

## Kaynağında ayrılmış idrardan magnezyum amonyum fosfat çöktürülmesi

Sibel BAŞAKÇILARDAN-KABAKCI\*, A. Nursen İPEKOĞLU, İlhan TALINLI

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

Kaynağında ayrılmış ve ayrı toplanmış insan idrarının tarımsal alanlarda gübre olarak kullanılması son yıllarda önem kazanmıştır. Evsel atıksu içinde hacimsel olarak %1'in altında bulunmasına rağmen, evsel atıksudaki azotun %80'i ve fosforun %60'ı idrardan gelmektedir. İdrarın kaynağında ayrılması ve depolanarak tarımsal alanlara uygulanması yararlı bir sistem gibi görünse de sistemin bir takım zorlukları ve riskleri mevcuttur. Bu çalışmada öncelikle idrar kompozisyonunun depolama süresince değişimi incelenmiş, daha sonra idrarın kaynağında ayrılması, depolanması ve tarımsal alanlara uygulanması sırasında karşılaşılan zorlukları azaltmak için idrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , magnezyum amonyum fosfat heksahidrat (MAF) formuna dönüştürülmüştür. 4/1 oranında seyrelmiş olan idrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$  molar konsantrasyonu 6 haftalık depolama süresi sonunda 0.009'dan 0.08 mol/l'ye yükselmiştir. pH 9.5 ve 10'da gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarında idrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$ 'unun %87'sinin reaksiyonda yer aldığı saptanmıştır. Minimum MAF çözünürlüğünün gerçekleştiği pH olan pH 10.7'de ise  $\text{NH}_3\text{-N}$  geri kazanımı %85.8'e düşmüş, buna karşılık  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ve Mg'un geri kazanılma yüzdeleri sabit kalmıştır (sırasıyla %99.3 ve %99.7). Ayrıca, reaksiyona giren  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ve Mg'un başlangıç molar konsantrasyon oranlarının reaksiyon verimini etkilediği, magnezyumun molar konsantrasyonunun diğer reaktanlara kıyasla fazla olması durumunda  $\text{NH}_3\text{-N}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  geri kazanımının arttığı saptanmıştır. İdrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$ 'un başlangıç konsantrasyonunun diğer reaktanlara göre fazla olması durumunda elde edilen çökeltinin MAF açısından daha saf olduğu görülmüştür. Elde edilen tüm katı fazlar kristal MAF olarak tanımlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** İdrar,  $\text{NH}_3\text{-N}$  geri kazanımı, Magnezyum amonyum fosfat heksahidrat.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Sibel BAŞAKÇILARDAN-KABAKCI. basakcilardan@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 35 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Nutrient recovery from source separated human urine" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.10.2005 tarihinde dergiye ulaşılmış, 30.11.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Precipitation of magnesium ammonium phosphate from source-separated urine

### Extended abstract

In recent years, utilization of source-separated human urine in agricultural farmlands instead of artificial mineral fertilizers has become a favourite method. Urine contributes about 80% of nitrogen and 60% of phosphorus to household wastewater, although it occupies less than 1% of the wastewater volume. Thus, separating urine from household wastewater and recovering the urinary nutrients can be considered as the most important step towards sustainable water and agriculture concepts.

Urine fraction utilized in agriculture for vegetation must be free of faeces. To ensure this criterion, urine and faeces are separated at specially designed toilets. Separation of urine in toilets is also known as source separation. Source separating toilets have two bowls where urine and a small amount of flush water are collected in front part of the bowl and the faeces in the back. After the separation urine and mixture passes flush water passes through a separate pipe system to a holding tank. Urine is collected by trucks and transported to storage tanks. When fertilizing season comes, urine is again transported by trucks and applied directly to farmland after being diluted with water.

Source separation and separate collection of human urine is mostly preferred in rural area, because small and simpler treatment units are used. Besides, nutrient discharges are minimized (eutrophication is reduced) and nutrient cycle is almost closed. Water is saved and fresh water which is used for flushing is reduced. Finally, the amount of artificial fertilizers which are used for vegetation is lowered.

Although source separation is beneficial, there are some disadvantages and risks regarding with the storage, transportation and application of human urine. Researches which have been performed up to now showed that transforming the urinary nutrients into solid state by certain processes minimize the drawbacks. If urine is processed to obtain a urine based solid fertilizer, urinary ammonia which is unstable in the holding tank is stabilized. The amount of urine which is needed to fertilize a farmland is reduced. Ammonia which loss during application is high if urine is applied to the farmland directly. This loss is much more lower when urine based solid fer-

tilizer is preferred. Besides, the amount of urine which is stored and transported decreases.

Due to high pH and high  $\text{NH}_3\text{-N}$  concentration of stored urine, magnesium ammonium phosphate hexahydrate (MAP) precipitation method is selected as the most appropriate processing method for stabilizing the urinary ammonia. MAP is a white crystalline compound having magnesium, nitrogen and phosphorus in equal molar concentrations. Apart from being a well known kidney stone, this compound is also known to form scales in wastewater treatment plants. MAP is a sparingly soluble salt and solubility decreases with increasing pH. Thus, its low solubility in water enables it to be used as a slow release fertilizer.

The present study involves the investigation of the unstable ammonia behaviour during the storage period and the precipitation of MAP from 4 times diluted and stored urine. As a first step, the change in  $\text{NH}_3\text{-N}$  concentration during the storage period was recorded. After determining the final  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  and Mg concentrations, MAP precipitation was achieved and optimum process conditions were identified. Each precipitate was identified by X-ray diffraction. FT-IR instrument was used to define the functional groups in each precipitate.

According to the results, 6 weeks stored urine contained 0.08 mol/l  $\text{NH}_3\text{-N}$ . As the storage period was extended to 14.5 weeks, the  $\text{NH}_3\text{-N}$  concentration reached up to 0.14 mol/l. During this period, pH of urine increased with time and the color of urine got darker. As a result of the pH increase, spontaneous precipitation of MAP and hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) was observed. 86.7% of urinary  $\text{NH}_3\text{-N}$  was reacted in precipitation reactions where the pH was adjusted as 9.5 and 10 separately. The percentage recovery of  $\text{NH}_3\text{-N}$  decreased to 85.8% at pH 10.7 which was known as the pH of minimum MAP solubility. In contrast, the percentage recovery of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  and Mg were constant in this pH range. Initial molar concentration ratio of  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  and Mg affected precipitation efficiency. According to the results, the percentage recovery of  $\text{NH}_3\text{-N}$  and  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  increased when the initial molar concentration of Mg was in excess. All the solid phases precipitated from the urine were positively identified as crystalline MAP. Furthermore, all of the precipitates contained  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4$ , O-H and N-H groups which were all detected in FT-IR analyses.

