan bir öneme sahip olmaktadır. Kaynaklar bir taraftan tüketilirken bir taraftan da teknolojiye dayanarak, geri kazanılması mümkün olanların yerine konması gerekmektedir.

Konuyu Çevre Mühendisliği bakımından değerlendirdiğimizde ise tükenmez kaynaklara sahip olmadığımızın bilinciyle yaşamın esas kaynağı olan suyun kullanıldıktan sonra atıksu haline gelmesinin ardından geri kazanım amaçlı neler yapılabileceği dikkatlice değerlendirilmelidir.

Temiz üretim teknolojilerinin kullanılarak atıksu içeriğindeki kirletici parametreler minimize edilebilirken, kanserojen veya toksik maddelerin de hiç kullanılmaması alıcı ortamların iyileştirilmesini dolaylı olarak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra atıksuda bulunan bazı kirleticilerin geri kazanılması da çevre kirlenmesi açısından olumlu etki sağlayacaktır.

Alıcı ortamlara deşarj edilmesi durumunda evsel ve endüstriyel atıksularda bulunan nütrientlerin ötrofikasyon gibi geri dönüşü zor olan sorunlara yol açtığı düşünülecek olursa nütrient geri kazanımının önemi görülmektedir.

Yapılan çalışmada nütrient geri kazanımı hedeflenmiş olup bu hedef doğrultusunda doğal zeolit ailesinin bir üyesi olan klinoptilolitten faydalanılmıştır.

Klinoptilolitler, çalışmalar için kullanıma hazır hale getirilmesi için öncelikle elenerek istenen boyutlara getirilmiştir. Gayri safiyetlerinin uzaklaştırılması amaçlı ise yıkama işlemlerinden geçirilmiştir. Amonyum tutma kapasitelerinin artırılması ve Na-homoiyonik forma dönüştürülmesi için ön işlemlerden geçirilmiştir.

Ön işlemlerden geçirilen klinoptilolitler kesikli deneylerde sentetik çözeltiler ile temas ettirilip amonyum tutma kapasiteleri belirlenerek çalışmanın çalışmada kullanılacak klinoptilolite uygulanacak ön işlem ve klinoptilolitine dane boyutuna karar verilmiştir.

En uygun ön işlem seçildikten sonra ise klinoptilolitler bu işleme tabi tutularak geçirilip kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Kolon çalışmalarında ise öncelikli olarak sentetik çözelti ile ardından da çeşitli seyreltilerde hazırlanan idrar çözeltileri ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında deneyler iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlki yüklemenin gerçekleştirildiği ve kırılma noktası (Breakthrough) eğrilerinin de elde edildiği kısım ikincisi ise yükleme yapılmış klinoptilolitlerin rejenere edilmesi ile elde edilen nütrient bakımından konsantre suların elde edilmesi kısmıdır.

OPERATION PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE AS A MEANS OF CONCENTRATION AND RECOVERY OF NUTRIENTS FROM HUMAN URINE

SUMMARY

As the natural resources have always been a big problem from the point of view sustainable world, recovery is a rising topic. It must be carefully adopted by the developing and new technologies in order to replace the resources, at least a part of them.

When it is considered as an environmental engineer, the main life source water must be evaluated in order to obtain the ability to recover.

By the use of clean technologies it is possible to minimize the pollutant parameters or without usage of toxic and carcinogenic materials, the providing the receiving bodies can be possible. Also recover of the pollutant parameters such as nutrients will be a solution for the protection of the receiving bodies.

In this study for the nutrient recovery, one of the members of natural zeolites, clinoptilolite is planned to be used. For the recovery of the nutrients, the human urine is used by the collecting with waterless urinal. After four months from the fill of the human urine tank, as hydrolysis of organic nitrogen completed, urine is started to be used in experimental studies.

For preparation of the clinoptilolite before the experimental work, clinoptilolite was sieved and washed to get rid of the impurities. The requested size of clinoptilolite is prepared by sieving.

By having the desired sized clinoptilolite, it needed to be prepared before the usage in column tests. After washing the clinoptilolite with distilled water, drying was assessed at 103°C in drying oven. Then clinoptilolite was pretreated in order to improve cation exchange capacity and to form Na-homoionic form.

Pretreatment was conducted to different sizes of clinoptilolite: 1-1.68 mm and 100 µm. For the clarification of the optimum pretreatment conditions different solutions were used. One of the solutions used was sodium hydroxide (NaOH). The other solution used for pretreatment was sodium chloride (NaCl). The period of the pretreatments operated was twenty-four hours and forty-eight hours. The concentrations of both of the sodium hydroxide solution and sodium chloride solution were 3 N. Also for the determination of extreme conditions 5 M sodium chloride solution was used for pretreatment of clinoptilolite. The pretreatment was operated in different temperatures. The room temperature and 80°C were obtained for different pretreatment applications. During the extreme conditions of pretreatment tests the pretreatment was conducted for ninety-six hours and for forty-eight hours at room temperature.

After batch operations for determination of ammonium exchange capacity of pretreated clinoptilolite, the column tests were operated. The batch operations were

conducted with shaker by 200 rpm. The samples were taken at particular time intervals and the concentration of ammonia-nitrogen determined. As the initial concentration of ammonia-nitrogen was analyzed, the difference, which was adsorbed by clinoptilolite, was calculated. By the determination of the ammonia-nitrogen exchange capacity, the optimum pretreatment method and the size of clinoptilolite to be used was fixed.

When the effects of pretreated clinoptilolite by different methods were compared, it was seen that the clinoptilolite was communitied after the high temperature treatments. Also after the treatment with NaOH solution the wash of clinoptilolite was hardly performed which took longer time than the NaCl pretreated clinoptilolite. For the determination of temperature effect at different temperatures such as room temperature and 80°C the pretreatment was conducted with the same solution. Also for the effect of the pretreatment the ammonium exchange capacity of the untreated clinoptilolite was determined. The pretreatment experiments were also conducted with distilled water in order to obtain the unique effect of the conditions.

After the selection of the optimum pretreatment, the clinoptilolite was prepared in order to be used in column tests. The column tests were conducted with 100 and 75 cm height columns with 4.4 cm diameter.

During the column tests first synthetic solution of ammonium chloride was used. Then regeneration of clinoptilolite is performed after loading of clinoptilolite by synthetic solutions. By the regeneration of the clinoptilolite loaded with synthetic solution which is the sodium chloride solution, the recovered amount of the ammonium was determined.

After the column tests with synthetic solution of ammonium chloride, in different dilutions of human urine was used to load the clinoptilolite. After loading experiments the regeneration experiments were operated for the recovery of nutrients from the human urine. As the regeneration of clinoptilolite loaded with synthetic ammonium chloride solution with sodium chloride solution, the clinoptilolite loaded with diluted human urine was also regenerated with sodium chloride solution. The amount of the recovered ammonium was also determined after the regeneration of the clinoptilolite loaded with human urine by the determination of $\text{NH}_3\text{-N}$.

At certain times during column tests for both loading and regeneration experiments samples were taken. The pH, $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration was determined for these samples. After loading experiments were conducted, regeneration of clinoptilolite was performed and regeneration water was collected separately. In the samples taken during loading and regeneration experiments pH, $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration was determined. The pH of the samples were detected by pH-meter. $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration was analyzed by the Standard Methods 4500 $\text{NH}_3\text{-N}$ method.

By the regeneration of the clinoptilolite the concentrated solutions was obtained. The samples were separately collected during the regeneration test. And for the acquisition of the most concentrated solution, samples are mixed in different ratios and with each other. For example first composite sample was the mix of all regeneration samples. Second composite was the mix of the samples collected between the sixth and the thirtieth minutes of the regeneration. The concentrated solutions were examined for the testing availability of magnesium ammonium phosphate (MAP) settlement. For the settlement of MAP according to the characterisation of the samples different amounts of magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydrogenphosphate dihydrate

($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosed into the composite samples. The pH of the composite samples were fixed to pH=9.0 by additon of 0.1 N sodium hydroxide solution, 1 N sodium hyroxide solution and 3 N sodium hydroxide solution. The composite samples were mixed and the pH is controlled, if necessary pH of composite samples were again adjusted to pH=9.0 with sodium hydroxide solutions. By the control of pH during the settlement experiments after a

1. GİRİŞ

Azot elementi bitki büyüme ve gelişimde rol alan besin maddelerinden biri olarak görev almaktadır. Evsel ve endüstriyel atıksular farklı konsantrasyonlarda azot içermektedir. Evsel atıksularda toplam azot olarak 20-70 mg/L konsantrasyonlarında bulunan azot endüstriyel atıksularda ise oldukça değişken konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tchobanoglous ve diğ., 2004).

Atıksulardan hiç arıtılmadan ya da yeterince arıtılmadan deşarj edilmeleri durumunda doğal ortamlarda çeşitli bozulmalara sebep olmakta ve ötrofikasyon gibi su ekosistemini olumsuz yönde etkileyen durumlara yol açabilmektedir.

Çevreye etkileri bakımından değerlendirildiğinde azot arıtımının dikkatle değerlendirilmesi gerekmektedir. Azotun arıtımı söz konusu olduğunda biyolojik arıtmadan yararlanılabildiği gibi kimyasal çöktürme uygulamalarına da rastlanmaktadır. Son yıllarda azot ve fosfor geri kazanımına yönelik uygulamalar önem kazanmaktadır. Yüksek azot ve fosfor içeriği nedeni ile insan idrarından nütrientlerin konsantre hale getirilmesi ve tuzluluk oranının azaltılması, geri kazanım uygulamaları açısından potansiyeli en yüksek yaklaşımlardan biridir. Bu çerçevede iyon değişimi uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı insan idrarının klinoptilolit kullanılarak konsantre edilmesi ve konsantre çözeltiden magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi kullanılarak nütrient geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu çerçevede klinoptilolit insan idrarından amonyak tutması ile ilgili özellikleri araştırılmış bu özelliklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Klinoptilolit rejenerasyonu ile konsantre çözeltiler elde edilmiş ve bunlarda MAP çöktürmesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar aşağıda belirtilen düzen çerçevesinde ele alınmıştır.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölümde, adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemlerinin ve MAP çöktürmesi uygulamasının teorisi anlatılmış ve bu yöntemlerle ilgili literatür çalışmaları verilmiştir.

Üçüncü bölümde Höylandit tipi zeolitlerden biri olan Gördes klinoptilolitinin özellikleri, deneysel çalışmaların planlanması ve bu çalışmalarda kullanılan yöntemler ayrıntıları ile anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde klinoptilolit kullanılarak insan idrarından amonyağın tutulmasının araştırıldığı ve tutma kapasitesinin geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmaların ve sürekli yükleme deneylerinin sonuçları verilmiştir. Ayrıca klinoptilolitın rejenerasyonu ile konsantre çözeltilerin elde edilmesi ve bunlarda gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deneylerinin sonuçları tartışılmıştır.

Beşinci bölümde teorik bilgiler ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilmiş insan idrarından klinoptilolit kullanılarak nütrient geri kazanımının uygulama esaslarına yönelik öneriler sunulmuştur.

2. LİTERATÜR

2.1 Adsorpsiyon ve İyon Değişimi

2.1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti içindeki maddelerin uygun bir arayüz üzerinde birikmesi prosesidir (Tchobanoglous ve diğ, 2003). Adsorpsiyon prosesinde söz konusu olan kütle transferi esnasında sıvı fazdaki içerik katı faz üzerinde birikerek katı faza aktarılır. Sıvı fazdan uzaklaşarak katı fazda biriken maddeye adsorbat adı verilirken, adsorbatın biriktiği katı, sıvı ya da gaz faza adsorban adı verilir.

Yukarıda da belirtildiği gibi atom, iyon ya da moleküllerin katı bir yüzeye tutulmasına adsorpsiyon denirken; bu katı yüzeye tutunan atom, iyon ya da moleküllerin ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilmektedir (Sarıkaya, 2005). Tüm katıların adsorplama gücü bulunduğu halde kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri gibi doğal katılarla birlikte aktif karbon, yapay zeolitler, silikajeller metal oksitleri, bazı özel seramikler gibi yapay katılar yüksek adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorpsiyonun gerçekleşmesine sebep olan iki temel sebep bulunmaktadır:

Adsorpsiyon için ana sürücü güç çözünen maddenin çözücüyle kıyaslandığında hidrofobik özelliğe sahip olması, çözünenin adsorplayıcıya (katıya) yüksek ilgiye sahip olmasıdır (Kıvanç, 2011).

Bu sıralanan sebepler aynı anda etki edebileceği gibi değişen derecelerde etkiye de sahip olabilirler. Adsorpsiyon prosesinde ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmakta olup yüzeyde gerçekleşen elektriksel etkileşim Van der Waal's kuvvetlerinden ve kimyasal yapıdan kaynaklanabilmektedir (Firat, 2007).

Adsorpsiyon prosesinde yer alan adsorplayıcı (adsorban) ve adsorplanan (adsorbat) arasında meydana gelen çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon çeşitleri fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olarak sıralanabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan atom, molekül veya iyonlar ile adsorplayıcı katı yüzeyi arasında meydana gelen Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu

adsorpsiyon prosesidir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan maddeler ile adsorplayıcı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu söz konusu olup meydana gelen bağ kovalent bağdır. İyonik adsorpsiyon ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile adsorplayıcı katı yüzeydeki yüklü bölgelere maddelerin tutunması olarak tanımlanıp aynı zamanda iyon değişimi olarak da adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon süreci esnasında fiziksel, kimyasal veya iyonik adsorpsiyon aynı anda gerçekleşebilir ve birbirinden ayırt edilmesi mümkün değildir (Fırat, 2007).

2.1.1.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler

- pH
- sıcaklık
- adsorbanın toplam yüzey alanı
- adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltideki çözünen madde ve cinsi temas süresi olarak sıralanabilmektedir (Kıvanç, 2011).

pH etkisi: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidranyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Bu iyonlar adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak adsorplanıp diğer iyonların adsorpsiyonunda olumsuz etki göstermektedirler (Ekici, 2007). Örneğin asidik pH'larda adsorbanın yüzeyinde pozitif yüklenme söz konusu olduğundan negatif yüklü iyonların adsorplanması; bazik pH' larda ise yüzeyde negatif yüklenme söz konusu olduğundan pozitif yüklü iyonların adsorplanması beklenir (Ekici, 2007).

Sıcaklık etkisi: Adsorpsiyon süreci esnasında genellikle ısı veren bir tepkime oluşumu gözlenmektedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyonun artacağı söylenebilmektedir.

Adsorbanın toplam yüzey alanı: Yüzeylerde tutunma ile meydana gelen adsorpsiyonun, adsorbanın yüzey alanına bağlı olup aynı zamanda adsorbanın miktarına da bağlıdır. Adsorbanın miktarının artması ile yüzey alanı da artacağından kütle ile adsorpsiyon arasında doğru orantı olduğu söylenebilir. Adsorpsiyonda esas olarak değerlendirilmesi gereken yüzey alanı ise spesifik yüzey alanı olarak belirtilmektedir. Adsorbanın yüzey alanının genişletilmesi adsorpsiyonu

arttıracağından asit, baz veya tuzların kullanılması ile yüzey aktifleştirme işlemleri uygulanarak adsorbanın yüzey alanı arttırılabilmektedir (Ayar, 2009).

Adsorbat çözünürlüğü ve özellikleri: Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden birisidir. Adsorpsiyonun meydana gelmesinin öncesinde çözünen madde ile çözücü arasındaki bağlar kırılmaktadır (Keleş, 2008). Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Bu kuralın adına Lundelius kuralı denir. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın özellikleridir. Suda çözünürlüğü fazla olan bir madde (hidrofilik), suda çözünürlüğü daha az olan maddeye (hidrofobik) kıyasla daha az adsorbe olacaktır. Adsorbatın hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekül olması durumunda hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Aynı zamanda molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen özelliklerden birisidir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. İyon değişiminin söz konusu olduğu adsorpsiyon prosesinde iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorpsiyon esnasında rekabette olmasıdır (Sawyer ve McCarthy, 1978).

Temas süresi: Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden sonuncusu sistemde gerçekleşen difüzyonunun türünü de etkileyen temas süresi olarak belirtilmektedir. Film difüzyonunun gerçekleşmesi durumunda adsorpsiyon yavaş seyirde gerçekleşecekken gözenek difüzyonunun söz konusu olduğu durumlarda daha hızlı bir adsorpsiyon söz konusu olacaktır.

2.1.1.2 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon gerçekleştiği esnada öncelikle gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler ve adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye yaklaşır. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (Çakmak, t.y.). Bu basamaklardan bazıları hızlı gerçekleşirken bazıları yavaş gerçekleşmektedir.

Örnek olarak aktif karbon tarafından adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiği incelenecek olursa 3 adımda gerçekleştiği söylenebilmektedir:

- Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması film difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Bu esnada moleküller karbon taneciklerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar. Adsorbanın yüzeyi üzerinde oluşan bu film içinde bulunan adsorbantın adsorban yüzeyine difüzyonu gerçekleşmektedir.
- Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Gözenek difüzyonu esnasında ise karbon gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküller hareket ederler.
- Son olarak da adhezyon kuvvetlerinin yer aldığı adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu gerçekleşecektir (Kıvanç, 2011). Bu esnada ise adsorbat moleküllerinin çapına, derişimine vb. diğer şartlarına bağlı olarak adsorban yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru ilerlemeleri söz konusu olur (Fırat, 2007).

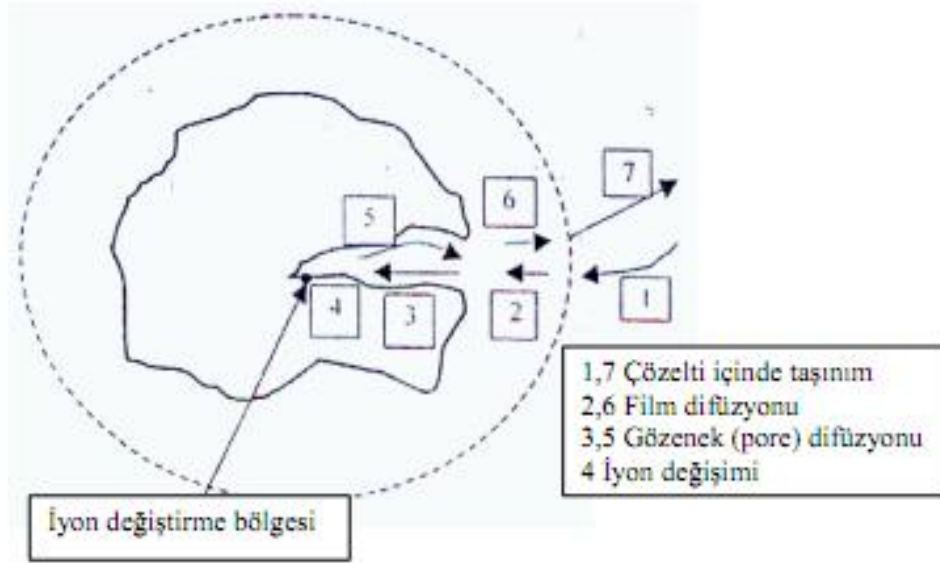
2.1.2 İyon Değişimi

İyon değişimi bir adsorpsiyon prosesi olup katı yüzeyde elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların yerine geçmesi işlemidir. İyon değişiminde, adsorban olarak adlandırılan katı faz yüzeyine elektrostatik güçlerle bağlı olan iyonların sıvı fazda bulunan benzer yükteki iyonlar ile yer değiştirir (Yurtoğlu, 2007; Allar, 2006).

Fonksiyonel grupları sulu ortamlardaki iyonlarla tepkimeye girmesi durumuna bağlı olarak iyon değiştirici üç grup bulunmaktadır;

- Katyon değiştiriciler: sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları
- Sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiriciler,
- Hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olan amfoterik iyon değiştiriciler (Beker, 1986).

İyon değişimi esnasında gerçekleşen adımların gerçekleşme sırasını gösteren Şekil 2.1' de de görüldüğü üzere iyon değişimi birbirini takip eden adımlarla gerçekleşir.



Şekil 2.1 : Zeolit partikülünün çözelti içindeki katyon değişimi adımları (Semmens, 1984; Kocatürk, 2010).

Bu adımlar sıralanacak olursa;

- Çözeltiden film tabakası yüzeyine çözeltideki iyonların taşınımı,
- Film tabakası içinde katı faz yüzeyine taşınımı,
- İyon değiştiricinin gözeneklerine taşınım,
- İyon değişimi,
- İyon değişimi ile iyon değiştirici yüzeyinden ayrılan iyonların film tabakasına taşınımı,
- Yüzeyden ayrılan iyonların çözeltiye doğru taşınımı şeklinde sıralanabilmektedir (Kocatürk, 2010).

2.1.2.1 İyon Değişimi Mekanizması ve Çalıştırılması

$R-A^+$ yapısındaki iyon değiştiricide R^- kristal yapıda çözünmeyen anyonu ve A^+ ise değişebilen katyonu ifade etmektedir. Bu durumda sulu çözelti içinde gerçekleşmesi söz konusu olan değişim tepkimesi denklem 2.1' deki gibi olacaktır (Tchobanoglous ve diğ, 2003).



Katı Çözelti Katı Çözelti

R^- : Reçineye tutunan anyonik grup

A, B: Çözelti içindeki katyonlar

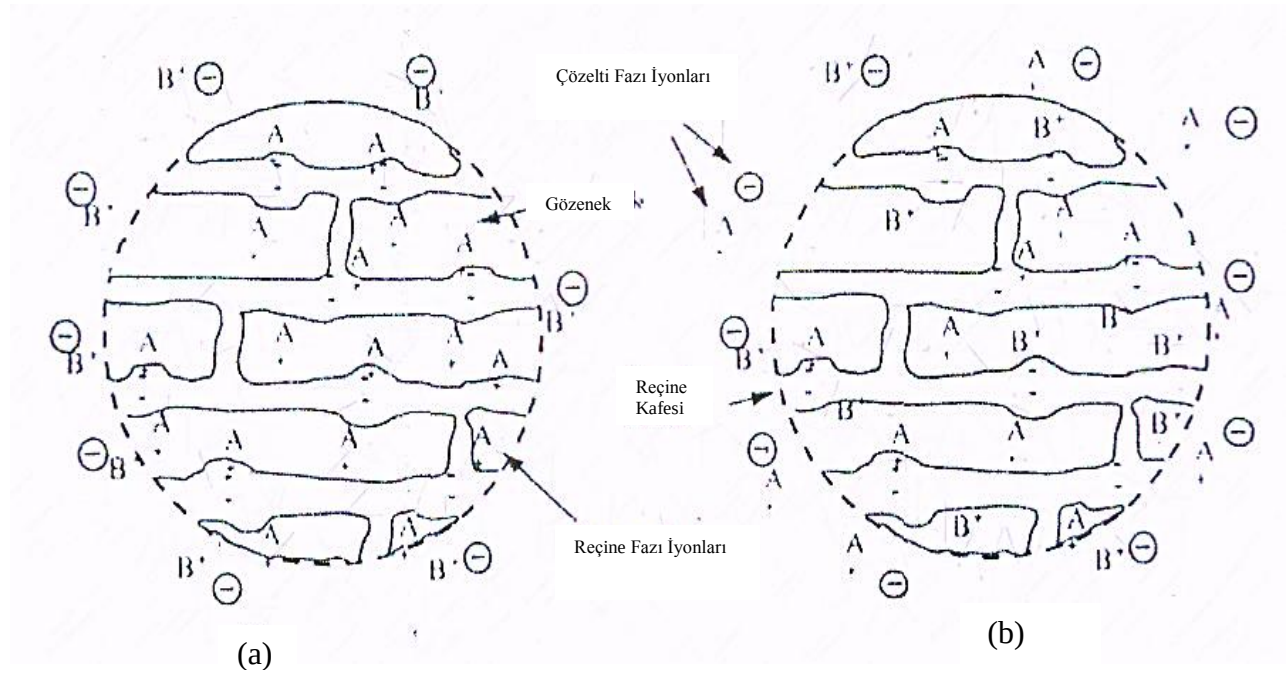
Bu denklem bir anyon değiştiricinin anyon değişimi esnasında Denklem 2.2'deki halini alacaktır.



Katı Çözelti Katı Çözelti

Katı faz ile sıvı faz arasındaki sınır yüzeyden iyonların geçisi tersinir bir olaydır (Genç, 1992). İyon değişimi tepkimesi gerçekleşirken katı fazdan çözelteye geçen ve çözelteiden katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşit olurken sistemin elektriksel yük durumu nötrdür. İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik olarak gerçekleşecektir (Beyhan, 2003).

Şekil 2.2' de iyon değişimi öncesinde ve sonrasında iyon değiştiricinin durumu görülmektedir.



Şekil 2.2 : İyon değişimi öncesi ve değişimi esnasında katyon değiştirici reçinenin şematik görünümü (a) B^+ katyonunun iyon değişiminden önceki durumu (b) İyon değişimi reaksiyonunun ardından denge durumu (Weber,1972; Yurtoğlu, 2007).

İyon değiştirici ile gerçekleştirilen iyon değişimi uygulamaları kesikli sistem ile veya kolon kullanımı ile yapılabilmektedir.

Kesikli sistem uygulamalarında iyon değiştiricinin iyonları ile elektrolitin eşit yıklı iyonları arasında değişim gerçekleşir. Denge kurulana kadar çözelti ile temas ettirilen iyon değiştirici değişimin ardından çözeltiden süzme işlemi gerçekleştirilerek ayrılır (Kocatürk, 2010).

Kolon ile gerçekleştirilen uygulamalarda ise iyon değiştirici kolona doldurularak kolona çözelti beslemek sureti ile iyon değişiminin gerçekleşmesi sağlanır.

Kolonda gerçekleştirilebilen iyon değişiminin tasarlanması aşamasında temas süresi dikkate alınmalıdır. Temas süresi sürekli sistem ile adsorpsiyon gerçekleştirilirken dikkatle değerlenendirilmesi gereken parametrelerden biridir (Bayram, 2005).

Denklem 2.3' te de görüldüğü gibi temas süresi yatak hacminin kolon giriş debisine oranı olarak ortaya çıkmaktadır.

$$t_c = \frac{V}{Q} \quad (2.3)$$

$$V_{yatak} = h_{yatak} \times A \quad (2.4)$$

Denklem 2.3' ün düzenlenmesi ile

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

elde edilir.

t_c : Temas süresi

V : kolon yatak hacmi

Q : kolon besleme debisi

h_{yatak} : kolon yatak yüksekliği

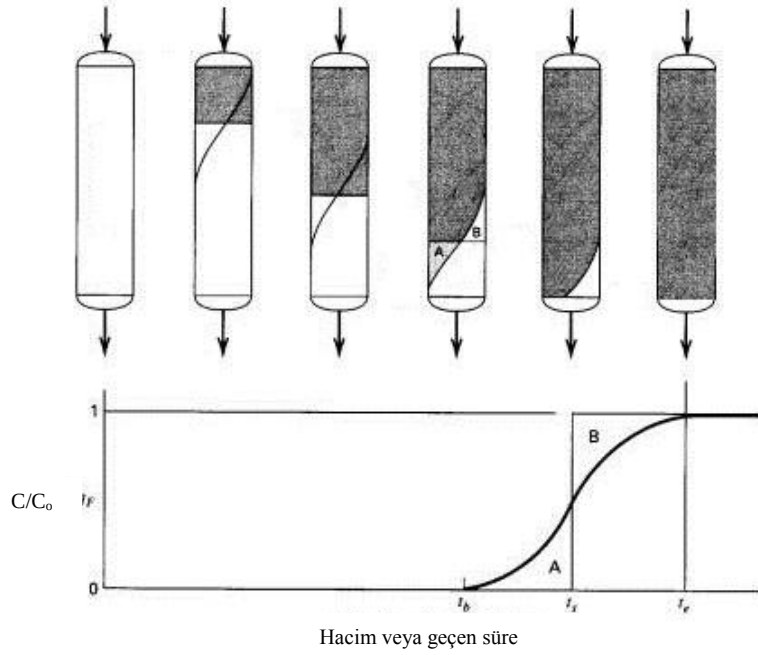
A : kesit alanı

Temas süresi artması kırılma noktasının gecikmesini sağlarken daha uzun süre kolonun çalıştırılabilmesini sağlamaktadır (Bayram, 2005).

2.1.2.2 Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri

İyon değiştirici, iyon değişiminin amaçlandığı su veya atıksu ile ilk temas ettiği an itibari ile hızlı ve verimli bir şekilde olmak üzere iyon değişimi gerçekleştirir. İyon değiştiricinin temiz olması ve ilk kez kullanılıyor olması bu verimin artmasına ve iyon değişiminin hızlı olmasını sağlamaktadır (Bayram, 2005).

Sabit yataklı iyon değişimi uygulamasında C_0 giriş konsantrasyonu ile temas etmeye başlayan iyon değiştiricide ilk temas edilen kısımda tutulmayan iyonlar kolonda yeterli yatak yüksekliği bulunması durumunda diğer tabakalar tarafından tutulmaya devam edecektir. Bu sayede kolon boyunca ilerleyen su veya atıksuda bulunan iyonların kolondan çıkış konsantrasyonu sıfıra indirilebilmektedir. Suyun hedeflenen çıkış konsantrasyonuna gelmesini sağlayan iyon değiştirici bölgesine birincil adsorpsiyon tabakası adı verilmektedir. Arıtımı istenen su veya atıksu iyon değiştirici ile temas etmeye devam ettikçe iyon değiştirici doymun hale gelmektedir ve iyon değiştiricinin bu kısımlarında iyon değişimi sona ermektedir. Kolonun tamamı dikkate alındığında iyon değiştiricinin iyon değişimi ile doymamış bölgelerinin birincil adsorpsiyon tabakası özelliği kazanmasını sağlamaktadır. Bu durumda adsorpsiyon tabakası kolon boyunca ilerlemektedir. Bu ilerleme ile kolondaki iyon değiştirici doymunluğa ulaşacağından çıkış konsantrasyonu zaman geçtikçe artacaktır. Giriş konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranının kolondan geçen suyun hacmine veya zamana bağlı değişiminin çizilmesi ile elde edilen eğriye “kırılma noktası (breakthrough)” eğrisi adı verilmektedir. Şekil 2.3’te iyon değişimi esnasında kolondaki değişim ile kırılma eğrisi görülmektedir. Bu şekilde koyu renkli bölge birincil adsorpsiyon tabakasını göstermektedir. Kırılma noktası giriş suyu karakterine ve iyon değiştirici yatak özelliklerine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Bayram, 2005).



Şekil 2.3 : Kırılma noktası eğrisi (Seader and Henley, 1998).

2.1.2.3 İyon Değiştiricinin Rejenerasyonu

İyon değişimi esnasında iyon değiştirici ile çözelti fazındaki iyonlar arasında gerçekleşen tutulma tersinir bir reaksiyon ile oluşmaktadır. Bu reaksiyonun tersine dönmesi çözelti içindeki konsantrasyon farkını dengelemek üzere tersine dönmesi halinde iyon değiştiricide tutulmuş olan iyonlar bırakılmaya başlayacaktır.

Denklem 2.1 ve 2.2' de verilmiş olan iyon değişimi reaksiyonunun tersine dönmesi halinde gerçekleşen desorpsiyon 2.6 nolu Denklem ile gösterilebilmektedir.



Seçiciliğe de bağlı olarak çözelti içindeki B^+ iyonu konsantrasyonu A^+ iyonu konsantrasyonundan fazla olduğu takdirde reaksiyon sola doğru gerçekleşirken çözeltideki A^+ konsantrasyonu artırılmaya çalışılacaktır. Bu durumda desorpsiyon gerçekleşecektir. Desorpsiyon reaksiyonu iyon değiştiricinin yüzeyindeki iyon ile çözelti içindeki iyonun konsantrasyonları bakımından dengeye ulaşmasına kadar devam edecektir (Bayram, 2005).

İyon değiştirici olarak sentetik ya da doğal zeolitler ile sentetik reçineler kullanılır (Genç, 1992). İyon değişiminde sıklıkla kullanılan zeolitler doğal olarak bulunurken sentetik olarak üretilen aluminosilikat ile de iyon değişimi uygulamaları mümkün olmaktadır.

Adsorplama ve katalizör özelliklerinin yanı sıra zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri kation değiştirmedir (Genç, 1992). Zeolitlerin ilk kullanım alanlarından biri suyun yumuşatılmasıdır. İyon değişiminin yüksek verimde gerçekleştirilmesi için yüksek iyon değişim kapasitesine sahip iyon değiştirici reçineler kullanılabilmektedir (Kırışoğlu, 1999).

