

**Investigations on Nutrient Recovery from Anaerobic Digestion
Residues with Different Compositions**

Proje No: 107Y231

Prof.Dr. Göksel N. Demirer

Y.Doç.Dr. Ayla Uysal

Araş.Gör.Y. Dilşad Yılmazel

Burcu şimşir

Müge Erkan

AĞUSTOS 2010

ANKARA

İçindekiler

ÖNSÖZ.....	7
ÖZET.....	8
ABSTRACT.....	8
1. GİRİŞ.....	9
1.1 Genel	9
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	12
3. MATERYAL VE METOTLAR.....	18
3.1 Atık Karakterizasyonu.....	18
3.1.1 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 1	18
3.1.2 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 2.....	21
3.1.3 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 3.....	23
3.1.4 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 4.....	24
3.2 Analitik Metotlar	29
3.2.1 Set-1’de Kullanılan Analitik Metotlar	29
3.2.2 Set-2 ve Set-3’de Kullanılan Analitik Metotlar	30
3.2.3 Set-4’de Kullanılan Analitik Metotlar	33
3.3 Deneysel Kurulumlar ve Prosedürler	34
3.3.1 Set-1. Laboratuvar Ölçekli Anaerobik Reaktör İşletimi ve Strüvit Oluşumu..	34
3.3.2 Set-2. Kümes Hayvanı Gübresi ve Mısır Silajı Kullanan Tam Ölçekli Birlikte-Çürütme Tesisi Atığından Laboratuvar Ölçekli Strüvit Çöktürmesi	42
3.3.3 Set-3. Tam Ölçekli Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsü Atığından Laboratuvar Ölçekli Strüvit Çöktürme	46
3.3.4 Set-4. Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi’nin Anaerobik Çamur Çürütücüsü Çıkış Suyundan Laboratuvar Ölçekli Strüvit Çöktürmesi	

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	61
4.1 Set-1. Anaerobik Reaktör İşletimi ve Strüvit Oluşumu	61
4.1.1 Anaerobik Çürüme.....	61
4.1.2 Strüvit Çöktürme Deneylei	69
4.2 Set-2-Kümes Hayvanı Gübresi ve Mısır Silajı Kullanan Tam Ölçekli Birlikte- Çürütme Tesisi Atığından Strüvit Çöktürmesi.....	87
4.2.1 Birlikte Çöktürme Tesisi Çıkış Suyununun Sıvı Fazından Strüvit Çöktürme İşlemi	87
4.2.2 Katı Faz Atığında Strüvit Çöktürmesi	90
4.3 Set-3. Tam Ölçekli Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsü Atığından Strüvit Çöktürme.....	98
4.3.1 Atıksuyun sıvı fazından strüvit çöktürme	98
4.3.2 Atıksuyun katı fazından strüvit çöktürme.....	109
4.4 Set-4. Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'nin Anaerobik Çamur Çürütücüsü Çıkış Suyundan Strüvit Çöktürmesi.....	113
4.4.1 Sıvı Fazında Strüvit Çökeltimi.....	113
4.4.2 Katı Fazda Strüvit Çökeltimi	124
5. SONUÇLAR.....	130
5.1 Set-1 Sonuçlar	130
5.2 Set-2 Sonuçlar	132
5.3 Set-3 Sonuçlar	132
5.4 Set-4 Sonuçlar	133
6. KAYNAKLAR.....	148

Tablolar Listesi

Tablo 1. Biyogaz üretilmiş ve normal koşullarda elde edilmiş gübrelerin kimyasal_____	17
Tablo 2. Deneylerde kullanılan tavuk gübresinin karakterizasyon sonuçları _____	18
Tablo 3. Evsel atık çamur ve aşı kültürünün karakterizasyonu _____	19
Tablo 4. Deneylerde kullanılan tavuk gübresi, evsel atık çamur ve anaerobik aşı çamuru metal/ağır metal konsantrasyonları _____	20
Tablo 5. Reaktörlerde kullanılan tavuk gübresinin karakterizasyonu _____	22
Tablo 6. Reaktörlerde kullanılan aşı kültürü ve evsel atık çamurunun karakterizasyonu _	22
Tablo 7. Tavuk gübresinin, aşı kültürünün ve atıksu çamurunun metal içerikleri _____	23
Tablo 8. Anaerobik çürütücü çıkışının faz ayrımı sonrası karakterizasyonu_____	24
Tablo 9. Anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvı karakterizasyonu_____	25
Tablo 10. Anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvı metal/ağır metal konsantrasyonları ____	26
Tablo 11. Sıvı faz karakterizasyonu_____	27
Tablo 12. Sıvı faz metal/ağır metal konsantrasyonları _____	27
Tablo 13. Katı fazın karakteristiği _____	28
Tablo 14. Katı fazın asitlendirilmesi sonrası karakterizasyon sonuçları (pH=2)_____	28
Tablo 15. Katı fazın asitlendirilmesi sonrası metal/ağır metal konsantrasyonları _____	29
Tablo 16. Çalışmada Kullanılan Standart Metotlar (APHA, 2005)_____	31
Tablo 17. Reaktörlerin işletim koşulları _____	35
Tablo 18. Reaktör çıkışı sıvı faz numunelerinde strüvit oluşturan iyonların konsantrasyonları, pH, başlangıç Mg:N:P oranları ve KOİ_____	36
Tablo 19. Strüvit çöktürme deneylerinden önce reaktör çıkışı sıvı numunelerdeki metal konsantrasyonları_____	36
Tablo 20. Her reaktör için gerçekleştirilen strüvit çöktürme deneylerinin özeti _____	37
Tablo 21. Molar oran deneylerinin düzeneği _____	39
Tablo 22. pH deneylerinin düzeneği _____	40
Tablo 23. Aşılama deneylerinin düzeneği _____	41
Tablo 24. Dış iyon deney düzeneği _____	42
Tablo 25. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazın karakterizasyonu _____	43
Tablo 26. Deneysel düzenek _____	45
Tablo 27. Ayrılan katı-sıvı çıkış suyunun karakterizasyonu _____	46
Tablo 28. Deney düzeneği _____	47
Tablo 29. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazın karakterizasyonu _____	49
Tablo 30. Sıvı faz deneylerin sonuçları _____	50
Tablo 31. Katı faz deney sonuçları _____	51
Tablo 32. Reaktörlerin metan verim ve içeriği, KOİ, NH ₄ -N, TKN ve TP giderim verimlilikleri _____	62
Tablo 33. KOİ, TKN, TF, PO ₄ -P, TK, NH ₄ -N, UYA'nın giriş ve çıkış konsantrasyonları ve pH değerleri _____	64
Tablo 34. Molar oran deneylerinin sonuçları _____	70
Tablo 35. pH deneylerinin sonuçları _____	79
Tablo 36. Aşılama deneylerinin sonuçları _____	82
Tablo 37. Kalsiyum iyon deneylerinin sonuçları_____	85
Tablo 38. Katı faz Mg:P molar oranı deney sonuçları_____	94
Tablo 39. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazdan maksimum NH ₄ -N ve PO ₄ -P geri kazanımı _____	97
Tablo 40. Ön işlem sonrası sıvı fazda bulunan Mg:N:P molar oranları _____	114