**Keywords:** Urine,  $\text{NH}_3\text{-N}$  recovery, Magnesium ammonium phosphate hexahydrate.

## **Giriş**

İnsan ve hayvan dışkılarının tarımsal alanlarda gübre olarak kullanılması çok eski bir yöntemdir. Fakat dışkının doğrudan tarımsal alanlara uygulanmasının neden olduğu salgın hastalıklar sonucunda birçok çiftçi bu yöntemi terk etmek zorunda kalmıştır. Yapılan çalışmalar, dışkı ile temas etmemiş idrarın iyi bir nutrient kaynağı olduğunu ortaya koymuş ve bulaşıcı hastalık riskinin dışkıya kıyasla daha az olduğunu göstermiştir (Sundin vd., 1999; Höglund vd., 2002-a-b). Ayrıca, idrarda çözünmüş halde bulunan nutrientler bitkiler tarafından kolayca alınabilecek formdadır. Bu nedenle idrarın dışkı ile temas etmeden toplanması ve tarımsal alanlara uygulanması gündemdedir (Otterpohl, 2002).

İdrarın evsel atıksu akımlarıyla karışmaması ve dışkı ile temas etmemesi için idrarı kaynağında ayırma ve ayrık toplama sistemi geliştirilmiştir (Hellström ve Kärrman, 1997; Hedberg, 1999; Günther, 2000). Mevcut şekliyle kaynağında ayırma sisteminde idrar, özel tuvaletler içinde dışkı ile temas etmeden ayrılır ve depolama tankında belirli bir seviyeye gelene kadar bekletilir. Bekletilmiş olan idrar daha sonra belirli zamanlarda tankerlerle çekilir veya kanallarla tarımsal bölgeye taşınır (Larsen vd., 2001; Vinnerås ve Jönsson, 2002).

İdrarın kaynağında ayrılarak depolanması ve daha sonra gübre olarak kullanılmasının sağladığı yararlar aşağıda sıralanmıştır:

- Merkezi atıksu arıtım ünitesine giden evsel atıksu akımında nutrient yükü azalır. Dolayısıyla yeterince arıtılmaksızın deşarj edilen atıksu içindeki nutrientlerin neden olacağı ötrofikasyon probleminin önüne geçilir.
- İdrarın iyi bir nutrient kaynağı olarak kullanılmasıyla, toprağa uygulanacak sentetik gübre miktarı azalır.
- Özel geliştirilmiş tuvaletlerde normal tuvaletlere kıyasla daha az su kullanılır. Böylece, kaynağında ayırma sisteminin tercih edilmesi sayesinde atıksuyu taşımak için harcanan temiz su miktarı azalır.
- Atıksu taşımak için kullanılan temiz suyun azaltılması ve nutrientlerin geri kazanılarak

nutrient döngüsünün kapatılması, mevcut arıtma sistemini sürdürülebilir çevre anlayışına bir adım daha yaklaştırır.

- İdrar ile dışkının hiçbir şekilde temas etmemesi nedeniyle pratikte idrarın patojenik bakterileri çok az içerdiği veya hiç içermediği kabul edilebilir. Böylece kaynağında ayrılmış idrar, güvenli olarak gübre yerine kullanılabilir.
- Kaynağında ayrılmış idrardan nutrientler geri kazanılırken dışkıdan da biyogaz üretilebilir, böylece hijyenik açıdan tarımsal alanlarda kullanılması uygun olmayan bir atıktan enerji elde edilebilir.

Her ne kadar kaynakta ayırma yöntemi pek çok avantaja sahip görünse de bu sistemin de kendine özgü dezavantajları vardır. Dezavantajlar, sisteme ait zorluklar ve riskler olarak karşımıza çıkmaktadır. Mevcut kaynağında ayırma sistemi üzerinde çalışmalar yapan birçok araştırmacı, sisteme ait zorlukları ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için öneriler getirmişlerdir (Jönsson vd., 1997; Hellström vd., 1999; Sundin vd., 1999; Adamsson, 2000; Lind vd., 2000; Höglund vd., 2000; Larsen vd., 2001; Lind vd., 2001; Höglund vd., 2002 (a-b); Behrendt vd., 2002; Udert vd., 2003 a-b-c; Pahl-Wostl vd., 2003; Bán ve Dave, 2004). Çalışmaların büyük bir kısmında idrarda bulunan nutrientlerin katı forma dönüştürülmesinin faydalı bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır. İdrarda çözünmüş olarak bulunan  $\text{NH}_3\text{-N}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 'ın birlikte katı faza geçirildiği en etkin yöntem magnezyum amonyum fosfat heksahidrat (MAF) çöktürülmesidir. İdrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 'un MAF olarak katı forma dönüş-türülmesinin sağlayacağı faydalar şu şekilde özetlenebilir:

- Depolama tanklarında uzun süre (>6 ay) bekletilen idrarda pH ve amonyak konsantrasyonu çok yüksektir. Bu nedenle, idrarın doğrudan tarımsal alanlara uygulanması sırasında amonyağın önemli bir kısmı gaz faza geçerek kayıp olur. Amonyağın daha kararlı bir bileşiğe dönüştürülmesi bu kayıpları azaltır.
- İdrar tarımsal alanlara doğrudan veya seyreltilerek uygulanmaktadır. Herhangi bir tarımsal alanı gübrelemek için kullanılması gereken idrar miktarı fazladır ve bu miktar seyreltmenin ya-

pıldığı yerlerde daha da artar. Miktardaki bu artış idrarın taşınması sırasında zorluklar çıkarır. Fakat idrardaki nutrientler katı forma dönüştürülebilirse idrarın taşınması sırasında yaşanan problemlerin de önüne geçilir (Lind vd., 2000; Lind vd., 2001; Bán ve Dave, 2004).