İyon değiştirici olarak kullanılmak üzere sentetik olarak üretilen reçineler, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapıdaki maddeler olup yapısal olarak ikiye ayrılabilir:

- üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer),
- hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplardır (Koca, 2005). Polimer matriks çözümezliği ve reçinenin sağlamlığını sağlarken, fonksiyonel grubun çeşidi ve sayısı, iyon seçimi ve değişim kapasitesini belirler (Kırışoğlu, 1999).

2.1.3 Zeolitler

Zeolitler, İsviçreli mineralog Cronstedt tarafından 1756 yılında keşfedilmişlerdir. Keşiflerinden ancak iki yüzyıl sonra kimyacı Weigel ve Steinhoff tarafından gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kullanımları ile ilgili ilk bilgiler elde edilmiştir. Su içeriği uzaklaştırılmış zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorblayabildikleri ancak bu durumun büyük moleküller için geçerli olmadığı gözlenmiştir. 1940-1945 yıllarında iki farklı zeolit türü olan şabazit ve mordenit ile yürütölen çalışmalarla bu zeolitlerin gaz ayrımları için potansiyelleri ortaya konulmuş ve endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Zeolitler günümüzde geniş uygulama alanları ve özellikleri nedeniyle birçok bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadırlar. Zeolitlerin, geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının tanımlanması, zeolitlerin sentetik olarak üretimi ile ilgili çalışmalara hız verilmesine neden olmuştur. Doğal zeolitler kadar iyi özelliklere sahip sentetik zeolitlerin üretimine rağmen üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda ve daha ucuz olarak üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. 1958 yılında Union Carbide Corporation yer bilimcileri tarafından ticari uygulamalarda kullanılabilecek tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur (Barrer,1978; Bowman, 2000, Büyükakyol, 1987).

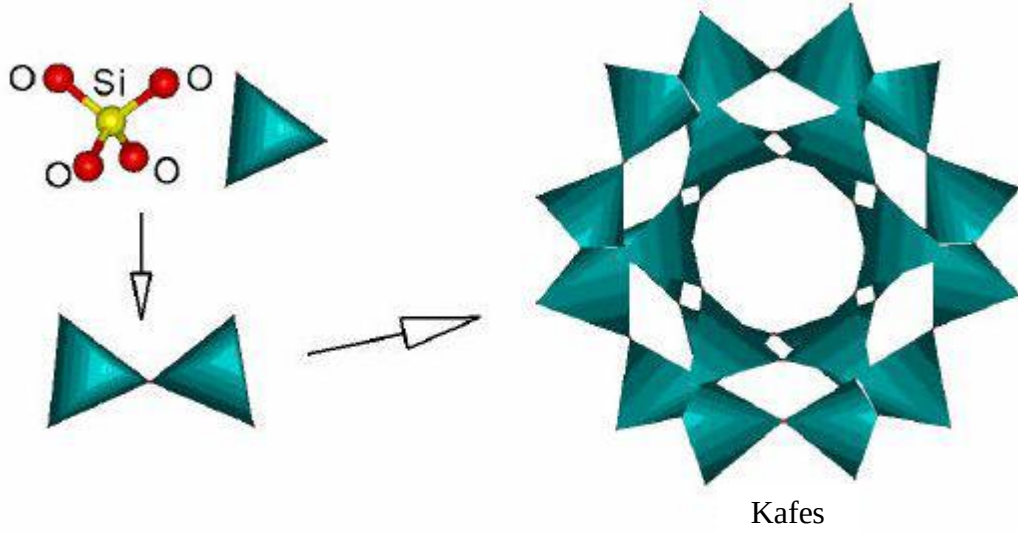
2.1.3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal ve üç boyutlu yapıya sahip sulu aluminosilikat minerallerdir. Zeolitik bir yapının temel birimi dörtyüzlü yapıdaki TO_4 şeklinde olup, T silisyum veya aliminyumdur $[SiO_4]_4^-$ ve $[AlO_4]_5^-$ (Dyer and Wiley, 1988). Mineral türü 1750' lerde tanımlanmış olmakla birlikte kristal yapıları ancak teknolojik gelişmeye paralel olarak ancak 1930'lu yıllarda belirlenebilmiştir. Kristal yapıları X-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans teknikleri ile belirlenmektedir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen aluminosilikat zeolitlerinin genel formülü



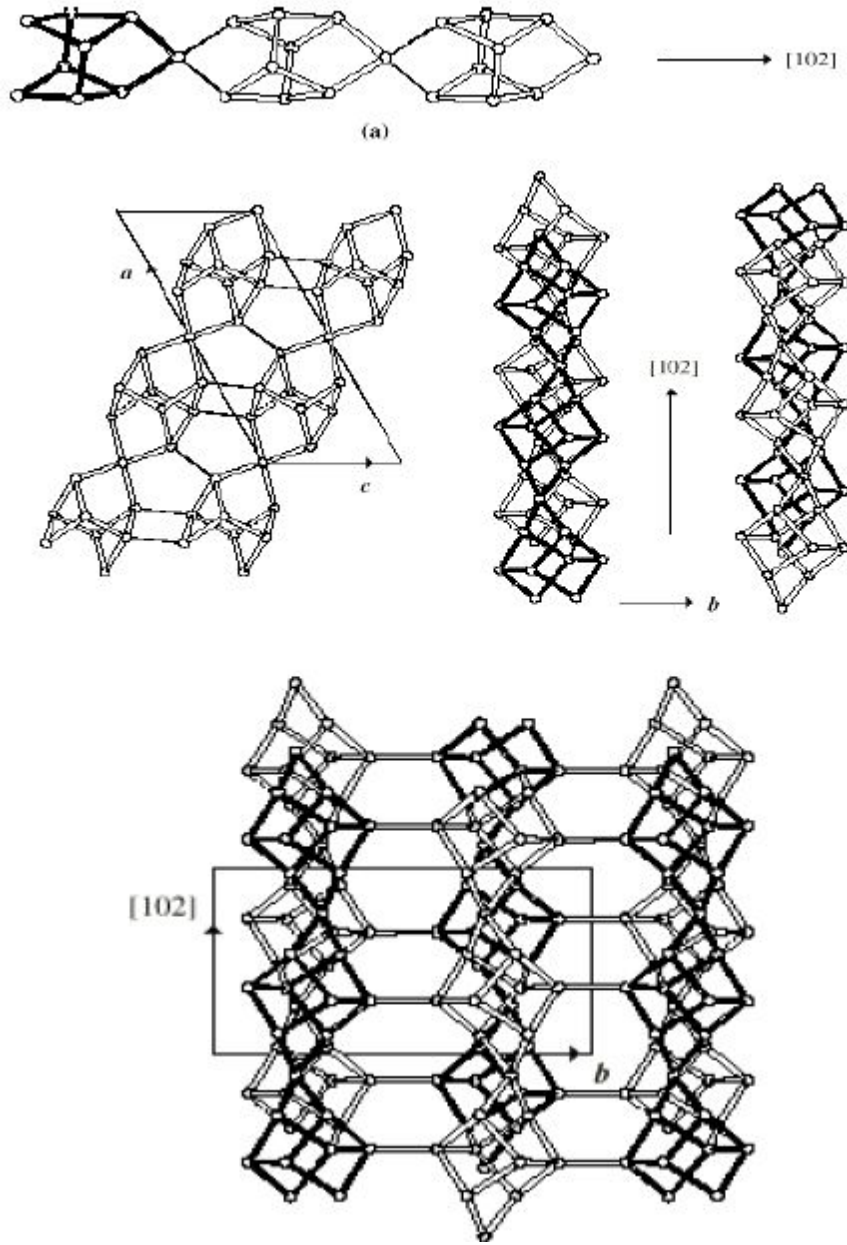
şeklinde dir. Burada M_1^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ gibi tek değerlikli bir katyon M_2^{2+} ise Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987).

Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerindendir. Doğal zeolitler dörtyüzlü SiO_4 ve AlO_4 yapılarının iyonik olmayan üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanmalarıyla oluşur. Dörtyüzlülerin merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu ve köşelerinde oksijen atomu bulunmaktadır. İyonik olmayan bu yapıda dört yüzlü yapının bir oksijeni diğer dörtyüzlüler tarafından paylaşılmakta dolayısıyla çatıda bağlanmamış oksijen kalmamaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir (Chon ve Woo, 1996). SiO_4 tetrahedralarının birleşmesinden meydana gelen zeolit kafes yapısı Şekil 2.4' te verilmektedir (Öter, 2002).



Şekil 2.4 : SiO_4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi (Barrer,1978).

Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapı üniteleri ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çok yüzlüler (polieder) meydana gelmektedir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu toplam hacmin %20 ise ile %50'si arasında hacme sahip boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Mordenit zeolitinde boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.5'ten görüldüğü üzere bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerini oluşturmaktadır. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir.



Şekil 2.5 : Zeolit iskelet oluşumu (Barrer,1978)

2.1.3.2 Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, farklı türde jeolojik yapılarda özellikle volkanik bölgelerde ve tortul kayalarda oluşmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına, basınca, tuzluluğa, pH değerine, suda bulunan çözünmüş iyon konsantrasyonuna ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. İlk çağlardan beri doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliği nedeniyle yapı malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmalarına sebep olmuştur. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuz olmakla beraber bu zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çapında

olmaması ve aynı rezervde dahi bu özelliklerin değişim göstermesi yaygın olarak kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Ancak son yıllarda doğal zeolitlerin endüstriyel alanlarda (kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji vb.) kullanımları giderek artmaktadır. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir. Analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, ferionit, höylandit, mordenit ve filipsit doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan minarelerdir. Çizelge 2.1’de bu doğal zeolitlerin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT,1996).

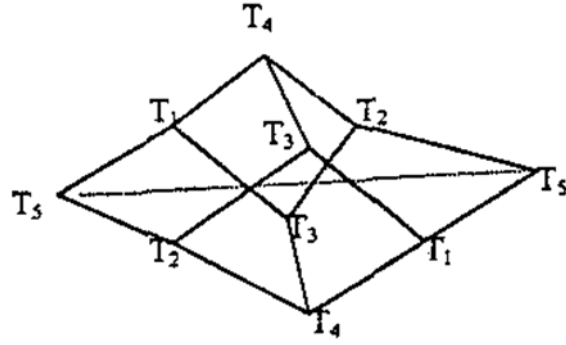
Zeolit	Si/Al	Halka çeşidi	Halka boyu Å	Esas sorpsiyon alanı	Porozite %	Isıl kararlılık	İyon değiştirme kapasitesi mek/g	Özgül ağırlık g/cm ³
Analsim	2	6	2.8	Kanal	18	Yüksek	4.54	2.24-2.29
Şabazit	1.4-2.8	8	4.1x3.7	Boşluk	20	Yüksek	3.84	2.05-2.10
Klinoptilolit	2.7-5.3	10	7.9x3.5	Kanal	34	Yüksek	2.16	2.15-2.25
Eriyonit	3-4	8	4.2x3.6	Boşluk	35	Yüksek	3.12	2.02-2.08
Ferrierit	3.2-6.2	10	5.4x3.2	Kanal	28	Yüksek	2.33	2.18-2.20
Mordenit	4.4-5.5	12	7x6.7	Kanal	28	Yüksek	2.29	2.12-2.15
Filipsit	1.3-2.9	8	4.2x4.4	Kanal	31	Orta	3.31	2.15-2.20

Dünyada en bol bulunan doğal zeolit olan klinoptilolit, höylandit sınıfı minerallerin silika yönünden zengin üyesidir ve kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek sularının ortamda bulunan camısı bileşenlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camısı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camısı malzeme ile reaksiyona girmesiyle meydana gelmektedir.

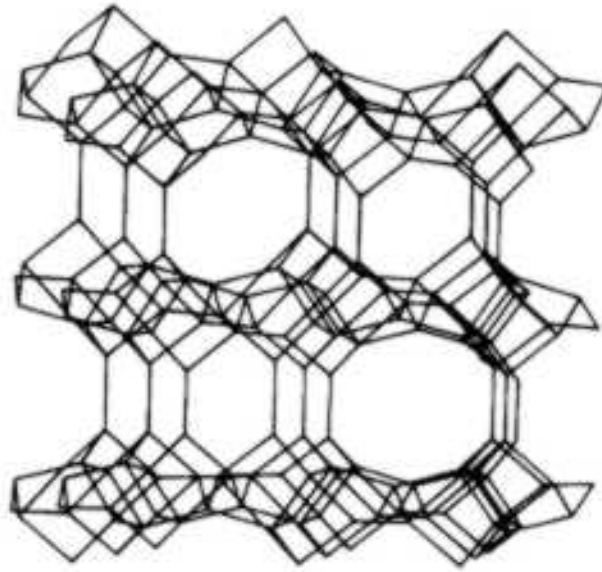
Zeolit mineralinin höylandit ailesine üye olan klinoptilolitin kimyasal adı hidratlı sodyum potasyum kalsiyum alüminyum silikat’ tır. Kimyasal formülü ise $(Al_mSi_{nm}O_{2n})M_m \cdot xH_2O$ şeklinde verilmektedir (Uğurlu ve Pınar, 2004). Bu gösterimde M; Ca^{2+} , Na^+ , ve K^+ gibi alkali ya da toprak alkali metali ifade ederken x değeri birim hücrede kaç tane su bulunduğunu göstermektedir. Klinoptilolitin birim hücre formülü Breck (1974) tarafından $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ olarak, Gottardi ve Galli (1985) tarafından ise $(Na,K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$ olarak rapor edilmiştir. Buradaki fark

klinoptilolitinin yapısında bulunan su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır (Yurtoğlu, 2007). Klinoptilolit, yedi gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil olan doğal bir zeolit mineralidir. Klinoptilolitinin yapısında sodyumun yanı sıra kalsiyum, potasyum ve magnezyum da bulunmaktadır. Klinoptilolitinin kristal yapısında SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrailleri temel birim olarak bulunmakta iken bu birimlerin birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturması ile (Şekil 2.6). sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelmekte ve böylece klinoptilolitinin kristal yapısı tamamlanmış olmaktadır (Şekil 2.7). Klinoptilolitinin kristal yapısındaki toplam boşluk hacmi % 34 olup Si/Al oranı ise 2.7-5.3 arasındadır (Breck, 1974; Mumpton, 1978). Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali yapıya negatif bir yük kazandırmakta ve bu negatif yük kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenmektedir.

Endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanımı söz konusu olan doğal zeolitlerin mineral bakımdan incelenip klinoptiloliti mi yoksa klinoptilolit ile benzerliklere sahip olan höylandit mi olduğu değerlendirilmelidir. Doğal zeolit minerallerinin klinoptilolit ya da höylandit olduğunun belirlenmesi için bu iki mineralin birbirinden ayırt edici özellikleri incelenerek karar verilmesi gerekmektedir (Yurtoğlu, 2007). Fiziksel ve kimyasal açıdan birbirine benzeyen klinoptilolit ve höylanditin birbirinden ayrılabilmesi için mineralin birim hücresi incelenmelidir. Birim hücrede klinoptilolit olabilmesi için aranan koşul $\text{Na}+\text{K}>\text{Ca}$ olması şeklindedir (Mason ve Sand, 1960; Yurtoğlu, 2007). Birim hücredeki katyonların birbirine oranları bakımından farklı yaklaşımlar mevcuttur. Sheppard tarafından $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca})$ değerlendirildiğinde oranın 0,5' ten küçük olması halinde klinoptilolit olarak tespit edilebileceği belirtilirken Esenli (1992) bu oranın 0,69' dan büyük olması durumunda klinoptilolit olduğunu belirtmektedir. Yine mineralin birim hücresi göz önünde tutulduğunda Si/Al oranının 4'ten büyük olması durumunda klinoptilolit, küçük olması durumunda ise höylandit olacağı söylenmektedir (Boles, 1972, Yurtoğlu, 2007). Literatürde yapılmış olan çalışmalarda faz dönüşümüne uğramaları bakımından höylandit ve klinoptilolit kıyaslandığı zaman klinoptilolitinin 800°C ' ye kadar stabilitesini koruduğu, höylanditin ise 350°C civarında faz dönüşümüne uğrayacağı belirtilmiştir (Mumpton, 1960; Barrer ve Makki, 1964).



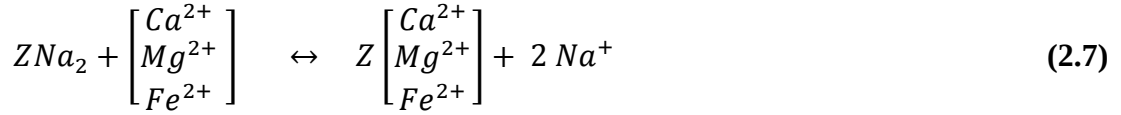
Şekil 2.6 : Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantışı (Mortier ve Pearce, 1981; Yurtoğlu, 2007)



Şekil 2.7 : Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley ve Yang, 1991; Yurtoğlu, 2007)

2.1.4 İyon değıştirici olarak zeolitın kullanımı

Günümüzde iyon değıştirici olarak en çok zeolitler, sentetik reçineler ve sentetik polimerler kullanılmaktadır. Özellikle zeolitler doğal olarak bulunabilmeleri, yüksek katyon değışim seçiciliklerinin olması ve sıcaklığa iyi direnç gösterebilmeleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilmekte ve çok kullanılmaktadırlar (Collela, 1996). Zeolitler bir tür katyon değıştirici olup yapılarını nötr hale getirmek için bünyelerinde bulunan katyonlar sayesinde iyon değışim özelliğı göstermektedirler. Doğal zeolitlerin kullanılması durumunda iyon değışimi esnasında gerçekleşen reaksiyon Denklem 2.7’de verilmektedir (Tchobanoglous ve diğ, 2003).



Z: Doğal Zeolit

Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir ve analsim, şabazit, klinoptiolit, erionit, ferionit, höylandit, mordenit ve filipsit doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan minarelerdir. Bu minerallerin yeryüzündeki dağılımı homojen olmamakla birlikte yerkabuğunda daha çok klinoptilolit bulunmaktadır.

Literatürde, iyon değiştirici olarak temin edilmesi doğada bulunması nedeni ile kolay olan zeolitlerin kullanımı ile yürütülmüş çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak metal iyonlarının (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , $Cr(VI)$ vb.) ve NH_4^+ iyonunun giderimi olarak iki başlık altında toplanabilmektedir. Literatürde spesifik organik maddelerin giderimi ile ilgili çalışmalara da rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda farklı türde ve yapıda zeolitler kullanılmakta ve katyon tutma kapasitesinin ve ayrıca bu kapasitenin artırılması için ön arıtma işlemlerinin belirlenmesi araştırılmaktadır. Ayrıca çalışılan su matrislerinde zeolitlerin seçiciliklerinin ortaya konması hedeflenmiştir. Bu çalışmalarda aynı tür zeolit kullanılması durumunda dahi farklı bölgelere ait zeolitler kullanıldığı için çalışmalardaki katyon değişim kapasitelerinde, iyon değişimi denge izotermi tiplerinde, iyon değişim düzeyi gibi parametrelerde farklılıklar göze çarpmaktadır. Aşağıda literatürde doğal zeolitler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar ayrıntıları ile anlatılmaktadır.

Christidis ve diğerlerinin (2003) yürütmüş olduğu çalışmada çeşitli bölgelere ait zeolit örnekleri ile çalışılmış olup bu zeolitlerin kimyasal ve termal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Ermenistan, Georgia ve Yunanistan'da volkanik faaliyetler sonucu oluşan HEU-tip zeolitlerin katyon tutma kapasitesi tespit edilip ısı ile ve kimyasallar yardımı ile modifiye edilmiştir. Isıl işlemler sonucunda yüzey alanının azaldığı gözlemlenirken asit ile ön işlem yüzey alanı ve mikropozitenin artmasını sağlamıştır. Zeolitlerin ayrıca KOH ile modifikasyonu yapılmıştır. Yürütülen deneyler sonucunda zeolitlerin katyon tutma kapasitelerinin doğrudan yüzey alanları ile ilişkili olmadığı gözlenmiştir.

Zeolit ile yürütülen bir diğer çalışmada çeşitli sayılarda okta dimetilbenzilamonyum (ODMBA) iyonu ile modifiye edilen zeolit türlerinin zearalenone (ZEN) adsorpsiyonu

araştırılmıştır (Dakovic ve diğ., 2007). Bu çalışmada ZEN'e ait adsorpsiyon izotermi pH 3, 7 ve 9 için elde edilmiş olup ayrıca adsorpsiyonu etkileyen faktörler de araştırılmıştır. Zeolitik yüzeydeki organik fazın artışı ile ZEN adsorpsiyonunun arttığı belirlenirken organozeolitlerin etkin adsorbanlar olduğu gözlenmiştir. Yüzey aktif madde ile modifiye edilen zeolit suların atıkların gideriminde kullanılması amaçlanan çalışmada uzun zincirli katyonik yüzey aktif madde olan amin hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) kullanılmıştır (Bowman, 2003). Modifikasyon sonucu elde edilen yüzey aktif modifiye zeolit(SZM) anyon, katyon ve non-polar organik molekülleri tutabilmektedir. Birçok su arıtma uygulamalarında sudaki kirleticilerden anyonları, katyonları, organik molekülleri ve patojenleri tutabilme özelliğine sahip olan modifiye (SZM) zeolit kullanılabilmektedir.

Stearildimetilbenzilamonyum klorür ile modifiye edilen zeolit ile yürütülen çalışmada polisiklik aromatik karbonların zeolit tarafından tutulması amaçlanmıştır (Lemic ve diğ., 2007). Modifiye edilen zeolite adsorpsiyon çalışmaları üç farklı boyutta yürütülmüştür: ZI, 0-0.4 mm, ZII, 0.4-0.8 mm arasında iken ZII 0.8 ile 3.0 mm arasındadır. Stearildimetilbenzilamonyumklorür yükleme oranı, partikül boyutu ve giriş sorbat konsantrasyonlarının etkilerinin belirlendiği çalışmada organo- modifiye zeolit OZII 75 olan tek katmanlı tipinin en etkin PAH adsorpsiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Polihekzametilen-guanidin ile modifiye edilmiş olan Matxades ve Tedzami bölgelerinden alınmış olan zeolit Cr(VI) giderimini sağlamakta olduğu Misaelides ve diğ., (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile belirlenmiştir. Bu çalışmada Organo-modifiye zeolitlerin ucuz ve kolay elde edilir olması düşük katyon tutma kapasitelerine rağmen diğer doğal sorbentlere karşı çevresel uygulamalarda önem kazandığı belirtilmiştir. Bir diğer çalışmada Cr(VI)'nın çeşitli koşullarda giderimi için doğal zeolitlerden biri olan Natrolit kullanılmıştır (Noroozifar ve diğ., 2008). Natrolitin kapasitesi N,N,N,N',N',N'-hegzametil-1,9-nonanediamonyumdibromür (HMNA-Br₂) ile modifiye edilerek arttırılmıştır. Cr(VI)'nın sorpsiyonunun pH değerlerinden belirgin olarak etkilendiği ve artan pH ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada modifiye zeolit kolay sentezlenmesi, yüksek krom iyonu adsorpsiyonu ve yüksek geri kazanımı, toksik krom iyonunun su örneklerinden gideriminde bu yöntemin iyi bir alternatif olmasını sağladığı belirtilmiştir.

Loizidou ve Townsend (1987), amonyum ve sodyum formuna çevirdikleri klinoptilolit, mordenit ve ferrierite tipi zeolitlerle 298 K'de ve 0.1 N toplam konsantrasyonda kadmiyum iyon değişimi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada $\text{Kli-NH}_4/\text{Cd}(\text{Cl}/\text{NO}_3)_2$ sistemi hariç diğer sistemlerin tersinir olduğu görülmüş, sodyum formundaki klinoptilolitin diğer zeolit örneklerine göre kadmiyum iyonuna daha seçici davrandığı belirlenmiştir.

Doğal zeolit ile (klinoptilolit) bakır adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada deneysel çalışma değişkenleri bakır konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu ve ortam pH'sı olarak belirlenmiştir (Doula ve diğ., 2002). Bakır adsorpsiyonunun artan pH ile ve azalan elektrolit konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Çözeltinin pH değerindeki değişimin bakır adsorpsiyonu ve Al/Si çözünmesi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, Al çözünmesinin elektrolit konsantrasyonundan etkilendiği Si çözünmesinin ise bakır adsorpsiyonundan etkilendiği belirtilmiştir.

Ege bölgesinde Gördes yöresinden elde edilmiş olan zeolit ile yürütülen çalışmada Pb/Na değişiminin kinetik özelliklerinin elde edilmesi amaçlanmıştır (Kurtoğlu ve Atun, 2006). 0.1 M NaCl çözeltisi ile homo-iyonik forma dönüştürülen zeolit ile yürütülen çalışmada Pb^{2+} iyonları ile Na^+ iyonlarının değişimi incelenmiştir. Başlangıçta oldukça hızlı gelişen Pb/Na iyon değişiminin yerini partikül difüzyonuna bırakmakta olduğu ifade edilmiştir. Difüzyon katsayılarının da konsantrasyondan bağımsız değişim gösterdiği belirtilmiştir. Pb/Na değişiminin düşük Pb^{2+} ($<10^{-3}\text{M}$) konsantrasyonlarında, H^+ iyonundan etkilendiği tespit edilmiş, bununla birlikte Pb^{2+} iyonlarının Pb türleri ile yüzey hidroksil türleri arasında yüzey komplekslerinin oluşumunun artması ile iyon değişimi giderildiği gözlenmiştir.

Polarografik ve elektrometrik metotlar ile iyon değişim kinetikleri ve kurşun (Pb) tutma davranışları incelenen klinoptilolitin kapasitesi sodyum (Na) ile arıtılmıştır (Kurtoğlu ve Atun, 2005). Ege bölgesinde Gördes yöresinden temin edilen klinoptilolit, Pb/Na iyon değişiminde hız kısıtlayıcı basamaklarının belirlenmesinde ve kinetik çalışmalarının tespiti için kullanılmıştır. Sodyum-homoiyonik formdaki klinoptilolit üzerindeki Pb/Na değişim reaksiyonları 10^{-4} ile 10^{-2} arasında değişen molar konsantrasyonlarda incelenmiştir. İyon değişiminin ilk dakikalarda hızla gerçekleşmesinin ardından parçacık difüzyonu gerçekleşmekte olduğu, hız sabitlerinden elde edilen difüzyon katsayılarının konsantrasyondan neredeyse bağımsız oldukları görülmüştür. Bu çalışma sonucunda zamana bağlı iyon değişim

eğrilerinin hem giren hem çıkan iyonlar için film ve difüzyon katsayılarından yola çıkarak modellenebileceği belirlenmiştir.

Doğal zeolitlerin arıtılmasının fiziksel özellikleri ve iyon değişim kapasiteleri üzerine etkisinin incelendiği çalışmada dört ön işlem yöntemi uygulanmıştır (Inglezakis ve diğ., 2000). Bunlardan ilki 1.03 M NaCl çözeltisi ile 70°C sıcaklıkta 10 gün ön işleme tabi tutma olup 5 g klinoptilolit 75 mL çözelti ile işleme tabi tutulmuştur. İkinci yöntemde 100 g klinoptilolite 20°C sıcaklıkta 2 M NaCl çözeltisinin 100 mL'si ile 650 rpm hız ile şiddetli çalkalama uygulanmıştır. Uygulamanın ardından klinoptilolit deiyonize su ile yıkanarak 80°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmuştur. İkinci yöntemle arıtılmış klinoptilolitin bir kısmı alınarak gramı başına 1.13 mL 0.12 mM nitrik asit çözeltisi ile 20°C sıcaklıkta 2 saat süre ile 650 rpm hızda karıştırılmıştır ve işlemin ardından deiyonize su ile yıkanıp 80°C'ta 24 saat süre ile kurutulmuştur. Son yöntem ise 2.64 cm çapında 18 cm yüksekliğinde yukarı akışın uygulandığı bir kolona 2 saat süre ile 100 g zeolit doldurulması suretiyle dakikada 25.3 mL debi ile 1.1 M NaCl uygulamasıdır. Uygulamanın ardından yıkama ve 80°C sıcaklıkta 24 saat kurutma işlemi yer almaktadır. Bu işlemler sonucu elde edilen klinoptilolitler işlem sırası ile CLIN1, CLIN2A, CLIN2B ve CLIN3 olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmada doğal zeolit iyon değişim kapasitesi Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} toplamı olarak 2.4 ± 0.3 mek/g tespit edilmiştir. Kurşun (Pb^{2+}) iyonları bakımından doğal klinoptilolit ve ön işlem işlemler sonucu elde edilen klinoptilolit kıyaslandığında CLIN1'in en yüksek kapasiteye ulaştığı gözlenmiştir.

Inglezakis ve diğerlerinin yürütmüş olduğu çalışmada doğal ve modifiye zeolit ile zeolit Pb²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ ve Fe³⁺ ağır metaller iyonlarının değişimi esnasındaki denge ve kinetik durumun belirlenmesi amaçlanmıştır (2004). Yunanistan'ın kuzey bölgelerindeki rezervlerden elde edilen klinotilolit 1.18-1.4 mm arası boyutlardaki kısım elde edilecek şekilde elenip Na-doygun hale getirilmiştir. Klinoptilolit Na-doygun hale gelmesi amacı ile 0.73 M NaCl içeren çözelti ile yukarı akışlı olmak üzere 2.09 cm çaplı ve 70 cm uzunluğundaki kolonda saatte 25 BV akış (105 mL/dk) ile temas ettirilmiştir. Ardından ise kolon içinde kalmak sureti ile 10 BV (2.5 L) musluk suyu ile yıkaması gerçekleştirilmiştir. Na⁺ iyonu ile zenginleştirilmiş klinoptilolit ile yapılan denge çalışmalarında klinoptilolitin metal tutma kapasitesinin Cr³⁺ metali arttığı belirtilmiştir. Seçicilik açısından doğal klinoptilolit için

$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ şeklinde sıralama var iken modifiye klinoptilolit için ise $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} = Fe^{3+}$ sıralaması elde edilmiştir.

İyon değiştirici olarak Macaristan, Güney Afrika, Slovakya, Avustralya, Çin, Yeni Zelanda, İran gibi farklı ülkelerden temin edilen klinoptilolitın amonyum giderimi amacı ile yürütölen çeşitli çalışmalarda kullanılması yüksek verim ile sonuçlanmıştır (Hlavay ve diğ., 1982; Booker ve diğ.,1996; Schoeman, 1986; Beler Baykal, 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Tanner, 1998; Mc Veigh ve Weatherly, 1999; Kuleyin ve Ergun, 2004; Sarioglu, 2005; Hedström ve Amofah, 2008; Englert ve Rubio, 2005; Asrafizadeh ve diğ.,2008).

Mikrodalga ile arıtımı gerçekleştirilmiş olan doğal Çin zeolitinin sulu çözeltilerden amonyum gidermek için kullanıldığı bir çalışmada doğal zeolit sodyum klorür (NaCl) içinde mikrodalga ışımasına maruz bırakılmış ve elde edilen zeolitın amonyum giderimi, adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyon denge izotermi ve diğeri katyon ve hümik asit varlığının giderime etkilerini incelemek amaçlanmıştır (Lei ve diğ., 2008). Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonların varlığında amonyum giderim verimi azalırken hümik asit varlığında amonyum tutma kapasitesinde artış gözlenmiştir.

Kurama ve diğeri tarafından yürütölen çalışmada Türk zeolitinin, klinoptilolitın kimyasal modifikasyon sonucu sorpsiyon kapasitesindeki değışim incelenmiştir (2002). Küçük por çaplarına ve düşük yüzey alanına sahip olan doğal klinoptilolit iki ayrı uygulama ile sorpsiyon kapasitesi artırımı sağlanmaya çalışılmıştır. Bunlardan ilki amonyum değışimini takip eden direkt kalsinasyon iken ikincisi de direkt hidroklorik asit (HCl) ile arıtmadır. Doğal zeolit Bigadiç yöresinden temin edilmiş olup % 87 klinoptilolit, %1 kuvarz, %11 K-feldspar içerdii analizler ile tespit edilmiştir ve kalsiyum bakımından zengin olduğu için Ca-CLN olarak sınıflandırılabilir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen amonyum değışimi ve kalsinasyon prosesleri sonucu elde edilen zeolitler ve farklı hidroklorik asit konsantrasyonlarında arıtma işlemine tabi tutulan zeolitler iyon değışim kapasiteleri bakımından karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu asit ile arıtılmış örneklerin apolar moleküllerin su veya hava ortamından adsorpsiyonu ve ayrılması bakımından avantajlı olduğu tespit edilirken polar moleküllerin adsorpsiyonu bakımından ise amonyum değışimini takip eden kalsinasyon ile arıtılmış zeolit örneklerinin avantajlı olduğu belirlenmiştir.

