



MEZBAHA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMEŞİ İLE AZOT GİDERİMİ

Işık KABDAŞLI, Pelin ÖZCAN ve Olcay TÜNEY

İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak, 34469, İstanbul

Öz: Bu çalışmada mezbaha endüstrisi kesim ve et işleme atıksularından amonyağın yanısıra organik madde gideriminin hedeflendiği MAP çöktürmesinin arıtma şemasındaki yeri belirlenerek uygulama esasları tanımlanmıştır. Deneysel çalışmanın yürütüldüğü kesim ve et işleme operasyonlarının gerçekleştirildiği bir fabrikadan alınan numunelerin karakteri 2100-2425 mg/l KOİ, 250-260 mg/l TKN, 210-220 mg/l NH₃-N, olarak belirlenmiştir. Biyolojik arıtma öncesi MAP çöktürmesi uygulamasında 7.5-9 pH aralığı taranmış ve maksimum azot giderme veriminin elde edildiği pH değerinde yürütülen MAP çöktürmesi çıkışı biyolojik arıtmaya tabi tutulmuştur. İkinci uygulama ise aktif çamur sistemi organik azotun hidrolizinin sağlanması amacı ile ham atıksu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu adımda aktif çamur sistemi minimum hidrolizin gerçekleştiği ve maksimum hidrolizin sağlandığı optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacı ile geniş bir organik yükleme aralığında yürütülmüştür. Ham atıksuya stokiyometrik dozajlarda uygulanan MAP çöktürmesi denemelerinde maksimum amonyak giderimi, pH 9.5'te %90 olarak bulunmuş ve amonyak konsantrasyonu 22 mg/l'ye düşürülmüştür. Ham atıksuya uygulanan aktif çamur sisteminde nitrifikasyonun minimize edilerek organik azotun tamamının amonyağa hidrolizinin sağlandığı organik yükleme belirlenmiştir. Biyolojik arıtmayı takiben gerçekleştirilen MAP çöktürmesi denemeleri de yine geniş bir pH aralığında yürütülmüştür. Bu uygulamada da yüksek verim elde edilmiş ve azot 18 mg/l mertebesine düşürülmüştür. Magnezyum stokiyometrik üstü ilavesinin amonyak giderimini artırıcı bir rol oynamadığı sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmadan elde edilen bulgular ışığında mezbaha endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin yeri ve uygulama esasları tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur sistemi, amonyak giderimi, MAP çöktürmesi, mezbaha atıksuyu

NITROGEN REMOVAL BY MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE PRECIPITATION IN SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER

Abstract: The purpose of the study was to assess nitrogen speciation of slaughterhouse wastewater, conversion organic nitrogen to ammonia and determination of the most suitable place of magnesium ammonium phosphate precipitation application within the treatment scheme of slaughterhouse and meat packing industry wastewater. Wastewater character was determined as; 2000-2425 mg/l COD, 250-260 mg/l TKN, 225-245 mg/l soluble TKN, 210-220 mg/l NH₃-N. The first step was the application of MAP precipitation to raw wastewater to assess total nitrogen removal as well as suspended solid. The maximum ammonia removal was obtained at pH 9.5 as 90% yielding 22 mg/l NH₃-N. After this step, activated sludge process was conducted on the effluent undergone MAP precipitation at 0.23-0.26 g COD/(g VSS. day) of organic loading. In the second step activated sludge treatment of raw wastewater was conducted in a wide range of organic loading to found to be optimum providing total conversion of organic nitrogen to ammonia while minimizing the nitrification. MAP precipitation of the activated sludge effluent was carried out within the pH range of 7.5-9.5. Results of MAP precipitation conducted at stoichiometric MgCl₂-NaH₂PO₄ doses indicated ammonia removals over 80%. Excess dose of magnesium did not provide additional benefit on ammonia and organic matter removal. Results of the study were evaluated considering alternative treatment approaches.