Tablo 41. Sodyum, potasyum ve kalsiyum iyonlarının magnezyum iyonuna mol oranları	115
Tablo 42. Mg:N:P molar oranı 1:1:1 durumunda kalan PO ₄ -P konsantrasyonu, NH ₄ -N ve KOİ giderimi üzerine pH'ın etkisi	115
Tablo 43. 30 dakika karışma süresince amonyak uçması üzerine pH'ın etkisi	116
Tablo 44. Farklı Mg:N:P molar oranlarının kalan PO ₄ -P konsantrasyonu, NH ₄ -N ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisi (pH=9,0)	116
Tablo 45. Farklı M:N:P molar oranlarında strüvit çökmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyon değerleri	120
Tablo 46. Mg:N:P molar oranı 1,5:1:1 durumunda strüvit çökeltisinde ölçülen ağır metal konsantrasyon değerleri	121
Tablo 47. Mg:N:P molar oranı 1,5:1:1 durumunda kütle dengesi analiz sonuçları (pH=9,0)	122
Tablo 48. Asitlendirilme sonrası çıkış suyunda bulunan Mg:N:P molar oranları	124
Tablo 49. Farklı Mg:N:P, Mg:P ve sitrik asit:metal molar oranlarının kalan PO ₄ -P ve NH ₄ -N konsantrasyonu ile PO ₄ -P ve NH ₄ -N giderim verimleri üzerine etkisi	126
Tablo 50. M:N:P molar oranı 2:1:1 strüvit çökmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyonları (pH=8,5)	128
Tablo 51. Mg:N:P molar oranı 2:1:1, pH=8,5 durumunda strüvit çökeltisinde ölçülen ağır metal konsantrasyon değerleri	129
Tablo 52. Sonuç Tablosu	135

Şekiller Listesi

Şekil 1. Anaerobik biyolojik bozundurmanın aşamaları	10
Şekil 2. Reaktörler ve gaz toplama ünitesini gösteren fotoğraf	32
Şekil 3. Strüvit çöktürme deney prosedürü	38
Şekil 4. Reaktörlerin gaz üretim grafikleri (a) Kümülatif net metan üretimi. (b) Kümülatif biyogaz üretimi	63
Şekil 5. a) Reaktörlerdeki çözünür KOİ'nin başlangıç ve son konsantrasyonları b) UYA'nın başlangıç ve son konsantrasyonları	68
Şekil 6. a) R1, b) R2, c) R3, d) R4, e) R5, f) R6'nın çıkış sularında gerçekleştirilen, molar oranlara karşılık gelen NH ₄ -N ve PO ₄ -P giderimleri	75
Şekil 7. Bakiye NH ₄ -N, PO ₄ -P ve Mg konsantrasyonlarına karşı a) R2, b) R3, c) R4 çıkış sularıyla gerçekleştirilen pH deneyleri	81
Şekil 8. Artık NH ₄ -N, PO ₄ -P ve Mg ⁺² konsantrasyonlarına karşı a) R1, b) R2 çıkış sularıyla gerçekleştirilen aşılama deneyleri	83
Şekil 9. a) H ₃ PO ₄ b) NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O kullanarak Giderim vs. Sıvı faz deneyleri	89
Şekil 10. Geri kazanım vs. katı faz Mg:N:P molar oranı deneyleri	91
Şekil 11. Fosforla çözme işleminin şematik gösterimi	99

Şekil 12. L2 Deneyinden alınan çökeltinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d- aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir.]	102
Şekil 13. S1 Deneyinden alınan çökeltinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d- aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir. Hydroxylapatite'nin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 2.8147, 2.7205, 2.7781, 3.4395, 1.8403, 1.9437, 2.6299, 2.2636'dır. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 74-0566'dan elde edilmiştir.]	105
Şekil 14. S3 Deneyinden alınan çökeltinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d- aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir. Hydroxylapatite'nin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 2.8147, 2.7205, 2.7781, 3.4395, 1.8403, 1.9437, 2.6299, 2.2636'dır. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 74-0566'dan elde edilmiştir.]	106
Şekil 15. Farklı Mg:N:P molar oranlarında çıkış NH ₄ -N ve KOİ konsantrasyonları (pH=9,0).....	118
Şekil 16. Mg:N:P 1,5:1:1 ve pH'ın 9,0 olduğu durumda strüvit çökeltisinin mikroskop görüntüsü fotoğrafı (150 kere büyütülmüş)	123

ÖNSÖZ

Azot ve fosfor (N/P) kirliliği yeraltı ve yüzey su kaynaklarının kalitesini dünyanın pek çok bölgesinde olumsuz olarak etkilemektedir. Avrupa'da 1991 yılında yürürlüğe giren Evsel Atıksu Arıtım Direktifi'nde (KAAD) (EC Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD), 97/271/EC) N/P deşarj limitleri düşürülmüş ve evsel atıksu arıtma tesislerinde daha yüksek düzeyde N/P gideriminin sağlanması için önemli revizyonlar yapılmaya başlanmıştır.

N ve P gideriminde genel yaklaşım sudan uzaklaştırma ve dolayısıyla alıcı ortamın kirlenmesini önleme şeklindedir. Oysa tarımsal ve endüstriyel etkinlikler için N/P içeren gübrelere gereksinim devam etmekte ve artan nüfus ile bu talep artmaya devam etmektedir. Bu nedenle N/P'un giderilmesi ile birlikte geri kazanımı cazip bir alternatif haline gelmektedir. Sürdürülebilirlik ve temiz üretim ilkeleri her alanda olduğu gibi, son dönemde çevre mühendisliği disiplini ve uygulamalarında da göz önünde bulundurulmaya başlanılmıştır. Atıklardan çeşitli kimyasal maddelerin geri kazanımı bunun en önemli örneklerinden birisidir. Bu kapsamda, anaerobik çürütücü çıkış sularından N/P'un giderilmesine paralel olarak geri kazanımı, sadece arıtma ekipmanlarının ve çevresel değerlerin korunması yönünden değil, gübre eldesi yönünden de cazip bir alternatif haline gelmiştir. Son dönemde anaerobik çürütücü çıkış sularındaki N/P'un, strüvit oluşumu ile arıtımı ve geri kazanımı yaygın bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Atıksularda kontrollü olarak strüvitin oluşması ve bunun için en uygun koşulların saptanmasının pek çok avantajı bulunmaktadır:

- N/P gideriminin sağlanması
- Arıtım esnasında ekonomik değeri olan bir ürün olarak strüvitin eldesi
- Reaktörlerde oluşan çamurun kalitesini artırması
- Anaerobik reaktörlerde hidrolik performansın korunması.

Bu çerçevede bu projede anaerobik çürütücü çıkış sularından strüvit çökmesi yöntemi ile nütrient geri kazanımının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda önemli miktarlarda nütrient içeren evsel atık çamur ve tavuk gübresi ile gerçekleştirilmiştir.

ÖZET

Anaerobik bozundurma tarımsal ve hayvansal atık yönetiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak, deşarj kriterlerini sağlayabilmek için anaerobik reaktör çıkış suları alıcı ortamlara verilmeden önce içerdiklerikleri besiyer maddelerin ayrıca arıtılması gerekmektedir. Strüvit çöktürme yöntemi bu amaç için kullanılan tekniklerden birisidir. Strüvit çöktürme yöntemi besiyer maddelerin anaerobik reaktör çıkış sularında etkin olarak giderilebilmesi için çok uygun bir yöntem olmakla birlikte, kullanımı büyük ölçüde faz ayırımı sonrası ayrılmış sıvı çıkış suları için uygulanmıştır. Bu nedenle bu projede anaerobik bozundurma sonrası reaktör çıkışında bulunan besiyer maddelerin (azot ve fosfor) hem sıvı hem katı fazda strüvit çöktürme yöntemi arıtım ve geri kazanımı araştırılmıştır.

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is commonly used for the stabilization of agricultural and animal wastes. However, due to the stringent environmental criteria AD effluents need to be further treated to reduce nutrient loads to the receiving water bodies. Struvite precipitation is one of the promising techniques applied for this purpose. Even though several aspects of SP might be very significant for efficient nutrient removal, its application has been limited to the liquid phase of the phase-separated effluents only. Therefore, the removal and the recovery of nutrients, namely nitrogen (N) and phosphorus (P) from anaerobically digested and solid-liquid separated manure effluents via struvite precipitation were investigated. Both the liquid and the solid phases of the poultry manure digester effluent were subjected to struvite precipitation experiments in this project.