Yüksek kapasiteli iyon değıştircilerin elde edilmesinin amaçlandığı bir çalışmada doğal Çin zeolitinden yararlanılmıştır (Wang ve Lin, 2009). Kuvartz içeren doğal Çin zeolitlerinden klinoptilolit NaOH çözeltisi ile hidrotermal olarak ön işlem işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada ön işlemler sonucunda Na-Y, Na-P ve amalsimin seçime bağı olarak elde edilmelerinin mümkün olacağı ifade edilmektedir. Çalışmada zeolitın NH_4^+ iyonunun varlığında K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına karşı seçiliğı incelenmiştir ve seçicilik sıralamasının $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Ca'ca zengin olan zeolitın integre bir modifikasyon prosesi ile modifiye edildikten sonra amonyum iyonu tutma miktarındaki değışim ve gelişimin incelendiğı çalışmada öğütme ve elemenin ön işlem olarak uygulanmasının ardından sodyum tuzu ile modifikasyon ve kalsinasyon adımları gerçekleştirilmiştir (Liang ve Ni, 2009). Kalsinasyonun tek başına uygulanması halinde kafes yapısında bozulma meydana getirdiğı belirlenmiştir. Sodyum iyonu ile zenginleştirilmiş zeolitte ise bozulmalar görülmemiş ve sodyum iyonlarının zeolitın ısı dayanıklılığını 150°C 'den 400°C sıcaklığa çıkarabildiğı gözlenmiştir. Na^+ iyonu ile arıtmanın ardından kalsinasyon işleminin uygulanması ise amonyum iyon değışim kapasitesinde ve adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlamıştır. Bu çalışmada yazarlar yüksek sıcaklıktaki kalsinasyon işlemi katı örneğe bağı değışmekle birlikte por kanallarındaki organik madde ve su moleküllerini gidererek por hacmini genişlemesini sağladığını ifade etmişlerdir. Amonyum iyonu tutma miktarındaki değışim boyut değışimine göre incelenmesi sonucu elde edilen değerler Çizelge 2.2' de yer almaktadır. Ham zeolitın amonyum tutma miktarının 4.3 katı olan 17.24 mg/g değerine iki kez 30°C sıcaklıkta tuz ile modifiye edilmiş zeolitın 400°C sıcaklıkta kalsinasyonu ile ulaşılmıştır.

Çin zeolitini modifiye etmek için sodyum hidroksitin (NaOH) kullanıldığı bir çalışmada amonyum iyonunun alımı esnasında su ortamında bulunan diğ er katyonların etkisi de araştırılmıştır (Wang ve diğ, 2007). Bu amaçla potasyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının etkileri incelenmiştir. Denge izotermi modifiye edilmiş zeolitın daha yüksek katyon değışim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Diğ er iyonların varlığında ise doğal zeolitın amonyum tutma oranında belirgin bir düşüş olurken modifiye zeolitın daha az etkilendiğı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.2 : Zeolit partikül boyutunun Amonyum İyonu Tutma(ATK) kapasitesine etkisi (Liang ve Ni, 2009)

Partikül boyutu (µm)	ATK (mg NH ₄ ⁺ -N/g zeolit)	Giderim (%)
2000–1000	1.50	68.11
1000–450	1.62	73.64
450–280	1.67	75.92
280–180	1.70	77.22
180–154	1.74	79.17
154–105	1.75	79.50
105–98	1.76	80.15
98–74	1.78	81.13
<74	1.79	81.45

Amonyum tutma kinetiklerinin incelendiği bir çalışmada doğal zeolit, biyofilm kaplı zeolit ve amonyum çeken zeolit olarak adlandırılan üç tip zeolit kullanılmıştır (Wen ve diğ., 2006). Bu çalışmada zeolitın amonyum tutmasının zeolitın partikül boyutunun bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. İyon değişiminin azalan zeolit partikül boyutu ile arttığı gözlenirken biyofilm kaplı zeolitte boyut değişikliği iyon değişimini etkilememiştir.

Lei ve diğerleri tarafından yürütülen çalışmada zeolitın amonyak giderim veriminde elektrokimyasal rejenerasyonunun etkisi incelenmiştir (2009). Elektroliz ile etkin bir rejenerasyon sağlanırken rejenerasyon esnasında kullanılan çözeltinin (elektrolit çözeltisi) beş kez tekrar tekrar kullanılmasının mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Sentetik zeolitın kullanıldığı bu çalışmada elektrokimyasal pilden yararlanılmıştır. Elektrot olarak Cu/Zn (62.2/37.8) elektrodu katotta kullanılırken anotta ise Ti/IrO₂-Pt elektrodu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda üç kez rejenere edilmiş zeolit ile kullanılmamış zeolitın ilk 30 dakikadaki adsorpsiyon kapasitelerinin neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç da elektrokimyasal rejenerasyonun etkin bir uygulama olduğunu göstermekle beraber rejenerasyon çözeltisinin tekrar tekrar kullanılması durumunda da etkinliğini sürdürdüğü gözlenmiştir.

Doğal zeolitin amonyum iyonlarının tutma kapasitesinin artırılmasının amaçlandığı çalışmada doğal zeolit hidrotermal olarak modifiye edilmiştir (Watanabe ve diğ., 2005). Japonya'dan temin edilen doğal zeolitin yapısında mordenit, kuvarz, feldspar ve eser miktarda silikat bulunan klinoptilolitten oluşmaktadır. Doğal zeolit 0.1, 0.3, 1.0 ve 3.0 M konsantrasyondaki NaOH çözeltileri ile 25°C'den 150°C'ye değişen koşullar altında 7 gün boyunca ön arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık ve NaOH çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak ön işlem sonucunda zeolitten phillipsite, hidroksil-sodalit ve analim olduğu gözlenmiştir. Elde edilen arıtılmış zeolit ve herhangi bir arıtım uygulanmamış zeolit ile yapılan çalışmalarda amonyum iyonu tutma kapasiteleri tespit edilip kıyaslanmıştır. Düşük sıcaklıklarda zeolitin yapısında 0.1 M NaOH ile herhangi bir değişim olmazken aynı zamanda 0.3 M NaOH ile 25, 50 ve 100°C sıcaklıklarda yapılan arıtma sonucu elde edilen zeolitte de yapısal bir değişim söz konusu olmamıştır. Diğer uygulamalarda ise yapısal değişimler olup uygulama sıcaklığı ve NaOH çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişik ürünler elde edilmiştir. Amonyum iyonu tutma kapasitesi bakımından değerlendirildiğinde ise philipsite bakımından zengin olan 100°C sıcaklıkta 3 M NaOH çözeltisi ile hidrotermal olarak arıtılmış olan zeolitin en yüksek katyon tutma kapasitesine (1.92 mmol/g) ulaştığı gözlenmiştir. Bu sonuçtan da yola çıkarak philipsitin mordenit ve klinoptilolite nazaran daha yüksek katyon tutma kapasitesi olduğu söylenebilmektedir.

Doğal ve modifiye zeolit ile metal iyonlarının değişiminin incelendiği çalışmada klinoptilolit kullanılmıştır (Ćurković ve diğ., 1997). Atıksulardan kurşun ve kadmiyum giderimi amaçlanan çalışmada doğal ve önarıtma uygulamasından geçirilmiş zeolitler kullanılmıştır. Ön işlem uygulamaları 22°C ve 70°C sıcaklıkta 2 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalar ile zeolitlerin Na-homoiyonik forma dönüşümü esnasında sıcaklığın etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. Doğal zeolitin iyon değişimi esnasındaki tercih sırası $K > Ca > Na$ şeklinde olurken ön işlem uygulamasına tabi tutulmuş olan zeolit örneklerinde zeolitin yapısındaki sodyum artışının kalsiyum ve potasyum değişimine etki ettiği belirtilmiştir. Zeolit ve wollastonit ile yürütülen bir diğer çalışmada ise insan idrarından nutrient geri kazanımı için struvit kristalizasyonu amaçlanmıştır (Lind ve diğ., 2000). Struvit kristalizasyonu amacı ile sentetik NH_4Cl çözeltileri ve idrar ile temas ettirilmiş zeolit karışımlarına Mg kaynağı olarak MgO ilavesi yapılmıştır. Zeolit karışımı, klinoptilolit ve wollastonit örneklerinin farklı boyutlarındaki örnekler ile sentetik idrar

çözeltilerinde ve insan idrarında yürütülen çalışmalar sonucunda yapılan XRD analizi sonucunda struvit, montgomerit ve brusit kristallerine rastlanmıştır. Nutrient geri kazanımı bakımından değerlendirildiğinde gerek wollastonit gerekse klinoptilolit amonyum tutma bakımından oldukça iyi adsorban özellikleri göstermişlerdir. Fosfor ve potasyumun çoğu ve azotun ise % 65-80'i geri kazanılmıştır. Struvit ve mineral adsorban olan zeolit karışımı toprak düzenleyicisi olarak kullanılabildiği gibi apatit ve amonyak-klinoptilolit karışımı yavaş salımlı gübre olarak da bilinmektedir.

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin pH'a bağlı değişiminin incelendiği çalışmada amonyum gideriminde en iyi sonuçların pH 4-8 arasında alındığı, maksimum giderimin ise pH 6' da sağlandığı görülmektedir (İnan, 2001). pH 8' in üzerindeki pH' larda çalışmaların yürütülmesi halinde ise iyon değişim kapasitesi ve verim hızla düşmektedir (Koon ve Kaufmann, 1975). Kithome (1998) tarafından yürütülen çalışmada ise pH 4-7 arasında amonyum giderimini incelemiş ve maksimum verimin pH 7' de sağlandığı belirtilmiştir.

2.2 Magnezyum Amonyum Fosfat (Struvit) Çöktürmesi

Struvit ilk kez H.C.G. Struve tarafından tanımlanan Struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kimyasal yapısına sahip, inorganik bir mineraldir (Stratful ve diğ., 2001; Url-1). Atıksu arıtma tesislerinde işletme problemlerine sebep olması nedeni ile tanımlanmaya başlayan struvit katı fazı aynı zamanda MAP (Magnezyum amonyum fosfat) kısaltması ile de anılmaktadır (Atalay, 2006).

Struvitin oluşumu atıksu arıtma tesislerinde işletme problemlerinin meydana gelmesine sebep olup, beraberinde ek maliyet getirmesi ve struvit katı fazının oluştuğu yerlerin temizlenmesinin zor olması sebebi ile bu katı faz oluşumunun önlenmesini hedefleyen araştırmalar yapılmaya başlanmıştır (Doyle ve diğ., 2003). Struvit kristalleri mekanik ekipmanlarda ve borularda birikerek kirlenmeye, tıkanmaya dolayısı ile ekipmanların kapasitelerinin azalmasına neden olmaktadır. Borularda kullanılan madde cinslerine göre oluşan struvit katı fazı miktarı değişim göstermektedir. Kullanılan malzemenin PVC, akrilik ve demir olmasına göre söz konusu yüzeylerde farklı miktarlarda struvit birikimi olmaktadır. Struvit katı fazının birikimi en çok demir, en az akrilik boru kullanılmasında gerçekleşmektedir (Borgerding 1972; Ohlinger ve diğ., 1998; Ohlinger ve diğ., 1999; Stratful ve diğ., 2001).

Fosfor bakımından zengin, arıtılmış atıksuların ve tarım drenaj sularının yüzeysel sularda ötrofikasyon problemine yol açması nedeni ile 21 Mayıs 1991 tarihinde yayımlanan AB Urban Atıksu Arıtma Direktifine (UWWTD) 97/271/EC göre ötrofikasyonun engellenmesi amacı ile yüzeysel sulara deşarj edilecek azot ve fosfor miktarında limit değerler belirlenmiştir. Bu sebeple azot ve fosfor giderimi üzerine yürütülen çalışmalar önem kazanmıştır. Fosfor biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilebilmekle birlikte bazı durumlarda bu prosesin kullanılması sonucu etkin bir fosfor giderimi elde edilmemektedir (Battistoni ve diğ., 2002; Atalay, 2006).

Kimyasal çöktürme ile fosfor giderimi su içeriği az, fosfor miktarı yüksek ve az çözünen veya çözünemeyen fosfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Kalsiyum fosfatlar, demir (2) ve demir (3) fosfatlar, alüminyum fosfat ve struvit çözünürlüğü az olan fosfat tuzları olarak sıralanabilmektedir. Dolayısı ile kimyasal çöktürme ile fosfor giderimi çözünürlüğü az olan bu tuzların oluşturulması ile gerçekleştirilebilmektedir. Uygun işletme koşullarında bahsedilen tuzların oluşturulması ile etkin bir fosfor giderimi sağlanabilmektedir. Bunlardan struvit çöktürmesinin diğer kimyasal çöktürme uygulamalarına nazaran bazı avantajları söz konusudur. Bu avantajlardan ilki struvit çöktürmesi ile fosforla birlikte çok yüksek verimlerde amonyak giderimi de gerçekleştirilebilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2004).

Struvit çöktürmesi aynı zamanda katı fazın oldukça yüksek miktarda azot ve fosfor içermesi nedeni ile gübre olarak kullanılabilmesi sayesinde avantaj sağlamaktadır. Struvit toprağa uygulandığında yavaş çözünmektedir. Bünyesindeki azot ve fosforun oldukça yavaş bir şekilde açığa çıkması nedeniyle diğer bazı gübrelere nazaran uygulamanın daha az sıklıkta yapılmasına imkan tanımakta ve dolayısıyla daha uzun ömürlü olmaktadır (Münch ve diğ., 2005). Struvit sonucu meydana gelen katı faz sadece gübre olarak değil aynı zamanda yüksek fosfor içeriğine sahip olması sebebi ile endüstriyel bir ürün olarak da kullanılabilir (Battistoni ve diğ., 2002).

Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşerek katı fazı oluşturmaları Magnezyum amonyum fosfatın oluşmasını sağlamaktadır (Nelson ve diğ., 2003). Kimyasal olarak magnezyum amonyum fosfatın oluşumu Denklem 2.8' te görülmektedir.



Yapısal olarak incelendiği takdirde beyaz renkli kristal yapıdaki magnezyum amonyum fosfatın hekza hidrat kristalleri olarak bulunduğu görülmektedir (Kotsoukos ve diğ., 2000).

Ağırlıkça yüzde olarak magnezyum amonyum fosfatın % 9.8 Mg, % 7.3 NH₄, % 38.8 PO₄ ve % 44.1'nin de su ve organik maddelerden oluştuğu bilinmektedir (Durrant ve diğ., 1999).

Magnezyum amonyum fosfatın çökmesine etki eden faktörler; pH, iyonik güç, kompleks tür varlığı, sıcaklık, dozaj, giriş amonyak konsantrasyonu, magnezyum kaynağı, reaksiyon süresi şeklinde sıralanabilmektedir (Tatlı Bali, 2006). Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değeridir. MAP katı fazı alkali ortamda gerçekleşmekte ve asidik ortamda ise çözünmektedir. MAP oluşumu için minimum pH'ın 7 olması gerekmektedir (Burns ve Finlayson., 1982). MAP çöktürmesi uygulamasında yüksek azot ve fosfor giderme verimleri elde edebilmek için MgNH₄PO₄.6H₂O katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu diğer bir ifade ile amonyak ve fosfat iyonlarının çöktürme sonrası ulaşılan çıkış konsantrasyonlarının minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır. Bu pH aralığı ortamın şartlarına göre değişebilmektedir. Ancak genel olarak 8-10 arasındadır (Tünay ve diğ., 1997). MAP çöktürmesinde diğer önemli bir faktör ise iyonik güç ve kompleks türlerin oluşumudur. Kompleks oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. Buna benzer olarak iyonik güç de MAP'ın çözünürlüğünü artırmakta ve ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak verimi olumsuz yönde etkilemektedir (Özcan, 2001). MAP'ın çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Schulze ve Rettmer, 1991). MAP çöktürmesinde genellikle optimum sıcaklık 25°C olarak verilmektedir (Maekawa ve diğ., 1995). Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamasının proses verimini etkileyen bir diğer faktör kullanılan kimyasalların dozajıdır. MAP çöktürmesinde amonyağın giderilmesi için atıksulara Mg²⁺ ve PO₄³⁻ tuzları ilave edilmelidir. Amonyak giderme verimi açısından ilave edilen bu tuzların dozajları önem taşımaktadır. MAP katı fazı için mol bazında stokiyometri N/Mg/P:1/1/1 dir. Ancak bazı durumlarda amonyak giderim verimini artırmak amacıyla stokiyometrik üstü magnezyum ve fosfat dozajlarına başvurulmaktadır. Bu gibi durumlarda dozaj seçimi dikkatli yapılmadığında arıtma çıkışında yüksek fosfor konsantrasyonlarına rastlanabilmektedir. Diğer taraftan

stokiyometrik üstü magnezyum dozlamaları ise MAP ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2$ katı fazının oluşumuna dolayısıyla amonyak giderme verimlerinde düşüşe neden olmaktadır (Durrant ve diğ., 1999).

Yüksek verimler ile amonyak gideriminin gerçekleştirilebildiği MAP çöktürmesi uygulamasının avantajları uygulama kolaylığı, azot ve fosforun birlikte giderimi ve ayrıca askıda katı madde, organik azot, krom ve KOİ parametreleri MAP çöktürmesi ile etkili bir biçimde giderilmesi ve çöktürme sonrası elde edilen çökeltinin yüksek nütrient içeriği nedeniyle gübre olarak ekonomik değerinin olması şeklinde sıralanabilmektedir (Tünay ve diğ., 1997). Bu avantajları nedeni ile son yıllarda amonyak konsantrasyonu yüksek bir çok endüstriyel atıksuda özellikle; deri, mezbaha, baskı ve boyama işlemleri içeren tekstil endüstrilerinde ve çöp sızıntı sularında, kok fabrikası atıksuyunda ve anaerobik arıtma çıkış sularında MAP çöktürmesi ile amonyak giderimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca insan idrarından azot ve fosforu geri kazanmak için MAP çöktürmesi uygulaması da son yıllarda çalışılmaya başlanmıştır (Tatlı, 2006; Kabdaşlı ve diğ., 2006).

Yüksek konsantrasyonda amonyum ve fosfat ile magnezyum ve kalsiyum içeren domuz yetiştirme atıksularının pH değeri 8'in üzerinde olduğundan MAP (Magnezyum amonyum fosfat) ve HAP (hidroksiapatit) çöktürmesinin kendiliğinden gerçekleşmektedir (Ye ve diğ., 2010). Fosfor giderim ve geri kazanımı bakımından değerlendirildiğinde bu özellikleri domuz yetiştirme atıksularının ön işlem adımı olarak değerlendirilse de kristal formda çöken MAP ciddi işletme problemlerine yol açmaktadır. Ye ve diğ. (2010) tarafından yürütülen çalışmada Cevap Yüzey Yönteminden faydalanılarak sentetik atıksudan fosfor geri kazanımını etkileyen faktörler araştırılarak gerçek atıksudan geri kazanım uygulaması ile nutrient giderimi amaçlanmıştır.

Struvit kristalizasyonu ile fosfor geri kazanımının araştırıldığı bir çalışmada, çamur arıtımında dört farklı operasyon stratejisi geliştirilerek geri kazanım oranları belirlenmiştir (Marti ve diğ., 2010). Kristalizasyon prosesi ile fosfor çöktürmesi uygulaması yapılırken çöktürme etkinliği ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Kristalizatöre beslenen likörde fosfor konsantrasyonu aralığı 43-151 mg/L arasında değişim gösterirken amonyak azotu konsantrasyonu 355-542 mg/L arasında değerler almaktadır. Struvitin bileşenlerinden olan magnezyum konsantrasyonunun ise beslenen likörde düşük değerler aldığı gözlenmiş olup sitokiyometrik ihtiyacı

karşlamak amacıyla ilave edilmek suretiyle çalışma yürütülmüştür. Kalsiyum ve potasyum gibi katyonların konsantrasyonları ise sırasıyla 65-130 mg/L ve 35- 213 mg/L arasında tutulmuştur. Dört farklı konfigürasyonda beş farklı akımda olmak üzere yapılan çalışma esnasında pH 6.1- 8.70 arasında değerler almaktadır. Struvit çöktürmesinin yanı sıra kalsiyum fosfat tuzunun çökmesi kristalizasyonda belirgin bir düşüşün gözlenmesine sebep olmuştur. Bu çalışmada en yaygın olarak amorf kalsiyum fosfat, dikalsiyum fosfat dehidrat, oktakalsiyum fosfat ile hidroksiapatit oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir. Kristal kalsiyum fosfat varlığının tespit edilmesini amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre herhangi bir kalsiyum fosfat tuzu geri kazanılmadığı ifade edilmiştir (Marti ve diğ., 2010).

Deri endüstrisinde oluşan atıksudaki azot giderimi ile protein geri kazanımının araştırıldığı bir çalışmada geri kazanım verimlerinin belirlenmesi amacıyla MAP çöktürmesi uygulamaları yapılmıştır (Kabdaşlı ve diğ., 2003). Bu çalışmada MAP çöktürmesi uygulamasında partiküler azotun tamamı ve amonyağın %85' i etkili bir biçimde giderilmiştir.

Domuz çiftliği atıksularının anaerobik arıtma sonrası çıkış suyunda nütrient giderimi için MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Çalışmada magnezyum kaynağı olarak MgO ve fosfat kaynağı olarak KH_2PO_4 bileşikleri kullanılmıştır (Miles ve Ellis, 2001). $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranları 1.25:1:1 olacak şekilde dozlanmıştır. Bu çalışmada pH 9-9.5 aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesi sonucunda 1500 mg/L başlangıç azot konsantrasyonundan 10 mg/L 'den daha düşük değerlere inilerek % 88 amonyak giderim verimi elde edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğerlerinin (2000) yürütmüş olduğu çalışmada amonyak ve organik maddece zengin olan düzenli depolama sızıntı suyu ve anaerobik olarak arıtılmış çöp sızıntı suyu üzerinde MAP çöktürmesi değişik pH'larda uygulanarak verimleri karşılaştırılmıştır. MAP çöktürmesi pH 6-9 aralığında gerçekleştirilmiştir ve magnezyum klorür ve sodyum hidrojen fosfat kimyasal maddeleri stokiyometrik dozda uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda 2365 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonuna sahip ham numune pH 8'de gerçekleştirilen çöktürme sonrasında 217 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonuna indirilerek % 91 amonyak giderim verimi elde edilmiştir. Aynı ham numunede pH 8.53' te gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde %81 KOİ giderimi sağlanmıştır. Anaerobik arıtılmış ve FeCl_3 ilave edilmiş 2170 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonuna sahip çöp sızıntı suyuna pH 7.49' da MAP çöktürmesi uygulaması

sonucunda 185 mg/L amonyak konsantrasyona indirilerek % 91 giderim verimine ulaşılmıştır.

Arnold ve Wolfram yürütmüş oldukları çalışmada gübre endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi ile amonyak giderimini ve MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörleri incelemişlerdir (1975). Magnezyum ve fosfor kaynağı olarak potasyum magnezyum fosfat ve fosforik asit kullanılmıştır. Deneysel çalışmada stokiyometrik doz çöktürme vasıtaları ve pH ayarı için kireç kullanıldığı durumda istenen verimler elde edilememiş olup, pH 8.5-11.2 arasında amonyak giderim verimleri % 33-50 arasında bulunmuştur. Diğer bir deneylerde ise fosforik asit ve kireç dozu sabit tutularak farklı magnezyum dozları uygulanarak, magnezyum ve kireç dozları sabit tutulup farklı fosforik dozları uygulanarak MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalarda amonyak gideriminde verim artışı gözlenmemiştir. Atıksudaki kirecin fosfat ile reaksiyona girdiğı ve MAP oluşumunu engellediğı ihtimali göz önünde bulundurularak sodyum hidroksit ile pH ayarı yapıldığında ise elde edilen en yüksek amonyak giderimi verimi olan % 96 değerine ulaştığı ve Mg/N/P molar oranının 1/1/0.92 olup çıkış akımındaki amonyak konsantrasyonu 25 mg/L'nin altına düştüğü görülmüştür.

Tünay ve diğerlerinin (1997) yürütmüş olduğı çalışmada deri endüstrisi atık sularında bulunan amonyağın MAP çöktürmesi ile gideriminin incelediğı çalışmada öncelikle sentetik numuneler ile çalışılmıştır. Bu çalışmada 200 mg/L giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde pH 8.5 ve 9.3 de gerçekleştirilen MAP çöktürmesi neticesinde çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 mg/L ve 24 mg/L olarak bulunmuştur. pH 10 da gerçekleştirilen deney sonucunda ise MAP ile birlikte magnezyum fosfat katı fazının da çökmesi sonucu çıkış amonyak konsantrasyonu 67 mg/L olarak bulunmuştur. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi, sülfür oksidasyonu uygulanan deri endüstrisi atıksuyuna 3 farklı uygulama yapılmıştır. İlk uygulamada atıksu numunesine amonyak konsantrasyonuna eşit molar oranda magnezyum ve fosfat ilave edilmiştir. Çöktürme reaksiyonlarının pH 7.82' de gerçekleştirildiğı ilk uygulamada amonyak konsantrasyonu 1797 mg/L değerinden 312 mg/L' ye düşmüş ve % 83 azot giderme verimi sağlanmıştır. İkinci uygulama atıksu numunesine birinci durumdaki stokiyometrik dozlamaya ek olarak kalsiyum konsantrasyonunun 2/3' ü kadar fosfat eklendiğı uygulama olup bu durumdada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katı fazının çökebileceğı dikkate alınmıştır. Çöktürme uygulaması pH

8.08' de gerçekleştirilmiştir ve % 86 amonyak giderme verimi sağlanan uygulamada çıkış amonyak konsantrasyonu 244 mg/L değerine ulaşmıştır. Üçüncü uygulamada ise giriş amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum; amonyak ile kalsiyum konsantrasyonlarının toplamı kadar da fosfat ilave edilmiştir. MAP çöktürmesi pH 7.96' da yürütülmüş ve giderme veriminin % 92 olduğu uygulamada, çıkış amonyak konsantrasyonunun 150 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Üç uygulamada da kalsiyumun, MAP çöktürmesinde kalsiyum fosfat gibi çökelekler oluşturarak girişim yaptığı görülmüştür.

Shin ve Lee (1997) tarafından yürütülen çalışmada 100 mg/L amonyak ve 550 mg/L fosfor içeren kok endüstri atıksularının arıtılmasında uygulanan MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak deniz suyu, bittern ve $MgCl_2$ kullanmış ve sırasıyla % 72; % 62 ve % 83 amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. Deniz kıyısında yer alan tesislerde lojistik maliyetlerin engel olmayacağı öngörülerek deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak iyi bir alternatif olacağı söylenmektedir.

Zengin (2001) tarafından yürütülen çalışmada deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkisi incelenmiştir. Büyükbaş hayvan deri işleme endüstrisinin atıksularının kullanıldığı deneysel çalışmada iki aşama bulunmaktadır. Birinci aşamada MAP çöktürmesine etki eden faktörler değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulanması durumunda çöktürme prosesinin süreden etkilenmediği, kısa sürelerde dahi yüksek verimlerde amonyak giderimleri elde edildiği belirlenmiştir. MAP çöktürmesinde 15 dakikadan 1 güne kadar değişen reaksiyon sürelerinin uygulanması durumunda amonyak giderme veriminde belirgin bir değişimin görülmeyip birbirine yakın değerlerde verimlerin elde edildiği gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulamasında, amonyak giderme verimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmalar pH 7.5 ile 9.5 aralığında yürütülmüş olup pH 9-9.5 aralığında en yüksek amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. En yüksek giderim % 90 ile bu koşullarda elde edilmiş olup amonyak konsantrasyonu 575 mg/L' den 63 mg/L' ye düşürülmüştür. MAP çöktürmesi amaçlandığında deri endüstrisi atıksularında mevcut olan magnezyumun zaman zaman yüksek değerler almasına rağmen, etkin bir magnezyum kaynağı olarak kullanılamaması nedeniyle doz saptaması uygulaması yapılırken magnezyumun atıksu içindeki dağılımının ve

kullanılabilirliğini belirlenmesinin gerektiği saptanmıştır. İkinci aşama çalışmalarında atıksuyun MAP çöktürmesi uygulanması halinde karakterinde meydana gelen değişimin ve biyolojik arıtılabilirlik üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda MAP çöktürmesinin yüksek düzeyde askıda katı madde ve organik madde giderdiği; bu gidermenin kimyasal çöktürme performansına yakın olduğu belirtilmiştir. KOİ giderimi ise % 60 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada deri endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürme yerine MAP çöktürmesi uygulaması yapılması durumunda amonyak giderimi ile azot parametresine çözüm getirilmekte ve ön arıtma performansının yanı sıra biyolojik arıtılabilirliği açısından kimyasal çöktürme ile eşdeğer avantajlar sağladığı belirtilmektedir.

Şafak (2001) tarafından yürütülen çalışmada ham çöp sızıntı suyu numunesinde MAP çöktürmesi ile amonyak gideriminin incelenmesi amacıyla iki farklı deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Atıksudaki magnezyum konsantrasyonunun dikkate alındığı ilk çalışmada amonyak molar konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum, atıksuda bulunan kalsiyum'un fosfatla $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökeceği dikkate alınarak amonyak ve kalsiyum toplamalarına eşdeğer stokiyometrik dozda fosfat ilavesi yapılarak, ikinci çalışmada ise yine atıksudaki mevcut magnezyum dikkate alınarak %10 stokiyometri fazlası magnezyum ve atıksudaki kalsiyum ile fosfatın $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökeceği dikkate alınarak stokiyometrik dozda fosfat ilave edilerek farklı pH' larda MAP çöktürmesi uygulamaları yapılmıştır. MAP çöktürmesi uygulamalarının her ikisinde de % 90' ın üzerinde amonyak giderimleri elde edilmiş, stokiyometrik üstü dozlama yapılan MAP çöktürmesinde amonyak gideriminin % 3 daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Azot gideriminin amaçlandığı magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak deniz suyunun kullanılabilme olanakları teorik ve uygulama esasları bakımından değerlendirilmiştir (Demirdilek, 2002). Sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile gerçekleştirilen deneylerde iyonik gücün ve kalsiyum girişiminin etkisi ve bu etkinin nasıl giderilebileceği araştırılmıştır. İyonik gücün, çıkış amonyak konsantrasyonlarında 2-3 mg/L kadar bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum girişiminin yüksek olduğu ve giderilmesinin gerekliliği belirlenmiştir. Kalsiyum ilave edilmesi durumunda çıkış amonyak konsantrasyonunda % 30 artış gözlenmiştir. Kalsiyum girişimini engellenmesi amacı ile kalsiyum, CaCO_3 şeklinde çöktürülüp giderilmesi de istenilen verime ulaşılmasını sağlamamıştır. Kalsiyum, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürüldüğünde amonyak çıkış konsantrasyonunda 4-5

mg/L mertebelerinde bir düşüş elde edildiği gözlenmiştir. Deri endüstrisi atıksuyunda amonyak konsantrasyonuna stokiyometrik oranda magnezyum içerecek kadar deniz suyu ilavesiyle MAP çöktürmesinin uygulandığı pH 9’ da 98 mg/L olan giriş amonyak konsantrasyonunun 55 mg/L’ ye düştüğü görülmüştür.

Deri endüstrisi atıksularından etkin bir şekilde amonyum giderim yönteminin belirlenmesi amacı ile MAP çöktürmesi uygulanması yapılmıştır (Kabdaşlı ve diğ., 2002). Yürütülen bu çalışmada optimum MAP çöktürmesi için belirlenen en uygun pH aralığı 9.0 ile 9.5 olup optimum dozlamanın ise stokiyometrik dozlama olduğu belirlenmiştir.