- İdrarın bazı topraklarda tuzluluk sorunu oluşturacağı bilinmektedir. İdrardaki nutrientleri kullanarak elde edilen gübrelerin bu soruna neden olmayacağı düşünülmektedir.
- İdrarın doğrudan tarımsal alanlara uygulanması nedeniyle idrardaki ilaç ve hormon kalıntılarını doğrudan toprağa ve oradan da bitkilere geçebilir. Nutrientlerin katı bir gübre olarak geri kazanılmasıyla bu risk en aza indirilebilir (Larsen vd., 2004).

Kaynaklarda insan idrarından MAF çöktürülmesine ilişkin az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle fosfor geri kazanılmış, reaksiyon sonrası geride kalan azot zeolit ya da vollastonit üzerine adsorplanmıştır (Lind vd., 2000; Bán ve Dave, 2004). Sözü edilen araştırmalarda taze idrar kullanılmış, üre hidrolizi tamamlandıktan sonra molaritesi oldukça artan  $\text{NH}_3\text{-N}$  üzerinde ayrıntılı araştırma yapılmamıştır. Ayrıca, elde edilen katı fazın karakterizasyonu yapılmadığı için bu fazlar sentetik gübrelerle kıyaslanamamaktadır.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen araştırmalardan farklı olarak seyreltilmiş ve depolanmış idrar kullanılmıştır. Depolama süresince idrar pH'sı ve  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonu incelenmiştir. Gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarında idrardaki tüm amonyak azotunun geri kazanılması hedeflenmiştir. Ayrıca, elde edilen çöktürme faz analizleriyle tanımlanmıştır.

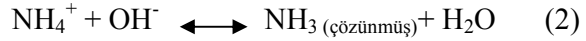
### İdrarın depolanması

Yetişkin insanın bir yılda attığı taze idrar yaklaşık 1.5-2 kg azot, 0.15-0.2 kg fosfor ve 0.4-0.5 kg potasyum içermektedir (Vinnerås ve Jönsson, 2002). Taze idrarla atılan azotun yaklaşık %80'inin üre formunda olduğu bilinmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda, idrarın borularla taşınması esnasında ürenin Eşitlik 1 gereğince amonyum ve bikarbonat iyonlarına bozunduğu belirlenmiştir (Hellström vd., 1999; Udert vd., 2003 a-b).

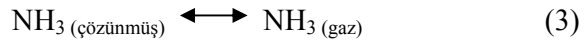
ürez



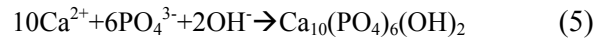
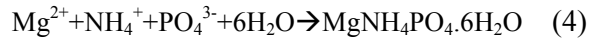
Hidroliz aşaması sonucu oluşan amonyum iyonu ile çözülmüş amonyak Eşitlik 2'de belirtildiği üzere dengededir.



İdrarda çözülmüş halde bulunan amonyak ise gaz halindeki amonyak ile dengededir (Eşitlik 3).



Sonuç olarak, idrardaki ürenin hidrolizi süresince idrarın çözülmüş  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonu ve pH'sı artar. İdrar pH'sının artması ile çözülmüş halde bulunan  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$ , un birbirleriyle olan dengeleri değişir ve aşağıdaki reaksiyonlar gereği MAF ve hidroksiapatit (HAP) oluşur (Udert vd., 2003 a-b).



### Magnezyum amonyum fosfat çöktürülmesi

Magnezyum amonyum fosfat heksahidrat (MAF,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), eşit molar konsantrasyonda magnezyum, azot ve fosfor içeren kristal bir bileşiktir. MAF, sıkça karşılaşılan böbrek taşlarından biri olmasının yanı sıra atıksu arıtma sistemlerine ait ekipmanlarda ve borularda kabuk olarak da görülmektedir (Grases vd., 1996; Ohlinger vd., 1999; Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000; Hirasawa vd., 2002; Nelson vd., 2003). Günümüzde ise MAF çöktürme yöntemi, atıksulardan fosforun geri kazanılması için etkin bir yöntem olarak öne sürülmektedir (Morse vd., 1998). Ayrıca çözümlülüğü oldukça düşük olan MAF, içerdiği azot ve fosfor nedeniyle iyi bir yavaş salınımlı gübre olarak da bilinir (Li vd., 1999; Liberty vd., 2001; Ueno ve Fujii, 2001; Doyle ve Parsons, 2002; Hirasawa vd., 2002).

Çözülmüş halde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonları 4. eşitlikte belirtilmiş olan reaksiyon gereği MAF bileşimini oluşturmaktadır. MAF

oldukça güç çözünen bir tuzdur ( $pK_{sp}$ : 13.5, 20°C) ve MAF'ı oluşturan iyonların çözeltideki konsantrasyonları çözeltinin pH'sına bağlıdır. pH'nın artmasıyla çözeltideki  $NH_4^+$  iyonlarının konsantrasyonu azalır,  $PO_4^{3-}$  konsantrasyonu artar. Bu özelliğinden dolayı MAF çözünürlüğünün minimum olduğu bir pH değeri vardır. Teorik olarak bu değer 10.7 olarak hesaplanırsa da pratikte bulunan optimum pH değeri 8.9 ile 10.7 arasında değişmektedir.

MAF çöktürme prosesinin verimi çözeltinin aşırı doygunluğuna, sıcaklığına, pH'sına ve çözeltideki yabancı iyonların varlığına bağlı olarak değişmektedir (Bouropoulos ve Kout-soukos, 2000, Ohlinger vd., 1998; Stratful vd., 2001; Nelson vd., 2003).

## Materyal ve yöntem

### İdrar numunelerinin hazırlanması ve depolanması

Mevcut şekliyle uygulanan kaynağında ayırma ve depolama sistemini simule edebilmek için 7 yetişkinden (yaşları 24 - 27 arasında değişen 4 kadın-3 erkek) 24 saatlik idrar toplanarak karıştırılmıştır. Karıştırılmış idrardan 50 ml'lik numuneler alınmış, ayrı ayrı cam kavanozlara konulmuş ve deiyonize su ile 4/1 oranında seyreltilmiştir. Seyreltmenin hemen arkasından numune alınarak başlangıç pH'sı ölçülmüş,  $NH_3-N$  ve  $PO_4^{3-}-P$  analizleri yapılmıştır. Kava-nozların ağzı sıkıca kapatılarak seyreltilmiş olan idrarlar en az 6 hafta (en fazla 5 ay) süresince bekletilmiştir.