1. GİRİŞ

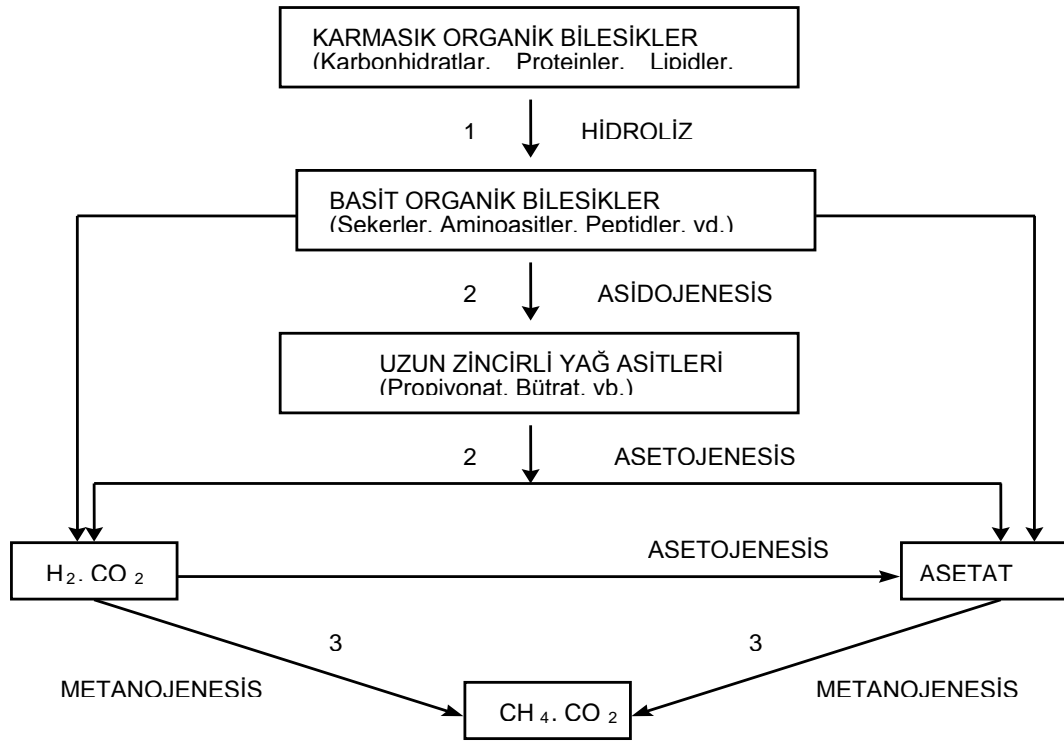
1.1 Genel

Anaerobik bozunma, organik maddelerin oksijensiz ortamda bakteriyel fermentasyonudur. Etkileşim içinde pek çok mikrobiyel tür yer almakla beraber, anaerobik bozundurma üç aşamalı bir proses olarak düşünülebilmektedir (Şekil 1). İlk aşama olan hidroliz aşamasında, karmaşık yapıları organik maddeler CO_2 , H_2 ve uçucu yağ asitlerine dönüşmektedir. Hidrolizi izleyen asit oluşumu aşamasında (asidojenesis+asetojenesis) ise; asit oluşturucu bakteriler, çözünebilir hale dönüşmüş organik maddeleri asetik asit başta olmak üzere uçucu yağ asitleri (ağırlıklı olarak asetik, propiyonik ve bütrik asitler), H_2 ve CO_2 gibi daha küçük yapıları ürünlere dönüştürürler. Üçüncü ve son aşamada (metanojenesis) ise faydalı bir yan ürün olan ve başlıca CH_4 ile CO_2 'den oluşan biyogaz, asetik asitten asetik asitten metanojenler ve CO_2 ile H_2 'den hidrojen kullanan metanojenler aracılığıyla olmak üzere iki farklı yolla üretilmektedir. Proseste yer alan ilk grup anaerobik bakteri, hidroliz ve asidojenesisini gerçekleştiren fermentasyon bakterilerini içerir. Bu tür bakteriler uçucu yağ asitleri ürettiğinden asidojenik ya da asidifikasyonu gerçekleştiren anaerobik bakteriler olarak tanımlanır. Anaerobik bozunmada ikinci grubu oluşturan asetojenik bakteriler, asidifikasyon aşamasında oluşan ürünleri parçalayarak, asetata dönüştürür. Ayrıca asetojenesis aşamasında H_2 ile CO_2 'de üretilir. Üçüncü grup, asetati ya da H_2 ile CO_2 'i metana dönüştüren metanojenik bakterilerden oluşur (Bryant, 1979; Archer, 1983; Schink, 1997).

Organik maddelerin anaerobik bozundurması ile, yakıt olarak kullanılabilen CH_4 içeren biyogazın ortaya çıkmasına ek olarak hayvan atıklarından nütrientler de geri kazanılabilmektedir (Hashimoto vd., 1980).

Anaerobik çürüme ve çürüme sonrası proseslerinin ekipman yüzeyleri ve boru iç yüzeylerinde strüvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) birikimi, boru ve reaktörlerin kullanılabilir hacimlerini azalttığından atıksu arıtma tesislerinde sorunlara yol açabilmektedir (Mohajit vd., 1989; Ohlinger vd., 1998; Doyle vd., 2000). Diğer yandan, araştırmalar kompozisyonu ve düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı strüvit mineralinin yüksek kalitede gübre

olduğunu kanıtlamıştır (Goto, 2001). Çamurun anaerobik olarak çürütülmesi sonucu oluşan çıkış sularındaki yüksek Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonları, strüvit oluşumu için önemli bir potansiyele sahiptir (Speece, 1996). Strüvit oluşumu, atıksu arıtma tesisi anaerobik çürütücü çıkış sularındaki nütrientlerin giderimi ve geri kazanımı için uygun bir yaklaşımdır. Bunun yanında oluşan çökeltinin ticari değeri yüksek olan gübre olarak değerlendirilmesi hem proses maliyetini düşürmekte, hem de doğal kaynakların korunması açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 1. Anaerobik biyolojik bozundurma aşamaları

Azot ve fosfor (N/P) kirliliği yeraltı ve yüzey su kaynaklarının kalitesini dünyanın pek çok bölgesinde olumsuz olarak etkilemeye devam etmektedir. Avrupa'da 1991 yılında yürürlüğe giren Evsel Atıksu Arıtım Direktifi'nde (KAAD) (EC Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD), 97/271/EC) N/P deşarj limitleri düşürülmüş ve evsel atıksu arıtma tesislerinde daha yüksek düzeyde N/P gideriminin sağlanması için önemli revizyonlar yapılmaya başlanmıştır. Ayrıca endüstriyel atıksuların yönetiminde de önemli değişiklikler gerçekleşmekte ve Avrupa'da 1996 yılından itibaren yürürlüğe giren Entegre

Kirlilik Önleme ve Kontrolü (EKÖK) Direktifi (EC Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 96/61/EC) kapsamında endüstriyel aktivitelerin EKÖK (IPPC) izin belgesi alması için hem üretim esnasında hem de üretim sonrasında oluşan atıklarının yönetimini daha etkili ve yüksek performansta yapmaları gerekmektedir.