Keywords: Activated sludge system, ammonia removal, MAP precipitation, slaughterhouse wastewater

GİRİŞ

Azot çoğu endüstriyel atıksuda önemli miktarlarda bulunmamakla birlikte mezbaha, deri ve gübre

endüstrisi atıksuları bünyelerinde yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik formdaki azot içermektedir. İnorganik formdaki azotun diğer bir terimle amonyağın giderimi nitrifikasyon

denitrifikasyon gibi biyolojik prosesler çerçevesinde gerçekleştirilebilmekle beraber bu kirleticinin uzaklaştırılmasında iyon değişimi, yüksek pH da sıyırma gibi fizikokimyasal yöntemler de kullanılabilir. Ancak bu fizikokimyasal yöntemler amonyağın uzaklaştırılmasında etkili olabilmekte organik azot gideriminin de hedeflendiği durumlarda biyolojik proseslerin kullanımı gündeme gelmektedir. Zira çözülmüş formdaki organik azotun hidroliz ile amonyağa dönüşümü biyolojik arıtma çerçevesinde gerçekleşmektedir. Bu gibi durumlarda azotun yanısıra organik madde gideriminin de gerçekleştirildiği nitrifikasyon prosesine başvurulmaktadır. Ancak endüstriyel atıksulardan nitrifikasyon ile azot gideriminde prosesin çoğu parametreden ve çevre koşullarından etkilenmesi vb. gibi nedenlerden dolayı uygulamada çeşitli problemler ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıksulardan azot gideriminde alternatif yöntemler ve bunların uygulama şekilleri önem kazanmaktadır. Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi endüstriyel atıksulardan azot gideriminde yüksek verimler elde edilmesi ve azotun yanısıra organik madde gideriminin de gerçekleşmesi nedenlerinden dolayı alternatif yöntem olarak gündeme gelmektedir. Son yıllarda bu yöntem ile deri endüstrisi ve çöp sızıntı sularında azot giderimi uygulamaları gerçekleştirilmiş ve amonyakta yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. Literatürde bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda azot bulunduran deri, azot, kok endüstrisi atıksularından MAP çöktürmesi ile amonyak gideriminin gerçekleştirildiği çalışmalar bulunmakla birlikte mezbaha endüstrisi atıksularından azot gideriminde bu yöntemin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır (Kabdaşlı ve diğ., 2001; Tünay ve diğ., 1997; Zengin ve diğ., 2001; Zdybiewska ve Kula, 1991). Bu nedenle mezbaha atıksularından azot gideriminde MAP çöktürmesinin arıtma şemasındaki yerinin ve uygulama esaslarının belirlenmesi söz konusu bilgi eksikliğinin giderilmesi açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada mezbaha endüstrisi atıksularından MAP çöktürmesi ile azot giderimi deneysel olarak incelenmiş; söz konusu prosesin arıtma şemasındaki yeri belirlenerek ve uygulama esasları tanımlanmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Materyal ve Metot

Deneysel çalışma kesim ve et işleme altkategorisine dahil olan Beşler A.Ş. den alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Aerobik biyolojik arıtma çıkışı üst faz numunelerine ve ham atıksu örneklerine uygulanan MAP çöktürmesi deneyleri 500 ml'lik şilifli erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme hızlı karıştırma düzeninde kimyasal madde ilavesini takiben NaOH ile pH ayarı şeklinde yürütülmüştür. pH da değişimin olmadığı duruma kadar yavaş karıştırma işlemine devam edilmiş ve daha sonra numune 30 dakika çöktürme uygulamasına tabi tutulmuştur.

MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfat kaynağı olarak da $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır. Bu deneylerde magnezyum amonyağa $NH_4/Mg^{2+} = 1M/1M$ stokiyometrik oranında dozlanmıştır. Fosfor ise atıksudaki kalsiyumun fosfat ile $Ca_3(PO_4)_2$ katı fazını da oluşturacağından hareketle amonyak ve kalsiyuma $Ca^{2+}/PO_4 = 3M/2M$ stokiyometrik oranında beslenmiştir. Sistem veriminin belirlenmesi amacıyla MAP çöktürmesi uygulamasını takiben numune 0.45 μm membran filtre kağıdından süzölmüş ve analizler bu numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Biyolojik arıtma deneylerinde bir mezbaha endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur aşısı olarak kullanılmış ve 0.3 g KOİ/g UAKM gün organik yüklemede, 1 ay süresince aklime edilmiştir. Biyolojik arıtılabilirlik çalışması doldur-boşalt düzeninde çalıştırılan 2 litrelik cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlere hava difüzörler vasıtasıyla sağlanmıştır. Besi maddesi ihtiyacı $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ile hazırlanan çözelti ile karşılanmıştır.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Yöntemler'e uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998).