Özcan (2001) tarafından yürütülen çalışmada mezbaa endüstrisi atıksularında azotun geri kazanımı amacıyla MAP çöktürmesi uygulamıştır. Biyolojik olarak arıtılmış atıksuya amonyağa stokiyometrik olacak şekilde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ilave edildiğinde amonyak giderme veriminin pH yükselmesine bağlı olarak arttığı görülmüştür. Kimyasal madde dozajının, amonyak giderme verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla uygulanan % 10 stokiyometrik fazlası magnezyum ve fosfor dozları çöktürme veriminde artış sağlamadığı görülmüştür. Bu uygulama sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonlarının 24-30 mg/L arasında olduğu tespit edilmiştir. KOİ giderimi bakımından değerlendirme yapılacak olursa stokiyometrik uygulamada % 40 giderim elde edilmiştir. Stokiyometrik dozaj uygulamasında fosfor konsantrasyonu MAP çöktürmesi sonrası 40 mg/L iken stokiyometrinin % 10 fazlası magnezyum dozlamasında 30 mg/L değerine düştüğü görülmektedir. MAP çöktürmesinde klorür ve sodyum ilavesinden dolayı iyonik güçteki artışları engellemek amacı ile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ yerine MgO kullanılarak çöktürme uygulamaları yapılmış ve proses verimleri karşılaştırılmıştır. Fakat bu uygulamada $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuca dayanarak iyonik gücün amonyak giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı belirtilmiştir. MgO nun çözünme problemini çözmek amacı ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deneylerinde karıştırma süreleri 1.5 günden iki haftaya kadar çıkarılmıştır. Fakat bu uygulamanın sistemin verimini etkilemediği görülmüştür. Ham atıksuya da uygulanan MAP çöktürmesi sonunda biyolojik arıtma sonrası uygulanan MAP çöktürmesinde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında uygulanan MAP çöktürmesi sonunda çıkış KOİ değerleri deşarj limitlerinin altında olmasına rağmen fosfor ve azot bakımından bu uygulamanın yeterli olmadığı görülmüştür. Ham

atıksuya MAP çöktürmesi uygulanmasının ardından biyolojik arıtma gerçekleştirildiğinde, MAP çöktürmesi sonrası çıkış azot konsantrasyonu biyolojik arıtmada gereken nütrient ihtiyacını karşılamakta, fosfor ise biyolojik arıtmada kimyasal ilavesiyle giderilebilecek düzeylere düşmektedir.

Tünay ve diğerlerinin (2004) yürütmüş olduğu MAP çöktürmesi uygulamasında deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin performansını ve biyolojik arıtılabilirliğe etkisi incelenmiştir. Ham deri atıksuyu iki bölümden oluşan kimyasal arıtım proseslerinin uygulanmasının ardından biyolojik arıtıma tabi tutulmuştur. İlk olarak, atıksuya havalandırma ile sülfür oksidasyonu uygulanmasının ardından su kalitesinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. İkinci kısımda ise atıksuya çökeltme ve MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Hızlı ve verimli bir çökeltme gerçekleştirmek amacı ile 10 mg/L anyonik polielektrolit ilavesi yapılmıştır. Çökeltme sonunda askıda katı madde giderimi %35 olarak elde edilirken KOİ'de % 21 giderim gözlenmiştir. MAP çöktürmesinde kimyasal madde farklı dozajlarda ve geniş pH aralığında uygulanmıştır. Magnezyum dozajında amonyağa, fosfat dozajı ise amonyak ve kalsiyumun toplamına stokiometrik olarak gerçekleştirildiğinde ve çöktürme uygulaması pH 9' da yapıldığında optimum MAP çöktürmesi verimi elde edilmiştir. MAP çöktürmesinde askıda katı maddede % 80 giderim elde edilirken KOİ' de % 60'a yakın giderim verimi elde edilmiştir. MAP çöktürmesi ile % 75 toplam azot gideriminin ardından biyolojik arıtma uygulaması ile azot içeriğinin minimize edilebileceği belirtilmiştir. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulanması ile biyolojik arıtmada daha ekonomik bir verim sağlanabileceği vurgulanmıştır.

Deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin incelendiği bir çalışmada dört farklı MAP çöktürmesi uygulanmıştır (Kabdaşlı ve diğ., 2002). Ham numune üzerinde yürütülen ilk MAP çöktürmesi uygulamasında, pH 8'de çalışılmış, amonyağa stokiometrik dozda magnezyum ilavesi ve atıksuda kalsiyum fosfat çökelebileceği de dikkate alınarak kalsiyum ve amonyağa stokiometrik fosfat ilavesi yapılmıştır. Yine ham numune üzerinde yürütülen bir diğer MAP çöktürmesinde ise amonyak molar konsantrasyonundan % 22 fazla magnezyum ilave edilerek deneyler yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda pH 9'da NH_3^+-N , KOİ ve TKN için giderme verimleri sırasıyla %75, % 50-65, %77 olarak belirlemiştir. Her iki numune için giriş toplam krom konsantrasyonu 86 mg/L ve 54 mg/L'den MAP çöktürmesi sonrası 12 mg/L ve 9 mg/L'ye indirilmiştir. Aynı çalışmada ham numunede basit çöktürme ve polielektrolit

ilaveli çöktürme uygulamaları sonrası pH 8.5-9.0 aralığında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. MAP çöktürmesi uygulamasında elde edilen askıda katı madde, çözünmüş TKN, krom ve sülfür gideriminin basit çöktürme uygulamasından daha iyi olduğu belirlenmiştir. Polielektrolit ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde elde edilen sonuçların basit çöktürme ile elde edilen sonuçlara yakın olduğu görülmüştür. MAP çöktürmesi sonunda; birinci ve ikinci durumda fosfat konsantrasyonları sırasıyla 41 mg/L ve 228 mg/L bulunmuştur. Ortamda alkalinite bulunmaması halinde MAP çöktürmesiyle amonyak giderimindeki azalmayı belirlemek amacıyla basit çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş 3 nolu numunenin pH'sı 3.5'e düşürülüp ve havalandırılmış, pH 9'da içerdiği amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Fosfor dozu ise atıksudaki kalsiyumun, kalsiyum fosfat olarak çökelek oluşturacağı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Başlangıç amonyak konsantrasyonu 251 mg/L iken MAP çöktürmesi sonucunda 93 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada kimyasal madde ilavesiyle MAP çöktürmesi uygulamasında koagülan olarak FeCl_3 kullanılmıştır. Deneyler sonucunda kalsiyum fosfat katı fazı oluşmayacağı kabul edilerek stokiyometrik olarak fosfor ilavesi yapılan numuneye FeCl_3 ilavesi fosfor gideriminde önemli bir artışa sebep olmuştur. Diğer bir uygulamada biyolojik arıtmanın ardından MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Atıksuda bulunan magnezyumun dikkate alınarak ve amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi ile pH 8-9.5 arasında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ham numunede 86 mg/L bulunan amonyak konsantrasyonu pH 9'da 60 mg/L'ye indirilmesine karşın fosfor konsantrasyonunda artış gözlenmiştir.

Uludağ-Demirer ve diğerlerinin (2005) yürütmüş olduğu çalışmada anaerobik reaktör çıkış suyunda, MAP çöktürmesinde Mg^{2+} konsantrasyonunun denge durumundaki pH değerine ve amonyak giderimine etkisi incelenmiştir. Anaerobik reaktör hazırlamak için Washington State Üniversitesinde bulunan mandıra merkezinden taze mandıra gübresi toplanmış ve 4°C sıcaklıkta saklanmıştır. Reaktörde anaerobik kültür tohumu kullanılmıştır. Çalışmada farklı organik yük ve hidrolik bekleme zamanına sahip iki reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin amonyak, toplam fosfor ve toplam çözünmüş madde konsantrasyonları birbirinden farklıdır. MAP çöktürmesinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve $\text{gCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, Mg^{2+} kaynağı olarak, Na_2HPO_4 ise fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında, pH 8.50 ve 7.45-7.93 aralığında gerçekleştirilmiştir. Düşük molar konsantrasyonlarda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kullanımının pH'ı yüksek değerlere

çıkarttığı için dezavantajlı olduğu belirtilmiştir. Reaktör çıkışından alınan numunenin başlangıç pH'sındaki değişimin amonyak giderim verimini etkilemediği görülmüştür. Her iki reaktörde %90'ın üzerinde amonyak giderimi elde edilmiş olup Mg^{2+} kaynağı olarak ise $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nın daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Ham çöp sızıntı suyunda azot geri kazanımı amacı ile yürütülen bir çalışmada MAP çöktürmesi uygulanmıştır (Li ve diğ., 2003). Farklı stokiyometrik dozajlarda gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamalarında yüksek çöktürme verimi hedeflenmiştir. Bu dozajlar uygulanırken üç farklı kombinasyon ($MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $MgO + \%85$ 'lik H_3PO_4 ve $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$) kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kimyasallarının pH 9'da ve $Mg:N:P = 1:1:1$ olacak şekilde dozlanması durumunda % 92 amonyum azotu giderimi ile en yüksek verim elde edildiği belirtilmiştir.

2.2.1 İdrarda MAP Çöktürmesi Çalışmaları

Lind ve diğerleri (1999) tarafından yürütülen bir çalışmada idrardan nütrient geri kazanılması amaçlanıp bu amaç doğrultusunda MAP çöktürmesi ile adsorpsiyon birlikte uygulanmıştır. Sentetik idrar ile gerçekleştirilen çalışmada MAP çöktürmesi amacı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada Mg/P stokiyometrik oranı 1.71/2.21 olacak şekilde MgO dozlanmıştır. Deneyler pH 8.55-10.4 aralığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.3'te 25 ml sentetik idrar numunesine farklı MgO dozları uygulanması halinde elde edilen giderme verimleri karşılaştırılmıştır. Sentetik idrar numunelerine MAP çöktürmesinin ardından adsorpsiyon uygulanmıştır. İki farklı adsorbanın kullanıldığı ve temas süresi olarak 5 ve 10 dakiknın uygulandığı deneylerin sonucunda MAP+ klinoptilolit uygulamasında %67-80, MAP+Wollastonit uygulamasında %64-75 oranlarında azot giderim verimi elde edilmiştir. Farklı temas sürelerinin uygulandığı deneysel çalışmada elde edilen giderim verimleri Çizelge 2.4'te özet halinde verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Farklı MgO miktarları kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi giderim verimleri (Lind ve diğ., 1999; Tatlı, 2006).

MgO (g)	pH	Çökelti (g)	Giderim%		
			P	K	Ca
0.04	8.55	0.1186	100	22	2
0.06	9.10	0.1476	100	28	2.5
0.12	9.55	0.1820	100	35	3
0.16	10.20	0.2208	100	42	4
0.24	10.40	0.3325	100	64	5.6

Çizelge 2.4 : MAP çöktürmesini takiben farklı temas sürelerince klinoptilolit ve wollastonit ile uygulanan adsorpsiyon uygulamalarında giderim karşılaştırılması (Lind ve diğ., 1999; Tatlı, 2006).

Uygulama Zamanı	Struvit+ Klinoptilolit % giderim	Struvit+Wollastonit % giderim
5dakika	67	64
10 dakika	75	64
5 dakika	79	74
10 dakika	80	75

Ban ve Dave (2004) tarafından yürütülen çalışmada insan idrarından azot ve fosforu geri kazanmak için MAP çöktürmesi ve zeolit ile adsorpsiyon bir arada uygulanmıştır. Yüksek ve düşük konsantrasyonlarda kimyasal madde kullanımı ve zeolit miktarları için pH takip edilmek sureti ile azot ve fosfor giderimi belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyon uygulamalarında 1 litre idrar için 0.5-3 g MgO ve 30-960 g zeolit , düşük konsantrasyon uygulamalarında ise 0.005-0.5 MgO ve 7.5-120 g zeolit kullanılarak optimum kimyasal dozajı ve zeolit miktarı tespit edilmiştir. Azot ve fosfor geri kazanımı için optimum dozlama ; 0.1 g/L MgO olarak tespit edilirken zeolit konsantrasyonu 15 g/L zeolit olarak belirlenmiştir. Optimum olarak tespit edilen uygulamada MAP çöktürmesinin ve zeolit adsorpsiyonunun sonucunda giriş 8000 mg/L konsantrasyonundaki azot 1000 mg/L' ye , fosfor ise 1300 mg/L giriş değerinden 200 mg/L' ye düşürülmüştür.

Kabdaşlı ve diğerleri (2006) tarafından yürütülen çalışmada taze idrar ve hidroliz olmuş idrar olmak üzere iki ayrı numune grubu ile magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamaları yapılmıştır. Hidrolize uğrayan insan idrarında ürenin amonyağa dönüşümünün gerçekleşmesi ve hidrolizin tamamlanması amacı ile üreaz ilavesi yapılmıştır. Hidroliz prosesi uygulamasında ortam pH değerinin ürenin hidrolizini etkilediği ve etkin hidrolizin pH 10' un üzerinde gerçekleştiği

belirlenmiştir. pH 2-7.5 aralığında ise ürenin 30 dakikada ancak % 25' nin hidroliz olduğu tespit edilmiştir. Üreaz enziminin dozajının 25-49 mg/L olması halinde hızlı bir hidroliz gerçekleştiği ve hidrolizin 1.5 saatte tamamlandığı belirlenmiştir. Nutrient geri kazanımının hedeflendiği struvit çöktürmesi uygulanan üreaz ilavesi ile hidroliz olmuş numunelerde % 95 verimle etkin bir amonyak giderimi gerçekleştirilmiştir. Struvit çöktürmesi ile organik azotun da % 50' sinin giderildiği belirlenmiştir.

Antonini ve diğerlerinin (2011) yürütmüş olduğu çalışmada Vietnam' da kurulmuş olan pilot bir tesiste akım ayrımı uygulaması ile azot ve fosforun insan idrarından geri kazanımını hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yürütülmüş olan deneysel çalışmada sarı su ile yürütülen arıtma uygulamalarında % 98 oranında etkin bir fosfor giderimi gerçekleştirilmiştir. Fosfor geri kazanımı struvit formunda katı oluşumu ile sağlamış olup 50 L insan idrarına uygulanan arıtma sonucunda toplam 110 g struvit katısı elde edilmiştir.

Struvit çöktürmesi ile fosfor geri kazanımı uygulamasının fizibilitesinin araştırıldığı bir çalışmada sadece pH ayarlamasının gerçekleştirilmesi ile çöktürme uygulamaları yapılmıştır (Kemacheevakul, 2011). İnsan idrarı ve domuz çiftliği atıksuları ile yürütülen deneysel çalışmada fosfor geri kazanımı için optimum pH koşullarının belirlenmesi aynı zamanda tarım toprağında uygulama yapılması halinde katının çözünürlüğünün de belirlenmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarında en yüksek fosfor geri kazanımı pH 11' de bir litre idrarda 106 mg olarak belirlenmiştir. Anaerobik çürütücü çıkışı düşük fosfor içeriğine sahip olan çıkış suyunda ise pH 9' da bu değer 39 mg olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizi ile çöken katı incelendiğinde struvit, $\text{syn-NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ve diğer katı formların CaCO_3 , NaCl ve $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ olduğu belirlenmiştir. Çöken katının % 3-7 arasında fosfor içerdiği belirlenmiştir. Nem oranı % 50 olan toprak ile karıştırılması durumunda ise fosforun % 50-60' nın çözüldüğü tespit edilmiştir. Gerçek ölçekli uygulamalarda etkin fosfor geri kazanımı yapılabileceği için bu yöntemin uygulanabileceği belirtilmiştir.

İnsan idrarından tarımda kullanılabilir bir gübre elde edilmesi olanağının araştırıldığı çalışmada Siddhipur, Nepal'de susuz tuvaletlerin kullanımı ile kaynaktan akım ayrımı ile idrar ayrımı gerçekleştirilmiştir (Etter ve diğ., 2011). Struvit çöktürmesi uygulanarak granül formda fosfor içeriği olan tarımsal uygulamalarda kullanılması amaçlanan gübre oluşturulabileceği belirlenmiştir. Magnezyum kaynağı olarak ekonomik uygulanabilirliği de göz önünde bulundurulduğunda yerel kaynaklardan

olan magnezitin uygun olacağı belirlenmiştir. 1.1/1 Mg/P oranında gerçekleştirilen magnezyum dozajı ile toplam bir saat süre ile tamamlanmış olan uygulamada % 90 oranında yüksek bir fosfor geri kazanımı gerçekleştirilebilmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Çalışmamızın amacı idrarın klinoptilolit kullanılarak konsantre edilmesi ve bu konsantre edilmiş durumda Magnezyum Amonyum Fosfat çöktürmesi yaparak daha etkin bir nütrient geri kazanımının sağlanmasıdır. Bu amaç çerçevesinde deneysel çalışmalar 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Klinoptilolit amonyak giderimi açısından etkin bir vasıta olmasına karşın kullanılmasında en büyük sorun, amonyum tutma kapasitesinin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle literatür kısmında değinildiği gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerle klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu çerçevede amonyum tutma kapasitesinin çoğu halde 2 mek NH_4^+ / g klinoptilolit değerinin üstüne çıkartılması ve bu şekilde % 50' lere varan kapasite artırımları söz konusu olmaktadır. Türkiye' de bulunan ve bizim çalışmalarımızda kullandığımız Gördes klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin yapılan ön deneysel çalışmalar ile 1 mek NH_4^+ / g klinoptilolit civarında olduğu belirlenmiştir. Bu oldukça düşük bir rakamdır. Yapılan çalışmanın anlamlı ve uygulanabilir olması için öncelikle bu kapasitenin artırımına yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar planlanırken kullanılan klinoptilolit fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınmış ayrıca ekonomik hususlar da değerlendirilerek deneysel planlama yapılmıştır. Bu çerçevede klinoptilolit kuvartz içeriğinin düşük olduğu ve işlem maliyeti dikkate alınarak kalsinasyon ön işlemi yapılmamış zeolit örneğinin boyutlarının yeterince küçük ve fiziksel mukavemetinin düşük olması nedeni ile yüksek sıcaklıkta işlem uygulanmamış buna karşın oda sıcaklığı ve suyun kaynama noktası altındaki sıcaklıklarda çalışılması ön görülmüş olup aynı zamanda klinoptilolit homoiyonik forma

dönüştürülmesinin de gerekliliği dikkate alınarak alkali olarak sodyum hidroksit veya nötr bir tuz olan sodyum klorür kullanılmıştır.

2. Bu aşamada yukarıda belirtilen ön işlemler arasından çalışmamıza uygun olduğu düşünülen alternatiflerle işlenmiş klinoptilolit örnekleri üzerinde amonyum tutma kapasitesi ve sistemin veya işletilmesiyle ilgili özelliklerini tayin etmek üzere katyon tutma kapasitesinin belirlenmesi, kırılma noktası eğrisi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kesikli ve sürekli deneylerin yürütülmesi ve ayrıca işletme özelliklerinin belirlenmesine yönelik olarak özellikle bekletme süresinin değerlendirildiği deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği kısım olarak planlanmıştır. Yine bu bölümde amacımız doğrultusunda idrarın konsantrasyonuna edilmesi açısından büyük önem taşıyan rejenerasyon denemeleri, konsantrasyonu maksimize ederken geri kazanımı da belirli sınırlar içinde tutulacak şekilde yürütülmek üzere planlanmıştır.
3. Üçüncü aşamada klinoptilolit rejenerasyonu ile elde edilen numuneler üzerinde amonyum geri kazanımını daha etkin hale getirmek üzere struvit(MAP) elde edilmesine yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların planlanmasında hem elde edilen rejenerasyon çözeltilerinin karakteri hem de MAP çöktürmesinin maksimize etmek üzere çöktürme ile ilgili değişkenlerin etkileri göz önüne alınmıştır.

3.2 Materyal ve Metod

Deneysel çalışmalarda insan idrarından nutrient geri kazanımı amacına uygunluğu bakımından incelenmiş olan klinoptilolit Türkiye doğal zeolit rezervlerinden biri olan Manisa ili Gördes yöresine aittir. Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit Manisa-Gördes bölgesindeki maden ocağından çıkaran Rota Madencilik A.Ş.' den tedarik edilmiştir. Doğal zeolit maden ocaklarında çıkarılmaları esnasında kırılarak ve istenilen boyut aralığına göre eleme suretiyle farklı boyutlarda temin edilebilmektedir.

Klinoptilolit kimyasal içeriği Çizelge 3.1' de verilmektedir. Silisyum, alüminyum, kalsiyum, potasyum, demir, magnezyum, sodyum, titanyum ve manganın oksijenle oluşturmuş olduğu bileşiklerden farklı yüzdelerde içerdiği görülen klinoptilolit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 5.4-6.0 aralığında olduğu görülmektedir.

Çalışmalarda kullanılan, mineral içeriği Çizelge 3.2’ de verilen zeolitin düşük miktarda feldispat, montmorillonit, kristobalit ve muskovitin yanı sıra % 88-95 oranında klinoptilolitten meydana geldiği görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Gördes klinoptilolitinin kimyasal içeriği (Rota Madencilik, 2011).

Kimyasal İçerik	Aralık
SiO ₂	65-72 %
Al ₂ O ₃	10-12%
CaO	2,5-3,7 %
K ₂ O	2,3-0,65 %
Fe ₂ O ₃	0,8-1,9 %
MgO	0,9-1,2 %
Na ₂ O	0,3-0,65 %
TiO ₂	0-0,1 %
MnO	0-0,08 %
Kızdırma Kaybı	9-12 %
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,4-6,0

Gördes yöresine ait olan klinoptilolit ile yapılan çalışmalar öncesinde tespit edilebilen özellikleri ve tedarikçi firmanın gerçekleştirmiş olduğu analizler sonucunda elde edilmiş olan fiziksel özellikler Çizelge 3.3’ te görülmektedir. Şekil 3.1’ de de görülmekte olan klinoptilolit 1-1.68 mm boyutlarında olup fildişi beyazı renkte olup kokusuz bir mineraldir. Şekil 3.2’ de ise daha küçük boyuttaki 0.90-100 µm arasındaki klinoptilolit yapısı görülmektedir.

Çizelge 3.2 : Gördes klinoptilolitinin mineral içeriği (Rota Madencilik, 2011).

Mineral İçerik	Aralık
Klinoptilolit	% 88-95
Feldispat	% 3-5
Montmorillonit	% 2-5
Kristobalit	% 0-2
Muskovit	% 0-3

Çizelge 3.3 : Klinoptilolitinin tespit edilen fiziksel özellikleri ile ürün bilgi formundaki özelliklerinin kıyaslanması (Rota Madencilik, 2011).

Fiziksel Özellikler	Ürün Bilgi Formu	Tespit Edilen
Görünüm	Fildişi Beyazı	Fildişi Beyazı
Koku	Yok	Yok
Porozite	% 45-50	-
Sertlik	2-3 Mohs	-
Çamurlaşma	Yok	-
Su Absorpsiyonu	% 42-50	-
Yağ Absorpsiyonu	57	-
Aşınma	87	-
Tek nokta Yüzey Alanı	39 m ² /g	-
Mikropor Alanı	29 m ² /g	-
Etkin Por Çapı	4 Å	-
Çözünebilirlik	Yok	-
Plastiklik	Az	-
Yumuşama	1150°C	-
Erime	1300°C	-
Yığın Yoğunluğu	650-850 kg/m ³	730 kg/m ³
pH	7.0-8.0	-

İyon seçiliği ürün bilgi formunda verildiği üzere sırasıyla $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ şeklindedir. Aynı tipteki klinoptilolit için literatürde farklı iyon seçiciliklerine rastlanabilmektedir.

Klinoptilolit doğal zeolitler ailesine mensup olup doğadan kayaların kırılması ile elde edilir. Kullanım amaçları doğrultusunda istenilen boyutlara getirilip ticari olarak satılan klinoptilolitler laboratuvar çalışmaları öncesinde kuru eleme amaçlı dört katlı titreşimli elek ile eleme sureti ile istenilen boyutlara getirilmiştir. Ön işlem uygulaması öncesi klinoptilolit eleme uygulamasının ardından distile su ile yıkanıp 105°C etüvde 1 saat süre ile kurutulup desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilen klinoptilolit kullanılmıştır.

3.2.1 Klinoptilolit İstenen Boyutlara Getirilmesi

Doğadan eldesinin ardından istenilen boyut aralıklarına getirilmek sureti ile tedarigi sağlanan klinoptilolit standart olarak 1-3 mm olan ve 100 µm boyutta temin edilmiştir. Ön işlem çalışmalarının optimizasyonu ve katyon tutma kapasitesi belirleme çalışmaları her iki boyuttaki klinoptilolit ile de gerçekleştirilmiş olup aralarında karşılaştırma yapmak sureti ile çalışmanın yürütüleceği klinoptilolit boyutlarına karar verilmiştir.

Klinoptilolit elenerek iki ayrı boyut aralığında çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Bu boyutlardan ilki için 1-3 mm aralığında olan temin edilen klinoptilolit eleminin ardından çalışmada kullanılan büyük boyuta yani 1-1.68 mm aralığına getirilmiştir.

1-3 mm boyutları arasındaki klinoptilolit sarsıntılı elek ile elenerek 12 mesh (1.68 mm) ile 18 mesh (1.00) arası boyutlara sahip olan kısmı kullanılmak üzere ayrılmıştır. Bu sayede 1.0 mm ile 1.68 mm arası boyutlarda klinoptilolit elde edilmiştir. Eleminin ardından elde edilen klinoptilolit Şekil 3.1’de görülmektedir.

Çalışmalarda kullanılan küçük boyutlu klinoptilolit elde edilmesi amacı ile de temin edilen 100 µm boyutlu klinoptilolit 0.90-100 µm aralığına getirilmiştir. Bu boyut aralığında klinoptilolit elde edilmesi amacı ile 100 µm boyutunda temin edilen klinoptilolit elenerek 0.90 µm’ ten daha küçük boyuta sahip olan kısmı ayrılmak sureti ile kullanılmıştır.

100 μm boyutundaki klinoptilolit ise 90 μm ile 100 μm arası boyutları elde edilecek şekilde sarsıntılı elek ile elenmiştir. Eleminin ardından elde edilmiş olan klinoptilolit Şekil 3.2’ de görülmektedir.



Şekil 3.1 : 1-1.68 mm arası boyuttaki Gördes klinoptilolitin görünümü.



Şekil 3.2 : 0.90-100 μm arası boyuttaki Gördes klinoptilolitin görünümü.

3.2.2 Klinoptilolite Uygulanan Ön İşlemler

Fiziksel hazırlık işlemleri uygulanan klinoptilolit laboratuvar çalışmaları öncesinde ön işlem uygulanarak katyon tuma kapasitesinin artırılması ve Na-homoiyonik forma dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çeşitli ön işlemler uygulanmıştır. Bunlardan ilki 3 M NaCl çözeltisi ile yapılan uygulamalardır. Oda sıcaklığında ve 80°C sıcaklıkta çeşitli uygulama süreleri boyunca uygulanan ön işlemlerde farklı uygulama koşullarının uygulandığı bu yöntemde zeolite 24 saatlik, 48 saatlik ya da 96 saatlik uygulamalar yapılmıştır. NaCl ile yapılan uygulamalarda yüksek konsantrasyonun etkisinin görülmesi için 5 M'lık çözelti ile de ön işlem yapılmıştır. Buna ek olarak 3 M NaOH çözeltisi ile ön işlem işlemleri uygulanmıştır. Bu uygulamalar 24 saatlik ve 48 saatlik olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca zeolitin ön işlem çalışmaları distile su ile de tekrarlanmıştır. Yapılan ön işlem çalışmalarında oda sıcaklığı ve 80°C olan koşullar uygulanmıştır. Yapılan ön işlem çalışmaları sırasında ortam koşulları ve uygulama süreleri Çizelge 3.4.'te listelenmiştir. Ön işlem uygulamalarında Şekil 3.3.'te görülmekte olan düzenek kullanılmış olup, 7.5 g zeolit 75 mL ön işlem çözeltisi ilave edilmiş balona doldurulup tam karışımında uygulama süresi boyunca bekletilmiştir. Kesikli olarak yürütülen bu ön işlem çalışmalarında çalışmaların yürütüleceği klinoptilolit boyutunda da seçim yapılması amacı ile her iki boyut aralığındaki klinoptilolit ile uygulamalar yürütülmüştür.

Çizelge 3.4 : Ön işlem çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.

Uygulanan Çözelti	Uygulama sıcaklığı	Uygulama Süresi
Distile su	80°C refluks	24 sa
3 M NaCl	Oda sıcaklığı	24 sa
3 M NaCl	Oda sıcaklığı	96 sa
3 M NaCl	Oda sıcaklığı	48 sa
3 M NaCl	80°C refluks	24 sa
5M NaCl	Oda sıcaklığı	48 sa
3 M NaCl	Oda sıcaklığı	96 sa
3 M NaOH	Oda sıcaklığı	24 sa
3 M NaOH	80°C refluks	24 sa

Ön işlem uygulanmış olan klinoptilolitler uygulama sonrası distile su ile yıkanıp 103-105°C’de 24 saat kurutulmak koşulu ile kullanıma hazır hale getirilmişlerdir. Sodyum klorür çözeltisi ile muamele gören klinoptilolit bol distile su ile yıkanıp, yıkama işlemi klorür konsantrasyonu 100 mg/L’nin altında olana kadar devam ettirilmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisi ile ön işleme tabi tutulan klinoptilolitler ise pH metre ile pH kontrolü yapılarak nötr pH’ ya ulaşana kadar bol distile su ile yıkama işlemleri sürdürülmüştür.

Deneyisel çalışmalar için kullanıma uygun hale getirilmiş olan klinoptilolite yürütülen Amonyum Tutma Kapasitesi (ATK, mek/g zeolit) belirlenmesi amacıyla orbital karıştırıcıda kesikli deneyler uygulanmıştır. Bu deneyler ön işlem uygulanmış tüm klinoptilolit örnekleri ile yürütülürken aynı zamanda kıyaslama yapılabilmesi için ön işlem uygulanmaksızın kullanıma hazır hale getirilen klinoptilolitler için de uygulanmıştır. Distile su ile yıkanmış klinoptilolit örneklerinin de ATK’ leri belirlenmiştir.

Klinoptilolitinin ön işlem işlemleri sırasında iki farklı düzenek kullanılmıştır. Şekil 3.3’ te yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ön işlem işlemlerin yürütüldüğü refluks sistem; yürütülen ön işlem boyunca çözelti hacminde kayıp yaşanmaması için geri soğutucuya bağlı olarak kurulmuş olan sistemdir. Diğeri ise oda sıcaklığında gerçekleştirilen ön işlemler yürütülürken kullanılan sistemdir. Ön işlemler esnasında kullanılan mantolu ısıtıcılar aynı zamanda manyetik karıştırıcı özelliğine de sahip olduğundan ön işlem süresince tam karışımın gerçekleşmesini sağlamıştır.

Yüksek sıcaklıkta ön işlem uygulamalarının gerçekleştirildiği ön işlemlerde çözelti kaybı yaşanmaması amaçlandığından geri soğutuculu sistem kullanılırken oda sıcaklığında gerçekleştirilen ön işlem uygulamalarında aynı özellikteki mantolu ısıtıcı ve karıştırıcı geri soğutucu sistemine bağlanmaksızın kullanılmıştır. Bu sistem ise Şekil 3.4.’ te görülmektedir.



Şekil 3.3 : Yüksek sıcaklıktaki ön işlemlerinin yürütüldüğü reflüks sistem



Şekil 3.4 : Oda sıcaklığındaki ön işlem işlemlerinin yürütüldüğü sistem.

3.2.3 Klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Bir zeolitin kasyon değişim veya kasyon tutma kapasitesinin belirlenmesi hem zeolitin karakterizasyonu hem de giderilecek kasyonun miktarının ve dolayısıyla sistem dizaynı ve işletme koşullarının belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Burada amaç bu ölçümleri yaparak elimizdeki zeolitin idrarda giderilmek istenen başlıca kasyon olan amonyum (NH_4^+) iyonunu tutma kapasitesinin belirlenmesidir. Bu belirleme amacı ile hem sentetik olarak hazırlanmış amonyum çözeltisinde hem de idrar numunesinde deneyler yürütülmüştür. İdrar içindeki maddelerin klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesini etkileyip etkilemediğinin belirlenmesi amacı ile n işlemlerden geçmiş klinoptilolit örnekleri kullanılmış ve literatür değerleri de dikkate alınarak belirlenmiş yüklemeler uygulanmak sureti ile deneyler yürütülmüştür.

Herhangi bir ön işleme tabi tutulmayan klinoptilolit amonyum tutuma kapasitesi belirlenmeden önce distile su ile yıkanmak sureti ile safsızlıklarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Amonyum tutma kapasitesinin tespiti amacı ile yürütülen kesikli uygulamalar esnasında sentetik çözeltinin 100 mL' si 1.25 g klinoptilolit ile karıştırılmıştır ve ardından orbital karıştııcıda 200 rpm hız ile karışıma bırakılan sentetik olarak hazırlanmış çözelti ve klinoptilolit çizelgelerde verilen süre sonunda alınıp pH'ları ölçüldükten sonra sıvı ve katı birbirinden ayrılarak amonyak azotu tayinleri gerçekleştirilmiştir. 1-1.68 mm boyutundaki klinoptilolit kullanıldığı çalışmalarda sıvı ile katı fazı birbirinden ayırmak nispeten kolay olurken daha küçük dane boyutundaki (0.90-100 μm arası) klinoptilolit ile yürütülen çalışmalarda numuneleri santrifjlemek sureti ile sıvı ve katı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1 Yükleme Deneyleri

Yükleme deneyleri 4.4 cm çapında, 100 cm ve 75 cm uzunluğunda pleksiglas malzemeden yapılmış kolonlarda yukarı akışlı olmak üzere 126.7 mL/dk. debi ile Masterflex marka SN-07553-75 model pompadan yararlanılarak yürütülmüştür.

Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yürütülen ilk yükleme deneyi 1140 g klinoptilolit ile toplam 82 dakika boyunca sürdürülmüş olup, 607 g klinoptilolit ile yürütülen yükleme deneyi ise 150 dakika sürdürülmüştür. Yükleme deneylerinde klinoptilolit amonyum tutma miktarının da belirlenmesi amacı ile sentetik çözelti kullanılmıştır. Distile su ile amonyum klorür kullanılarak hazırlanmış olan sentetik numune kullanılarak deneysel çalışma yürütülmüştür. Kasyon tutma kapasitesi

çalışmaları sonucunda belirlenen deneysel Amonyum Tutma Kapasitesi değerinden yola çıkarak kullanılacak klinoptilolit miktarına bağlı olarak tutulan amonyum miktarı belirlenmiştir.

Yükleme deneyleri esnasında belirli zaman aralıklarında numune alımı gerçekleştirilmiş olup idrar ve idrarın çeşitli seyreltileri ile yürütülmüş olan yükleme deneylerinde farklı miktarlarda zeolitler ve farklı giriş konsantrasyonları ile farklı bekletme sürelerinde yükleme deneyleri yürütülmüştür. Yüklemeye deneylerinin yürütüldüğü koşullar ve deneylere ait spesifik özellikler Çizelge 3.5’ te özet olarak verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Ön işlem çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.

	Giriş NH ₃ -N (mg/L)	Klinoptilolit (g)	Yükleme süresi (dk.)	Debi (mL/dk.)	Bekletme süresi, t _c (dk.)
Sentetik numune	2720	1140	82	126.7	12
Sentetik numune	1064	607	150	126.7	9
Seyreltilmiş idrar	2474	855	135	95	12
Seyreltilmiş idrar	3267	1140	180	126.7	12
Seyreltilmiş idrar	3464	1140	180	95	51
Seyreltilmiş idrar	7836	855	120	30	114

Yükleme deneylerinde farklı bekletme sürelerinde yüklemeler yapıldığı gibi aynı bekletme sürelerinde de çalışmalar yürütülmüştür.

Yükleme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.5.' te görülmektedir.



Şekil 3.5 : Yüklem ve rejenerasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği.

Numune Kaynağı

Akım ayrımı uygulanarak İstanbul Teknik Üniversitesi' nde erkekler tuvaletine yerleştirilmiş olan susuz pisuvar ile toplanan insan idrarı distile su ile seyreltilerek klinoptilolit ile yürütülecek yüklem deneylerinde kullanılmıştır. Akım ayrımı için tuvalete kurulmuş olan Vitra marka Beyaz Arkitekt serisi 4419B003-0205 model susuz pisuvar Şekil 3.6' da görülmektedir.



Şekil 3.6 : Susuz Pisuar

3.2.3.2 Rejenerasyon Deneyleri

Rejenerasyon deneyi ise 607 g zeolitin yükleme deneyinin ardından klinoptilolit in tutmuş olduğu NH_4^+ iyonunu eşdeğer miktarda Na^+ iyonu ile değiştireceği öngörülerek eşdeğer miktarda ve fazlası geçirilecek şekilde 1 M NaCl çözeltisi rejenerasyon koşulları ile aynı debi ile dakikada 126.7 mL çözelti geçecek şekilde yürütülmüştür. Rejenerasyon deneyi 60 dakika boyunca yürütülmüş olup belirli zaman aralıklarında numune alınarak numunelerde pH ölçümleri ve amonyak tayinleri gerçekleştirilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile yükleme deneyleri gerçekleştirilen klinoptilolitlerin rejenerasyon koşulları Çizelge 3.6' da verilmektedir.

1140 g klinoptilolit in yükleme deneyinin ardından rejenerasyon deneyi bu kez 3 M NaCl çözeltisi ile yürütülmüştür. 1 N NaCl ile yürütülen rejenerasyon deneyinin ardından yürütülen rejenerasyon deneylerinde rejenerasyon çözeltisi sodyum klorürün konsantrasyonu arttırılarak 1 M' den 3 M' e çıkarılarak çalışmalar yürütülmüştür.

855 g klinoptilolit in yükleme deneyinin ardından rejenerasyon deneyi 3 M NaCl çözeltisi ile yürütülmüştür. Rejenerasyon deneyi esnasında alınan numunelerde pH ölçümü yapılmıştır ve amonyak azotu konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çizelge 3.6 : Sentetik olarak hazırlanan kolon çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.

Yükleme Koşulları				Rejenerasyon Koşulları		
Klinoptilolit (g)	Zaman (dak)	Debi (mL/dak)	Çözelti	Zaman (dak)	Debi (mL/dak)	Çözelti
1140	82	126.7	Sentetik	180	40	3 M NaCl
607	150	126.7	Sentetik	150	126.7	1 M NaCl

1/2 oranında seyreltilmiş idrar çözeltisi ile yüklenmiş olan 1140 g klinoptilolitın rejenerasyon deneyi 3 M NaCl ile 45 dakika sürüdürülerek gerçekleştirilmiştir. Bu rejenerasyon için ise 3 M NaCl çözeltisi kullanılarak 36 dakika sürdürülen deney ile gerçekleştirilmiştir. Bu deney esnasında 0., 3., 7., 9., 18., 27., 36. ve 45. dakikalarda numuneler alınmıştır ve numunelerde pH ölçümleri ile amonyak azotu tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca rejenerasyon deneyi esnasında konsantre çözelti elde edilmesi amacı ile kolon çıkışındaki sular ayrı hacimlerde toplanmıştır. Bu ayrı hacimler ilk 18 dakika, 18.-36. ve 36.-45. dakikalar arasında toplanan çıkış akımlarıdır. Ayrı hacimlerde toplanan bu akımlarda amonyak azotu konsantrasyonu belirlenmiştir.

İdrar ile gerçekleştirilen diğer bir yükleme deneyinde 1/2 seyreltideki idrar ile yüklenen ve yüklemenin sonrasında 1140 klinoptilolit 48 dakika boyunca rejenere edilmiştir. Bu deney esnasında ise 0.-6., 6.-12., 12.-18., 18.-24., 24.-30., 30.-36., 36.-42. ve 42.-48. dakikalar arasındaki rejenerasyon suları ayrıca toplanmıştır. Bu numunelerde pH ölçümleri ve amonyak azotu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen rejenerasyon çözeltileri konsantrasyonları belirlenmek üzere struvit çöktürmesi uygulamalarında kullanılmak için bekletilmiştir.

İdrar ve seyreltilmiş idrar ile gerçekleştirilen yükleme ve ardından uygulanan rejenerasyon deneylerinin koşulları Çizelge 3.7’ da verilmektedir.

Çizelge 3.7 : İdrar ve idrar çözeltileri ile yükleme ve rejenerasyon deneyleri ve özelliklerin arıtma çalışmalarındaki uygulama koşulları ve uygulama süreleri.

Klinoptilolit (g)	Yükleme Koşulları			Rejenerasyon Koşulları		
	Zaman (dak)	Debi (mL/dak)	Çözelti	Zaman (dak)	Debi (mL/dak)	Çözelti
855	135	95	1/3 idrar	36	40	3 M NaCl
1140	180	126.7	1/2 idrar	45	40	3 M NaCl
1140	180	30	1/2 idrar	48	30	3 M NaCl
855	120	30	İdrar	-	-	-

3.2.4 Struvit (MAP) Çöktürmesi Deneyleri

Klinoptilolit ile yürütülen yükleme deneylerinin ardından rejenerasyon ile konsantre edilerek azot geri kazanımı gerçekleştirilen sulardan kompozit olarak hazırlanarak numuneler elde edilmiştir.

Numunelerin eşit hacimlerdehangi zaman aralıklarında toplanan akımlardan karıştırıldığını özetleyen Çizelge 3.8’ den de görüldüğü üzere ilk kompozit numune tüm zaman aralıklarında toplanan rejenerasyon sularının eşit oranlarda karıştırılması ile elde edilmiştir. Buna karşın Kompozit II numunesi 6. dakika ile 30. dakika arasındaki rejenerasyon sularından oluşmaktadır. Son kompozit ise 12. ve 24. dakika aralığındaki rejenerasyon sularını içermektedir.

Elde edilen kompozit numunelere çeşitli dozaj uygulamaları $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ilaveleri yapılarak çöktürme denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Kompozit numunelerde struvit çöktürmeleri magnezyum ve fosfor ilavelerinin ardından pH ayarlaması yapılmak sureti ile yürütülmüştür. pH takibi yapılmak sureti ile sistemdeki pH değişimlerinin söz konusu olması halinde pH ayarlamaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.8 : Struvit çöktürmesi için hazırlanmış olan kompozit numuneler ve alındığı zaman aralıkları.

	Numune zamanı	V(mL)
Kompozit I	0-48	240
Kompozit II	6-30	240
Kompozit III	12-24	120

3.2.5 Analiz ve Tayin Yöntemleri

Deneyisel çalışmalarda pH ölçümleri için 0.001 duyarlıklı Orion marka ve 720A+ model pHmetre kullanılmıştır.

Deney çalışmaları esnasında amonyak azotu tayini ise Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4500-NH₃ Azot C-Titrimetrik Metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmelerinin gerçekleştirileceği numunelerde karakterizasyon çalışmaları kapsamında ise iletkenlik, sertlik, ortofosfat, klorür ve kalsiyum tayini yapılmıştır.

Sertlik tayini Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 2340 EDTA (etilendiamintetraasetik asit) Titrimetrik Metodu'ndan faydalanılarak yürütülmüştür.

Ortofosfat tayini Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4600-P Kalay Klorür Metodu'ndan uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Klorür tayini Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 4500-Cl- Kompleksometrik (Civa Nitrat) Metodu'ndan faydalanılarak yapılmıştır.

Kalsiyum miktarı Su ve Atıksu Analizi için Standart Yöntemler (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 3500-Ca EDTA Titrimetrik Metodu uygulanarak belirlenmiştir.

İletkenlik ölçümleri HACH marka HQ 40d model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Ön işlem işlemlerinin yürütülmesi amacı ile Barnsted marka EMA0050/CE model mantolu ısıtıcı ve karıştırıcıdan yararlanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 Klinoptilolite Ön İşlem Uygulanması

İyon değiştirici olarak yaygın kullanıma sahip doğal zeolit, ön işlem uygulanmaksızın kullanıldığı takdirde düşük iyon değişim kapasitesine sahiptir (Lei vd., 2008). Zeolitler ile yürütülmüş olan çalışmalarda çeşitli ön işlemlerin uygulandığı görülmektedir. Katyon tutma kapasitesi düşük olan doğal zeolitlerin ön işlemler sonucu yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olması söz konusudur (Wang ve diğ., 2007). Kurama ve diğerleri tarafından yürütülen çalışmada Türk zeolitinin, klinoptilolit kimyasal modifikasyon sonucu sorpsiyon kapasitesindeki değişim incelenmiştir (2002). Uygulanan ön işlemlerin amacı, katyon tutma kapasitesinin artırılmasına katkıda bulunmanın yanı sıra klinoptilolit Na- homoiyonik forma dönüştürülmesidir.

Klinoptilolit fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra bu özelliklerin geliştirilmesi amacı ile çeşitli ön işlemler yürütülmüştür. Bu ön işlemler ve yürütülme koşulları Çizelge 3.4’ de gösterilmektedir.

Farklı ön işlemlerin uygulanması durumunda kullanılan klinoptilolit boyutlarında gözle görülür değişimler gözlenmektedir. Örneğin 1-1.68 mm arası boyuta sahip olan klinoptilolit 80°C sıcaklıkta 24 saat 3 M NaOH ile temas etmesi durumunda ağırlıkça % 54’ ü 1 mm’ nin altına düşerken, 3 M NaCl çözeltisi ile aynı koşullar altında temas etmesi durumunda ağırlıkça % 3’ ünün boyutu 1 mm’ nin altına düşmektedir.

Klinoptilolite uygulanan ön işlemlerin amonyum tutma kapasitesi esas alınarak etkileri değerlendirilmiştir. Ön işlemler sonucu klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinde artış olup olmadığı ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

4.2 Klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Kasyon tutma kapasitesi belirlenirken sentetik amonyum klorür ile hazırlanan çözeltiler ile deneyler yürütülmüştür. Belirli süreler boyunca tam karışımında çözelti ile temas ettirilen klinoptilolit ile çözelti birbirinden uzaklaştırıldıktan sonra çözeltide kalan amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{-N}$) konsantrasyonu tespit edilip 4.1 nolu denklem yardımı ile belirlenen süre zarfında içerdiği klinoptilolit miktarına bağlı olarak birim ağırlıktaki klinoptilolit tutmuş olduğu amonyum iyonu hesaplanmıştır. Bu sayede klinoptilolit Amonyum Tutma Kapasitesi belirlenmiştir.

$$ATK \left(\frac{\text{mek}}{\text{g}} \right) = (\text{NH}_3\text{N}_o - \text{NH}_3\text{N}_t) \div (140 \times 1,25 \text{ g klinoptilolit}) \quad (4.1)$$

$\text{NH}_3\text{-N}_o$: Giriş amonyak konsantrasyonu (mg/L)

$\text{NH}_3\text{-N}_t$: t anındaki amonyak azotu konsantrasyonu (mg/L)

Bu denklem göre ön işlemden geçen ve geçmeyen klinoptilolitlerin kasyon tutma kapasiteleri boyutlarına göre ayrı ayrı olmak üzere belirlenmiştir. 1-1.68 mm boyutları arasındaki klinoptilolit için hesaplanan Amonyum Tutma Kapasiteleri uygulanan ön arıtma işlemine bağlı olarak çizelgelerde sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.1 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin ön işlem uygulanmaksızın belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
0.5 sa	0.38 mek/g
2 sa	0.50 mek/g
8 sa	0.66 mek/g
24 sa	0.72 mek/g

Ön işlem uygulanmamış olan klinoptilolit ile yürütülen amonyum tutma kapasitesi belirleme deneylerinde elde edilen ATK (mek NH_4^+ / g klinoptilolit) değerleri Çizelge 4.1' de görülmektedir. Bu çizelgede de görüldüğü gibi 24 saat boyunca klinoptilolit çözelti ile temas etmesi durumunda 0.72 mek NH_4^+ / g klinoptilolit kapasitesine ulaştığı görülmektedir.

Ön işlem uygulanmamış klinoptilolit ile gerçekleştirilen amonyum tutma kapasitesi çalışmaları, sıcaklık ve uygulama çözeltisinin değişikliği söz konusu olduğunda kıyaslama yapabilmek için referans olarak alınmaktadır.

80°C’ de yürütülen kısa süreli 2 saate kadar olan uygulamada artış yerine kapasitede azalma gözlenmektedir. 8 ve 24 saatlik uygulamalarda ise Çizelge 4.1’ de verilen değerlere göre bir artış olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.2 : 1-1.68 mm arası klinoptilolitlerin distile su ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
Distile Su	80°C	24 sa	0.5 sa	0.32 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	0.45 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	0.64 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	0.73 mek/g

Çizelge 4.2’ de görüldüğü üzere distile su ile 80°C sıcaklıkta uygulanan ön işlem sonucunda klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesinde ön işlem uygulanmamış klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesine göre kıyaslama yapıldığında bir artış olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.3 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	80°C	24 sa	0.5 sa	0.74 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	0.95 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	0.99 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	1.06 mek/g

3 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ile uygulanan ön işlem işlemleri sonucunda elde edilen klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi 24 saat süre ile amonyum içeren çözelti ile temas etmesi sonucunda 1 g klinoptilolit başına 1.06 mek NH_4^+ olduğu Çizelge 4.3' te görülmektedir. Klinoptilolit 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 3 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen ön işlem sonucuna göre tüm numune alma zamanlarında özellikle de 24. saat numunesinde ciddi bir artış görülmektedir. Amonyum tutma kapasitesi 0.72 mek NH_4^+ /g klinoptilolit değerinde 1.06 mek NH_4^+ /g değerine yükselerek % 47 artış görülmektedir.

Çizelge 4.4 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	Oda T°C	24 sa	0.5 sa	0.64 mek/g
	Oda T°C	24 sa	2 sa	0.85 mek/g
	Oda T°C	24 sa	8 sa	0.93 mek/g
	Oda T°C	24 sa	24 sa	0.89 mek/g

3 M sodyum klorür çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat ön işlem uygulandığı takdirde amonyum tutma kapasitesi değeri 0.89 mek NH_4^+ /g klinoptilolit olarak elde edilmiş olup Çizelge 4.4' te verilmektedir. Ön işlem 3 M sodyum klorür ile oda sıcaklığında yürütüldüğü takdirde sıcaklığın etkisi kimyasal madde uygulaması yapılmadığında görülmezken sodyum klorür ile birlikte işlem yapıldığında kapasiteye etkisi görülmektedir. Sıcaklık distile su ile yürütülen deneyde etkilemezken oda sıcaklığına inildiğinde kapasite düşmektedir. Sodyum klorür ile birlikte sıcaklık yükselmesi sağlandığında daha başarılı sonuçlar alındığı söylenebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ön işlem sonunda daha yüksek kapasitede klinoptilolit elde edildiği söylenebilmektedir. Buna karşın oda sıcaklığında yürütülen deneme 48 saate çıkarıldığında verimlerin oldukça yüksek değerler aldığı görülmektedir. Çizelge 4.5' te 3 M NaCl ile oda sıcaklığında 48 saat ön işlem uygulanmış klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	Oda T°C	48 sa	0.5 sa	0.79 mek/g
	Oda T°C	48 sa	2 sa	0.95 mek/g
	Oda T°C	48 sa	8 sa	1.04 mek/g
	Oda T°C	48 sa	24 sa	1.14 mek/g

Sodyum hidroksit ile 80°C sıcaklıkta yapılan ön işlem sonuçları ve bunların değerlendirilmesi Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : 1-1.68 mm Arası Boyuttaki Klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaOH	80°C	24 sa	0.5 sa	0.53 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	0.55 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	0.64 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	0.63 mek/g

Çizelge 4.6' da 80°C sıcaklıkta 3 M NaOH çözeltisi ile 24 saat süre ile ön işlem uygulanmış olan klinoptilolitinin amonyum tutma kapasiteleri incelendiğinde sodyum hidroksit oda sıcaklığında daha iyi sonuç vermektedir. Oda sıcaklığında sodyum klorür ve sodyum hidroksit ile elde edilen çalışma sonuçlarına uyum göstermektedir. Sodyum klorür ve sodyum hidroksit karşılaştırıldığında; sodyum hidroksit ile çalışma sodyum klorüre göre üstünlük sağlamadığı tam tersine ondan daha düşük kapasite ile sonuçlandığı görülmüştür.

Çizelge 4.7 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaOH	Oda T°C	24 sa	0.5 sa	0.55 mek/g
	Oda T°C	24 sa	2 sa	0.70 mek/g
	Oda T°C	24 sa	8 sa	0.74 mek/g
	Oda T°C	24 sa	24 sa	0.75 mek/g

Çizelge 4.7’ de görülmekte olan oda sıcaklığında uygulanan 3 M NaOH çözeltisi ile ön işlemi yüksek sıcaklıktaki uygulama ile karşılaştırıldığında daha yüksek kapasiteli klinoptilolit eldesi sağladığı görülürken ön işlem uygulanmamış klinoptilolit ile kıyaslandığında, amonyum tutuma kapasitesinde belirgin bir artış sağlamamaktadır.

Ön işlem işlemleri küçük dane boyutlarındaki klinoptilolite de uygulanmıştır. Ön işlemler sonucu elde edilen klinoptilolitler ile amonyum tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Uygulanan işlemlere bağlı olarak belirlenen değerler ayrıntılı olarak verilmektedir.

Boyut küçüldüğünde verimin difüzyon kısıtlamasının ortadan kalkması nedeni ile artması beklenirken ön işlem uygulanmamış küçük boyutlu klinoptilolit ön işlem uygulanmamış daha büyük boyutta olan klinoptilolit ile aynı kapasite değerlerine sahip olduğundan küçük boyutlar ile yürütülecek çalışmalarda ön işlem yapılmadığı takdirde küçük boyut ile çalışılması avantaj sağlamamaktadır.

Çizelge 4.8 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin ön işlem uygulanmaksızın belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
0.5 sa	0.48 mek/g
2 sa	0.56 mek/g
8 sa	0.66 mek/g
24 sa	0.73 mek/g

Klinoptilolit'in ön işlem uygulanmamış durumdaki amonyum tutma kapasitesi 0.73 mek $\text{NH}_4^+ \text{-N/ g}$ klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Temas süresine bağlı olarak belirlenen amonyum tutuma kapasitesi değerleri Çizelge 4.8' de verilmektedir.

Çizelge 4.9 : 0.90-100 μm arası boyuttaki klinoptilolitlerin distile su ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
Distile Su	80°C	24 sa	0.5 sa	0.54 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	0.60 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	0.53 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	0.66 mek/g

Çizelge 4.9' da 0.90-100 μm boyuttaki klinoptilolit'in 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen ATK değerleri verilmiştir. 80°C sıcaklıkta distile su ile büyük ve küçük boyutlu klinoptilolit ile benzer şekilde tek başına sıcaklık yükseldikçe kapasite artımı sağlamadığı görülmektedir. 80°C sıcaklıkta 3 M konsantrasyonda sodyum klorür ile yapıldığında ise ciddi bir biçimde arttığını ve oda sıcaklığında yürütülen deneylerde artışın sıcaklıkla ilgili olmadığı, oda sıcaklığında da aynı şekilde olduğu görülmektedir. Süre 48 saate çıkarıldığında bu değerlerin değişmemiş olduğu görülmektedir. Sodyum klorür ile oda sıcaklığında 24 saat süre ile uygulanan işlemin optimum olması ancak bunun büyük boyuttaki sonuçlara göre yine küçük boyutlarda beklenen kapasite artışını sağlamadığı görülmektedir.

Çizelge 4.10 : 0.90-100 μm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	80°C	24 sa	0.5 sa	1.02 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	1.05 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	1.06 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	1.05 mek/g

3 M NaCl çözeltisi ile yüksek sıcaklıkta ön işlem uygulandığı takdirde elde edilen amonyum tutma kapasitesi Çizelge 4.10’ de görülmektedir.

Çizelge 4.11 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	Oda T°C	24 sa	0.5 sa	1.00 mek/g
	Oda T°C	24 sa	2 sa	1.02 mek/g
	Oda T°C	24 sa	8 sa	1.05 mek/g
	Oda T°C	24 sa	24 sa	1.06 mek/g

Oda sıcaklığında 0.90-100 µm boyuttaki klinoptilolite 3 M NaCl ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucundaki Amonyum Tutma Kapasitesi Çizelge 4.11’ de verilmektedir. 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen ön işlem işlemi sonucunda elde edilen klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi 1.06 mek $\text{NH}_4^+ \text{-N/ g}$ klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Ön işlem uygulanmaksızın elde edilen klinoptilolite kıyasla amonyum tutma kapasitesinde artış gözlenirken sıcaklık değişimine rağmen oda sıcaklığında gerçekleştirilen ön işlem sonucunda 80°C sıcaklıktaki uygulama sonunda klinoptilolitinin ulaştığı kapasite değerine ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 4.12 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	Oda T°C	48 sa	0.5 sa	1.06 mek/g
	Oda T°C	48 sa	2 sa	1.07 mek/g
	Oda T°C	48 sa	8 sa	1.11 mek/g
	Oda T°C	48 sa	24 sa	1.08 mek/g

Çizelge 4.12’ de 0.90-100 µm boyutundaki klinoptilolite oda sıcaklığında 48 saat uygulananön işlem sonucundaki Amonyum Tutma Kapasiteleri verilmektedir. Sodyum hidroksit ile 80°C sıcaklıkta yapılan uygulama aynı koşulda sodyum hidroksit ile 1-1.68 mm arasındaki boyut için yürütülenlere göre kapasitede belli bir oranda artış olduğu görülmektedir. Sodyum hidroksitin büyük boyut için yapılan işlemde beklendiği gibi bir avantaj sağlamadığı görülmektedir.

Çizelge 4.13 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaOH	80°C	24 sa	0.5 sa	0.73 mek/g
	80°C	24 sa	2 sa	0.81 mek/g
	80°C	24 sa	8 sa	0.83 mek/g
	80°C	24 sa	24 sa	0.81 mek/g

Ön işlemlerde 3 M NaOH çözeltisinin 80°C sıcaklıkta uygulanması durumunda ön işlem uygulanmamış klinoptilolitle kıyaslandığında nispeten yüksek bir amonyum tutuma kapasitesi elde edilmiştir. Uygulanan diğer ön işlem işlemleri sonucu elde edilen klinoptilolitinin temas süresine bağlı olarak belirlenen amonyum tutma kapasitesi Çizelge 4.13’ te ve 4.14’ te verilmektedir.

Çizelge 4.14 : 0.90-100 µm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaOH	Oda T°C	24 sa	0.5 sa	0.67 mek/g
	Oda T°C	24 sa	2 sa	0.71 mek/g
	Oda T°C	24 sa	8 sa	0.57 mek/g
	Oda T°C	24 sa	24 sa	0.69 mek/g

Çizelge 4.14' te de görüldüğü üzere 3 M NaOH ile ön işlem uygulandığı takdirde elde edilen klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinde belirgin bir artış gözlenmemektedir.

3 M NaCl ile ön işlem uygulanması halinde 24 saatlik temas süresinin sonunda 80°C sıcaklık ile oda sıcaklığı uygulamaları sonucunda çok az bir fark olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında 1.06 mek $\text{NH}_4^+\text{-N/ g}$ klinoptilolit iken 80°C sıcaklıkta uygulanması durumunda 1.05 mek $\text{NH}_4^+\text{-N/ g}$ klinoptilolit değerine ulaşıldığı gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta uygulanan ön işlemlerinde uygulanan çözelti 3 M NaOH olması durumunda oda sıcaklığında uygulananlara göre daha yüksek katyon değişim kapasitesine ulaşılmasını sağlamıştır.

Katyon tutma kapasiteleri uygulanan ön işleme bakılmaksızın daha büyük boyuttaki klinoptilolit ile kıyaslandığında küçük boyutlu klinoptilolitlerin daha yüksek katyon tutma kapasitesine sahip olduğunu görülmektedir.

Genel olarak değerlendirme yapıldığında distile su ile yapılan ön işlem uygulamalarında sıcaklığın olumlu bir etkisi gözlenmemektedir. 3 M NaCl çözeltisi, 1-1.68 mm arası boyutundaki klinoptilolit için kullanılması durumunda kapasitede % 50 artış gözlenirken katyon tutma kapasitesi 0.73 mek $\text{NH}_4^+\text{-N/ g}$ klinoptilolit değerinden 1.06 mek $\text{NH}_4^+\text{-N/ g}$ klinoptilolit değerine ulaşmaktadır. Ön işlem uygulamalarının süreleri katyon tutma kapasitesinde değişikliğe yol açmaktadır.

Her iki boyuttaki klinoptilolit için de 3 M NaOH kullanılması durumunda 3 M NaCl kullanılması durumundaki katyon tutma kapasitesine göre bir artış sağlanarak avantaj sağlanmamaktadır.

Deneyisel çalışmalarda hangi boyuttaki klinoptilolitlerin kullanılması değerlendirilecek olursa küçük boyutta klinoptilolit kullanımı çok avantaj sağlamamaktadır. Küçük boyuttaki klinoptilolit ile çalışma durumunda rasyonel farklar görülmemektedir.

Küçük boyuttaki klinoptilolit ile işletme bakımınıyük kaybı gibi çalışma şekli ve maliyeti etkileyen olumsuzluklar da yaşanabileceği göz önünde tutulduğu takdirde 1-1.68 mmm arası boyuta sahip olan klinoptilolit ile çalışılması uygun bulunmuştur.

Büyük boyutlu klinoptilolitte bir takım ekstrem koşullar deneyip kapasitede ek değişim olup olmadığı ayrıca kontrol edilmiştir. Bu amaçla 3 M sodyum klorür ile 96 saat uygulama, 5 M sodyum klorür ile 48 saat ve 96 saat uygulamaları

gerçekleştirilmiştir. Optimum ön işlem koşulları değerlendirilmeden önce çeşitli ekstrem koşullarda NaCl çözeltisi ile 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolit ile 3 ön işlem uygulaması yapılmıştır. Ekstrem koşullarda sürenin uzatılması ve sodyum klorür konsantrasyonun artırılması durumları değerlendirilmek üzere uygulanmıştır. Amonyum tutma kapasitelerinin bu koşullar uygulandığında aldığı değerler ise Çizelge 4.15’ de verilmiştir. Görüldüğü üzere ön işlem uygulaması 96 saate çıkarıldığında bu uygulamanın 24 saat gerçekleştirilmesine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 3 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 96 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
3 M NaCl	Oda T°C	96 sa	0.5 sa	0.89 mek/g
	Oda T°C	96 sa	2 sa	1.08 mek/g
	Oda T°C	96 sa	8 sa	1.16 mek/g
	Oda T°C	96 sa	24 sa	1.12 mek/g

Artan sodyum klorür konsantrasyonunun klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi değerlendirildiğinde Çizelge 4.16’ de de görüldüğü üzere belirgin bir artış sağlamadığı söylenebilmektedir.

Çizelge 4.16 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 5 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
5 M NaCl	Oda T°C	48 sa	0.5 sa	0.89 mek/g
	Oda T°C	48 sa	5 sa	1.07 mek/g
	Oda T°C	48 sa	8 sa	1.20 mek/g
	Oda T°C	48 sa	24 sa	1.15 mek/g

Yüksek konsantrasyonda uygulanan ön işlem işleminin uygulama süresi artırıldığında ise Çizelge 4.16' de görüldüğü üzere 48 saatlik uygulamaya kıyasla belirgin bir artış sağlanmamıştır. Çizelge 4.17' de ise 96 saate uzatılan ön işlem uygulamasının sonucu Amonyum Tutma Kapasitesi görülmektedir. Ekstrem koşullarda gerçekleştirilen ön işlemlerden hiçbirinin 24 saat ve 48 saat sürelerine göre kapasite artışı açısından ilave bir yarar sağlamadığı görülmüştür.

Çizelge 4.17 : 1-1.68 mm arası boyuttaki klinoptilolitlerin 5 M NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 96 saat uygulanan ön işlem sonucu belirlenen Amonyum Tutma Kapasitesi.

Ön işlem Uygulama Çözeltisi	Ön işlem Uygulama Sıcaklığı	Ön işlem Uygulama Süresi	Numune Zamanı	Amonyum Tutma Kapasitesi
5 M NaCl	Oda T°C	48 sa	0.5 sa	0.96 mek/g
	Oda T°C	48 sa	5 sa	1.14 mek/g
	Oda T°C	48 sa	8 sa	1.21 mek/g
	Oda T°C	48 sa	24 sa	1.18 mek/g

Wang ve Lin(2009) tarafından yürütülen çalışmada doğal Çin zeolitinden yürütülen ön işlemler ile yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip katyon değiştiriciler elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda sodyum hidroksit ile yürütülen çalışmada iki ayrı sıcaklıkta ön işlem uygulamaları gerçekleştirilmiştir. 100°C sıcaklıkta 4 M konsantrasyonda sodyum hidroksit çözeltisi ile gerçekleştirilen uygulama sonucunda 8 saatin sonunda 1.21 mek NH_4^+ / g klinoptilolit değerine sahip olan klinoptilolit elde edilirken daha düşük konsantrasyonda sodyum hidroksit ile aynı sıcaklıkta uygulama gerçekleştirildiği takdirde 1.24 mek NH_4^+ / g klinoptilolit kapasiteye sahip klinoptilolit elde edilmiştir. Ön işlem uygulanmaksızın amonyum tutma kapasitesi 0.97 mek NH_4^+ / g klinoptilolit olan ön işlem uygulanmamış Gördes klinoptilolitinden ön işlemler ile daha yüksek bir kapasiteye ulaşıldığı görülmüştür. Çalışmada yararlanılan sıcaklığa yakın sıcaklık değerlerindeki uygulamada Gördes klinoptilolitinin 3 M sodyum hidroksit ile ön işleme tabi tutulması sonunda ise küçük boyutlu klinoptilolit ile elde edilen değer 0.81 mek NH_4^+ / g klinoptilolit olup büyük boyutlu klinoptilolitte ise aynı uygulama sonrası sadece 0.63 mek NH_4^+ / g klinoptilolit değerini almaktadır. Her iki

değer de literatürdeki çalışma ile kıyaslandığında kapasitedeki artışın daha düşük olduğu görülmektedir.