N ve P gideriminde genel yaklaşım sudan uzaklaştırma ve dolayısıyla alıcı ortamın kirlenmesini önleme şeklindedir. Oysa tarımsal ve endüstriyel etkinlikler için N/P içeren gübrelere gereksinim devam etmekte ve artan nüfus ile bu talep artmaya devam etmektedir. Bu nedenle N/P'un giderilmesi ile birlikte geri kazanımı cazip bir alternatif haline gelmektedir. Sürdürülebilir kalkınma ve temiz üretim ilkeleri her alanda olduğu gibi, son dönemde çevre mühendisliği disiplini ve uygulamalarında da göz önünde bulundurulmaya başlanılmıştır. Atıklardan çeşitli kimyasal maddelerin geri kazanımı bunun en önemli örneklerinden birisidir. Bu kapsamda, anaerobik çürütücü çıkış sularından N/P'un giderilmesine paralel olarak geri kazanımı, sadece arıtma ekipmanlarının ve çevresel değerlerin korunması yönünden değil, gübre eldesi yönünden de cazip bir alternatif haline gelmiştir. Son dönemde anaerobik çürütücü çıkış sularındaki N/P'un, strüvit oluşumu ile arıtımı ve geri kazanımı yaygın bir araştırma konusu haline gelmiş, uygulamaya yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Ohlinger vd., 1998; Yoshino vd., 2003; Münch ve Barr, 2001)

Atıksularda kontrollü olarak strüvitin oluşması ve bunun için en uygun koşulların saptanmasının pek çok avantajı bulunmaktadır:

- N/P gideriminin sağlanması
- Arıtım esnasında ekonomik değeri olan bir ürün olarak strüvitin eldesi
- Reaktörlerde oluşan çamurun kalitesini artırması
- Anaerobik reaktörlerde hidrolik performansın korunması.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Son yıllarda N ve P kaynaklı yeraltı ve yüzeysel su kirliliği sorunu önemli bir boyuta ulaşmıştır. Endüstriyel, tarımsal etkinlikler ve kentsel alanlardan kaynaklanan N ve P yeraltı su kaynaklarını, ırmakları, gölleri ve kıyı sularını önemli ölçüde kirletmektedir. Buna bağlı olarak, yüzey sularında ötrifikasyonun görülmesine ve dolayısıyla biyoçeşitliliğin azalmasına ve/veya yok olmasına, birçok yerleşim bölgesinde içme suyu olarak kullanılan yeraltı sularının kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır.

Son dönemde artan nüfus ile tarımsal ve endüstriyel etkinlikler için N/P içeren bileşiklere gereksinimin artmasıyla, N/P arıtımına alternatif olacak, N/P giderimi yanında bu kapsamda geri kazanımını sağlayan çeşitli atık sulardan strüvit oluşumu, yaygın bir araştırma konusu haline gelmiştir. Strüvit oluşumu ile N/P giderim ve/veya geri kazanımı evsel atıksu arıtma tesisi anaerobik çamur çürütücü çıkış suları (Fujimoto vd., 1991; Momberg ve Oellermann, 1992; Maqueda vd., 1994; Battistoni vd., 1997/2000/2001/2002; Jaffer vd., 2001/2002; Ohlinger vd., 1998; Miles ve Ellis, 2001; Münch ve Barr, 2001), sığır gübresi (Schuiling ve Andrade, 1999 (Uludag-Demirer vd., 2005) ,meşrubat üretimi atıksuları (Zdybiewska ve Kula, 1991), deri işleme atıksuları (Tünay vd., 1997), domuz atıklarının arıtıldığı anaerobik lagün/ reaktör çıkış suları (Nelson vd., 2000; Kalyuzhnyi vd., 2001), domuz çiftliği atıksuları (Burns vd., 2001; Greaves J., 2001), deponi alanı sızıntı suları (Li vd., 1999; Li ve Zhao, 2003) ile sentetik atıksularda (Adnan vd., 2003) çalışılmış olup; Hollanda (Piekema ve Giesen, 2001), İtalya (Battistoni vd., 2001), İsveç (Karlsson, 2001) ve Japonya'da (Ueno ve Fujii, 2001) tam ölçekte çalışan tesisler vardır.

Strüvit oluşumu ile ilgili çeşitli çalışmalar, daha önce de belirtildiği gibi, strüvitin anaerobik çürüme ve çürüme sonrası proseslerinin ekipman yüzeyleri ve boru iç duvarlarında birikimi sonrası yarattığı problemleri azaltmak amaçlı alternatif tasarım proseslerinin araştırılması konusunda yapılmıştır (Doyle ve Parsons, 2002; Marti vd., 2007). Marti ve diğerleri (2007), strüvit oluşumunun çamur arıtım proseslerinde önemli işletim problemlerine neden olduğunu belirterek, anaerobik çürütücüde fosfor çökmesini araştırmış, fosforun büyük bir kısmının strüvit olarak çöktüğünü gözlemlemişlerdir. Doyle ve Parsons (2002), yaptıkları çalışmada strüvitin neden olduğu işletim problemlerine

değinererek, evsel atıksuda strüvit oluşumu, oluşumunu etkileyen parametreler, kontrolü ve geri kazanımını çalışmışlardır.

Strüvitle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda, N/P giderimi yanında, diğer standart gübrelerle karşılaştırıldığında strüvit gibi değerli bir gübrenin (Ghosh vd., 1996) elde edilmesinin önemi vurgulanmıştır. Anaerobik çürütücü çıkış suyundan strüvit oluşumu ile amonyum geri kazanımının araştırıldığı çalışmada (Celen ve Turker, 2001), strüvit oluşumu için pH'ın, M:N:P oranlarının, magnezyum kaynağının, sıcaklığın etkileri araştırılarak strüvit oluşumu için optimum pH aralığının 8,5-9,0 olduğu, optimum amonyum geri kazanımı için ortamda yeterince P ve Mg olması gerektiği, Mg kaynağı olarak MgCl₂'ün MgO' den daha iyi olduğu sonuçlarına ulaşmışlardır. Uludag-Demirer ve diğerleri (2005), büyükbaş hayvan atıklarının anaerobik arıtımı sonrası çürütücü çıkış sularında strüvit oluşumuyla amonyum giderimini araştırarak, % 95 oranında amonyum giderimini gözlemişlerdir. Evsel atıksuda strüvit oluşumuyla amonyum gideriminin araştırıldığı çalışmada (Uludag-Demirer, 2008), strüvit oluşturan iyonların (Mg⁺², NH₄⁺, PO₄⁻³) konsantrasyonları ve pH değiştirilerek araştırılmış; pH 9'da ve Mg:N:P molar oranlarının 1:1:1 ve 2:1:1 olduğunda maksimum % 52,4 NH₄⁺ ve % 67,7 PO₄⁻³ giderimi gözlemlenmiştir.

Tavuk atıklarının anaerobik bozundurulmasının incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Tavuk gübresinin anaerobik olarak arıtımıyla biyogaz üretiminin optimizasyonu çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır (Gelegenis vd., 2007; Ekinci, 2007; Güngör-Demirci ve Demirer, 2004). Daha öncede bahsedildiği üzere, tavuk gübresi yüksek organik azot muhteva ettiğinden dolayı, tavuk atıklarının anaerobik bozundurulması üzerine amonyanın etkisi de araştırılmıştır (Pechan vd., 1987; Field vd., 1985). Tavuk gübresinin anaerobik arıtımı üzerine amonyumun etkisinin araştırıldığı bir diğer çalışmada (Krylova vd., 1997), farklı toplam katı oranı konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda, tavuk gübresinin anaerobik arıtımı sonrası amonyak azotunun önemli miktarda arttığı gözlemlenmiştir.