### MAF çöktürülmesi

Bekletme süresinin sonunda idrar filtrasyona tabi tutularak kendiliğinden oluşan çökelti uzaklaştırılmıştır. Çöktürme reaksiyonları 250 ml'lik cam beherler içinde gerçekleştirilmiş ve işlem süresince beherlerin ağzı açık tutulmuştur.

Magnezyum ve fosfor açısından oldukça fakir olan bekletilmiş idrardaki  $NH_3-N$ 'un tamamını katı faza aktarabilmek için analitik saflıkta  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ve  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  kullanılmıştır. Reaksiyon süresince pH, 1N ve 5N NaOH ile ayarlanmıştır. Reaksiyonun pH kontrolü WTW-Inolab marka pH metre ile yapılmıştır. Bütün

çöktürme reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Deneyler, idrardan MAF'ın en verimli şekilde çöktürüleceği optimum pH'nın bulunması ve başlangıç anındaki  $NH_3-N$ ,  $PO_4^{3-}-P$  ve Mg'un molar konsantrasyon oranlarının çöktürme verimine etkisini tespit etmek üzere tasarlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak sabit N:P:Mg başlangıç mol oranında (1.09:1:1.09) çözelti pH'ları 9, 9.5, 10 ve 10.7 olacak şekilde ayarlanmış ve ayrı ayrı çöktürme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 1 saatlik reaksiyon süresince çözelti pH'sı sabit tutulmuştur.

Optimum pH'nın saptanmasının ardından idrar numunelerinin N:P:Mg başlangıç mol oranları 1:1:1, 1:1:1.13, 1.09:1:1.09, 1:1.2:1, 1.24:1:1 olacak şekilde ayarlanmış ve sabit pH 'da (pH 9.5) çöktürme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonların başında ve sonunda çözelti hacmi kaydedilmiş ve Mg,  $NH_3-N$  ve  $PO_4^{3-}-P$  molar konsantrasyonları saptanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda her bir reaktanın (Mg,  $NH_3-N$  ve  $PO_4^{3-}-P$ ) çökelti fazına geçen miktarı geri kazanım yüzdesi olarak ifade edilmiştir. Eşitlik 6, 7 ve 8'de "b" başlangıç, "s" son ve "gk" geri kazanım ifadelerini göstermektedir.

$$\left( \frac{(Mg)_b - (Mg)_s}{(Mg)_b} \right) \times 100 = \%Mg_{gk} \quad (6)$$

$$\left( \frac{(PO_4^{3-}-P)_b - (PO_4^{3-}-P)_s}{(PO_4^{3-}-P)_b} \right) \times 100 = \%P_{gk} \quad (7)$$

$$\left( \frac{(NH_3-N)_b - (NH_3-N)_s}{(NH_3-N)_b} \right) \times 100 = \%N_{gk} \quad (8)$$

### Kullanılan metotlar

Bütün analizler standart metotlara uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998).  $PO_4^{3-}-P$  analizleri için "4500-P Vanadomolybdophosphoric acid Colorimetric Method" yöntemi,  $NH_3-N$  analizleri için "4500  $NH_3$  B and C Distillation and Titration Method" yöntemi kullanılmıştır. İdrardaki Mg, Ca ve K konsantrasyonları atomik

absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer, 1100-B) ile ölçülmüştür.

Her bir deneyden elde edilen çökeltiler 40 °C’de 48 saat kurutulmuş, böylece kristal suyunun kaybedilmesi önlenmiştir (Ohlinger vd., 1998). Çökeltinin faz analizi ve kristalinitesi Philips PW 1710 marka X-ray difraksiyon cihazı ile belirlenmiştir (Adım genişliği: 0.07°, İlk açı: 10.035°, Tarama aralığı: 59.92). Çökeltideki fonksiyonel gruplar, FT-IR spektroskopisinin (Perkin-Elmer, SpectrumOne) UATR ( Universal Attenuated Total Reflectance) elemanı kullanılarak 650-4000cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında tanımlanmıştır.

## Deneysel çalışma sonuçları

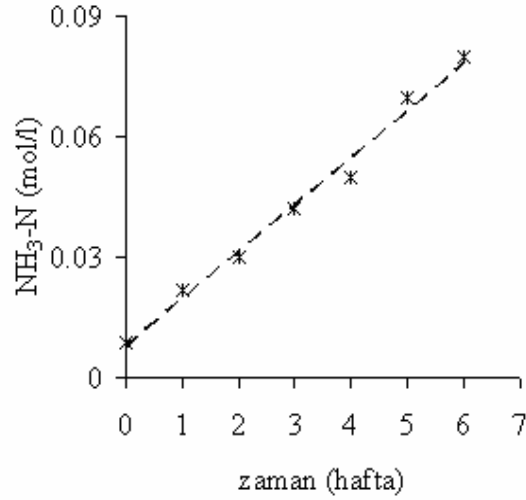
### İdrarın depolanması

Yapılan analizlere göre seyreltilmemiş taze idrarda NH<sub>3</sub>-N’u molar konsantrasyonunun 0.026 mol/l ile 0.038 mol/l arasında, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P’u molar konsantrasyonunun ise 0.019 mol/l ile 0.026 mol/l arasında değiştiği saptanmıştır. Alınan bir taze idrar numunesinin 4/1 oranında seyrelmesiyle NH<sub>3</sub>-N molar konsantrasyonu 0.009 mol/l’e düşmüş, altı haftalık depolama süresinin sonunda bu değer 0.08 mol/l olarak saptanmıştır. Diğer bir ifadeyle üre hidrolizi sonucunda idrardaki NH<sub>3(aq)</sub> konsantrasyonu zamanla artmıştır. İdrardaki NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonunun hafta bazında değişimi Şekil 1’ de görülmektedir.

Altı haftalık bekleme süresince pH’nın 6.4’den 9.4 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Bekletilen idrar numunelerinde 2. hafta içerisinde kendiliğinden çökelti oluşmaya başladığı görülmüştür.

