

UYGULAMA RAPORU

LABORATUVAR ANALİZİ & PROSES ÖLÇÜM TEKNOLOJİSİ

NÜTRİYENTLER

FOSFAT



Fosfatların giderilmesi ve belirlenmesi

Yüksek fosfat konsantrasyonunun sonuçlarından biri yüzey sularında ötrofikasyona neden olabilen artan alg gelişimidir. Atıksu deşarjlarında PO_4-P için yasal limit değerleri yukarıda anlatılana benzer durumları önleyecektir. Atıksu arıtma tesisleri bu nedenle - nitrifikasyon/denitrifikasyonla birlikte biyolojik olarak ve/veya kimyasal olarak uygun çökeltme maddeleri ile **hedeflenen fosfor giderimini** gerçekleştirirler. **Güvenilir PO_4-P analizi** sadece limit değerlere uygunluğun izlenmesi açısından değil, ayrıca en etkili ve bu nedenle en düşük maliyetli **fosfor giderimi kontrolü** için zorunludur.



Yazar:
Petra Pütz
- "Dipl.-Ing. Chemie"
- Uygulama Lab. Ürünleri
HACH LANGE



LANGE

UNITED FOR WATER QUALITY

Sudaki fosfat – kaynak ve giderme



Şekil 1: Önceden programlanmış 230 HACH LANGE metodu olan DR 3800 sc spektrofotometre; örneğin KOİ, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, TN, orto PO₄-P ve P_{top}'nin belirlenmesi için

Fosfatın yüzey suları üzerindeki etkileri

Fosfor bileşikleri bitki nütrientleridir ve yüzey sularında alg büyümesine yol açarlar. Sudaki fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak, ötrofikasyon meydana gelebilir. Sadece 1 g fosfat fosforu (PO₄-P) 100 g algin gelişimini hızlandırır. Bu algler öldüğü zaman, ayrıştırma işlemleri yaklaşık 150 g'lık bir oksijen ihtiyacı ile sonuçlanır. Başlangıç aşamasındaki ötrofikasyon için kritik konsantrasyonlar akan suda yaklaşık 0,1 – 0,2 mg/l PO₄-P ve durgun suda yaklaşık 0,005 – 0,01 mg/l PO₄-P'dir. Yüzey sularında neden olacağı muhtemel tehlikelerden dolayı, AB Yönergesi 91/271/EEC, fosfat bileşiklerinin alıcı ortama deşarjı için limit değerleri belirtmektedir. Atık su arıtma tesisinin büyüklüğüne bağlı olarak bu değerler 2 mg/l P_{top} (10.000 – 100.000 PE) ya da 1 mg/l P_{top} (> 100.000 PE)'dir.

Fosfat nereden gelir?

Atıksuda bulunan ya da doğrudan yüzey sularına deşarj edilen fosfat bileşikleri şuralardan gelmektedir:

- Toprakta suya karışan gübre
- İnsan ve hayvan dışkıları
- Deterjanlar ve temizlik maddeleri

Toplam fosfat yükü; ortofosfat + polifosfat + organik fosfor bileşiklerinden oluşmaktadır; burada ortofosfat genellikle en büyük orana sahiptir.

Fosfatlar çözülmüş, koloidal ya da katı halde bulunurlar. Bu nedenle, bir analizi gerçekleştirmeden önce hangi fosfat türlerinin belirleneceğine karar vermek önemlidir. Eğer ortofosfat belirlenecek ise (örneğin fosfor çöktürmesini kontrol etmek amacıyla), bu durumda numune analiz edilmeden önce sadece filtreden geçirilmelidir. Eğer toplam fosfat konsantrasyonu belirlenecek ise (örneğin limit değerleri izlemek için), bu durumda numune önce homojen bir hale getirilmeli ve daha sonra hidroliz edilmelidir (parçalanmalıdır).

Tablo 1: Fosfor yükünün bileşimi ve belirlenmesi

P bileşikleri	Formül	Numune hazırlama	Küvet testleri	Proses Cihazı	Sonuç göstergesi + Kullanım alanı
Ortofosfat	PO ₄ ³⁻	Filtreden geçirme	LCK049* LCK349* LCK348* LCK350*	PHOSPHAX sc (vanadat-molibdat yöntemi)	- Orto PO ₄ -P (örneğin atıksu: P çöktürmesinin kontrolü) - Orto PO ₄ (örneğin içme ve kazan suyu)
Polifosfatlar	PO ₄ -PO ₄ -PO ₄ -	Homojenleştirme, sindirim			
Organik fosfor bileşikleri	R-PO ₄	Homojenleştirme, sindirim			
Toplam yük (ortofosfat + polifosfatlar + organik P bileşikleri)	Toplam PO ₄	Homojenleştirme, sindirim	LCK349* LCK348* LCK350*	PHOSPHAX sigma (EN 1189 uyarınca fosfomolibden mavi yöntemi)	- P _{top} = Toplam PO ₄ -P (örneğin atıksu: limit değer izleme) - Toplam PO ₄ (örneğin içme ve kazan suyu)

Önemli: Atıksu analizinde PO₄ konsantrasyonu her zaman fosfatın fosfor içeriği cinsinden ifade edilir! Başka bir deyişle, sonuç, PO₄-P (dönüşüm katsayısı: PO₄-P × 3,07 = PO₄) şeklinde gösterilir. Yönetmeliklerde belirtilen limit değerler, örneğin bir atık su arıtma tesisindeki çıkışındaki limit değerini birimi P_{top} = toplam PO₄-P şeklinde ifade edilir.