Schulze-Rettmer ve diğerleri (2002), MAP (strüvit) çökmesinin amonyum ile beraber gübreden fosfatın geri kazanımı için etkili bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Proses kombinasyonu anaerobik çürüme, ayırma ve MAP çökmesini içermektedir. Gübre çok fazla miktarda amonyum ihtiva ettiğinden, tüm amonyumu strüvit olarak çökeltmek

için ek olarak fosfat ve magnezyumun ilave edilmesi gerekmektedir. Bu prosedürün kimyasal fiyatı oldukça yüksektir. Bununla beraber, oluşan MAP nütrient kaynağı olarak satılmaktadır. MAP çökmesi ile nütrient geri kazanım teknolojisi üzerinde halen Japonya, Hollanda, İtalya gibi bazı ülkeler çalışma yapmaktadırlar (Schulze-Rettmer vd., 2002).

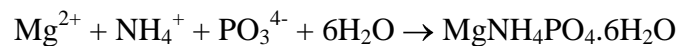
Literatür özetinden de görüleceği üzere, gübreden nütrient geri kazanımında anaerobik çürütme ve çürüme sonrası strüvit oluşum teknolojisi çok önemli bir atık yönetim ve biyoyürün eldesi seçeneğidir. Bununla beraber tavuk atığının anaerobik arıtımı sonrası ya da tavuk atığının evsel atık çamur ile birlikte anaerobik arıtımı sonrası strüvit oluşumu ile N/P geri kazanımı çalışması henüz araştırılma aşamasındadır. Dolayısıyla tavuk gübresinden strüvit eldesi üzerine yapılan bu çalışma ile, literatüre katkıda bulunulacağı düşünülmektedir.

Strüvit

Strüvit yavaş çözünme özelliği ile bitkileri ve toprağı yakmayan, değerli (670 sterlin/ton) ve etkin bir gübredir (Bridger vd., 1961; Schuiling ve Andrade, 1999). Gerekli araştırma ve optimizasyon çalışmaları ile strüvit çeşitli atıksularda N/P giderimine paralel olarak yüksek saflıklarda elde edilebilmektedir.(Pieckema ve Giesen, 2001; Battistoni vd., 2001; Karlsson, 2001; Ueno ve Fujii, 2001)

N ve P'un bu yolla arıtımı/geri kazanımı sadece doğal kaynakların korunmasını değil, strüvit gibi ekonomik değeri olan bir mineralin geri kazanılmasını da sağlamaktadır. Strüvit gübre olarak değerli bitkilerin yetiştirilmesinde doğrudan ya da gübre katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Strüvit, kompozisyonundaki üç farklı iyonun, Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} , doygun konsantrasyonlarda bulunduğu ortamlarda oluşan beyaz renkli katı bir mineral maddedir. X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile kolayca tanımlanabilen, beyaz renkte ve kristal yapıda bir mineral olan strüvitin oluşumu, en basit biçimiyle aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir:



Strüvit oluşumunu; suyun pH'ı, magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları, suda strüvit ile veya strüvitin kompozisyonunda bulunan iyonlarla reaksiyona girebilecek diğer iyonların bulunması, suyun iyonik gücü ve sıcaklığı gibi faktörler etkilemektedir (Stratful vd., 2001; Doyle ve Parsons, 2002).

Farklı atıksularda strüviti oluşturan iyonların konsantrasyonları farklı olacağından, strüvit oluşumunu sınırlayan iyonun ortama eklenmesi gerekebilmektedir. Ortamın iyonik gücü ve pH seviyesi strüviti oluşturan iyonların konsantrasyonlarını ve strüvitin çözünürlük katsayısını doğrudan etkilediğinden, her atıksuda strüvit oluşum potansiyeli bu parametreler gözönünde tutularak hesaplanmalıdır. Bu nedenle, strüvit oluşumu ile N/P giderim ve geri kazanımı hedeflenen her ortam için strüvit oluşum potansiyeli deneysel olarak araştırılmalı ve maksimum strüvit oluşumu için ortamda bulunması gerekli magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları ve optimum pH (spesifik ortamda strüvitin en az çözündüğü pH) belirlenmelidir. Yapılan çalışmalar strüvit çözünürlüğünün pH 9 seviyesine kadar giderek azaldığını, pH'ın 9'dan yüksek olduğu ortamlarda ise amonyum konsantrasyonundaki azalma ve fosfat konsantrasyonundaki artma nedeniyle arttığını göstermiştir (Doyle ve Parsons, 2002). Strüvit oluşumu ile ortamın pH'ı sürekli olarak değiştiğinden, magnezyum, amonyum ve fosfatın başlangıç konsantrasyonları kullanılarak N/P giderimini hesaplamak oldukça zordur. Bu nedenle, strüvit oluşumu ve çöktürülerek sudan uzaklaştırılması denge haline geldikten sonra suda kalan magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonlarının ölçülmesi gereklidir.

Tavuk Gübresi

Uygun atık yönetimi metotları kullanılmaksızın gerçekleştirilen hayvan besiciliğinin önemli çevre ve insan sağlığı sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. Hayvancılık sektörü atıklarının kontrolsüzce çevreye verilmesi sonucu alıcı yüzey ve yeraltı sucul ortamlarda oksijen tüketimi, besiyer madde birikimi, patojen kaynaklı kirlenme sorunları ortaya çıkmaktadır. 1998'de Türkiye'de 50 milyon tavuktan 3 milyon ton ıslak atık çıkmış olması (Demirer vd., 2001) sorunun ülkemizdeki boyutlarını gözler önüne sermektedir.

Tavuk atıkları, organik ve inorganik maddelerden oluşmaktadır. Organik kısmını ürik asit, NH₃ tuzları, üre, aminoasitler, pigmentler, hormonlar, vitaminler ve diğer bazı bileşikler oluşturmaktadır. Atıktaki azotun yaklaşık % 80 kadarı ürik asit şeklindedir (Türoğlu vd., 2004). Tavuk gübresi yüksek protein ve amino asit içeriğinden dolayı yüksek seviyede organik azot içermektedir (Krylova vd., 1997). Tavuk atığında karbonhidrat miktarı % 35-40 arasında değişmektedir. Bu karbonhidratlar genelde tavuk tarafından sindirilemeyen selüloz, pentozan ve ligninden oluşmaktadır (Ergün ve Çoldan, 2004).

Tavuk atıklarının içeriği birçok etkene bağlı olarak değişir. Bu etkenler:

- Atığın kaynağı
- Hayvanın besini
- Hayvanın yaşı
- Hayvanın yetiştirme koşulları
- Atığın saklanma şekli'dir (Ekinci, 2007)

Tavuk atıklarının anaerobik olarak bozundurulması bu atıkların yönetiminde pek çok ülkede yoğun olarak kullanılan etkin bir yöntemdir. Anaerobik bozundurma sürecinde yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak biyogaz eldesi bu işlemi daha da cazip kılmaktadır. Anaerobik bozunmadan sonra elde edilen gübre ile normal koşullarda üretilen gübre kıyaslandığında anaerobik bozunmadan sonra elde edilen gübrenin daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Tablo 1'den görüleceği gibi biyogaz üretilen gübrede organik madde, karbon ve azot miktarları normal koşullarda üretilen gübredekenden daha fazladır (Karataş, 2006).

Tavuk gübresinde bulunan amino asitlerin ve proteinlerin anaerobik bozunması sonucu çıkışta elde edilen yüksek amonyak konsantrasyonları nedeniyle, çıkış sularının alıcı su ortamlarına deşarj edilmeden önce amonyağın giderilmesi için ileri arıtmaya gerek olmaktadır. Bununla beraber, gübrenin anaerobik olarak bozunması sonucu oluşan bu nütrientlerin strüvit oluşumu ile geri kazanımı potansiyel bir gelir kaynağı olması yanında, arıtma maliyetini de azaltmaktadır.