Kalsiyum fosfat tuzlarının ve MAF’ın çökmeye başlamasıyla idrardaki Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P iyonlarının molar konsantrasyonu düşmüş fakat ürenin hidrolizi neticesinde NH<sub>3</sub>-N molar konsantrasyonu hızla artmıştır. Bu nedenle NH<sub>3</sub>-N:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P oranı zamanla değişmiştir ve altıncı hafta sonunda bu oran 11.7’ye ulaşmıştır. Bekleme süresinin daha da uzamasıyla (14.5 hafta sonunda) NH<sub>3</sub>-N:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P oranının 49.5 değerine kadar çıktığı tespit edilmiştir. İdrarın depolanması sırasında reaktörlerin içine herhangi bir

şekilde üreaz enzimi sağlayacak bir katkı eklenmediğinden, hidrolizin idrar içinde mevcut üreaz enzimiyle katalizlendiği düşünülmektedir.



Şekil 1. 4/1 oranında seyrelmiş idrarda NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonunun zamanla değişimi

Mevcut ayırma ve depolama sistemlerinde üreaz enzimi üreten bakterilerin kanallarda ve depolama tankında buldukları ve üre hidrolizinin tuvalet içinde başlayıp depolama tankında devam ettiği kaynaklardaki çalışmalardan anlaşılmaktadır. Ayrıca bu kaynaklarda hidroliz aşamasının neredeyse bir günden az sürede tamamlandığı belirtilmiştir (Hellström vd., 1999 ve Udert vd., 2003 a-b).

### MAF çöktürmesi

Her bir çöktürme işleminde ve tekrarlanabilirlik için yapılan deneylerde bekletilmiş idrar içeren yeni bir cam kavanoz açıldığından başlangıç NH<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P konsantrasyonu her deneme için farklıdır. Çöktürme reaksiyonlarında kullanılan bekletilmiş idrarların NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonu 0.098 mol/l ile 0.124 mol/l arasında değişmektedir.

### Optimum pH’ın saptanması

Depolama süresince idrardaki PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P’un yaklaşık %30’u, Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup>’un %90’ı kendiliğinden çökelen fazlar nedeniyle kaybedilmektedir. Bu nedenle çözeltide istenilen N:P:Mg oranına ulaşmak için analitik saflıkta MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O eklenmiştir. Çekirdeklerin olu-

şumu pH 7.2'de başlamış, pH'nın artmasıyla oluşan çökelti miktarında da artma gözlemlenmiştir.

Farklı pH'larda ve sabit başlangıç N:P:Mg molar konsantrasyon oranında (1.09:1:1.09) gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarında, NH<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve Mg'un geri kazanılma yüzdeleri Şekil 2'de gösterilmiştir.

pH 9'un üzerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda NH<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve Mg'un geri kazanılma yüzdelerinin birbirine yakın olduğu saptanmıştır. pH 9'da NH<sub>3</sub>-N'un %85.4'ü geri kazanılırken, bu değer pH 9.5 ve pH 10'da %87'ye yükselmiştir. Minimum MAF çözünürlüğünün görüldüğü pH olan 10.7'de gerçekleştirilen reaksiyonda ise idrardaki NH<sub>3</sub>-N'un ancak %85.8'i reaksiyonda yer alarak çökelti fazına geçmiştir. Reaksiyon pH'sının 9 olması durumunda PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un %98.2'si ve Mg'un %98.7'si çökelti fazına geçerken, pH 9.5'da bu değerler sırasıyla %99.3 ve %99.7 olarak bulunmuştur. Reaksiyonun ayrı ayrı pH 10 ve 10.7'de gerçekleştirilmesinde ise PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve Mg'un geri kazanılma yüzdeleri hemen hemen değişmemiştir.

İncelenen pH aralığında NH<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve Mg'un geri kazanılma yüzdelerinin reaksiyon pH'sından çok fazla etkilenmemiştir. Bu nedenle, NH<sub>3</sub>-N geri kazanımının %87'lere ulaştığı pH 9.5, optimum proses pH'sı olarak belirlenebilir.

#### **Optimum N:P:Mg oranının saptanması**

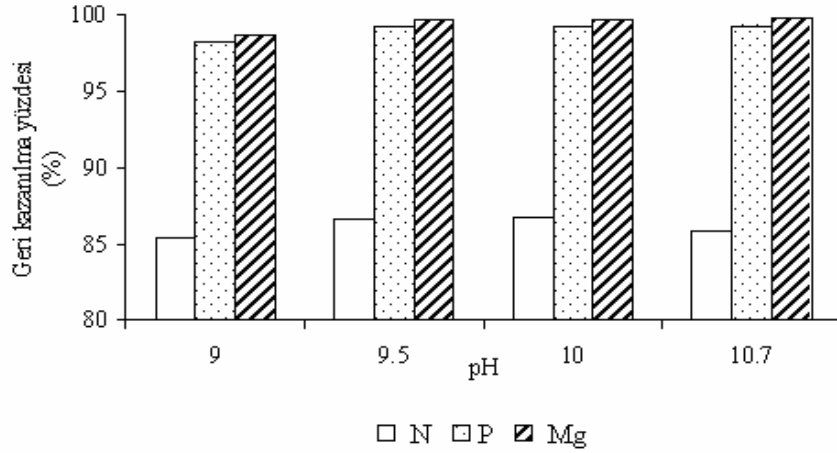
Yapılan deneyler, NH<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve Mg'un geri kazanılma yüzdelerinin başlangıç molar N:P:Mg oranından etkilendiğini ortaya koymuştur. pH 9.5'da ve farklı oranlarda reaktanların birleşmesiyle gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarında NH<sub>3</sub>-N geri kazanımını %85 ile %92 arasında değiştirmektedir (Şekil 3). Aynı şartlarda Mg'un %90'dan fazlası, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un ise %85'den fazlası reaksiyona girerek çökelti fazına geçmiştir. Ayrıca, reaksiyon bitiminde idrarda kalan NH<sub>3</sub>-N, Mg ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un konsantrasyonunu sadece Mg ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un başlangıç molar konsantrasyonlarının belirlediği anlaşılmaktadır.