Bir diğer çalışmada ise Inglezakis ve diğerleri (2001) kurşun iyon değişiminin incelendiği deneysel çalışmada klinoptiloliti iyon değiştirici olarak kullanmadan önce çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür ve nitrik asit çözeltisi ile ön işleme tabi tutulmuştur. 1.03 M sodyum klorür çözeltisi ile 70°C sıcaklıkta yürütülen ön arıtma deneylerinin sonunda 1.95 mek Pb^{2+} / g klinoptilolit kapasitesinde bir klinoptilolit elde edilirken daha yüksek konsantrasyonda çözelti ile daha düşük sıcaklıkta ön işlem uygulaması yapılması halinde ise kapasite değeri düşmektedir. Sıcaklıkları aynı olup farklı konsantrasyonda çözelti ile ön işlem uygulanan klinoptilolitlerden yüksek konsantrasyondaki sodyum klorür çözeltisi ile ön işleme tabi olması halinde yaklaşık 2 mek Pb^{2+} / g klinoptilolit kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler yine Gördes klinoptiloliti ile kıyaslandığı takdirde 3 M konsantrasyonda sodyum klorür ile ön işleme tabi tutulan klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi büyük boyut için 1.06 mek NH_4^+ / g klinoptilolit ve küçük boyutlu içinde bu değer 1.05 mek NH_4^+ / g klinoptilolit değerini almakta olup sözü edilen çalışmada kullanılan klinoptilolitten daha düşük kapasiteye sahip olduğu söylenebilmektedir.

4.3 Yükleme Deneyleri

Klinoptilolit ile yürütülen yükleme deneylerinde toplam yükleme süresi ve numune alım süreleri Çizelge 4.18' de verilmektedir. Yükleme deneyleri iki ayrı kısımdan oluştuğu dikkate alınırsa öncelikli olarak sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile gerçekleştirilen yükleme uygulamaları ardından ise seyreltik idrar ve idrar ile gerçekleştirilen yükleme deneyleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile yükleme deneylerinde iki ayrı koşulda olmak üzere uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Yükleme deneyleri sentetik olarak hazırlanmış numunelerin ilki için 82 dakika boyunca sürdürülürken ikinci numune için ise toplamda 150 dakika sürdürülmüştür.

İdrar numunelerinde ise dört ayrı uygulama gerçekleştirilmiş olup bunlardan ikisi 180' er dakika boyunca yükleme uygulamasında kullanılırken diğerleri 120 ve 135 dakika boyunca yüklemeye devam edilmiştir.

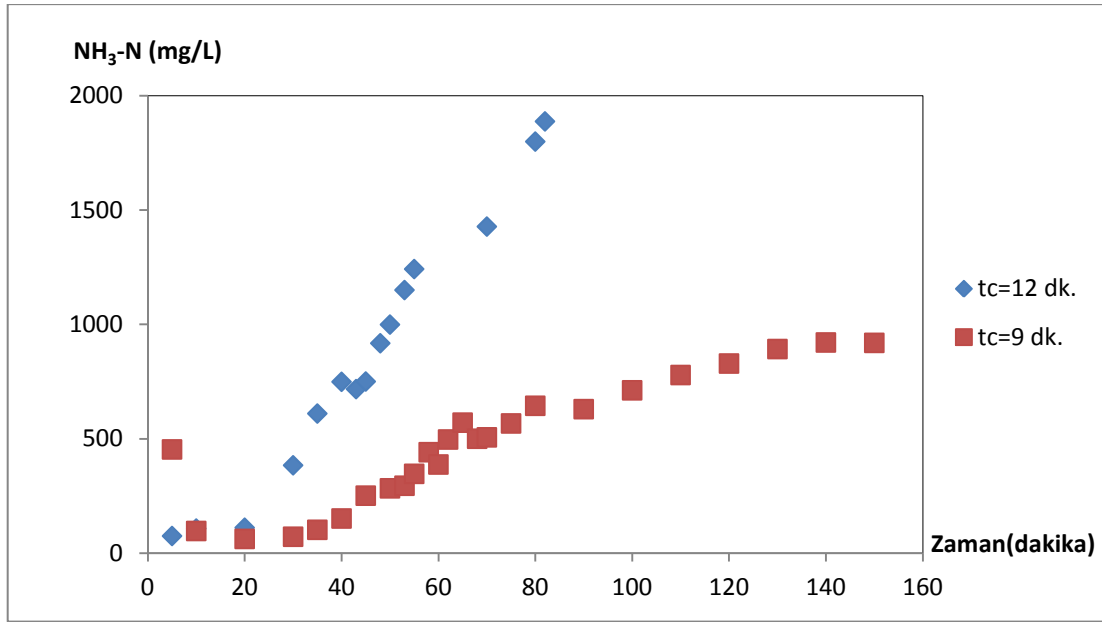
Çizelge 4.18 : Yükleme deneyleri sırasındaki numune alma süreleri

	Yükleme Deneyleri					
	Sentetik Çözelti Yükleme Deneyleri			İdrar Yükleme Deneyleri		
Numune alma zamanı (dakika)	0	0	0	0	0	0
	5	5	10	10	5	10
	10	10	20	20	10	20
	20	20	30	30	15	30
	30	30	40	40	20	40
	35	35	45	45	25	50
	40	40	50	50	30	60
	43	45	60	60	35	75
	45	50	75	75	40	90
	48	53	90	90	45	100
	50	55	105	110	60	110
	53	58	120	120	75	114
	55	60	135	135	90	120
	70	62	-	150	120	-
	80	65	-	165	125	-
	82	68	-	180	130	-
	-	70	-	-	135	-
	-	75	-	-	150	-
	-	80	-	-	180	-
	-	90	-	-	-	-
	-	100	-	-	-	-
	-	110	-	-	-	-
	-	120	-	-	-	-
	-	130	-	-	-	-
	-	140	-	-	-	-
	-	150	-	-	-	-

4.3.1 Sentetik Olarak Hazırlanmış Numunelerle Yürütülen Yükleme Deneyleri

Kasyon tutma kapasitesinin belirlenmesi amacı ile 1/3 seyreltilmiş idrar konsantrasyonuna karşı gelen 2720 mg $\text{NH}_3\text{-N/ L}$ konsantrasyonundaki amonyak çözeltisi kullanılarak yürütülen deneyde $t_c = 12$ dakikalık bekletme süresi kullanılmıştır. Deneyde kullanılan reçine miktarı 1140 g dır. Bu deneyin yürütülmesi ile elde edilen çıkış akımının $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu sonuçlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.1' de gösterilmektedir.

Yükleme deneylerinin yürütülmesinde çıkış konsantrasyonlarının zamana karşı ölçülmüş ve ölçüm süreleri Çizelge 4.18' de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Sentetik olarak hazırlanmış çözelti ile yükleme deneyi esnasında zamana bağlı NH₃-N konsantrasyonu değişimi

Şekil 4.1’ den de görüldüğü gibi ilk yarım saat sonrasında çıkış konsantrasyonu süratle yükselmiş ve 40 dakikadan sonra ise 1000 mg NH₃-N/L’ yi geçmiştir. Buna göre NH₄⁺ tutumunun efektif olarak gerçekleştiği süre ilk 20 dakikadır. Bu zaman zarfında çıkış konsantrasyonu en yüksek 111 mg NH₃-N/ L’ ye karşı gelmekte olup sağlanan NH₃ giderme verimi % 96 gibi yüksek bir değerdir. Bu zaman zarfında tutulan NH₄⁺ miktarı 6500 mg veya 464 mekdir. Bu çok verimli alanda çalışıldığında katyon tutulması 5.7 mg NH₄⁺/ g klinoptilolit veya 0.41 mek NH₄⁺/ g klinoptilolittir. Bu rakam klinoptilolitin 1 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit olan kapasitesine bakıldığında düşük bir değerdir. Yüksek verim elde edilmesi için kapasitenin büyük bir kısmı kullanılmamaktadır. Buna karşın aynı deneyde 40 dakika çalışıldığında NH₃ giderme verimi % 72’ ye düşmektedir. Buna karşılık kapasite değerleri 11500 mg veya 821 mek NH₄⁺’ dir. Bu periyod kapasite kullanımı açısından daha verimli, amonyak giderme açısından koşullara bağlı olarak kabul edilebilir bir değer olduğu görülmektedir.

Yukarıdaki değerlendirmeye paralel olarak % 90 verimle amonyak giderimine karşılık gelen 35. dakikaya kadar olan periyot değerlendirildiğinde burada giderilen amonyum 305 mek, 1 g klinoptilolit başına giderilen amonyum ise 0.5 mek’ tir. % 72 verimin elde edildiği 53. dakikaya kadar değerlendirme yapıldığında ise giderilen NH₄⁺ miktarı 430 mek, 1 g klinoptilolit başına giderilen 0.71 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit değerine yükselmektedir. Elde edilen bu değerlerin sistem dizaynı ve çalışma koşullarının

belirlenmesinde önemi büyüktür. % 70' kadar verimin elde edildiği değerler esas alınarak bu çalışmada deneylerde kullanılan klinoptilolit için elde edilmiş olan katyon tutma kapasitesi 0.89 mek/ g klinoptilolittir. Buna göre 2720 mg NH₃-N/L giriş konsantrasyonu ile yürütülen çalışmada 0.72 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit, 1064 mg NH₃-N /L giriş konsantrasyonu giriş ile yürütülen çalışmada ise 0.71 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit olup bu değerler katyon tutma kapasitesine oldukça yakın değerlerdir ve kapasitenin % 80' inini temsil etmektedir. Bunun da kapasite kullanımı açısından uygun bir değer olduğu söylenebilmektedir. Burada elde edilen değerler literatürde yapılmış olan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında ise yürütülen çalışmalarda elde edilen klinoptilolite ait kapasite değerleri kıyaslandığında Beler Baykal ve Allar (2008) tarafından yürütülen çalışmada giriş amonyum konsantrasyonuna bağlı olarak yürütülen deneylerde elde edilen amonyum tutma kapasiteleri tespit edilmiştir. Sözü edilen çalışmada 15-83 mg NH₄⁺/ L konsantrasyon aralığında giriş konsantrasyonu ile gerçekleştirilen yükleme deneylerinde klinoptilolitin kapasite değerleri 0.39-1.04 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit aralığında değişmektedir.

Sarı (2010) tarafından yürütülen çalışmada t_c= 5-25 dakika arasında temas sürelerinin uygulanması durumunda klinoptilolitin kapasitesi belirlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen klinoptilolit kapasitesi 0.52 ile 0.58 mek NH₄⁺/ g klinoptilolit olarak rapor edilmiştir. Bu değerler bizim çalışmamızda elde edilenlerle uyumludur.

Sentetik olarak hazırlanmış numune ile gerçekleştirilen bekletme süresi 9 dakika olan yükleme deneyi esnasında gözlenen pH değişimi ve amonyak azotu konsantrasyonlarının aldığı değerler Çizelge 4.19' da görülmektedir. pH değerinin yükleme boyunca 6-7 arasında kalıp nötr pH' larda seyrelttiği görülmektedir. Amonyak azotu konsantrasyonunda ise yüklemenin 30. dakikasında bir minimum konsantrasyon değerine ulaşıldığı ve devam eden süre boyunca amonyak azotu konsantrasyonunda artmanın gözlemlendiği Şekil 4.1' den de açıkça görülmektedir. Bu yükleme deneyinde giriş konsantrasyonu 1064 mg NH₃-N /L olan yükleme uygulaması t_c= 9 dakika olacak şekilde uygulanmış olup toplamda 150 dakika boyunca yürütülmüştür. Şekil 4.2' den de görüldüğü üzere çıkış amonyak azotu konsantrasyonu yükleme deneyi 150. dakikalarına gelindiğinde giriş amonyak konsantrasyonu değerlerine yaklaştığı ve 150. dakikada çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun % 86' sına ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.19 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile 607 g klinoptilolitin yükleme süresince pH ve NH₃-N konsantrasyonundaki değişim

607 g klinoptilolit, 126.7 mL/dk., NH ₃ -N 1064 mg/L t _c =9 dk.		
Numune Zamanı (dk.)	pH	NH ₃ -N (mg/L)
0	6.00	-
5	6.63	453
10	7.21	96
20	7.31	62
30	7.16	71
35	7.09	102
40	6.99	151
45	6.85	251
50	6.77	283
53	6.74	294
55	6.71	346
58	6.67	441
60	6.66	387
62	6.65	496
65	6.64	570
68	6.61	500
70	6.56	506
75	6.53	567
80	6.50	644
90	6.45	629
100	6.40	712
110	6.37	779
120	6.34	829
130	6.31	892
140	6.30	921
150	6.25	919

Bekletme süresi 38 dakika olan sentetik olarak hazırlanmış numune ile yükleme deneyi gerçekleştirilen klinoptilolitin yükleme deneyi esnasındaki pH değişimi ve amonyak azotu konsantrasyonunun almış olduğu değerler Çizelge 4.20’ de görülmektedir. 1140 g klinoptilolitin sentetik olarak hazırlanmış numune ile yükleme deneyi süresince pH 6.5 civarına ayarlanarak yükleme işlemine başlanan çalışma süresince pH değerlerinde bir değişim olmadığı ve nötr pH aralığında kalmış olduğu görülebilmektedir.

Daha önceki yüklemede olduğu gibi pH değerleri 6-7 arasında olup en yüksek 7.38 değerine çıkmıştır. Amonyak azotu konsantrasyonları ise yükleme deneyi süresince giriş amonyak azotu konsantrasyon değerlerinden düşük değerlerde seyretmektedir. En yüksek çıkış konsantrasyonuna yüklemenin 82. dakikasında ulaşılırken bu çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonunun % 69' una eşittir.

Çizelge 4.20 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile 1140 g klinoptilolitin yükleme süresince pH ve $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonundaki değişim

1140 g klinoptilolit, 126.7 mL/dk., NH ₃ -N ₀ :2720 mg/L t _c = 38 dakika		
Numune Zamanı	pH	NH ₃ -N (mg/L)
0	6.62	-
5	7.05	74
10	7.15	107
20	7.38	111
30	7.16	384
35	7.05	610
40	6.98	749
43	6.99	717
45	6.99	750
48	6.93	918
50	6.89	999
53	6.87	1150
55	6.85	1242
60	6.86	776
70	6.77	1428
80	6.73	1800
82	6.74	1888

4.3.2 İdrar İle Hazırlanmış Numunelerle Yürütülen Yükleme Deneyleri

İdrar ve idrar ile hazırlanmış çözeltiler ile yükleme deneyleri yürütülmüş olan çalışmada kullanılan idrar ait karakterizasyon Çizelge 4.21’ de görülmektedir.

Çizelge 4.21 : İdrar Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	9.28
NH ₃ -N	mg N/L	7238
TKN	mg N/L	7455
Potasyum	mg/L	1841
Toplam Sertlik	mg CaCO ₃ /L	130
Magnezyum Sertliği	mg CaCO ₃ /L	50
Kalsiyum Sertliği	mg CaCO ₃ /L	80
Toplam Fosfor	mg P/L	368
Ortofosfat	mg P/L	352

İdrar ve idrar ile hazırlanmış olan çözeltilerle gerçekleştirilen yükleme deneylerine ait koşullar Çizelge 4.22’ de görülmektedir.

Çizelge 4.22 : İdrar Numuneleri ile gerçekleştirilen yükleme deney koşulları

	I	II	III	IV
Klinoptilolit Miktarı	855 g	1140 g	1140 g	855 g
NH ₃ -N ₀	2474 mg/L	3267 mg/L	3464 mg/L	7836 mg/L
Debi	95 mL/dk.	126.7 mL/dk.	30 mL/dk.	30 mL/ dk.
Kolon uzunluğu	75 cm	100 cm	100 cm	75 cm
t _c	29 dakika	38 dakika	51 dakika	114 dakika

İdrar çözeltileri ile yapılan kolon yükleme deneyleri esnasındaki çıkış suyu amonyak azotu konsantrasyonu değişimi Şekil 4.4’ te verilmektedir. Çizelge 4.23’ te ise ilk yükleme deneyi olan 855 g klinoptilolit yüklemesinin gerçekleştirildiği 75 cm’ lik kolon deneyinde yükleme debisi 95 mL/dk. dır. Bu uygulamada toplam yükleme süresi 135 dakika olup toplam yükleme miktarı 31723 mg NH₃-N olurken klinoptilolit tutuşu miktar 13174 mg değerinde olduğu belirlenmiştir. Yükleme

uygulaması boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde pH takibi yapılmış olup pH' nın yükleme boyunca nötr pH aralığında kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.23 : İdrar Numunesi ile yükleme deneyi I

855 g klinoptilolit, 95 mL/dk., NH ₃ -N ₀ 2474 mg/L t _c =29 dk.		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	6.72	-
10	7.16	120
20	6.98	188
30	6.89	455
40	7.16	959
45	7.09	1217
50	6.99	1499
60	6.85	1721
75	6.77	1909
90	6.74	2087
105	6.71	2197
120	6.67	2064
135	6.66	2366

Diğer bir yükleme deneyinde ise 1140 g klinoptilolit 126.7 mL/dk. debi ile 180 dakika boyunca yüklenmiştir. Bu yükleme deneyi süresince ise 74508 mg amonyak azotu yüklenir iken 26965 mg klinoptilolit tarafından tutulmuştur. Bu çalışmaya ait deneysel veriler Çizelge 4.25'te görülmektedir.

Daha önceki idrar çözeltisi ile gerçekleştirilen yükleme deneyinde olduğu gibi bu deneyde de pH değişiminin nötr pH aralığında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.24'ten de görülmekte olduğu gibi amonyak azotu konsantrasyonu 30. dakikada minimum değere düşüp daha sonra yükleme devam ettiği sürece artmıştır.

Çizelge 4.24 : İdrar Numunesi ile yükleme deneyi II

1140 g klinoptilolit, 126.7 mL/dk., NH ₃ -N _o 3267 mg/L t _c =38 dk.		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	6.78	-
10	7.61	219
20	7.49	150
30	7.46	492
40	7.41	1139
45	7.34	1478
50	7.23	1480
60	7.07	1971
75	6.92	2516
90	6.74	2613
110	6.70	2804
120	6.74	2759
135	6.57	2899
150	6.42	2936
165	6.45	3023
180	6.30	2947

İdrarın yarı yarıya seyreltilmesi ile hazırlanan seyreltik idrar numunesi ile yürütülmüş olan yükleme deneyi 126.7 mL/ dk. Debi esnasındaki pH ve amonyak azotu konsantrasyonu değişimi Çizelge 4.24' te görülmektedir. Yükleme uygulaması boyunca ölçülen pH değerleri dikkate alındığında yüklemenin nötr pH' larda yürütüldüğü söylenebilir. Bu yükleme deneyi boyunca klinoptilolite 18706 mg amonyak azotu yüklenirken 14025 mg' ı klinoptilolit tarafından tutulmuştur. 38 dakikalık bekletme süresinde Giriş amonyak azotu konsantrasyonu 3267 mg N/L olup deney boyunca klinoptilolit toplamda yüklenen miktarın % 75' ini tarafından tutulmaktadır.

Giriş konsantrasyonu 3464 mg N /L olan uygulamada idrar çözeltileri kullanılmış olup 30 mL/ dk. Debi ile bekletme süresi 51 dakika olacak şekilde yükleme deneyi

gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.25’ te bu koşullarda yürütülen yükleme deneyinin sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.25 : İdrar numunesi ile yükleme deneyi III

1140 g klinoptilolit, 30 mL/dk. NH ₃ -N ₀ 3464 mg/L tc=51 dk.		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	7.74	-
5	7.60	434
10	7.62	376
15	7.64	308
20	7.57	258
25	7.52	206
30	7.43	185
35	7.35	167
40	7.28	146
45	7.28	163
60	7.00	141
75	6.93	107
90	6.92	91
120	7.30	346
125	6.90	427
130	6.86	554
135	6.91	592
150	6.90	1293
180	6.82	2312

Bu uygulamalar çerçevesinde gerçekleştirilmiş olan yükleme deneyleri esnasında NH₃-N konsantrasyon değişimine ait grafik Şekil 4.2’ de görülmektedir. Farklı yükleme koşulları yürütülen deneyler esnasında grafikten de anlaşıldığı gibi maksimum azot tutulan zaman dilimi yani minimum miktarın tutulmadan bırakıldığı süre düşük debi ve tc’ nin artışı ile çalışmanın gerçekleştirilmesi durumunda uzamaktadır.

İdrar ile yürütülen yükleme deneyi esnasında numune zamanına bağlı olarak her bir numunenin belirlenen amonyak azotu konsantrasyonları Çizelge 4.26’ da verilmektedir.

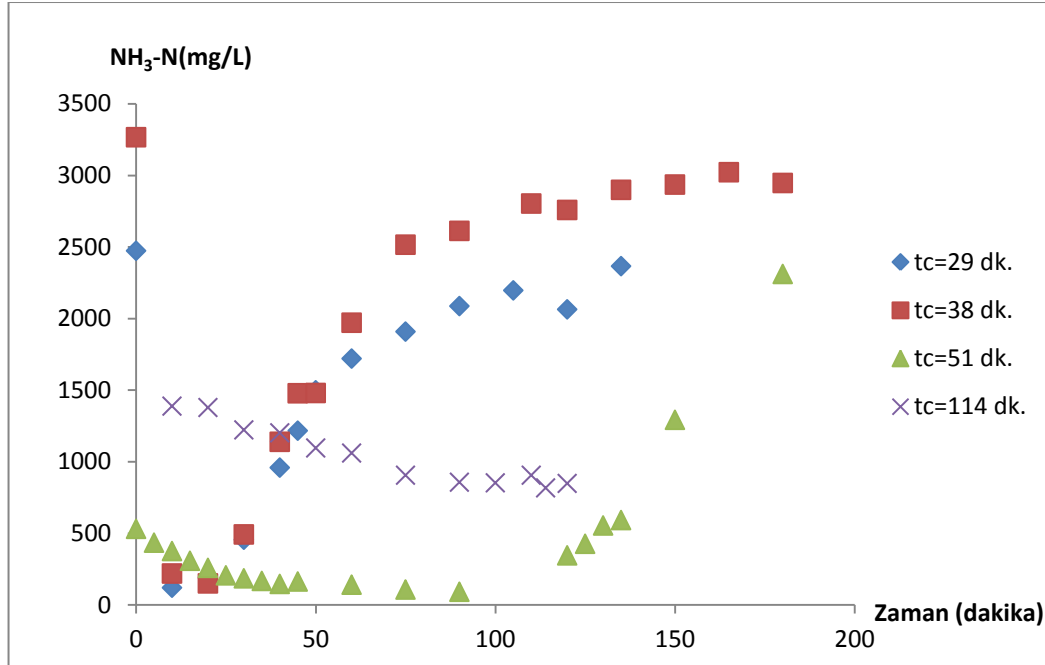
Çizelge 4.26 : İdrar numunesi ile yükleme deneyi IV

855 g klinoptilolit, 30 mL/dk., $\text{NH}_3\text{-N}_0$ 7836 mg/L tc=114 dk.		
Numune zamanı(dk.)	pH	$\text{NH}_3\text{-N}(\text{mg/L})$
0	6.78	-
10	7.59	1388
20	7.57	1379
30	7.37	1222
40	7.37	1202
50	7.32	1096
60	7.28	1061
75	7.22	906
90	7.14	857
100	7.07	853
110	7.03	906
114	7.03	817
120	7.00	848

Aynı miktarda klinoptilolit 1/2 seyreltideki idrar çözeltisi ile yüklenmesi esnasında debinin 126.7 mL/dk. olması durumunda klinoptilolit hızlı bir şekilde doyma noktasına ulaşırken daha düşük debide beslenmesi, dakikada 30 mL, durumunda ise klinoptilolit doyma noktasına ulaşması zaman almaktadır. Debi azaldıkça bekletme süresi artacağından daha yüksek verimde amonyak azotunda tutulma görülmektedir. 180 dakikalık yükleme sonunda 126.7 mL/ dakika debi ile yüklenen kolonda toplam yükün % 36 sını tutulurken 30 mL/dk. debi ile kolon yüklenmesi durumunda toplam yükün % 75’i tutulmaktadır.

İdrar ile yapılan sürekli sistem yükleme deneylerinde idrar seyreltilmeden 7665 mg $\text{NH}_3\text{-N/ L}$ konsantrasyonda ve bu konsantrasyonda en uzun bekletme süresi olan $t_c=114$ dakikalık koşulda; uygulamada en sık karşılaşılan 1’ e 1 yani % 50 seyreltmeye karşı gelen ve bu konsantrasyonda 3267 ve 3464 mg $\text{NH}_3\text{-N/ L}$ konsantrasyondaki 2

numuneden biri düşük biri de yüksek bekletme sürelerine karşı gelen $t_c = 12$ ve $t_c = 51$ dakika bekletme sürelerinde çalışılmış, 3' te 1 seyreltmeye karşı gelen 2474 mg/L' lik numunede ise sentetik numune ile aynı konsantrasyonda kullanılan $t_c = 12$ dakikalık bekletme süresinde çalışılmıştır.



Şekil 4.2 : İdrar çözeltileri ile yükleme deneyleri sırasında çıkış suyu amonyak azotu konsantrasyonunun zaman bağlı değişimi.

2474 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ / L konsantrasyondaki idrar çözeltisi ile yapılan deneyde % 90 ve üstü verimin sağlandığı ilk 20 dakikalık periyotta giderilmiş olan $\text{NH}_3\text{-N}$ miktarı 4343 mg veya 310 mek' tir. Kapasitesi ise 0.36 mek NH_4^+ / g klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Kapasite kullanımı ise 0.89 mek NH_4^+ / g klinoptilolit değeri esas alınarak karşılaştırıldığın % 40' tır. Bu değerler sentetik numune ile yapılan deneyden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında her iki deneyde de aynı zaman periyoduna karşı gelmek üzere idrarla yürütülen çalışmada sentetiğe göre daha düşük değerdedir. Giderilen $\text{NH}_3\text{-N}$ miktarı ve kapasite kullanımı bakımından sentetikte 464 mek $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi ve 0.41 mek NH_4^+ / g klinoptilolit kapasitesine karşı idrarda 310 mek $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim ve 0.36 mek NH_4^+ / g klinoptilolit olduğu görülmektedir.

Buna göre idrarla çalışıldığında kapasite kullanımı açısından sentetik numuneye göre çok fazla değişim olmamasına karşın idrarda tutulan miktarda % 30 kadar düşüş olmaktadır.

Bekletme süresi $t_c = 12$ dakika koşulunda 1' e 1 seyrelmiş idrarda ilk 40 dakikada % 65 ve üstü verim elde edilmektedir. Bu noktaya kadar değerlendirildiğinde 940 mek NH_4^+

tutulmuş olup katyon tutma kapasitesi baz alındığında % 90 düzeyinde kapasite kullanımını temsil etmektedir.

Aynı idrar numunesi ile yükleme deneyi çok daha uzun bekletme süresi ile $t_c = 51$ dakika koşulu ile tekrarlandığında aynı verim düzeylerine karşı gelen 150. dakikada karşılaştırılma yapıldığında gerek kapasite kullanımı gerekse giderilen $\text{NH}_3\text{-N}$ miktarı olarak neredeyse tamamen aynı değerler elde edilmektedir. Bu da 12 dakikalık bekletme sürelerinin üzerindeki bekletme sürelerinde çalışılmasının durumunda gerek sistem verimi açısından etkili olmadığı gerekse olaya etki eden idrar dışındaki maddelerin girişimleri ile ilgili düzeylerin bekletme süresi ile önemli bir değişim göstermediği sonucuna işaret etmektedir. Buna karşın seyreltilmiş idrarda % 90' a varan giderme verimlerine karşı gelen 114. dakikalık periyot esas alındığında gerek kapasite kullanımının gerekse tutulan NH_4^+ miktarının bekletme süresi 2 katından fazla arttığı halde fark edilir şekilde düştüğü dolayısıyla besleme konsantrasyonunun bekletme süresine göre proses veriminde artışa neden olurken kapasite kullanımı belirli oranda düştüğü sonucuna varılabilir. Matris etkisinin kuvvetlenmesi özellikle de seçicilik açısından NH_4^{++} a çok yakın olan K^+ konsantrasyonunun bu durumda yükselmiş olması ve kapasitenin muhtemelen kısmen K^+ tarafından kullanılıyor olması ile açıklanabilir.

4.4 Kırılma Noktası Eğrileri

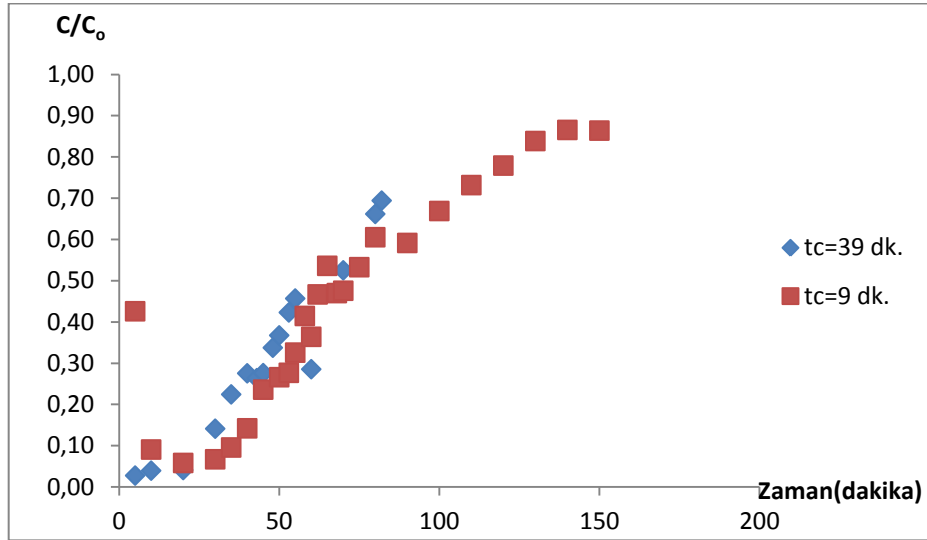
Kırılma eğrileri iyon değiştiricilerin dolma süresinin ya da diğer bir deyişle işletme süresinin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006). Kırılma noktası eğrilerinin oluşturulmasındaki temel amaç adsorptif kolonda kırılma noktasına ulaşana kadar arıtımı yapılabilecek atıksu hacmin belirlenmesidir.

Şekil 4.3' te verilen klinoptilolit ile elde edilmiş olan kırılma noktası eğrileri incelenecek olursa her ikisi de sentetik çözelti ile klinoptilolitın temas ettiği sentetik olarak hazırlanmış numune ile gerçekleştirilen deneylerde 607 g klinoptilolit ile gerçekleştirilmiş olan uygulamada dolma noktasına ulaşma bakımından daha verimli sonuçlar elde edilmiştir.

1140 g klinoptilolit ile gerçekleştirilmiş olan deneyde deney süresi boyunca kırılma noktasına ulaşılmadığı söylenebilmektedir. Bu durum yüklemenin devam etmesi

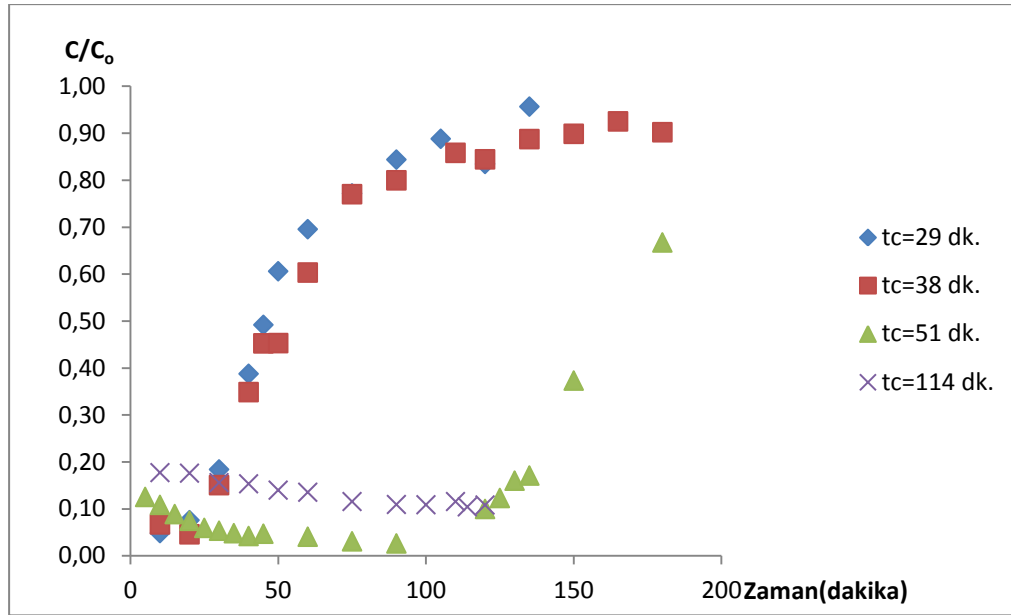
durumunda klinoptilolit belli bir noktaya kadar daha amonyum tutacağını göstermektedir.