Tablo 1. Biyogaz üretilmiş ve normal koşullarda elde edilmiş gübrelerin kimyasal özellikleri (Karataş, 2006)

Gübreler	Kuru Madde (%)	Organik Madde (%)	C (%)	Toplam N (%)
Biyogaz üretilmiş	25	16,4	8,22	0,85
Normal	25	15,0	8,00	0,50

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1 Atık Karakterizasyonu

3.1.1 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 1

Deneyisel çalışmada kullanılan tavuk gübresi, Büyük Şişmanlar Yumurta ve Gıda Ticaret Limited Şirketi'nden temin edilmiş ve kullanımdan önce biyolojik aktivitenin engellenmesi için buzdolabında +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Deneylere başlamadan önce gübrenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan tavuk gübresinin karakterizasyon sonuçları

Parametre	Ham Tavuk Gübresi
TKM (% veya g/L)	70,1±0,1
UKM (% TKM)	86,2±0,2
Toplam KOİ (mg/g kuru madde)	456±53
TKN (mg/g kuru madde)	20±1,0
NH ₃ -N (mg/g kuru madde)	7,6±0,1
NH ₃ -N (% TKN)	45,3±16,2
TP (mg/g kuru madde)	6,1±0,1
TKM: Toplam katı madde	UKM: Uçucu katı madde;
KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı	TKN: Toplam Kjeldahl
azotu	
NH ₃ -N: Amonyak azotu	TP: Toplam fosfor

Deneylerde kullanılan anaerobik aşı kültürü Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'nin anaerobik çamur çürütme tanklarından temin edilmiştir. Evsel atık çamur konsantre hale getirilmiş ve çalışmada bu şekilde kullanılmıştır. Evsel atık çamur ise aynı tesisin anaerobik çamur çürütücü girişinden temin edilmiştir. Evsel atık çamurunun ve aşı kültürünün karakterizasyonu Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Evsel atık çamur ve aşı kültürünün karakterizasyonu

Parametre*	Evsel Atık Çamur	Aşı Kültürü
TKM (% veya g/L)	25,6±0,2	23,4±0,9
UKM (% TKM)	33,6±0,2	50,3±1,8
MLSS (g/L)	23,33±0,47	22,6±0,8
MLVSS (g/L)	7,61±0,53	11,4±0,2
Toplam KOİ (mg/L)	27022,9±1249,8	18976,4±111,4
Çözülmüş KOİ (mg/L)	4453,1±110,5	78,1±0,0
TKN (mg/L)	1619±103	1024,8±12
NH ₃ -N (mg/L)	492±5	413±8
TP (mg/L)	510,3±54,0	505,3±18,5
PO ₄ -P (mg/L)	135,4±2,3	21,2±0,6
pH	6,28	7,74

TKM: toplam katı madde; UKM: Uçucu katı madde; KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı; TKN: Toplam Kjeldahl Azotu; MLSS: Mikroorganizma konsantrasyonu; MLVSS: Aktif mikroorganizma konsantrasyonu; VS: Uçucu katı madde PO₄-P: Ortofosfat

Tablo 2 ve Tablo 3’de verileri sunulan karakterizasyon analizlerinin yanı sıra deneylerde kullanılan tavuk gübresi, evsel atık çamur ve anaerobik aşı kültürünün metal ve ağır metal analizleri de yapılmıştır. Tavuk gübresi, evsel atık çamur ve aşı kültürünün metal/ ağır metal analiz sonuçları Tablo 4’de sunulmuştur.

Tablo 4. Deneylerde kullanılan tavuk gübresi, evsel atık çamur ve anaerobik aşı çamuru metal/ağır metal konsantrasyonları

Parametre	Aşı Kültürü (mg/g)	Evsel Atık Çamur (mg/g)	Tavuk Gübresi (mg/g)
Metaller			
Ca	41,99±0,028	24,97±0,005	41,6±0,00
K	4,818	3,877	14,3
Na	6,736	5,501	2,74
Mg	7,215±0,011	5,86±0,006	3,285±0,006
Al	4,873±0,67	3,64±0,415	<0,125
Fe	12,45±0,031	8,378±0,07	0,158±0,004
Mn	0,278±0,008	0,199±0,02	0,182±0,012
Ağır Metaller			
As	0,00037	0,00039	<0,00005
Cd	0,007±0,013	0,004±0,007	<0,000125
Co	0,005±0,003	0,004±0,003	<0,005
Cr	0,862±0,007	1,371±0,052	0,003±0,007
Cu	0,326±0,031	0,232±0,012	0,022±0,022
Hg	0,00006	0,00043	0,00067
Ni	0,075±0,024	0,061±0,031	0,007±0,011
Pb	0,057±0,006	0,042±0,004	0,003±0,02
Zn	2,748±0,033	1,703±0,011	0,219±0,029

Besiyer Çözeltisi (BÇ)

Besiyer kullanımının tavuk gübresi ile evsel atık çamur karışımının anaerobik bozundurulma performansı üzerine etkisini araştırmak için bir reaktöre (R6) BÇ eklenmiştir. Deneylerde kullanılan BÇ'nin içeriği şöyledir (mg/l): NH₄Cl (1200), MgSO₄·7H₂O (400), KCl (400), Na₂S·9H₂O (300), CaCl₂·2H₂O (50), (NH₄)₂HPO₄ (80), FeCl₂·4H₂O (40), CoCl₂·6H₂O (10), KI (10), MnCl₂·4H₂O (0,5), CuCl₂·2H₂O (0,5), ZnCl₂ (0,5), AlCl₃·6H₂O (0,5), NaMoO₄·2H₂O (0,5), H₃BO₃ (0,5), NiCl₂·6H₂O (0,5), NaWO₄·2H₂O (0,5), Na₂SeO₃ (0,5), cysteine (10). Bu BÇ anaerobik mikroorganizmaların

optimum büyümesi için gerekli tüm makro ve mikro besinleri içermektedir (Demirer ve Speece, 1998).

3.1.2 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 2

Deneysel çalışmada kullanılan taze tavuk gübresi Ankara, Türkiye’ de bulunan ve yaklaşık 500,000 tavuğun beslendiği bir tavuk işletmesinden toplanmıştır. Çalışmada kullanılan evsel atık çamur Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi’nin anaerobik çamur çürütme tanklarından temin edilmiştir. Her iki atık kullanımdan önce biyolojik aktivitenin engellenmesi için buzdolabında kullanım süresine kadar +4°C’de muhafaza edilmiştir. Deneylere başlamadan önce gübrenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve Tablo 2’de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan anaerobik aşı kültürü Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi’nin anaerobik çamur çürütme tanklarından temin edilmiştir. Anaerobik kültür kullanılmadan önce çöktürme ile yoğunlaştırılmış ve 10 günlük bir çürütmeye tabi tutulmuştur. Evsel atık çamurun ve çürütülmüş aşı kültürünün karakterizasyonu Tablo 6’ da verilmiştir.

İşletimden sonra elde edilen reaktör çıkışları, santrifüj ve elek yardımıyla katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Anaerobik reaktör çıkışından elde edilen katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuş olan sıvı faz strüvit çöktürme deneylerinde kullanılmıştır. Metaller oluşan mineralin kristal latis yapısına katılabileceklerinden ya da strüvit yüzeyine yapışabileceğinden (Rontentalp vd., 2007), bozundurulmuş maddenin içindeki metalleri ve bu metallerin kaynaklarını bilmek önemlidir. Bu nedenle, hem aşı kültürü hem de substratların metal içeriklerine bakılmıştır (Tablo 7).