Atıksu Karakterizasyonu

Deneysel çalışmada kullanılan kesim ve et işleme altkategorisi numunelerinin karakterizasyon sonuçları Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune I	Numune II	Numune III	Ortalama
pH	-	7.7	7.3	6.8	4.5-11
NH ₃	mgN/l	210	220	210	00.7-138
TTKN	mg/l	255	250	260	2.7-16500
STKN	mg/l	240	225	245	-
TKOİ	mg/l	2425	2265	2100	530-375000
SKOİ	mg/l	2000	2190	1570	550-10090
AKM	mg/l	205	190	260	92-12000

Bu tablo aynı zamanda mezbaha endüstrisi için literatürden derlenen atıksu karakterini de kapsamaktadır (Li ve diğ., 1986; Johns, 1987; Masse ve Masse, 2001; Manjunath ve diğ., 2000).

Karakterizasyon çalışmasından elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, ölçülen kirletici parametre konsantrasyonlarının azot türleri dışında literatürde verilen değerler ile uyum içerisinde olduğu söylenebilmektedir. Amonyak ise literatürde verilen konsantrasyon aralığının üstündeki değerler olarak bulunmuştur.

Deneysel Çalışma Sonuçları

Deneysel çalışmada mezbaha endüstrisi kesim ve et işleme altkategorisi atıksularının arıtımında MAP çöktürmesinin biyolojik arıtma öncesi veya sonrasında gerçekleştirilmesi hallerinde çıkış suyu kalitesindeki değişimlerin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Biyolojik arıtmanın MAP çöktürmesinden önceki adım olarak gerçekleştirilmesinden amaç organik azotun amonyağa dönüşümünün maksimum olduğu organik yüklemenin belirlenmesi ve aktif çamur sistemini takiben MAP çöktürmesi uygulaması durumunda çıkış suyu kalitesinin gerek organik madde gerekse azot türleri dikkate alınarak deşarj standartları açısından değerlendirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda 0.06-0.42 g KOİ/g UAKM.gün gibi geniş bir organik yükleme aralığında, doldur-boşalt düzeninde aktif çamur sistemleri işletilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Ham numune için biyolojik arıtma sonuçları

Organik Yük	Çıkış KOİ	KOİ Giderimi
0.06	25	96
0.11	85	87
0.15	100	86
0.30	100	86
0.37	160	76
0.42	260	64

Tablo 2'den de görüldüğü üzere, 0.06 g KOİ/gUAKM.gün gibi oldukça düşük bir organik yüklemeye KOİ %96 verim ile 25 mg/l ye düşürülmüştür. Ancak bu organik yüklemeye nitrifikasyon prosesi ile önemli düzeyde amonyak giderimi de gerçek-leştiğinden ve amonyak MAP çöktürmesi uygulamasının anlamlı olabileceği değerlerin oldukça altındaki konsantrasyonlar olarak bulunmuştur. 0.3 g KOİ/gUAKM.gün gibi uygulamada kesim ve et işleme altkategorisi atıksularının arıtımı kullanılan organik yüklemeye (0.1 g KOİ/gUAKM.gün) daha yüksek bir beslemede ise KOİ %86 verimle deşarj standartlarının altındaki bir değere indirilmiştir. Ancak daha büyük organik yüklemelerde çıkış suyu kalitesinde bozulma gözlenmiştir. Bu neden ile MAP çöktürmesi uygulaması hem nitrifikasyonun başlaması için sınır değer olan hem de organik madde açısından çıkış suyu kalitesi yüksek olduğu 0.3 g KOİ/gUAKM.gün yüklemeye çalıştırılan aktif çamur sisteminden elde edilen numuneler üzerinde yürütülmüştür. Tablo 3, Materyal ve Metot bölümünde belirtilen magnezyum ve fosfat dozları kullanılarak gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deney sonuçlarını kapsamaktadır.

Tablo 3'ten de görüldüğü üzere biyolojik olarak arıtılmış atıksu numunesi üzerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında en düşük amonyak konsantrasyonuna pH 9.5 da ulaşılmış ve amonyak %80 verimle 30 mg/l ye indirilmiştir. Söz konusu numune üzerinde çalışılan tüm pH larda çözünmüş KOİ de pratik olarak herhangi bir giderim sağlanamamıştır. Amonyak giderme verimini daha da artırmak amacıyla amonyağa stokiyometrik magnezyum dozunun %10 fazlası ile bir başka biyolojik arıtma çıkışı numunesi üzerinde yürütülen MAP çöktürmesi deney sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Ancak yürütülen bu deneylerde MAP çöktürmesinde stokiyometrik üstü magnezyum dozlamasının amonyak giderme verimini artırıcı bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. Diğer taraftan bu uygulamada stokiyometrik dozda

I. KABDAŞLI ve diğ.

magnezyum kullanımı ile yürütülen MAP çöktürmesine göre daha yüksek çıkış fosfat konsantrasyonları elde edilmiştir. Dolayısı ile bu uygulamanın fosfor açısından çıkış kalitesini olumsuz yönde etkileyen bir tablo sergilediği de söylenebilmektedir.