607 g klinoptilolit ile gerçekleştirilmiş olan deney esnasında elde edilen kırılma noktası eğrisi ise klinoptilolit kırılma noktasına ulaşılmış olduğunu göstermekle birlikte uygulanan deney koşullarında klinoptilolit dolma süresinin yaklaşık 150 dakika olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 : Farklı klinoptilolit miktarları ile sentetik çözelti ile elde edilen Kırılma Noktası eğrileri.

İdrar ile hazırlanan farklı seyreltilerdeki çözeltilerle elde edilen kırılma noktası eğrileri Şekil 4.4' te görülmektedir. 1140 g klinoptilolit kullanıldığı ilk kolon çalışmasında yüksek debi ile çalışma yürütülürken 2. durumda daha düşük debilerde ne tür değerlendirmeler yapılabileceği görülmüştür. Düşük debi ile yüklenen klinoptilolit kapasitesinin dolma seyri diğerlerinden oldukça farklıdır.



Şekil 4.4 : Farklı klinoptilolit miktarları ile idrar çözeltileri ile elde edilen Kırılma Noktası eğrileri.

4.5 Regenerasyon Deneyleri

4.5.1 Sentetik Numuneler İle Yüklenmiş Klinoptilolit Regenerasyonu

Sentetik numunelerle yüklemesi yapılan kolonların regenerasyonunda 2 farklı değişkenin prosese etkisi incelenmiştir. Bunlar regenerasyon için kullanılan sodyum klorür çözeltisinin konsantrasyonu ve bekletme süreleridir. Amonyak kaybına neden olabileceği endişesi ile regenerasyonda etkili olabilecek olan pH' ın daha yüksek değerleri denenmemiş olup yüklemedeki pH esas alınmıştır. Sodyum klorür konsantrasyonu olarak 1 ve 3 M, bekletme süresi olarak 9 ve 38 dakika esas alınmış düşük sodyum klorür konsantrasyonu ile düşüğe, 38 dakikalık bekletme süresi ile 3 M sodyum klorür konsantrasyonunu bir arada uygulanarak 2 ekstrem arasındaki farkın değerlendirilmesi yoluna gidilmiştir. 1 M sodyum klorürün regenerasyon çözeltisi olarak kullanıldığı deneyin zamana bağlı değişimi Tablo 4.27' te ve Şekil 4.5' te gösterilmektedir.

Sentetik olarak hazırlanan çözeltiyle yüklenmiş klinoptilolitlerin regenerasyon deneyleri gerçekleştirilirken gözlenen çıkış suyu amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.5' te görülmektedir. Regenerasyon esnasındaki pH ve amonyak azotu konsantrasyonu ise klinoptilolit miktarına göre sırasıyla Çizelge 4.27' da ve Çizelge 4.28' de görülmektedir.

Şekil 4.5' ten de görüldüğü üzere 180 dakika gibi uzun süreli bir yükleme uygulaması olup 1140 g klinoptilolit ile 40 mL/ dk. debi ile bekletme süresi 38 dakika olacak şekilde yürütülmüştür.

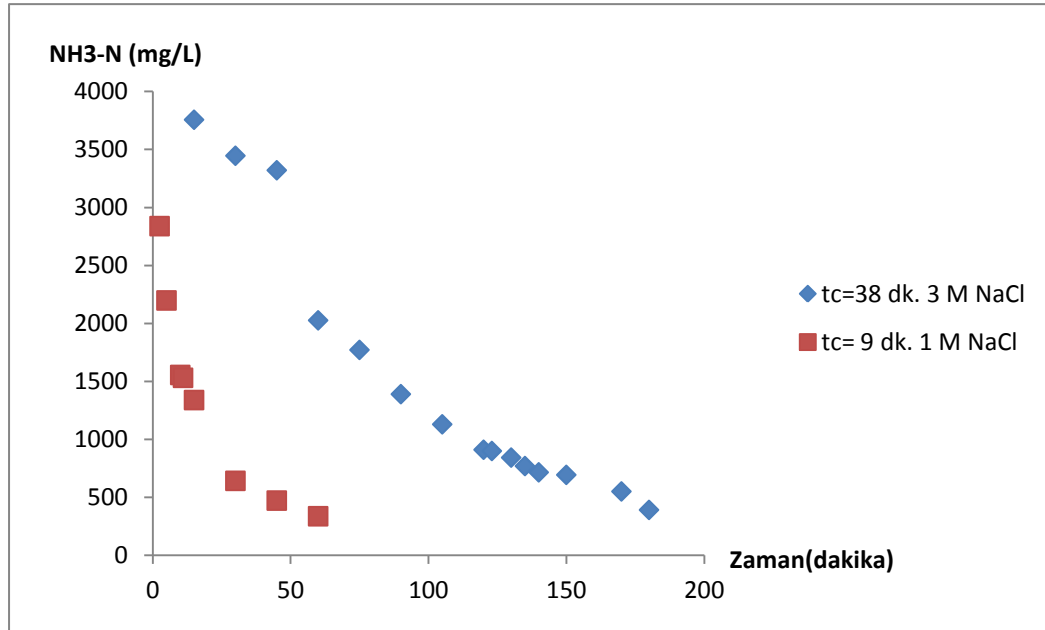
Diğer sentetik olarak hazırlanan numune 607 g klinoptilolit ile yükleme işlemleri söz konusudur. Bu uygulamada 126.7 mL/ dk. debi ile toplamda 180 dakika boyunca yükleme yapılmıştır.

Çizelge 4.27 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolit'in 3 M NaCl ile rejenerasyonu

1140 g klinoptilolit, 40 mL/dk., 3 M NaCl $t_c = 38$ dk.		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	6.62	0
15	6.64	100
30	6.57	200
45	6.6	300
60	6.62	400
75	6.65	500
90	6.67	600
105	6.68	700
120	6.69	800
123	6.69	820
130	6.33	867
135	6.32	900
140	6.34	934
150	6.35	1001
170	6.35	1134
180	6.38	1201

Çizelge 4.28 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolitin 1 M NaCl ile rejenerasyonu

607 g klinoptilolit 126.7 mL/dk. 1 M NaCl		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ - N(mg/L)
0	6.47	-
2.5	6.28	317
5	6.33	634
10	6.36	1267
11	6.37	1394
15	6.38	1901
30	6.43	3801
45	6.46	5701
60	6.48	7602



Şekil 4.5 : Sentetik Çözelti ile yüklenmiş klinoptilolitin rejenerasyonunda çıkış suyu amonyak konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

Sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile yüklenmiş olan klinoptilolitlerin rejenerasyonunda geçerli koşullar özet olarak Çizelge 4.20’ da verilmiştir. İki ayrı yürütmeden ilkinde 1 M NaCl çözeltisi kullanılırken diğerinde daha yüksek konsantrasyonda 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Deney sonuçlarının genel değerlendirilmesi ile sodyum iyonu ile temasında sistemin amonyak salımının kolay gerçekleşen bir proses olmadığı ve geri kazanım oranları dikkate alındığında daha konsantre sodyum klorür çözeltileri ile çalışmanın bu tezin amacı doğrultusunda daha anlamlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolitlerin sodyum klorür ile gerçekleştirilen rejenerasyon koşulları görülmektedir.

Çizelge 4.29 : Sentetik olarak hazırlanmış numune ile yüklenmiş klinoptilolitlerin sodyum klorür ile gerçekleştirilen rejenerasyon koşulları.

	Birim	Sentetik I	Sentetik II
Giriş NH ₃ -N	mg/L	2720	1064
Klinoptilolit	g	1140	607
Rejenerasyon çözeltisi	-	1 M NaCl	3 M NaCl
Rejenerasyon süresi	dk.	180	60
Rejenerasyon debi	mL/dk.	40	40
Bekletme süresi, tc	dk	38	9
Yüklemeye tutulan	mg	20701	10454
Geri kazanılan	mg	15995	6283
Geri kazanım oranı	%	77	60

4.5.2 İdrar Numuneleri İle Yüklenmiş Klinoptilolit Rejenerasyonu

Sentetik numunelerle yükleme yapılan kolonların rejenerasyonunda 2 farklı değişkenin prosese etkisi incelenmiştir. Bunlar rejenerasyonu için kullanılan sodyum klorürü çözeltisinin konsantrasyonu ve bekletme süreleridir. Amonyak kaybına sebep olabileceği endişesi ile rejenerasyonda etkili olabilecek olan pH' ın daha yüksek değerleri denenmemiş olup yüklemedeki pH esas alınmıştır. Sodyum klorür konsantrasyonu olarak 1 ve 3 M, bekletme süresi olarak 9 ve 38 dakikalık bekletme süresi ile 3 M sodyum klorür konsantrasyonundan biri bekletme süresi 3 M sodyum klorür konsantrasyonunun bir arada uygulanarak 2 ekstrem koşul ile düşüğe bekletme süresi ve bekletme süresi ile bekletmiştir. 2 ekstrem arasındaki farkın klorürü konsantrasyonunun bir arada 2 ekstrem arasındaki farkın değerlendirilmesi yoluna gidilmiştir. 1 M sodyum klorürün rejenerasyon çözeltisi olarak kullanıldığı deneyin zamana bağlı konsantrasyon değişimi Tablo 4.28' de görülmektedir.

Sodyum klorür konsantrasyonu ile düşüğe, bekletme süresi İdrarda yapılan çalışmalarda sentetik numuneler ile yapılan deney sonuçları esas alınarak 3 M sodyum

klorür kullanılıp bekletme süresi 29- 51 dakika arasında değiştirilmiştir. Bu deneylerin her birinde ilgili amonyak azotu salımları ilgili Çizelge 4.30' da verilmiştir.

Giriş 2474 mg NH₃-N/ L konsantrasyonuna sahip yükleme deneyinin rejenerasyonu esnasındaki amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim Çizelge 4.31' de verilmektedir.

1140 g klinoptilolit ile giriş 3267 mg NH₃-N/L konsantrasyonuna sahip yükleme deneyinin ardından gerçekleştirilen rejenerasyon 126.7 mL/dk. debi ile 1 M NaCl çözeltisi ile kullanılarak gerçekleştirilmiştir. gerçekleştirilmiştir. Bu rejenerasyon esnasındaki amonyak azotu konsantrasyon değişimleri Çizelge 4.31' de görülmektedir. Seyreltik idrar çözeltileri ile yüklenmiş olan klinoptilolitlerin rejenerasyonları 3 M sodyum klorür çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Giriş amonyak azotu 3267 mg NH₃-N/ L olan yüklemenin rejenerasyonu toplam 45 dakika boyunca sürdürülmüştür.

Giriş amonyak azotu 2474 mg NH₃-N/ L olan yüklemenin rejenerasyonu 40 mL/ dk. debiyle 3 M NaCl ile 36 dakika boyunca sürdürülmüştür. Rejenerasyona ait koşullar Çizelge 4.31' de verilmiştir.

Giriş amonyak azotu 3464 mg NH₃-N/ L olan yüklemenin rejenerasyonu toplam 48 dakika boyunca sürdürülmüştür. Rejenerasyona ile ilgili koşullar Çizelge 4.32' de verilmektedir.

Çizelge 4.30 : İdrar I yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.

1140 g klinoptilolit 40 mL/dk. 3 M NaCl NH ₃ -No=3267 mg/L		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
9	5.99	6016
18	5.93	5724
27	5.86	4769
36	5.80	4029
45	5.76	3280
İlk 18	-	4642
18-36	-	4034
36-45	-	2848

Çizelge 4.31 : İdrar III yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.

855 g klinoptilolit 40 mL/dk. 3 M NaCl NH ₃ -N ₀ = 2474 mg/L	
Numune zamanı(dk.)	NH ₃ -N(mg/L)
3	4964
7	6460
9	6195
18	4065
27	2806
36	2053
ilk 18	4262
18-36	2871

3464 mg NH₃-N /L giriş konsantrasyonuna karşı gelen sistemde yürütülen rejenerasyon deneylerinin sonucu Çizelge 4.32’ de verilmiştir.

Çizelge 4.32 : İdrar II yüklemesi uygulanan klinoptilolit rejenerasyonu esnasında amonyak azotu konsantrasyonundaki değişim.

1140 g klinoptilolit, 30 mL/dk., 3 M NaCl NH ₃ -N ₀ = 3464 mg/L		
Numune zamanı(dk.)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
ilk 6	6.67	2563
6-12	6.51	6170
12-18	6.41	7566
18-24	6.25	8277
24-30	6.22	6784
30-36	6.28	5231
36-42	6.15	3901
42-48	6.14	3385

Bu rejenerasyon uygulamaları sonuçlarının toplu olarak değerlendirmesi yapıldığı ve amaç olarak idrarın konsantre edilmesi dikkate alındığında her bir deney ile ilgili

çeşitli sürelerdeki çıkış konsantrasyonları giriş konsantrasyonlarına oranı olarak ayrıca Çizelge 4.33’ te verilmektedir.

Çizelge 4.33 : Çizelge Konsantre hale getirilme oranı

		Rejenerasyon zaman aralığı	Konsantrasyon oranı(t aralığındaki/giriş)
Giriş NH ₃ -N	2474 mg/L	ilk 18 dakika	1.72
		18-36 dakika	1.16
Giriş NH ₃ -N	3267 mg/L	İlk 18	1.42
		18-36	1.23
		36-45	0.87
Giriş NH ₃ -N	3464 mg/L	İlk 6	0.74
		6-12	1.78
		12-18	2.18
		18-24	2.39
		24-30	1.96
		30-36	1.51
		36-42	1.13
		42-48	0.98

Çizelge 4.34 : Seyreltik idrar ile yüklenmiş
klinoptilolitlerin rejenerasyon koşulları

	İ-I	İ-II	İ-III
Giriş NH ₃ -N mg/ tc(dakika)	2474 29	3267 38	51
Klinoptilolit g	855	1140	1140
Rejenerasyon çözeltisi	3 M NaCl	3 M NaCl	3 M NaCl
Geri kazanılan	5036	8478	7898
Rejenerasyon çözeltisi	3 M NaCl	3 M NaCl	3 M NaCl
Yüklemede tutulan	13174	26965	14025

Seyreltik idrar ile yüklemeleri gerçekleştirilmiş olan klinoptilolitlerin rejenerasyonları esnasında yürütülen deney koşulları özet halde Çizelge 4.34’ te verilmiştir. Giriş konsantrasyonu 2474 mg NH₃-N /L olan deney sonuçları incelendiğinde ilk 18 dakikada konsantrasyonun 2 katına dahi ulaşmadığı buna mukabil geri kazanım oranının çok düşük olduğu 36 dakika sonunda ise konsantrasyon oranının büsbütün düşmesine karşın geri kazanımın % 40’ a yakın bir değer olarak elde edilebildiği ortaya çıkmaktadır.

Giriş konsantrasyonu 3267 mg NH₃-N/ L olan deneydeki rejenerasyon sonuçları değerlendirildiğinde ise burada konsantrasyon oranının giderek düştüğü ve deney 45 dakikaya uzatıldığında besleme konsantrasyonunun da altında değerler elde edildiği görülmektedir. Bütün bunlara rağmen 45 dakika sonundaki geri kazanım oranı 2474 mg NH₃-N/L giriş konsantrasyonuna sahip yüklemenin rejenerasyonundan daha düşük olmak üzere % 31 civarında elde edilmektedir.

Giriş konsantrasyonu 3464 mg NH₃-N/ L olan deneydeki rejenerasyon sonuçları değerlendirildiğinde ise ilk 6 dakikalık uygulamada seyrelme etkin olurken 18 ile 24. dakikalar arasında elde edilen rejenerantın 2.39 kat konsantre olduğu görülmektedir.

Burada deney sonuçları seyrelmeden etkilenen ilk 6 dakika bir tarafa bırakılırsa 12. dakikadan itibaren 30 dakikaya kadar ortalama olarak %100 konsantre olmuş çıkış akımlarına işaret edilmektedir. 30. dakikadan sonra bu geri kazanım veya konsantrasyon oranı süratle düşmekte ve 48. dakikada besleme konsantrasyonu ile yaklaşık aynı olan çıkış konsantrasyon değerleri elde edilmektedir. 48. dakikada toplam süre esas alındığında çıkış akımlarında elde edilen amonyak miktarı toplamı %56 gibi diğer idrar deneylerine nazaran daha yüksek bir geri kazanım oranını temsil etmektedir. Bu çerçevede burada elde edilen verimin çalışmanın amacı açısından daha temsil edici bir uygulama olduğu esas alınmış ve bu amaçla yapılacak değerlendirmeler baz alınabilecek bir uygulama olarak görünüp struvit çöktürmelerinde kullanılarak kompozit numunelerin hazırlanmasında bu deneme sonunda elde edilen çıkış akımları kullanılmıştır. Kompozitlerin tanımı struvit çöktürmeleri kısmında yapılmıştır.

Sonuç olarak yapılan deneyler rejenerasyonla geri kazanma oranlarının beklenenin oldukça altında olduğunu ve çıkış akımının önemli düzeyde seyrelmesi veya seyreleceği kabul edilmemesi halinde ise % 50 geri kazanımın üstüne çıkılamadığı sonucuna varılmıştır.

4.6 Struvit Çöktürmesi

%50 seyreltilmiş insan idrarının bekletme süresi tc = 51 dakika olan 30 mL/dk debi ile 180 dakika besleme koşullarında klinoptilolit ile iyon değiştirme uygulamasına tabi tutulmasını takiben 48 dakika boyunca 3 M sodyum klorür ile yürütülen rejenerasyon koşullarında rejenere edilmesi ile zamana bağlı olarak elde edilen çıkış suyu numunelerinin karıştırılması ile 3 farklı kompozit numune hazırlanmıştır. Kompozit I

numunesi rejenerasyon işleminin başlangıcından itibaren ilk 48 dakikasında toplanan çıkış sularının eşit hacimde karıştırılması ile elde edilmiştir. Kompozit II numunesi rejenerasyon işleminin 6. ncı dakikasından 30.uncu dakikasına kadar elde edilen çıkış sularının eşit hacimlerde birleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Kompozit III numunesi ise rejenerasyon işleminin 12 ile 24 dakikalık zaman diliminde toplanan çıkış sularının eşit hacimlerde birleştirilmesi ile elde edilmiştir. Belirtilen koşullarda hazırlanmış olan bu kompozit numunelerin struvit çöktürmesine esas olacak parametreler dikkate alınarak yapılan karakterizasyonu Çizelge 4.35’ te verilmektedir.

Çizelge 4.35 : Rejenerasyon işlemi sonucu struvit çöktürmesi için hazırlanan kompozit numunelerin karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Kompozit I	Kompozit II	Kompozit III
pH	-	7.08	6.99	6.91
NH ₃ -N	mg N/L	5210	7080	8180
PO ₄ -P	mg P/L	17.5	23.5	13.5
Ca ²⁺	mg/L	1363	1403	1363
Mg ²⁺	mg/L	632	413	437
K ⁺	mg/L	2350	3150	3450
Cl ⁻	mg/L	79170	72920	90690
İletkenlik	mS/cm	173.5	178.5	171.8

Çizelge 4.34’ ten de görüldüğü üzere belirli zaman dilimlerinde oluşan çıkış sularının birleştirilmesi ile hazırlanan kompozit numunelerdeki amonyak konsantrasyonları 5210 ila 8180 mg/L arasında değişim göstermektedir. Kompozit I numunesi amonyak parametresi esas alındığında seyrelmemiş idrara göre %26 seyreltik, iyon değişiminden geçirilen %50 seyreltilmiş idrara göre ise % 150 daha konsantre bir yapı sergilemektedir. Kompozit II numunesi ise amonyak konsantrasyonuna göre ham idrara eşdeğer, iyon değişiminde geçirilen %50 seyreltilmiş idrara göre yaklaşık olarak 2 kat daha konsantredir. Kompozit III numunesi ise amonyak konsantrasyonu dikkate alındığında ham idrara göre %120, iyon değişiminden geçirilen %50 seyreltilmiş idrar besleme çözeltisine göre ise %240 daha konsantre bir yapı sergilemektedir. Hazırlanan

kompozit numuneler kalsiyum içeriği açısından değerlendirildiğinde, her üç numunenin de kalsiyum muhtevasının 1400 mg/L civarında olduğu görülmektedir. Kompozit numunelerin magnezyum konsantrasyonları 400 ila 600 mg/L arasında değişim göstermektedir. Hazırlanan kompozit numunelerin potasyum içerikleri ise 2350-2450 mg/L arasında değişim göstermektedir ve bu değerler ham insan idrarındaki potasyum değerleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir (Şafak, 2001; Özcan, 2001, Tünay ve diğ., 2009).

Struvit çöktürmesi proses performansına etki edebilecek en önemli faktörlerden biri uygulamanın yürütüleceği kimyasal madde dozajlarının belirlenmesidir. Literatürde yer alan çalışmalar ışığında amonyağa stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozajlarında en yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edildiği görülmüştür (Tatlı, 2006; Kabdaşlı, 2006,). Ancak bu çalışmaya paralel olarak aynı karakterdeki insan idrarı örnekleri kullanılarak Sertaç (2012) tarafından gerçekleştirilen denemelerde mol bazında amonyağa stokiyometrik dozajın %15 eksiği magnezyum ve fosfat dozajlarında da yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edilebileceği tespit edilmiştir. Bununla birlikte Sertaç (2012) tarafından elde edilen sonuçların iyonik gücün daha düşük olduğu sistemler üzerinde yürütüldüğü struvit çöktürmelerinden elde edildiği dikkate alınmalıdır. Bu çalışma kapsamında kullanılan sistemlerde sadece klorür iyonu konsantrasyonu dikkate alınarak iyonik gücün yaklaşık 20 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. İyonik gücün çöktürme verimi üzerine olumsuz etkisi göz önünde tutulduğunda başka bir ifade ile iyonik gücün yüksek olması durumunda çöktürme veriminin azalacağından hareketle ancak amonyağa stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozlaması ($\text{NH}_4/\text{Mg}/\text{PO}_4$: 1/1/1 mol bazında) ile bu çalışma kapsamında kullanılan sistemlerde Sertaç (2012) tarafından elde edilen benzer amonyak giderim verimlerinin elde edileceği düşünülmüştür. Başka bir ifade ile bu çalışmada yürütülen struvit çöktürmesinde magnezyum ve fosfat dozlarının amonyağa stokiyometrik dozun altına düşürülmemesinin uygun olduğu söylenebilmektedir.

Dozaj seçiminde dikkat edilmesi gereken bir diğer husus numunenin bünyesinde bulunan magnezyumun struvit çöktürmesinde kullanılabilirliğidir. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda numunenin bünyesinde bulunan magnezyumun struvit çöktürmesinde etkin olarak kullanılmadığı tespit edilmiştir (Şafak, 2001; Özcan, 2001). Bu nedenle bu çalışmada struvit çöktürmesi deneyleri yürütülürken numunenin

bünyesinde bulunan magnezyumun dikkate alınmadığı bir uygulama da gerçekleştirilmiştir (Deneme 1).

Struvit çöktürmesinde proses performansına etki eden bir diğer faktör ise ortama çöktürme vasıtası olarak ilave edilen fosfatın ortamda bulunan kalsiyum iyonları ile struvit dışında oluşturabileceği katı fazların meydana gelme potansiyelidir. Hazırlanan kompozit numunelerin kalsiyum muhtevalarının yüksek olduğu dikkate alındığında bir miktar fosfatın kalsiyum ile $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katı fazını oluşturma ihtimali söz konusudur. Bu ihtimal göz önünde tutularak kalsiyuma stokiometrik fosfat ($\text{Ca}/\text{PO}_4 : 3/2$ mol/mol) aşırı dozunun bir alternatif uygulama olarak gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Deneme 2 olarak isimlendirilen bu struvit çöktürmesinde numunenin bünyesinde bulunan magnezyumun kullanılmadığı ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katı fazının çökebileceği düşünülerek magnezyum ve fosfat dozajları tespit edilmiştir. Deneme 3'te ise yine kalsiyumu kompanse edecek fosfat aşırısı ile birlikte bu sefer mevcut magnezyumun struvit çöktürmesinde kullanılabileceği de esas alınarak magnezyum ve fosfat dozajları belirlenmiştir. Çizelge 4.36' te struvit çöktürmesinde kullanılan dozajlar topluca verilmiştir.

Çizelge 4.36 : Struvit çöktürmesi denemelerinde ilave edilen miktarlar.

	NH_3 (mol)	PO_4 (mol)	Mg (mol)
Deneme 1	1	1*	1**
Deneme 2	1	1.06***	1*
Deneme 3	1	1.06**	0.93****

* Numune bünyesinde bulunan fosfat miktarları dikkate alınmamıştır.

** Numune bünyesinde bulunan magnezyum miktarları dikkate alınmamıştır.

*** Numune bünyesinde bulunan kalsiyuma $\text{Ca}/\text{P} : 3/2$ molar oranı dikkate alınarak aşırı fosfat ilavesi yapılmıştır.

**** Numune bünyesinde bulunan magnezyumun struvit çöktürmesinde kullanılacağı dikkate alınmıştır.

Struvit çöktürmesi deneyleri literatürde en yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edildiği 9-9.5 arasındaki pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir (Tatlı 2006).

Kompozit I numunesiyle pH 8.99 değerinde Deneme I olarak isimlendirilen ve amonyağa stokiometrik magnezyum ve fosfat dozajları kullanılarak yürütülen struvit çöktürmesi deney sonuçları Çizelge 4.36' da verilmiştir.

Çizelge 4.37 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 1).

Deneme 1			
Parametre	Birim	Kompozit I Giriş	Kompozit I Çıkış
pH	-	7,08	8.99
NH ₃ -N	mg N/L	5210	1120
PO ₄ -P	mg P/L	17.5	4
Ca ²⁺	mg/L	1363	317
Mg ²⁺	mg/L	632	576
Cl ⁻	mg/L	79170	88740
İletkenlik	mS/cm	173.5	147.6

Çizelge 4.37' den de görüleceği üzere bu uygulama ile giriş amonyak konsantrasyonu 5210 mg/L'den %78 verimle 1120 mg/L değerine düşürülmüştür. Bu uygulamada 100 mg/L civarında kalsiyumunda giderildiği saptanmıştır. 1000 mg/L kalsiyumun Ca₃(PO₄)₂ olarak çökmesi durumunda harcanacak olan fosfat miktarı 0.017 molar olarak hesaplanabilmektedir. Bu miktar ise 244 mg/L amonyak konsantrasyonuna eşdeğerdir. Çizelge 4.37' den de görüleceği üzere kalsiyuma stokiyometrik ilave fosfor dozlaması ile edile edilen çıkış amonyak konsantrasyonu 870 mg/L'dir. Bu değer 244 mg/L ile toplandığında 1114 mg/L amonyak konsantrasyonunu vermektedir. Deneme 1'de ulaşılan çıkış amonyak konsantrasyonunun 1120 mg/L olduğu dikkate alındığında hesaplanan 1114 mg/L değeri sistemde struvit ile birlikte Ca₃(PO₄)₂ katı fazının da çöktüğü görüşü önem kazanmaktadır.

Çizelge 4.38 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).

Deneme 2			
Parametre	Birim	Kompozit I Giriş	Kompozit I Çıkış
pH	-	7.08	9.00
NH ₃ -N	mg N/L	5210	870
PO ₄ -P	mg P/L	17.5	73
Ca ²⁺	mg/L	1363	93
Mg ²⁺	mg/L	632	224
Cl ⁻	mg/L	79170	85340
İletkenlik	mS/cm	173.5	148.4

Numune bünyesinde bulunan magnezyumun kullanılabilirliğinin araştırılabilmesi amacı ile planlanan pH 8.99 değerinde Deneme 3 uygulamasında belirtilen dozajlar ile yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları Çizelge 4.38’ de verilmiştir.

Çizelge 4.39 : Kompozit I numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 3).

Deneme 3			
Parametre	Birim	Kompozit I Giriş	Kompozit I Çıkış
pH	-	7.08	8.99
NH ₃ -N	mg N/L	5210	1105
PO ₄ -P	mg P/L	17.5	591
Ca ²⁺	mg/L	1363	94
Mg ²⁺	mg/L	632	228
Cl ⁻	mg/L	79170	83130
İletkenlik	mS/cm	173.5	140.2

Çizelge 4.37 ve 4.38 birlikte değerlendirildiğinde ve Deneme 3'te elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonu da dikkate alındığında numunenin bünyesindeki magnezyumun struvit çöktürmesi uygulamasında magnezyum kaynağı olarak kullanılmadığı ihtimali gündeme gelmektedir. Zira Deneme 2'de ulaşılan çıkış amonyak konsantrasyonu 870 mg/L, Deneme 3'te ölçülen çıkış amonyak konsantrasyonu ise 1105 mg/L olarak bulunmaktadır. İki çıkış amonyak konsantrasyonu arasındaki fark sisteme eksik ilave edilen magnezyuma pratik olarak yakın bir değer olarak hesaplanmaktadır.

Kompozit I numunesi üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi deney sonuçlarından hareketle Kompozit 2 ve Kompozit 3 üzerinde yürütülen struvit çöktürmelerinde Kompozit I numunesinde en iyi amonyak giderme veriminin elde edildiği koşullar esas alınmıştır (Deneme 2).

Kompozit II numunesi üzerinde numune bünyesindeki magnezyumun kullanılmadığı ve kalsiyumun $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katı fazı olarak çöktüğü dikkate alınarak yapılan magnezyum ve fosfat dozlamaları ile pH 8.89 ve 9.07'de yürütülen struvit çöktürmesi deney sonuçları Çizelge 4.39' da verilmiştir.

Çizelge 4.40 : Kompozit II numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).

Deneme 2				
Parametre	Birim	Kompozit II Giriş	Kompozit II Çıkış	Kompozit II Çıkış
pH	-	6.99	8.89	9.07
NH ₃ -N	mg N/L	7080	863	855

Çizelge 4.40' tan da görüldüğü üzere her iki denemede de çıkış amonyak konsantrasyonları %88 civarında verimlerle 850 mg/L mertebelerine düşürülmüştür. Kompozit I'e göre daha konsantre olan Kompozit II numunesinde aynı çıkış amonyak konsantrasyonlarına ulaşılmış olması nedeniyle struvit çöktürmesi veriminin giriş amonyak konsantrasyonundan fazla etkilenmediği söylenebilmektedir. Benzer çıkış amonyak konsantrasyonunun (820 mg/L) daha konsantre olan Kompozit III numunesi içinde ölçülmüş olması da bu sonucu desteklemektedir (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.41 : Kompozit III numune üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi sonuçları (Deneme 2).

Deneme 2			
Parametre	Birim	Kompozit III Giriş	Kompozit III Çıkış
pH	-	6.91	9.50
NH ₃ -N	mg N/L	8180	820

Elde edilen rejenerant üzerinde yürütülen struvit çöktürmesi deney sonuçlarının değerlendirmesi yapıldığında, reaksiyon koşulları pratik olarak birbirine yakın olan durumlarda aynı mertebe amonyak giderme verimlerinin elde edilebileceği söylenebilmektedir. İdrar numunelerinde gerçekleştirilen struvit çöktürmesi sonuçları dikkate alınırsa elde edilen 850 mg/L mertebelerindeki çıkış amonyak konsantrasyonunun esas olarak çok yüksek oranda artmış olan iyonik güçten kaynaklandığı görüşüne varılabilmektedir. Bununla birlikte bu çalışma kapsamında yürütülen struvit çöktürmeleri sonuçlarının numune yapısı itibarı ile anlamlı olarak görülmesine karşın amonyak geri kazanımı açısından istenen yüksek düzeylere ulaşamadığını söylemek mümkündür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada insan idrarının klinoptilolit kullanılarak konsantre edilmesi ve konsantre çözeltiden magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi kullanılarak nütrient geri kazanımının daha etkin hale getirilmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede klinoptilolit insan idrarından amonyak tutması ile ilgili özellikleri araştırılmış bu özelliklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Klinoptilolit rejenerasyonu ile konsantre çözeltiler elde edilmiş ve bunlarda MAP çöktürmesi deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Çalışma kapsamında kullanılan Gördes yöresi klinoptiloliti için amonyum tutma kapasitesi 0.72 mek $\text{NH}_4^+ \text{-N/ g}$ klinoptilolit olarak 1-1.68 mm boyutu için belirlenmiştir. Bu değerin, hem çalışma kapsamında amaçlanan işlem çerçevesinde hemde dünyanın diğer bölgelerinde kullanılan klinoptilolitlerle karşılaştırıldığında düşük olduğu görülmektedir. Kullanılan klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinin artırılması, Na-homoiyonik forma dönüştürülmesi ve safsızlıklarından arındırılması amacıyla çeşitli ön işlemlere tabi tutulmuştur. Bu ön işlemlerde sodyum klorür (3 M) ve sodyum hidroksit (3 M) kullanılmış ve iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır (oda sıcaklığı ve 80°C). Bu ön işlem denemelerinde süreye ve kullanılan maddeye bağlı olarak klinoptilolitte meydana gelen fiziksel değişimler incelenmiştir. Sodyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen ön işlemlerde klinoptilolit fiziksel değişime uğradığı özellikle dağılarak boyutunun küçüldüğü saptanmıştır. 1-1.68 mm boyutları arasındaki klinoptilolit 3 M NaCl çözeltisi ile 24 saat ön işleminin gerçekleştirilmesi durumunda amonyum tutma kapasitesi 0.89 mek $\text{NH}_4^+ \text{-N/ g}$ klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Aynı çözelti ile gerçekleştirilen ön işlem işleminin 48 saat sürdürülmesi durumunda ise katyon tutma kapasitesi 1.14 mek $\text{NH}_4^+ \text{-N/ g}$ klinoptilolit değerine ulaşmaktadır. Sürenin artışı ile amonyum tutma kapasitesinde artış gözlenirken uzun süre karışımında kalmanın

etkisi ile klinoptilolit % 41' nin parçalanarak boyutunun 1 mm' nin altına düştüğü saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta 3 M sodyum klorür kullanılarak gerçekleştirilen ön işlem sonucunda ise 1.06 mek $\text{NH}_4^+\text{-N/ g}$ klinoptilolit değeri elde edilmesine rağmen klinoptilolit benzer şekilde parçalanması söz konusudur. Bu denemeler neticesinde uygulama açısından en uygun ön işlemin 3 M NaCl çözeltisinin kullanıldığı 24 saat süre ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen ön işlem olduğu sonucuna varılmıştır.