Reaksiyonda kullanılan Mg ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un molar konsantrasyonlarının NH<sub>3</sub>-N'un molar konsantrasyonundan fazla olması durumunda idrardaki NH<sub>3</sub>-N'unun geri kazanılma yüzdesi artmıştır. N:P:Mg oranı 1:1.2:1 iken idrardaki NH<sub>3</sub>-N'unun %90.3'ü reaksiyona girmiş, aynı oran 1:1:1.13 olarak ayarlandığında ise NH<sub>3</sub>-N'un %92'si reaksiyonda yer almıştır.

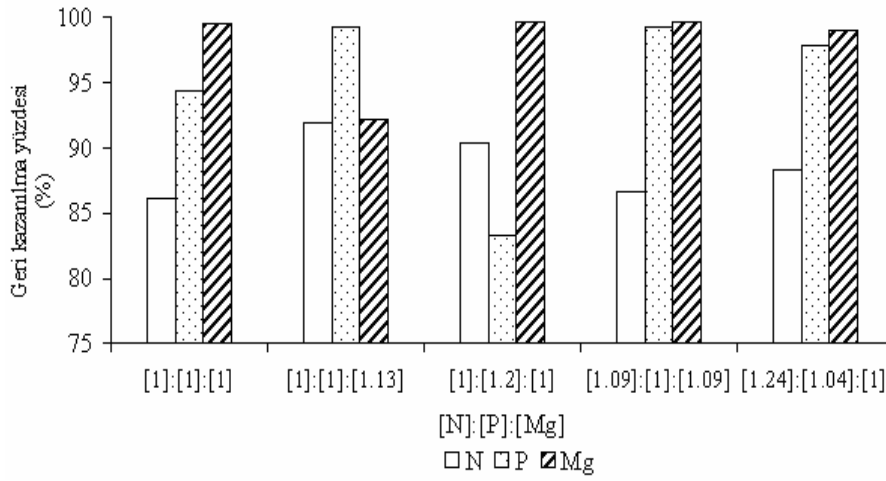
NH<sub>3</sub>-N'un geri kazanılması hedeflendiğinde göz önüne alınması gereken iki unsurdan biri reaksiyonda PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un fazla olması durumunda NH<sub>3</sub>-N geri kazanımı artarken Mg'un geri kazanılma yüzdesinin neredeyse değişmemesi, buna karşılık, reaksiyonun bitiminde çözültide kalan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P konsantrasyonunun artmasıdır. Çöktürme reaksiyonundan sonra geride kalan idrarın fosfat içermesi istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P'un NH<sub>3</sub>-N ve Mg'a kıyasla fazla olması önerilmemektedir. İkinci unsur ise reaksiyonda Mg'un PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve NH<sub>3</sub>-N'a kıyasla fazla olmasının reaksiyon verimini olumlu yönde etkilemesidir. Bu durumda NH<sub>3</sub>-N geri kazanımı hedefleniyorsa, Mg'un başlangıç molar konsantrasyonu diğer reaktanlara kıyasla fazla olmalıdır. Her ne kadar Mg'un reaksiyonda fazla olması PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve NH<sub>3</sub>-N geri kazanımını olumlu yönde etkilese de, çöktürme reaksiyonundan sonra geride kalan idrarda Mg miktarının fazla olmaması için N:Mg oranının 1.13'den küçük olması gerektiği görülmektedir. Çünkü bu oranda başlangıçta eklenen Mg'un %7.8'i idrarda kalmaktadır.

#### **MAF'ın karakterizasyonu**

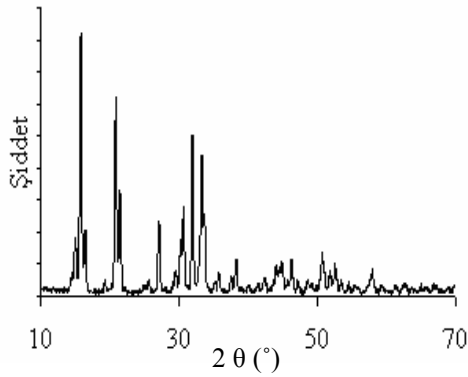
MAF çöktürme prosesi idrar gibi çok karmaşık bir çözültide gerçekleştirildiği için elde edilen çökeltinin bir veya birden çok faz içermesi beklenebilir. Bu nedenle elde edilen çökeltilerin tanımlanması için faz analizi yapılmıştır. Farklı şartlarda çöktürülen fazların Şekil 4-8 arasında gösterilmiş olan X-ray difraksiyon analizleri Şekil 8'de gösterilmiş olan referans X-ray difraksiyon analizi ile kıyaslanmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda elde edilen katı fazın kristal MAF olduğu doğrulanmıştır.



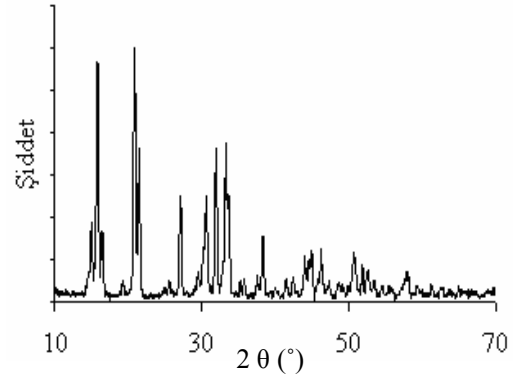
Şekil 2. N, P ve Mg'un geri kazanılma yüzdelерinin pH ile değişimi



Şekil 3. Sabit pH'da N, P ve Mg'un geri kazanılma yüzdelерinin başlangıç molar konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi



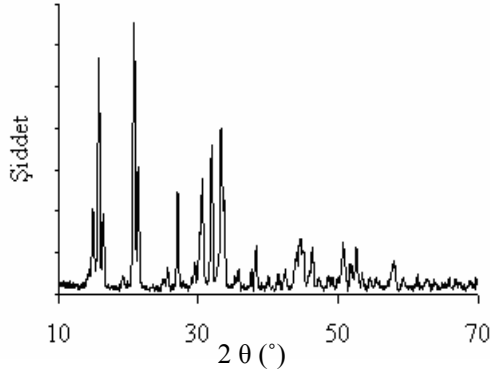
Şekil 4. Başlangıç N:P:Mg oranının 1:1:1 olması durumunda elde edilen katı fazın X-ray difraksiyon analizi



Şekil 5. Başlangıç N:P:Mg oranının 1:1:1.13 olması durumunda elde edilen katı fazın X-ray difraksiyon analizi