*) LCK348, 349 ve 350: EN 1189 uyarınca fosfomolibden mavi yöntemi; LCK049: vanadat-molibdat yöntemi

Fosfat giderimi

Bugünlerde bir kentsel atık su arıtma tesisinin girişinin ortalama konsantrasyonunun 9 mg P_{top} olduğu varsayılabilir. Bu, atıksu arıtma prosesleri ile yasal olarak belirlenmiş olan çıkış limit değerine düşürülmelidir. Bunu yapmanın iki yolu vardır: **biyolojik fosfor giderimi** ya da **kimyasal fosfat çöktürülmesi** (bkz. Sağdaki metin kutuları). Bütün çöktürme yöntemlerinin dezavantajları atıksuyun tuzluluğunun artması (ve bundan dolayı alıcı ortamın) ve çöktürücü maddelerin sürekli artan fiyatlarıdır. Ayrıca, çöktürülmüş fosfat tuzları daha fazla hacimde çamur üretilmesine neden olur. Bu nedenle, uygulamada çöktürücü madde kullanımını en aza indirmek için biyolojik ve kimyasal fosfor gideriminin bir kombinasyonu kullanılmaktadır.

Fosfat analizi

Limit değerlere uygunluğu kontrol etmek için fosfor giderimini kontrol etmek ve izlemek gerekmektedir. Bu nedenle, atıksu arıtma prosesinde bazı ölçüm noktalarında düzenli olarak analiz yapılması gerekmektedir. Ayrıca, çöktürücü maddelerin fosfor yüküne dayanılarak ilave edilmesi önemsenerek miktarda tasarruf edilmesini sağlar. PO₄-P, laboratuvar da testi kullanılarak ya da bir proses ölçüm cihazı kullanılarak online olarak belirlenebilir. Genellikle zaman-değişim eğrileri çizilir; örneğin, PO₄ yükünün şiddetinin doğru ve ayrıntılı bir genel görünümünü elde etmek için belirli aralıklarla (örneğin 24 saatlik bir zaman diliminde) tek ve aynı ölçüm noktasında PO₄-P konsantrasyonunun ölçümü gerçekleştirilir. Daha sonra, bu eğriye göre çöktürücünün miktarı ayarlanabilir (bkz. Şekil 2). PO₄-P konsantrasyonunun çöktürücü ilave sistemi ile doğrudan bağlantılı bir şekilde sürekli olarak ölçülmesi tabii ki daha etkilidir.



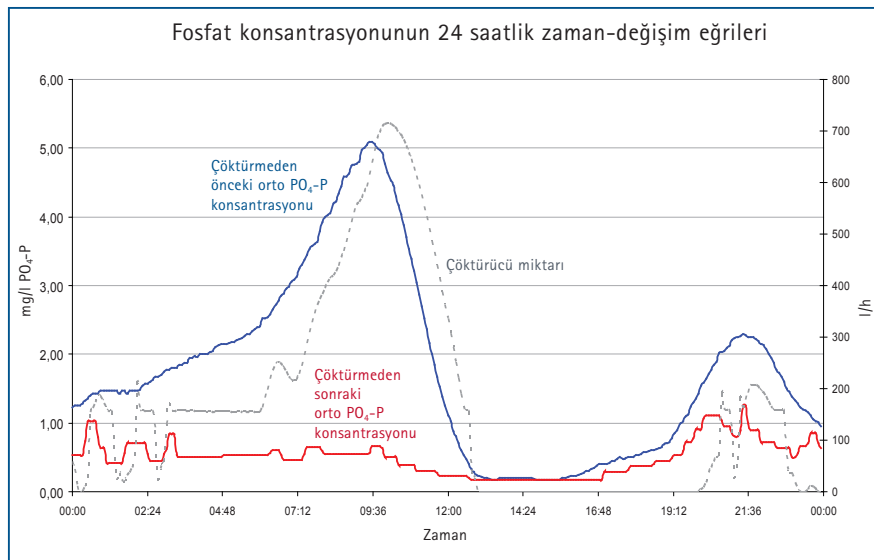
Şekil 3: Ortofosfat ve toplam fosfatın belirlenmesi için LANGE küvet testi LCK349 (ölçüm aralığı 0,05-1,5 mg/l PO₄-P)

Biyolojik fosfor giderimi

Bulanmış aktif çamurda normal olarak gerekenden daha fazla fosfatın depolanması. Bu, çamur dönüşümlü olarak aerobik ve anaerobik çevrede olduğunda meydana gelir (oksijen girişi var/yok). Fosforun etkili bir şekilde biyolojik olarak giderimi yeterli miktarda biyolojik olarak kolayca parçalanabilen organik maddelerin (BOİ₅) varlığına bağlıdır. Havalandırma tankına girişteki <0,03'lük bir P/BOİ₅ oranı ve <0,25'lik bir N/BOİ₅ oranı biyolojik fosfor parçalanmasını artırır.