- Kırılma noktası eğrilerinin oluşturulması amacı ile sentetik olarak hazırlanan numuneler ve insan idrarından farklı seyreltilerde hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan numuneler ile farklı klinoptilolit miktarlarında (1140 g ve 607 g), farklı giriş amonyak konsantrasyonlarında (2720 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ ve 1064 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$) ve 126.7 mL/dk. debide çalışılmıştır. 1140 g klinoptilolit ile 2720 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ giriş konsantrasyonunda 100 cm uzunluğundaki kolonda yürütülen çalışmalarda ilk 80 dakikalık sürede çıkış $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunda azalma görülmekte olup bu deney toplamda 82 dakika süre ile yürütülmüştür. Bu sonuçlar ışığında klinoptilolit henüz dolma kapasitesine ulaşmadığı söylenebilmektedir. 607 g klinoptilolit ile 1064 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ giriş konsantrasyonunda 75 cm uzunluğundaki kolonda yürütülen deneyde 130. dakikadan sonra C/C_0 oranı 0.84-0.87 aralığında değerler olarak birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Buradan yola çıkılarak giriş konsantrasyonuna yakın değerlerde çıkış konsantrasyonunun gözlenmesi klinoptilolit dolma kapasitesine yaklaştığının göstergesi olduğu söylenebilmektedir.
- İnsan idrarından farklı seyreltilerde hazırlanan numuneler (1/3 ve 1/2) ile gerçekleştirilen çalışmalar 855 g klinoptilolit, 2474 mg/L giriş $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu, 95 mL/dk. debi ve 75 cm uzunluğundaki kolon kullanılmıştır. 135 dakika yürütülen bu deneysel çalışmadan elde edilen kırılma noktası eğrisi değerlendirildiğinde 90. dakikadan itibaren C/C_0 oranının 0.84 değerinin üzerine çıktığı ve 135. dakikada ise bu oranın 0.96 değerini aldığı saptanmıştır. 1140 g klinoptilolit ile giriş $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 3267 mg/L olan ve 126.7 mL/ dk. debi ile 100 cm uzunluğunda kolonda 180 dakika süre ile yürütülen deneysel çalışma esnasında 90. dakikadan itibaren C/C_0 oranı 0.80'nin üzerinde değerler olarak 165. dakikada 0.93 değerini almaktadır. İnsan

idrarından farklı seyreltilerde hazırlanan numuneler ile gerçekleştirilen her iki deneysel çalışmada da 5 BV/sa esas alınarak kolon yükleme deneyi yürütülmüştür. 1/3 ve 1/2 oranında seyreltilerek insan idrarından hazırlanan numuneler ile yürütülen deneyler için bekletme süreleri ise sırası ile 29 dakika ve 38 dakikadır. İnsan idrarından 1/2 seyreltilerek hazırlanan bir diğer numune ile yürütülen son çalışmada ise 1140 g klinoptilolit, 3464 mg/L giriş NH_4^+ -N konsantrasyonu ve 30 mL/dk. debi ile 100 cm uzunluğundaki kolonda 180 dakika süre ile çalışılmıştır. Deneysel çalışma süresince C/C_0 oranının almış olduğu en büyük değer 0.47 olup, bu değer klinoptilolit kapasitesini doldurma noktasından uzak koşullarda işletildiğini göstermektedir.

- İnsan idrarından farklı seyreltilerde hazırlanan numuneler (1/3 ve 1/2) kullanılmasıyla gerçekleştirilen yükleme deneylerinde 29, 38, 51 ve 114 dakikalık bekletme sürelerinde çalışılmıştır. 29 dakikalık bekletme süresiyle gerçekleştirilen deneyde sisteme yüklenen azot miktarının %38' i tutulurken bekletme süresi 38 dakikaya yükseltildiğinde bu değer % 31 olarak bulunmaktadır. 51 dakikalık bekletme süresi ile işletilen yükleme deneyinde ise yüklenen azot miktarının %56' si kadar azot tutulmuştur. Bekletme süresi 29 dakikadan neredeyse 2 katına çıkarıldığı zaman etkin bir geri kazanım potansiyeli oluşturduğu görülmüştür.
- Klinoptilolit azot geri kazanımı açısından incelenmesi amacıyla insan idrarından farklı seyreltilerde hazırlanan numuneler (1/3 ve 1/2) ile gerçekleştirilen yükleme deneylerinin rejenerasyonu yürütülmüştür. 2474 mg N/L giriş amonyak konsantrasyonu ile yürütülen yükleme deneyinin rejenerasyon çalışmasında (40 mL/dk., 3 M NaCl) 36 dakika sonunda azot geri kazanımı % 40'a yakın bir değer olarak elde edilmiştir. Giriş konsantrasyonu 3267 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ olan deneydeki rejenerasyon (40 mL/dk., 3 M NaCl) sonuçları değerlendirildiğinde ise 45 dakikalık rejenerasyon süresi sonundaki geri kazanım oranı % 31 civarındadır. 3464 mg N/L giriş amonyak konsantrasyonu ile yürütülen yükleme deneyinin rejenerasyon (30 mL/dk., 3 M NaCl) çalışmasında ise 48. dakikada toplam süre esas alındığında çıkış akımlarında elde edilen amonyak miktarı toplamı %56 gibi diğer idrar deneylerine nazaran daha yüksek bir geri kazanım oranını temsil etmektedir. Sonuç olarak yapılan deneyler rejenerasyonla geri kazanım oranlarının

beklenenin oldukça altında olduğunu ve çıkış akımının önemli düzeyde seyrelmesi veya seyreleceği kabul edilmez ise % 50 geri kazanımın üstüne çıkılamadığı sonucuna varılmıştır.

- Struvit çöktürmesi deneysel çalışmalar 3464 mg N/L giriş amonyak konsantrasyonu ile yürütülen yükleme deneyinin rejenerasyonu sırasında (30 mL/dk., 3 M NaCl) zamana bağlı olarak toplanan rejenerant numunelerinin karıştırılması ile hazırlanan ve farklı karaktere sahip kompozit numuneler üzerinde yürütülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmalarda struvit ile birlikte $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katı fazının da çöktüğü saptanmış ve numune bünyesindeki magnezyumun struvit çöktürmesi uygulamasında magnezyum kaynağı olarak kullanılmadığı belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçlarından reaksiyon koşulları pratik olarak birbirine yakın olması durumlarında aynı mertebe amonyak giderme verimlerinin elde edilebileceği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 850 mg/L mertebelerindeki çıkış amonyak konsantrasyonunun esas olarak çok yüksek oranda artmış olan iyonik güçten kaynaklandığı görüşüne varılmıştır. Bununla birlikte struvit çöktürmeleri sonuçlarının numune yapısı itibarı ile anlamlı olarak görülmesine karşın amonyak geri kazanımı açısından istenen yüksek düzeylere ulaşamadığı tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında klinoptilolit kullanılarak insan idrarından nütrient geri kazanımının yeterli olmadığı söylenebilmektedir. Geri kazanım uygulamasının geliştirilmesi için gerek amonyak tutma kapasitesinin artırılması gerekse rejenerasyon koşullarının optimizasyonu açısından daha detaylı araştırmaların yapılması gereklidir. Struvit çöktürmesinin azot geri kazanımında etkin hale getirilmesi için ise farklı rejenerasyon koşullarında, verimsiz olacağı düşünülse bile daha düşük tuz konsantrasyonları ile rejenerasyon alternatif uygulamalarının incelenip değerlendirilmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Antonini, S., Paris, S., Eichert, T. Ve Clemens, J.** (2011). Nitrogen and phosphorus recovery from human urine by struvite precipitation and air stripping in Vietnam. *Clean-Soil, Air, Water*, **39** (12), 1099-1104.
- Ackley, M.W. ve Yang, R.T.** (1991). Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites, *AIChE Journal*, **37**, no. 11, 1645-1656.
- Ahmed S., Chughtai S. ve Keane M.A.** (1998). The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. *Seperation Purification Technology*, **13**, 57-64.
- APHA.** (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, USA.
- Arnold, D. W., Wolfram, W. E.** (1975). Ammonia removal and recovery from fertilizer coplex wastewaters. Purdue industrial waste conference proceedings, 760-767.
- Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z. and Gorjiara, M..** (2008). Ammonia removafrom aqueous solutions by Iranian natural zeolite, *Separation Science and Technology*, **43**, 960–978.
- Atakan, Ş.** (2001). Çöp sızıntı suyu arıtımında amonyum fosfat çöktürmesinin uygulama şekilleri ve hava ile sıyırmayla KOİ gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Atalay, Z.** (2006). Yabancı iyonların struvit çöktürmesi kinetiği üzerine etkilerinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Allar, A.D.** (2006). Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan iyon değişimi ile amonyum giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ayar, E.** (2009) Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorbsiyon ile giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Ban, Zs., Dave, G.** (2004). Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallization and zeolite adsorption. *Environmental Technology*, **25**, . 111-121.
- Barrer, R. M..** (1978). Zeolites and Clay Minerals As Sorbents And Molecular Sieve, Academic Pres, London.
- Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandro, M., Boccadoro, R. and Bolzonella,** (2002). P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: Long term validation and process modeling, *Wat. Res.*, **36**, 1927-1938.

- Barrer, R.M. ve Makki, M.B.** (1964). Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite, *Can. J. of Chemistry*, **42**, 1481-1487.
- Bayram, S. H.** (2005). İdrarın gübre olarak değerlendirilmesinde klinoptilolit ile iyon değişiminin yeri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Beker, Ü.** (1986). Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Belir Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Günez, G.** (1996). Klinoptilolit Kullanımı ile At ıksulardan Amonyak Giderimi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, **6**(1), 25-32.
- Boles, J.R.** (1972). Composition, Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites, *Am. Min.*, **57**, 1463-1493.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J.** (1996). Ammonia Removal from Sewage Using Natural Australian Zeolite, *Wat. Sci.Tech*, **34**(9), 17-24.
- Borgerding, J.** (1972). Phosphate deposits in digestion systems, *J. Water Pollut. Control Fed*, **44**, 813-819
- Bowman S.; E.J. Sullivan; J. W. Carey.** (1998). Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **206**, 369-380.
- Bowman, R.S.** (2003). Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**, 43-56.
- Breck, D. W.** (1974). Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, 771.
- Burns, J. R. ve Finlayson, B.,** (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *The Journal of Urology*, **128**, 426-428.
- Büyükakyol, M.,** (1987). Zeolitler, Etibank Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayınları, 54968.
- Christidis, G.E., Moraetis, D., Keheyan, E., Akhalbedashvili, L., Kekelidze, N., Gevorkyan, R., Yeritsyan, H. ve Sargsyan, H.** (2003). Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, **24**, 79-91.
- Colella, C.,** (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Mineral. Deposita*, **31**, 554-562.
- Curkovic L., Cerjon-Stefonovic S. ve Filipan T.** (1997). Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites. *Water Research*, **31**(6), 1379-1382.
- Dakovic, A., Matijašević, S., Rottinghaus, G.E., Dondur, V., Pietrass, T. ve Clewett, C.F.M.** (2007). Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 8-13.

- Demirdilek, A.** (2002). Deniz suyunun magnezyum kaynağı olarak magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doula, M., Ioannou, A. ve Dimirkou, A.** (2002). Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **245**, 237-250.
- Doyle, J. D., Oldring, K., Churcley, J., Price, C., Parsons, A.** (2003). Chemical control of struvite precipitation, *J. Environmental Engineering*, **129**, 419-429.
- DPT.** (1996). Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilat ı Müsteşarlığı Madencilik Özel İht isas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: DPT:2421-ÖİK:480.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. ve Lester, J.N.** (1999).Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use use as a raw material by the phosphatet industry. *Environmental Technology*, **20**(7), 749-758.
- Dyer, A., Wiley, J.** (1988), “An Ġntroduction To Zeolite Molecular Sieves”, Sons Inc., U.K. Academic Pres.
- Ekici H.** (2007) Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II)giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Englert, A.H. and Rubio, J.** (2005). Characterization and Environmental Application Of A Chilean Natural Zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, **75**, 21-29.
- Esenli, F.** (1992). Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Etter, B.,Tilley, E., Khadka, R. ve Udert, K.M.** (2011). Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal, *Water Research*, **45**(2), 852-862.
- Fırat B.** (2007). Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Genç, N.** (1992) İçme suyundan nitrart giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Hedström, A. and Amofah, L.R.** (2008). Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7**, 53-61
- Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V. and Inczedy, J.** (1982). Investigations On NaturalHungarian Zeolite For Ammonia Removal, *Water Research*, **16**, 417-420.

- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.M. ve Grigoropoulou, H.P.** (2004). Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 570-576.
- Inglezakis, V.J., Papadeas, C.D., Loizidou, M.D. ve Grigoropoulou, H.P.** (2001). Effects of Pretreatment on physical and ion exchange properties of natural clinoptilolite. *Environmental Technology*, **22**, 75-82.
- Inglezakis, V.J. ve Pouloupoulos, S.G.** (2006). Adsorption Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Athens.
- Inglezakis V.J., Papadeas C.D., Loizidou M.D. ve Grigoropoulou H.P.** (2000). Pretreatment Of Natural Clinoptilolite In A Laboratory-Scale Ion Exchange Packed Bed. *Water Research*, **35**(9), 2161-2166.
- İnan, H.** (2001) Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç klinoptilolitinin kullanımı. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kabdaşlı I., Tünay O., Çetin M. Ş. and Ölmez T.** (2002). Assessment of magnesium ammonium phosphate precipitation for the treatment of leather tanning industry wastewaters. *Wat. Sci.&Tech.*, **46** (4-5), 231-239.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T., Tünay, O.,** (2003). Nitrogen removal from tannery wastewater by protein recovery. *Wat. Sci.&Tech.*, **48**, 215-223.
- Kabdash, I., Tunay O., Islek, C., Erdinc, E., Huskalar, S. ve Tatli M.B.** (2006). Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine. *Wat. Sci. & Tech.*, 53(12), 305-312.
- Keleş, E.** (2008) Kimyasal bileşimi farklı üç fosfat kayası ile kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kemacheevakul, P., Polprasert, C. ve Shimizu, Y.** (2011). Phosphorus recovery from human urine and anaerobically treated wastewater through pH adjustment and chemical precipitation. *Environmental Technology*, **32** (7), 693-698.
- Kıvanç, B.** (2011). Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M. and Bomke, A. A.,** 1998. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by natural zeolite clinoptilolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**(3), 622-629.
- Koon, J.H. ve Kaufman, W.J.,** (1975). Ammonia removal from municipal wastewater by ion-exchange, *journal wpcf*, **47**, 448-465.
- Schoeman, J.J.,** 1986. Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water, *Water SA*, **12**, 73-8,.

- Komarowski, S. and Yu, Q.,** (1997). Ammonium Ion Removal From Wastewater Using Australian Natural Zeolite: Batch Equilibrium and Kinetic Studies, *Environmental Technology*, **18**, 1085-1097.
- Kuleyin, A. ve Ergun, O.N.,** (2004). Dogal Çankırı-Çorum Zeolit i Kullanılarak Sulu Ortamdan Amonyak-Azotunun Gideriminin İncelenmesi, I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas, Türkiye, 13-15 Ekim, 487-494.
- Kurtoğlu, A.E. ve Atun, G.** (2006). Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Seperation and Purification Technology*, **50**, 62-70.
- Kurama, H., Zimmer, A. ve Reschetilowski, W.** (2002). Chemical modification on the sorption capacities of natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Technology*, **25**, 301-305.
- Kurtoğlu, A.E. ve Atun, G.** (2006). Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Seperation and Purification Technology*, **50**, 62-70.
- Lei, L., Li, X. ve Zhang, X.** (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, **58**, 359–366.
- Lemić, J., Tomašević-Čanović, M., Adamović, M., Kovačević ve Milićević, S.** (2007). Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 317-323.
- Lei, L., Li, X. ve Zhang, X.** (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, **58**, 359-366.
- Lei, X., Li, M., Zhang, Z., Feng, C., Bai, W ve Suguira, N.** (2009). Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 746-750.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L.,** 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering* , **20**, 171-181.
- Liang, Z. ve Ni, J.** (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using integrated modification proocess. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 52-60.
- Lind, B.B., Ban Z., Byden S.** (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Biosource Technology*, **73**, 169-174.
- Lei L., Li X., Zhang X.** (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Seperation and Purification Technology*, **58**, 359-366.
- Loizidou, M., Townsend, R.P.** (1987). “Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite, and ferrierite”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1911-1916 .

- Maekawa, T., Liao, C. M., Feng, X. D.,** (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process, *Wat.Res.*, **29** (12) , 2643-2650.
- Mason, B. ve Sand, L.B.,** (1960). Clinoptilolite From Patagonia: The Relationship Between Clinoptilolite and Heulandite, *Am.Min.*, **45**, 341-350.
- Mari, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J. ve Seco, A.** (2010). Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, **44**, 2371-2379.
- McVeigh, R. and Weatherley, L.** (1999). Ammonium ion Removal from Secondary Effluent through Ion Exchange: The Effect of Biological Activity and the Presence of Other Cations, *Wat. Sci.Tech*, **40**(2), 143-149.
- Miles, A. and Ellis, T. G.,** 2001. Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Wat.Sci.Tech.* **43** (11) , 259-266.
- Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarriidis, Pr., Warchol, J. ve Godelitsas, A.** (2008). Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **108**, 162-167.
- Mortier, W. J. ve Pearce, J.R.** (1981). Thermal Stability Of The Heulandite Type Framework: Crystal structure Of The Calcium/Ammonium Form Dehydrate At 483 K, *AmMin*, **66**, 309-314.
- Mumpton, F.A.** (1978). Natural Zeolites : A New Industrial Mineral Commodity, in: Natural Zeolites : Occurrence, Properties and Use (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford.
- Mumpton, F.A.** (1960). Clinoptilolite Redefined, *The Am. Min.*, **45**, March-April, 351-369.
- Münch, E.V., and Barr, K.** (2001). Controlled Struvite Crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Wat. Res.*, **35**(1), 151-159.
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N. ve Naderpour, H.R.** (2008). Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N',N',N'-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 566-571.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C..** (1998). Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural New Zealand Zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **41**, 427-446.
- Ohlinger, K.N., Young T.M. and Schroeder E.D.** (1998). Predicting struvite formation in digestion, *Wat. Res.*, **32**, 3607-3614.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder E.D.** (1999). Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J. Environmental Engineering.*, **125**, 737- 730.
- Öter, Ö..** (2002). “Zeolitin Asit-Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre Koruma Uygulamaları”, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Özcan, P.** (2001). Mezbaha endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile azot giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sarioglu, M..** (2005). Removal of Ammonium from Municipal Wastewater Using Natural Turkish (Dogantepe) Zeolite, Separation and Purification Technology, **41**(1), 1-11.
- Sawyer, C. N. ve McCarty P. L.** (1978). Chemistry For Environmental Engineering, 3.Ed., McGraw Hill Inc., Singapore.
- Sarıkaya, Y.** (2005). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 6.baskı, syf. 1151.
- Şafak, A.** (2001). Çöp sızıntı suyu arıtımında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulama şekilleri ve hava ile sıyırmayla KOİ gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schoeman, J.J..** (1986). Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water, *Water SA*, **12**, 73-82.
- Schulze-Rettmer, R.,** 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat.Sci.Tech.*, **21**, 659-667.
- Seader, J. D. ve E. J.** (1998) Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Semmens, M.J.** (1984). Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, in *Zeoagriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, 623-671, Eds., Pon, W.G. and Mumpton, F.A.
- Shin, H. S., and Lee, S. M.** (1997). Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, *Environmental Tech.*, **19**, 283-290.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N.** (2001). Conditions influencing the precipitation magnesium ammonium phosphate, *Wat. Res.*, **17**, 4191-4199.
- Şafak, A.** (2001). Çöp sızıntı suyu arıtımında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulama şekilleri ve hava ile sıyırmayla KOİ gideriminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tatlı M. B.** (2006). Sıvı İnsan Atıklarında Struvit Çöktürmesi İle Azot Geri Kazanımının Uygulama Esasları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tunay, O., Kabdaşlı, I. ve Tatlı, M.B.** (2012). Nitrogen removal and recovery from human urine by struvite precipitation. *International Journal of Environment and Waste Management* 2009 - Vol. 3, No.3/4 pp. 382 - 392
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. ve Stensel, H.D.** (2003). Wastewater engineering : treatment and reuse. Metcalf & Eddy, Inc, McGraw-Hill, Boston.

- Tünay, O., Kabdaşlı, I., D. Orhon, and Kolçak, S.** (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Sci. Technol.*, **36**, . 225–228.
- Tünay, O., Zengin, G.E., Kabdaşlı, I., and Karahan, Ö.** (2004). Performance of Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and its Effect on Biological Treatability of Leather Tanning Industry Wastewaters. *Environmental Health Science A*. **39** (7), 1891-1902.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S..** (2005). Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, **40**, 3667-3674.
- Url 1:** <http://www.mindat.org/min-20964.html>; 09.02.2012.
- Url 2:** <http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>; 15.02.2012
- Ye, Z.L., Chen, S.H., Wang, S.M., Lin, L.F., Yan, Y.J., Zhang, Z.J. ve Chen, J.S..** (2010). Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 1083-1088.
- Yurtoğlu, A.** (2007) Minerolojik özellikleri belirlenmiş Türk klinoptilolillerinin amonyum giderim kapasiteleri. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yücel, H..** (1987). “Zeolitler ve Uygulama Alanları”, 3.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 391-402.
- Wang, Y.F., Lin, F. ve Pang, W.Q..** (2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 160-164.
- Weber, W.S..** (1972) Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, New York.
- Wen, D., Ho, Y.S. and Tang, X..** (2006). Comparative sorption kinetics of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **B133**, 252-256.
- Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J. Ve Moriyoshi Y..** (2005). Hydrothermal modification of natural zeolites to improve ammonium ions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**, 376-380.
- Wang, Y. ve Lin, F.** (2009). Synthesis of high capacity exchangers from a low-grade Chinese natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1014-1019.
- Wen, T., Zhang, X., Zhang, H.Q. ve Liu, J.D..** (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by zeolite adsorption together with chemical precipitation. *Water Science and Technology*, **61**, (8), 1941-1947.
- Zengin, G. E.** (2001). Deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ve bunun biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çakmak, M. E. (t.y.)** Adsorpsiyon Teorisi. Alındığı tarih: 05.02.2012, adres: <http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>

EKLER

EK A : Sentetik Çözelti ile Yükleme Deney Sonuçları

EK B : Sentetik Çözelti ileYüklenmiş Klinoptilolitlerin Rejenerasyon Deney Sonuçları

EK C : İdrar Çözeltileri ile Yükleme Deney Sonuçları

EK D :İdrar Çözeltileri ile Yüklenmiş Klinoptilolitın Rejenerasyon Deney Sonuçları

EK A : Sentetik Çözelti ile Yükleme Deneyleri Sonuçları

EK A.1**Çizelge A.1 : Sentetik çözelti ile yükleme deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
$\text{NH}_3\text{-N}_0$	2720 mg/L	
t(dakika)	pH	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)
0	6.62	-
5	7.05	74
10	7.15	107
20	7.38	111
30	7.16	384
35	7.05	610
40	6.98	749
43	6.99	717
45	6.99	750
48	6.93	918
50	6.89	999
53	6.87	1150
55	6.85	1242
70	6.77	1428
80	6.73	1800
82	6.74	1888

EK A.2**Çizelge A.2 : Sentetik çözelti ile yükleme deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	607 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
h_{kolon}	75 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
NH_3-N_0	1064 mg/L	
t(dakika)	pH	$NH_3-N(mg/L)$
0	6.00	-
5	6.63	453
10	7.21	96
20	7.31	62
30	7.16	71
35	7.09	102
40	6.99	151
45	6.85	251
50	6.77	283
53	6.74	294
55	6.71	346
58	6.67	441
60	6.66	387
62	6.65	496
65	6.64	570
68	6.61	500
70	6.56	506
75	6.53	567
80	6.50	644
90	6.45	629
100	6.40	712
110	6.37	779
120	6.34	829
130	6.31	892
140	6.30	921
150	6.25	919

EK B : Sentetik Çözelti ile Rejenerasyon Deneyleri Sonuçları

EK B.1

Çizelge B.1 : Sentetik çözelti ile yüklenmiş klinoptilolit rejenerasyon deney sonuçları

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
Yükleme süresi	82 dk.	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
Rejenerasyon Koşulları		
Debi	40 mL/dk.	
Rejenerasyon Çözeltisi	3 M NaCl	
t(dakika)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	6.62	-
15	6.64	3758
30	6.57	3447
45	6.60	3322
60	6.62	2028
75	6.65	1773
90	6.67	1391
105	6.68	1131
120	6.69	912
123	6.69	901
130	6.33	844
135	6.32	771
140	6.34	717
150	6.35	695
170	6.35	552
180	6.38	393

EK B.2

Çizelge B.2 : Sentetik çözelti ile yüklenmiş klinoptilolit rejenerasyon deney sonuçları

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	607 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
Yükleme süresi	150 dk.	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
Rejenerasyon Koşulları		
Debi	126.7 mL/dk.	
Rejenerasyon Çözeltisi	1 M NaCl	
t(dakika)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	6.47	-
2.5	6.28	317
5	6.33	634
10	6.36	1267
11	6.37	1394
15	6.38	1901
30	6.43	3801
45	6.46	5702
60	6.48	7602

EK C : İdrar Çözeltileri ile Yükleme Deneyleri Sonuçları

EK C.1**Çizelge C.1 : İdrar çözeltileri ile yükleme deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	855 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	95 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
h_{kolon}	75 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
NH_3-N_0	2474	
t(dakika)	pH	$NH_3-N(mg/L)$
0	6.72	-
10	7.16	120
20	6.98	188
30	6.89	455
40	7.16	959
45	7.09	1217
50	6.99	1499
60	6.85	1721
75	6.77	1909
90	6.74	2087
105	6.71	2197
120	6.67	2064
135	6.66	2366

EK C.2**Çizelge C.2 : İdrar çözeltileri ile yükleme deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
$\text{NH}_3\text{-N}_0$	3267 mg/L	
t(dakika)	pH	$\text{NH}_3\text{-N(mg/L)}$
0	6.78	-
10	7.61	219
20	7.49	150
30	7.46	492
40	7.41	1139
45	7.34	1478
50	7.23	1480
60	7.07	1971
75	6.92	2516
90	6.74	2613
110	6.70	2804
120	6.74	2759
135	6.57	2899
150	6.42	2936
165	6.45	3023
180	6.30	2947

EK C.3**Çizelge C.3 : İdrar çözeltileri ile yükleme deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	30 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	1.18 BV/sa	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
$\text{NH}_3\text{-N}_0$	3464 mg/L	
t(dakika)	pH	$\text{NH}_3\text{-N(mg/L)}$
0	7.74	531
5	7.60	434
10	7.62	376
15	7.64	308
20	7.57	258
25	7.52	206
30	7.43	185
35	7.35	167
40	7.28	146
45	7.28	163
60	7.00	141
75	6.93	107
90	6.92	91
120	7.30	346
125	6.90	427
130	6.86	554
135	6.91	592
150	6.90	1293
180	6.82	2312

**EK D :İdrar Çözeltileri ile Yüklenmiş Klinoptilolitın Rejenerasyon Deneyleri
Sonuçları**

EK D.3**Çizelge D.1 : İdrar çözeltileri ile yüklenmiş klinoptilolitın rejenerasyon deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	855 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	95 mL/dk.	
D _{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
Yükleme süresi	135 dk.	
h _{kolon}	75 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
Rejenerasyon Koşulları		
Debi	40 mL/dk.	
Rejenerasyon Çözeltisi	3 M NaCl	
t(dakika)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
0	-	-
3	7.24	4964
7	7.06	6460
9	7.05	6195
18	7.16	4065
27	7.25	2806
36	7.31	2053
ilk 18 min	-	4262
18-36 min	-	2871

EK D.3**Çizelge D.2 : İdrar çözeltileri ile yüklenmiş klinoptilolitın rejenerasyon deney sonuçları**

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	126.7 mL/dk.	
D_{kolon}	4.4 cm	
θ	5 BV/sa	
Yükleme süresi	180 dk.	
h_{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
Rejenerasyon Koşulları		
Debi	40 mL/dk.	
Rejenerasyon Çözeltisi	3 M NaCl	
t(dakika)	pH	NH₃-N(mg/L)
0	-	-
9	5.99	6016
18	5.93	5724
27	5.86	4769
36	5.8	4029
45	5.76	3280
İLK 18 min	-	4642
18-36 min	-	4034

EK D.3

Çizelge D.3 : İdrar çözeltileri ile yüklenmiş klinoptilolit rejenerasyon deney sonuçları

Yükleme Koşulları		
Klinoptilolit miktarı	1140 g	
Klinoptilolit boyutları	1-1.68 mm	
Debi	30 mL/dk.	
D _{kolon}	4.4 cm	
θ	1.18 BV/sa	
Yükleme süresi	180 dk.	
h _{kolon}	100 cm	
Ön işlem Koşulları	3 M NaCl 24 sa oda T°C	
Rejenerasyon Koşulları		
Debi	30 mL/dk.	
Rejenerasyon Çözeltisi	3 M NaCl	
t(dakika)	pH	NH ₃ -N(mg/L)
ilk 6	6.67	2563
6-12	6.51	6170
12-18	6.41	7566
18-24	6.25	8277
24-30	6.22	6784
30-36	6.28	5231
36-42	6.15	3901
42-48	6.14	3385

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Burçin COŞKUN

Doğum Yeri ve Tarihi: ANKARA-07.06.1983

Adres: Altintepe Mah. Zümrüt Apt. No:21/3 Maltepe İSTANBUL

E-Posta: coskunbur@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü(2009 Haziran)

Mesleki Deneyim :

04.09.2009- 31.03.2010: Namık Kemal Üniversitesi-Araştırma Görevlisi

31.03.2010-: İstanbul Teknik Üniversitesi-Araştırma Görevlisi(35. Madde)

Yayın Listesi:

Uluslararası Makale

Kabdaşlı I., Coşkun B., Ölmez-Hancı T., Tünay O., Arslan-Alaton I.. (2010) "Treatment of aqueous dimethyl phthalate by the combined electrocoagulation/Fenton process", Fresenius Environmental Bulletin, Vol. 8B, No. 19, s. 1677-1681.

Uluslararası Bildiri

Tünay O., Olmez-Hancı T., Kabdaşlı I. and Coşkun B.. (2011)"Evaluation of the optimal operation conditions using response surface methodology for the aqueous DMP solution by electrocoagulation", 12th International Conference on Environmental Science and Technology, 8-10 September, Rhodes, Greece.

Ulusal Bildiri

Coşkun, B., Ölmez-Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O.. (2011)"Endokrin Bozucu Dimetil Ftalat Kirleticisinin Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Fenton Prosesleri ile Arıtımının İncelenmesi", 1.Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü KÇKK, 17-20 Kasım, Tekirdağ.