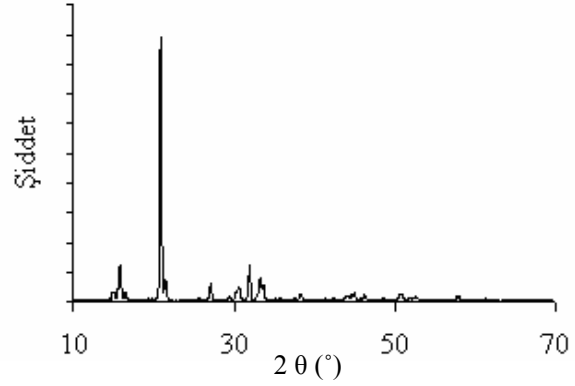


İdrardaki  $\text{NH}_3\text{-N}$  molar konsantrasyonunun  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ve  $\text{Mg}$ 'a kıyasla fazla olması durumunda elde edilen çökeleğin MAF açısından daha saf olduğu öne sürülebilir. Çünkü karakteristik piklerin bu örnekte daha şiddetli olduğu fark edilmiştir (Şekil 7).

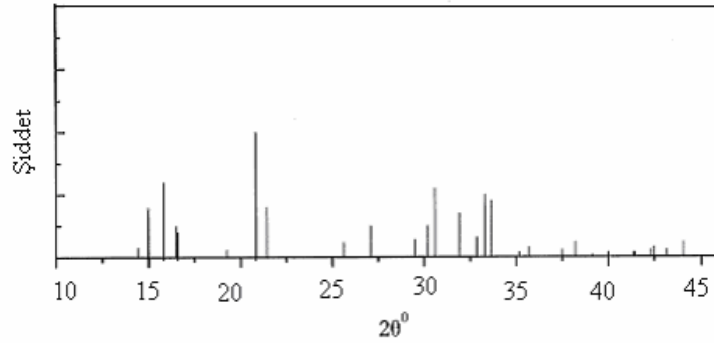


Şekil 6. Başlangıç  $\text{N:P:Mg}$  oranının 1:1.2:1 olması durumunda elde edilen katı fazın X-ray difraksiyon analizi

Elde edilen çökeltilerin MAF dışında başka bir bileşik içermesi ihtimalini araştırmak için çökeltilerin FT-IR analizleri (Şekil 9) yapılmış, çökeltilerdeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.



Şekil 7. Başlangıç  $\text{N:P:Mg}$  oranının 1.24:1:1 olması durumunda elde edilen katı fazın X-ray difraksiyon analizi



Şekil 8. Saf MAF'a ait X-ray difraksiyon analizi (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000)

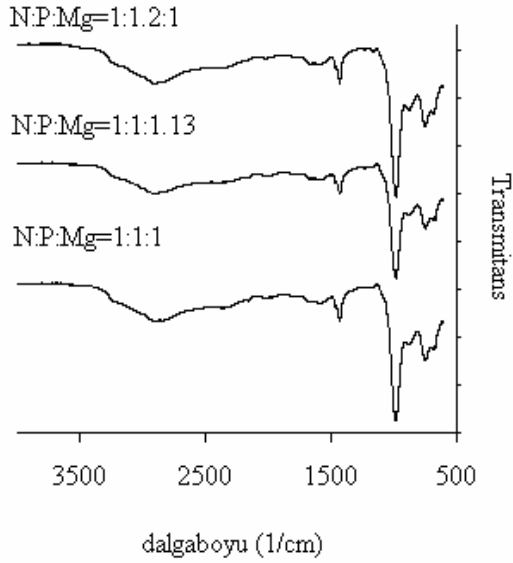
MAF,  $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda görülen antisimetrik  $\text{PO}_4^{3-}$  bandı,  $1429\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda görülen antisimetrik  $\text{NH}_4^+$  bandı ve  $2750\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda görülen geniş O-H ve N-H bantlarıyla tanımlanmaktadır. Belirtilen tüm karakteristik bantlar elde edilen çökelti fazlarında da görülmüştür. Diğer bir ifadeyle, elde edilen FT-IR grafikleri, çökeltilerde MAF'ı oluşturan fonksiyonel gruplar dışında herhangi bir bileşiğe ait fonksiyonel grup olmadığını göstermektedir.

## Sonuçlar

İdrarın kaynağında ayrılması, depolanması ve tarımsal alanlarda uygulanması sırasında karşı-

laşılan zorlukları minimize etmek üzere idrarda bulunan amonyak azotunun değerli bir gübre olan MAF formuna dönüştürülmesini hedefleyen bu çalışmada aşağıda belirtilmiş olan sonuçlara varılmıştır:

- 1) Laboratuvar ortamında depolanan idrarın hidroliz hızı oldukça düşüktür. Öyle ki, depolama süresi 6 haftadan 14.5 haftaya çıkarıldığında ürenin ancak %72'si hidroliz olmuştur.
- 2) 4/1 oranında seyrelmiş ve 6 hafta bekletilmiş idrarın ulaştığı  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonunun 8.9 katıdır.
- 3) İdrarda bulunan  $\text{NH}_3\text{-N}$ ' unun %85'den fazlasını ve  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ' unun (bekletilmiş idrarda bu



Şekil 9. Farklı başlangıç molar koşullarda elde edilen katı fazların FT-IR spektrumları

lunan  $\text{PO}_4^{3-}$ -P ve reaktan olarak eklenen  $\text{PO}_4^{3-}$ -P'nin toplamı) %99'dan fazlasını geri kazanabilmek için optimum reaksiyon pH'sının 9.5 olması gerekmektedir.

4)  $\text{NH}_3$ -N kayıplarının az olması için reaksiyon pH'sı 9.5'ün üzerinde olmamalıdır.

5)  $\text{NH}_3$ -N'unun MAF olarak geri kazanılma verimini arttırmak için Mg'un molar konsantrasyonu  $\text{PO}_4^{3-}$ -P ve  $\text{NH}_3$ -N konsantrasyonuna kıyasla fazla olmalıdır.  $\text{NH}_3$ -N geri kazanımının %92 olduğu N:P:Mg molar oranı 1:1:1.13'dur. Bu oran pH 9.5'de gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonu için optimum reaktan molar oranıdır.

6) Belirtilen şartlarda elde edilen çökeltide dominant faz kristal MAF'tır.