Bu çalışmada, mezbaha ve et kesim altkategorisi atıksularından organik madde ile birlikte azot giderimi için uygulanabilecek ikinci arıtma düzeni, MAP çöktürmesini takiben biyolojik arıtma olarak planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle pH'ın amonyak giderimi üzerine etkisini belirlemek için Numune III pH 8-9.5 aralığında Materyal ve Metot bölümünde belirtilen magnezyum ve fosfat dozları kullanılarak MAP çöktürmesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 5 yürütülen bu çalışma sonuçlarını kapsamaktadır.

Ham numune üzerinde yürütülen MAP çöktürmesi uygulamasında en yüksek amonyak giderme verimi pH 9.5 da elde edilmiş ve artan pH ile giderme veriminde bir artış meydana gelmiştir. Amonyaka benzer olarak artan pH ile çöktürme sonrası gerek magnezyum gerekse fosfor konsantrasyonlarında azalma belirlenmiştir. Söz konusu çöktürme deneylerinde %35 e varan KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Ham atıksuya uygulanan MAP çöktürmeleri, pH açısından, biyolojik arıtma sonrasında uygulanan MAP çöktürmesi deneylerine benzer bir tablo sergilemiştir. Bu uygulamada da en yüksek amonyak giderim verimleri pH 9-9.5 aralığında elde edilmiştir.

Tablo 3. MAP çöktürmesi sonuçları

Parametre	Birim	Giriş	MAP Çöktürmesi Sonrası pH			
			7.999	8.509	8.988	9.500
NH ₃	mgN/l	155	55	45	35	30
STKN	mg/l	170	65	50	45	40
Kalsiyum	mg/l	71	33	28	20	13
Magnezyum	mg/l	<Ö.L.	60	42	36	26
PO ₄	mgP/l	11	74	34	27	14
SKOİ	mg/l	85	75	85	85	85

Ö.L.: ölçüm limitinin altında

Tablo 4. Stokiyometrik üstü magnezyum dozu ile yürütülen MAP çöktürmesi sonuçları

Parametre	Birim	Giriş	MAP Çöktürmesi Sonrası pH			
			7.524	8.078	8.552	9.003
NH ₃	mgN/l	125	55	40	31	26
STKN	mg/l	135	57	42	37	33
Kalsiyum	mg/l	67	52	38	36	30
Magnezyum	mg/l	10	120	75	52	37
PO ₄	mgP/l	14	126	74	45	29
SKOİ	mg/l	85	75	80	70	65

Tablo 5. Stokiyometrik üstü magnezyum dozu ile yürütülen MAP çöktürmesi sonuçları

Parametre	Birim	Giriş	MAP Çöktürmesi Sonrası pH			
			7.976	8.505	8.993	9.50
NH ₃	mgN/l	210	49	36	27	22
STKN	mg/l	245	60	51	40	33
Kalsiyum	mg/l	67	34	25	23	12
Magnezyum	mg/l	10	70	39	38	25
PO ₄	mgP/l	5	125	80	59	42
SKOİ	mg/l	1570	1050	1030	1210	1100

Mezbaha Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi ile Azot Giderimi

pH 9 da MAP çöktürmesine tabi tutulan atıksular 0.23 ve 0.26 g KOİ/g UAKM.gün organik yüklemelerde, 2 gün hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılan aktif çamur sistemlerine beslenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 6 da verilmiştir.

Tablo 6. MAP çöktürmesi sonrası biyolojik arıtma

F/M g KOİ/gUAKM.gün	Çıkış KOİ mg/l	KOİ Giderimi %
0.23	140	87
0.26	150	81

MAP çöktürmesini takiben yürütülen aktif çamur uygulamalarında, %80 in üzerinde KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Biyolojik arıtma sonrası ulaşılan bu KOİ konsantrasyonları söz konusu atıksuların alıcı ortama deşarj limitinin altında kalmaktadır.