Tablo 5. Reaktörlerde kullanılan tavuk gübresinin karakterizasyonu

Parametre	Tavuk Gübresi
TK, %	70.1±0.1
UK, % of TK	86.2±0.2
KOİ, mg/g kuru madde	456.0±53.0
TKN, mg N/g kuru madde	20±1.0
NH ₄ -N, mg N/g kuru madde	7.6±0.1
NH ₄ -N,% TKN	45.3±16,2
TP, mg P/g kuru madde	6.1±0.1

Tablo 6. Reaktörlerde kullanılan aşı kültürü ve evsel atık çamurunun karakterizasyonu

Parametre	Aşı Kültürü	Evsel atık çamur
TK, %	23.4±0.9	25.6±0.2
UAM, % of UK	50.3±1.8	33.6±0.2
TAM, g/L	22.6±0.8	23.3±0.5
UAM, g/L	11.4±0.2	7.6±0.5
KOİ, mg/L	18976.4±111.4	27023±1249.8
çKOİ, mg/L	78.1±0.0	4453.1±110.5
TKN, mg/L	1024.8±12	1619.0±103.0
NH ₄ -N, mg/L	413.2±8.0	492.1±5.0
TF, mg/L	505.3±18.5	510.3±54.0
PO ₄ -P, mg/L	21.2±0.6	135.4±2.3
pH	7.7	6.3

Tablo 7. Tavuk gübresinin, aşı kültürünün ve atıksu çamurunun metal içerikleri

Metal, mg/g	Tavuk Gübresi	Aşı Kültürü	Atıksu Çamuru
Al	<0.1	4.87±0.67	3.64±0.415
As	<0.00005	0.0004	0.0004
Ca	41.6±0.0	41.9±0.0	25.0±0.0
Cd	<0.0001	0.007±0.01	0.004±0.007
Co	<0.005	<0.005	<0.005
Cr	0.003±0.007	0.86±0.01	1.37±0.05
Cu	0.02±0.02	0.33±0.03	0.23±0.01
Fe	0.16±0.004	12.45±0.03	8.38±0.07
Hg	0.0007	0.00006	0.0004
K	14.3	4.82	3.88
Mg	3.29±0.01	7.21±0.01	5.86±0.01
Mn	0.18±0.01	0.28±0.01	0.20±0.02
Ni	0.007±0.01	0.07±0.02	0.06±0.03
Pb	0.003±0.02	0.06±0.01	0.04±0.00
Zn	0.22±0.03	2.75±0.03	1.70±0.01

Besiyer Çözeltisi (BÇ)

Deneylerde kullanılan BÇ'nin içeriği şöyledir (mg/l): NH₄Cl (1200), MgSO₄·7H₂O (400), KCl (400), Na₂S·9H₂O (300), CaCl₂·2H₂O (50), (NH₄)₂HPO₄ (80), FeCl₂·4H₂O (40), CoCl₂·6H₂O (10), KI (10), MnCl₂·4H₂O (0.5), CuCl₂·2H₂O (0.5), ZnCl₂ (0.5), AlCl₃·6H₂O (0.5), NaMoO₄·2H₂O (0.5), H₃BO₃ (0.5), NiCl₂·6H₂O (0.5), NaWO₄·2H₂O (0.5), Na₂SeO₃ (0.5), cysteine (10). Bu BÇ anaerobik mikroorganizmaların büyümesi için gerekli tüm makro ve mikro besinleri içermektedir (Demirer and Speece, 1998).

3.1.3 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 3

Atıksu numuneleri Freising Münih'de (Almanya) bulunan tam ölçekli bir biyogaz tesisinden alınmıştır; alınan atıkta birlikte-çürütülmüş kümes hayvanı gübresi ve mısır silajı karışma oranı 0.25:0.75 dir. Biyogaz tesisinin üç tane oksijensiz çürütücüsü; bir tane

birincil oksijensiz çürütücü ve buna seri olarak bağlı birbirine paralel iki tane ikincil çürütücü. Atıksı numuneleri (FS olarak belirlenmiştir) birincil anaerobik çürütücünün çıkışından toplanmıştır ve saklama süresince donmuş muhafaza edilmiştir. Yüksek katı içeriğinden dolayı, atıksı numunesine faz ayırım işlemi yapılmıştır ve fazlar karakterize edilmiştir (Tablo 8). Numuneler kullanılana kadar 4°C’de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.1.4 Atıkların Karakterizasyonu ve Anaerobik Aşı Kültürü- Set 4

3.1.4.1 Anaerobik Çürütücü Çıkış Suyu Karakterizasyon

Strüvit çökeltimi çalışmasında kullanılan anaerobik çürütücü çıkış suyu, AnkaraBüyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi’nin anaerobik çamur çürütme tankı çıkışından temin edilmiştir. Anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvısının karakterizasyonu ve metal/ağır metal sonuçları Tablo 9 ve Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 8. Anaerobik çürütücü çıkışının faz ayırımı sonrası karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon			
	Sıvı Faz	Birim	Katı Faz	Birim
TS	39±1 ^a	g kg ⁻¹	175±10	g kg ⁻¹
VS	69±1	% of TS	79.6±0.6	% of TS
COD	44208±658	mg L ⁻¹	nd ^b	-
sCOD	27366±0	mg L ⁻¹	Nd	-
TKN	6173±136	mg L ⁻¹	30.1±2.8	mg g ⁻¹ kuru madde
NH ₄ -N	3907±105	mg L ⁻¹	Nd	-
PO ₄ -P	60.5±0.7	mg L ⁻¹	Nd	-
TP	209±1	mg L ⁻¹	16.1±0.2	mg g ⁻¹ kuru madde
Al	6.7±0.1	mg L ⁻¹	878±101	mg g ⁻¹ kuru madde
Ca	441±11	mg L ⁻¹	4030±7	mg g ⁻¹ kuru madde
Cd	<0.025	mg L ⁻¹	<2.3	mg g ⁻¹ kuru madde
Co	0.2±0.0	mg L ⁻¹	3.12±0.07	mg g ⁻¹ kuru madde
Cr	0.3±0.0	mg L ⁻¹	7.76±0.44	mg g ⁻¹ kuru madde

Cu	3.4±0.0	mg L ⁻¹	113±1	mg g ⁻¹ kuru madde
Fe	110±0	mg L ⁻¹	4715±2	mg g ⁻¹ kuru madde
Hg ^c	0.008	mg L ⁻¹	<0.078	mg g ⁻¹ kuru madde
K	5380±96	mg L ⁻¹	26235±32	mg g ⁻¹ kuru madde
Mg	10.5±1.8	mg L ⁻¹	8018±108	mg g ⁻¹ kuru madde
Ni	0.3±0.0	mg L ⁻¹	5.13±0.74	mg g ⁻¹ kuru madde
Pb	0.3±0.0	mg L ⁻¹	<4.66	mg g ⁻¹ kuru madde
Zn	15.5±0.1	mg L ⁻¹	649±2	mg g ⁻¹ kuru madde
İletkenlik	33	mS cm ⁻¹	-	-
pH	7.9	-	-	-

^aortalama ± standard deviasyon (n=2)

^bnd: belirlenmemiş

^cHg sıvı fazdaki konsantrasyon aynı analizlerin ortalama konsantrasyonlarını göstermektedir

Tablo 9. Anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvı karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon
Toplam katı madde, TKM (mg/L)	25365±243,79
Toplam uçucu katı madde, TUKM (mg/L)	11520±72,11
Toplam askıda katı madde, TAKM (mg/L)	22910± 296,98
Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı, TKOİ (mg/L)	25881±1912,54
Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, ÇKOİ (mg/L)	398,11±30,92
Toplam fosfor, TP (mg/L)	391,8±2,84
Orto fosfat, PO ₄ -P (mg/L)	21,4±0,02
Toplam keldal azotu, TKN (mg/L)	1043±19,8
Amonyum azotu, NH ₄ -N (mg/L)	949,76±11,85
pH	7,60