7) FT-IR sonuçlarına göre çökelti fazı içinde  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , N-H ve O-H gruplarından başka fonksiyonel gruplara rastlanmamıştır.

## Kaynaklar

Adamsson, M. (2000). Potential use of human urine by greenhouse culturing of microalgae (*Scenedesmus acuminatus*), zooplankton (*Daphnia magna*) and tomatoes (*Lycopersicon*), *Ecological Engineering*, **16**, 243-254.

APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Ed., Washington D.C.

Bán, Z.S. ve Dave, G. (2004). Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through

struvite crystallisation and zeolite adsorption, *Environmental Technology*, **25**, 111-121.

Behrendt, J., Arevalo, E., Gulyas, H., Niederste-Hollenberg, J., Niemiec, A., Zhou, J. ve Otterpohl, R. (2002). Production of value added products from separately collected urine, *Water Science and Technology*, **46**, 341-346.

Bouropoulos, N.Ch. ve Koutsoukos, P.G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth*, **213**, 381-388.

Doyle, J.D.ve Parsons, S.A. (2002). Struvite formation, control and recovery, *Water Research*, **36**, 3925-3940.

Grases, F.,Söhnel, O., Vilacampa, A.I. ve March, J.G. (1996). Phosphates precipitating from artificial urine and fine structure of phosphate renal calculi, *Clinica Chimica Acta*, **244**, 45-67.

Günther, F. (2000). Wastewater treatment by greywater separation: outline for a biologically based greywater purification plant in Sweden. *Ecological Engineering*, **15**, 139-146.

Hedberg, T. (1999). Attitudes to traditional and alternative sustainable sanitary systems. *Water Science and Technology*, **39**, 5, 9-16.

Heinonen-Tanski, H. ve Wijk-Sijbesma, V.C. (2005). Human excreta for plant production, *Bioresource Technology*, **96**, 403-411.

Hellström, D. ve Kärrman, E. (1997). Exergy analysis and nutrient flows of various sewerage systems, *Water Science and Technology*, **35**, 9, 135-144.

Hellström, D., Johansson, E., ve Grennberg, K. (1999). Storage of human urine: acidification as a method to inhibit decomposition of urea, *Ecological Engineering*, **12**, 253-269.

Hirasawa, I., Kaneko, S., Kanai, Y., Hosoya, S., Okuyama, K. ve Kamahara, T. (2002). Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed-type crystallizer, *Journal of Crystal Growth*, **237-239**, 2183-2187.

Höglund, C., Ashbolt, N., Stenström, T.A., Svensson L. (2002 a). Viral persistence in source separated human urine, *Advances in Environmental Research*, **6**, 265-275.

Höglund, C., Stenström, T.A. ve Ashbolt, N. (2002 b). Microbial risk assessment of source-separated urine used in agriculture, *Waste Management Research*, **20**, 150-161.

Höglund, C., Vinnerås, B., Stenström, T.A. ve Jönsson, H. (2000). Variation of chemical and microbial parameters in collection and storage tanks for source separated human urine, *Journal of Envi-*

- ronmental Science and Health*, **A35**, 8, 1463-1475.
- Jönsson, H., Stenstrom, T.A., Svensson, J. ve Sundin, A. (1997). Source separated urine- nutrient and heavy metal content, water saving and faecal contamination, *Water Science and Technology*, **35**, 9, 145-152.
- Larsen, T.A., Peters, I., Alder, A., Eggen, R., Maurer, M. ve Muncke, J. (2001). The toilet for sustainable wastewater management, *Environmental Science and Technology*, **May 1**, 193A-193A.
- Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A., Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Biotechnology*, **113**, 295-304.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L. ve Hao, X.D. (1999). Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *Waste Management*, **19**, 409-415.
- Liberti, L., Petruzzelli, D. ve DeFlorio, L. (2001). Rem Nut ion exchange plus struvite precipitation process, *Environmental Technology*, **22**, 1313-1324.
- Lind, B.B., Ban, Z. ve Bydén, S. (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Bioresource Technology*, **73**, 169-174.
- Lind, B.B., Ban, Z. ve Bydén, S. (2001). Volume reduction and concentration of nutrients in human urine, *Ecological Engineering*, **16**, 561-566.
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *The Science of the Total Environment*, **212**, 69-81.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L. ve Hesterberg, D.L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Bioresource Technology*, **89**, 229-236.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. ve Schroeder, E.D. (1998). Predicting struvite formation in digestion, *Water Research*, **32**, 12, 3607-3614.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. ve Schroeder, E.D. (1999). Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, August, 730-737.
- Otterpohl R. (2002). Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance, *Water Science and Technology*, **45**, 3, 149-158.
- Pahl-Wostl C., Schönborn, A., Willi N., Muncke J. ve Larsen T.A. (2003). Investigating consumer attitudes towards the new technology of urine separation, *Water Science and Technology*, **48**, 1, 57-65.
- Rusu, V.M., How Ng, C., Wilke, M., Tiersch, B., Fratzi, P., Peter, M.G., 2005. Size controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials, *Biomaterials*, **26**, 5414-5426.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. ve Lester, J.N. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate, *Water Research*, **35**, 17, 4191-4199.
- Sundin, K.A., Leeming, R.L. ve Stenström, T.A.B. (1999). Degradation of faecal sterols in urine for assessment of faecal cross-contamination in source separated human urine and urine storage tank sediment, *Water Research*, **33**, 9, 1975-1980.
- Udert, K., Larsen, T.A. ve Gujer, W. (2003 a). Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine - collecting system, *Water Research*, **37**, 2571-2582.
- Udert, K., Larsen, T.A. ve Gujer, W. (2003 b). Estimating the precipitation potential in urine - collecting systems, *Water Research*, **37**, 2667-2677.
- Udert, K.M., Fux, C., Münster, M., Larsen, T.A., Siegrist, H. Ve Gujer, W. (2003 c). Nitrification and autotrophic denitrification of source separated urine, *Water Science and Technology*, **48**, 1, 119-130.
- Ueno, Y. ve Fujii, M. (2001). Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, *Environmental Technology*, **22**, 1373-1381.
- Vinnerås, B. ve Jönsson, H. (2002). The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater, *Bioresource Technology*, **84**, 275-282.