SONUÇLAR

Bu çalışmada kesim ve et işleme proseslerinden kaynaklanan atıksularda MAP çöktürmesi ile azot gideriminin organik madde ile sağlanabileceği en uygun arıtma düzeninin belirlenmesi hedeflenmiştir. Planan deneysel çalışma MAP çöktürmesinin biyolojik arıtma öncesi veya sonrasında gerçekleştirilmesi hallerinde çıkış suyu kalitesindeki değişimlerin belirlenmesi amaçlanarak yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Kesim ve et işleme operasyonları atıksularından aktif çamur sistemi ile organik madde gideriminin yanı sıra organik azotun hidroliz ile amonyağa dönüşümünün maksimum olduğu organik yüklemeye 0.3 g KOİ/g UAKM.gün olarak bulunmuştur. Bu değer üstündeki organik yüklemelerde hem KOİ giderme verimlerinde belirgin bir düşüş hem de arıtma çıkış suyu kalitesinde bozulma gözlenmiştir. 0.15 g KOİ/g UAKM.gün ve altındaki organik yüklemelerde %85 in üstünde oldukça yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. Aktif çamur sistemi için optimum işletme koşulu olarak bulunan 0.3 g KOİ/ g UAKM.gün yüklemeye çalıştırılan biyolojik arıtma çıkışında geniş bir pH aralığında yürütülen MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyak 30 mg/l mertebesine düşürülmüştür. KOİ de ise ilave bir giderim elde edilememiş ve 85 mg/l çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir. Stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozlarında gerçekleştirilen bu uygulamada en yüksek amonyak giderim verimleri pH 9-9.5 aralığında bulunmuştur. Stokiyometrik üstü magnezyum dozlaması ile yürütülen MAP

çöktürmesi uygulamasında ilave bir amonyak giderimi elde edilememiştir.

MAP çöktürmesinin biyolojik arıtma öncesi uygulanması durumunda stokiyometrik magnezyum ve fosfat dozajlarında en yüksek amonyak giderme verimi pH 9-9.5 da elde edilmiştir. pH 9 da yürütülen MAP çöktürmesini takiben 0.23 ve 0.26 g KOİ/g UAKM.gün yüklemelerde gerçekleştirilen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde KOİ 150 mg/l seviyesine düşürülmüştür.

Kesim ve et işleme proseslerinden kaynaklanan atıksuların arıtımında MAP çöktürmesinin biyolojik arıtma sonrasında gerçekleştirilmesi durumunda sonra uygulanmasına göre daha düşük KOİ çıkış konsantrasyonları elde edilmiştir. Bununla birlikte MAP çöktürmesinin biyolojik arıtmadan önceki bir adım olarak gerçekleştirilmesi halinde de elde edilen KOİ çıkış konsantrasyonları söz konusu atıksuların alıcı ortama deşarj limitinin altında kalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar MAP çöktürmesinin her iki adımda da kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- John, M. R. (1995). Developments in Wastewater Treatment in the Meat Processing Industry: A Review, *Bioresource Tech.*, **54**(3), 203-216.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Çetin, M.Ş. ve Ölmez, T. (2001), Assessment of Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation for the Treatment of Leather Tanning Industry Wastewaters, *World Water Congress Efficient Water Management-Making It Happen*, 15-19 Ekim, Berlin, Almanya (Sempozyum CD'si).
- Li, C.T., Shieh, W., Wu, C.S. and Huang, J.S. (1986), Chemical/Biochemical Fluidized Bed Treatment of Slaughterhouse Wastewater, *J. of Civil Eng.*, **112**(4).
- Manjunath, N.T., Mehrotra, I. ve Mathur, R.P. (2000), Treatment of Wastewater from Slaughterhouse by DAF-UASB System, *Wat. Res.*, **34**(6), 1930-1936.
- Masse, D.I. ve Masse, L. (2001). The Effect of Temperature on Slaughterhouse Wastewater in Anaerobic Sequencing Batch Reactors, *Bioresource Tech.*, **76** (2), 89-98.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

I. KABDAŞLI ve diğ.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. ve Kolçak, S. (1997). Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, **36**(2-3), 225-228.

Zdybiewska, M.W. ve Kula, B. (1991). Removal of Ammonia Nitrogen by the Precipitation Method, on the Example of Some Selected

Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, **24**(7), 229-234.

Zengin, G., Ölmez, T., Doğruel, S., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O. (2002). Assessment of Source-Based Nitrogen Removal Alternatives in Leather Tanning Industry Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(12), 205-215.