Kimyasal fosfat çöktürülmesi

Ortofosfat bileşikler, kimyasalların (demir ya da aluminium tuzları, kireç sütü) yardımıyla az çözünebilir metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir. Tuzlar, çöker ve atık su çamurunda kalır. Çöktürücü madde, temel arıtma sırasında (ön çöktürme) ya da havalandırma tankında (eşzamanlı çöktürme) ya da havalandırma tankının aşağı akışına ilave edilmiş bir reaksiyon tankında (son çöktürme) eklenebilir. En az masraflı yöntem eşzamanlı çöktürme olduğu için, en yaygın kullanılan yöntemdir.



Şekil 2: Büyük bir Alman atık su arıtma tesisindeki fosfat yükünün 24 saatlik zaman-değişim eğrileri

Çıkiştaki çok yüksek PO₄-P'nin nedenleri ve azaltmanın yolları

Çıkiş akışındaki yüksek PO₄-P değerleri

Eğer bir atık su tesisindeki P_{top} değerleri olması gerekenden yüksek ise, bu durumda öncelikle P_{top} ile orto PO₄-P arasındaki fark belirlenmelidir. Eğer fark küçük ise, bu durumda orto PO₄-P konsantrasyonu çok yüksektir.

Bunun olası nedenleri ve yapılması gerekenler şunlardır:

1. Çok az miktarda çöktürücü madde eklenmiş ya da çöktürücü madde uygun olmayan bir yerde eklenmiştir.
 - Çöktürücü maddenin miktarını kontrol edin
 - Gerekirse çöktürücü maddenin miktarını arttırın ve ya farklı bir yerde ekleyin
2. Fosfor, ikincil çöktürme tankında yeniden çözünmüştür
 - İkincil çöktürme tankının çıkışındaki orto PO₄-P konsantrasyonu nitrifikasyon aşamasındakinden oldukça yüksektir
 - Nitrifikasyon aşaması evresindeki oksijen miktarını ve ya geri dönen çamur oranını arttırın



Şekil 4: Fosfor gideriminin mümkün olan en iyi kontrolü için PHOSPHAX sc ile ortofosfatın sürekli belirlenmesi

Eğer P_{top} ile orto PO₄-P arasında büyük bir fark varsa, yüksek oranda fosfor bileşikleri mevcuttur.

Bunun olası nedenleri ve yapılması gerekenler:

1. Çamur kaybının neden olduğu çok yüksek oranda katı miktarı
 - Hidrolik aşırı yükler ile kombinasyon halindeki çok hafif, küçük ya da ince aktif çamur kütlesi ya da yapısı (yağmur, erime)
 - Havalandırma tankındaki asit kapasitesini izleyin ya da yığılan çamura karşı önlem alın
2. Muhtemelen endüstriyel temizlik maddelerinden kaynaklanan, az parçalanabilen polifosfonatlar mevcuttur
 - Çöktürücü maddeler bu bileşikler ile reaksiyona girmediği için, bu durum sadece meydana geldiği noktada giderilerek düzeltilebilir.

Literatür

- HACH LANGE Uygulama Raporu "The Right Process Measurement Technology for N and P Degradation", Şubat 2008.
- HACH LANGE Uygulama Raporu "Atık-su Arıtımı İçin En Uygun Nutrient Oranları", Mart 2008
- Kirsten Sölter, Norbert Weber, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie: Anwendungsbericht Ch. No. 76 "Optimierte P-Elimination", Mart 2000



"Yüzey ve yeraltı sularında mevcut olan fosforun en önemli kaynaklarından biri fosfatlı gübre kullanımıdır. Hayvansal gübrenin kullanılmadan geliş güzel bertaraf edilmesi de su kaynaklarında fosfor miktarını önemli ölçüde arttırır. Yüzey sularının bitki besin maddelerinden kaynaklanan kirliliklere karşı korunması amacıyla Uluslar arası anlaşmalar yapılmıştır ve ülkemiz de bunların bir kısmında taraftır. Bu anlaşmalara uyumu sağlamak ve yüzey sularında fosfor konsantrasyonunun izlenmesi oldukça önemlidir. Aksi halde özellikle yüzey sularında alg büyümesi ile verimli kaynaklarımızı kaybetmemiz söz konusu olabilecektir. Hach Lange firması her tür su kaynağında gereken fosfat analizlerini yapabileceğiniz sabit laboratuvar veya saha cihazı çözümlerini sağlayabilmektedir."

Aytunç Pınar
Kıdemli Satış Mühendisi
HACH LANGE TÜRKİYE