Tablo 10. Anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvı metal/ağır metal konsantrasyonları

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
Ca	1049,575±56,713
K	74,451±4,528
Na	175,370±8,198
Mg	193,550±1,462
Al	90,848±10,085
Fe	318,618±32,51
Mn	3,596±0,099
As	0,0507±0,00
Cd	0,059±0,004
Co	0,143±0,004
Cr	11,232±0,764
Cu	4,021±0,091
Ni	2,993±0,018
Pb	0,83±0,08
Zn	50,998±5,374
Hg	8,79±0,87

3.1.4.2 Sıvı Faz Karakterizasyonu

Strüvit çöktürme deneyleri öncesinde anaerobik çürütücü çıkışı karışık sıvısı, sıvı-katı faz ayırımını gerçekleştirebilmek için ön işleme tabi tutulmuştur. Karışık sıvı önce kendi halinde çökmeye bırakılmış, üst kısımdan ayrılan duru kısım toplanarak 4000 rpm'de 15 dakika süresince Hettich marka Rotofix 32 A model santrifüj cihazı ile santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi uygulanan karışık sıvı üst suları, geride kalan katı parçacıkları gidermek amacıyla 0,355 mm delik çapına sahip elekten geçirilmiş, bu şekilde sıvı-katı faz ayırımı tamamlanmıştır. Toplanan numuneler deneyler esnasında buzdolabında saklanmıştır. Ayrılan sıvı fazın karakterizasyon sonuçları Tablo 3'de, metal/ağır metal analiz sonuçları Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 11. Sıvı faz karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon
NH ₄ -N (mg/L)	749±19,79
PO ₄ -P (mg/L)	51,00±4,24
TKOİ (mg/L)	936,36±12,856
TAKM (mg/L)	580±56,57
pH	7,88

Sıvı faz kompozisyonu, PO₄-P ve Mg konsantrasyonlarının NH₄-N konsantrasyonundan daha düşük olması nedeniyle (Tablo 11 ve Tablo 12) strüvit oluşumu için gereken doygun koşullara sahip değildir. Bir diğer deyişle, Mg²⁺ ve PO₄³⁻ iyonları strüvit oluşumunu limitleyen parametreler olduğundan reaksiyon ortamına eklenmeleri gerekmektedir.

Tablo 12. Sıvı faz metal/ağır metal konsantrasyonları

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
Ca	107,950±2,4042
K	115,8851±7,233
Na	285,41±15,655
Mg	20,975±1,237
Al	< 1
Fe	0,256±0,0184
Mn	< 0,05
As	0,004±0,0001
Cd	< 0,025
Co	< 0,2
Cr	0,198±0,00
Cu	< 0,1
Ni	0,265±0,0035
Pb	< 0,5
Zn	0,063±0,0035
Hg	0,426±0,056

3.1.4.3 Katı Faz Karakterizasyonu

Santrifüj ile sıvı fazdan ayrılan katı fazın, toplam katı madde içeriği % 5'tir (Tablo 5). Katı fazdan fosforun geri kazanılması ve strüvit çökeltimi için uygulanan prosedür aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır:

- Katı fazdaki toplam fosforun, asidik ortamda çözündürülmesi ile fosfor yönünden zengin suyun elde edilmesi
- Katı fazdan fosforca zengin sıvı fazın kaba filtreden süzülme ile ayrılması
- Sıvı fazdaki nütrientlerin çökeltmesi ve oluşan çökeltinin ayrılması

Tablo 13. Katı fazın karakteristiği

Parametre	Değer
TKM (%)	5
TUKM (%)	2,38
TP (mg/L)	1002,1±46,173
NH ₄ -N (mg/L)	1026,7±26,39
pH	7,34

% 5 katı madde (TKM) içeriğine sahip çamurdaki fosforun çözündürülmesi % 37'lik HCl asit kullanılarak, pH'ın 2'ye getirilmesi ile yapılmıştır. pH ayarı yapıldıktan sonra, örnek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 2 saat sonunda numune kaba filtreden süzülmüştür (Güney vd., 2008). Süzülme ile ayrılan sıvı fazın karakterizasyon sonuçları Tablo 14'da, metal/ağır metal analiz sonuçları Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 14. Katı fazın asitlendirilmesi sonrası karakterizasyon sonuçları (pH=2)

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ -N	1085,00±4,95
PO ₄ -P	840,00±21,21

Tablo 14'den de görüleceği üzere, asitlendirilme ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık % 84'ü çözündürülmüştür. Asitlendirme sonucu fosforun yanı sıra, ağır metaller ve Ca, Al ve Fe metalleri de çözünmüştür (Tablo 15).

Tablo 15. Katı fazın asitlendirilmesi sonrası metal/ağır metal konsantrasyonları

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
Ca	2705,200±336,02
K	137,131±2,12
Na	280,235±0,545
Mg	247,700±8,344
Al	73,785±0,32
Fe	491,35±16,89
Mn	16,955±0,078
As	0,00171±0,0003
Hg	< 0,003
Cd	0,146±0,005
Co	< 0,2
Cr	23,875±0,601
Cu	< 0,1
Ni	1,70±0,141
Pb	1,438±0,0099
Zn	109,45±1,626

3.2 Analitik Metotlar

3.2.1 Set-1’de Kullanılan Analitik Metotlar

Toplam katı madde (TKM), toplam askıda katı madde (TAKM), uçucu katı madde (UKM), askıda uçucu katı madde (AUKM), Toplam Kjeldahl, Toplam P, NH₄-N, PO₄-P, alkalinite, toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (TKOİ ve çKOİ) analizleri standart metotlar kullanılarak yapılmıştır (APHA, 2000). Potasyum (K), sodyum (Na) analizleri standart metot izlenerek Alev Fotometresi ile ; alüminyum (Al),arsenik (As), kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), cıva (Hg), magnezyum (Mg), manganez (Mn), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn) analizleri ise standart metot izlenerek Atomik Adsorpsiyon cihazı ile yapılmıştır. (APHA, 2000).

Uçucu yağ asidi (UYA) analizleri için Zebron ZB-FFAP kolonu (30 m x 0,25 mm) takılı olan bir gaz kromatografi (GC, Thermo Electron Co.) cihazı kullanılmıştır. Detektör (FID) ve enjektör sıcaklıkları sırasıyla 250 ve 350 °C'a sabitlenmiştir. Fırın sıcaklık programı, 100 °C'da 2 dakika bekleme süresi ardından 250 °C'a kadar dakikada 8 °C artış olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Sıvı numuneler analiz öncesinde, ilk olarak 0,45 µm'lik filtre kağıdından sonrasında ise 0,22 µm'lik filtre kağıdından süzölmüş ve formik asitle pH değeri 3'ün altına düşürölmüştür. GC analizleri için hazırlanan numunelerde asetik, propionik, iso-butrik, butrik, iso-valerik, valerik, isokaproik, kaproik ve heptanoik asit konsantrasyonları ölçölmüştür. Ölçölen tüm farklı UYA konsantrasyonları moleküler ağırlığına bölünöüp, asetik asitin moleküler ağırlığı ile çarpılarak asetik asitin konsantrasyonu cinsinden ifade edilmiştir. Bu konsantrasyonlar toplanıp, toplam UYA üretimi, asetik asit cinsinden belirtilmiştir.

Reaktörlerde oluşın gaz, su-yer değışim (water-displacement device) cihazı ile ölçölmüştür. Gaz kompozisyon analizleri Thermal Conductivity Detektörü (TCD) ile donatılı bir GC ünitesi (Shimadzu 8A) ile yapılmıştır. 2m'lik Porapak Q, 5 mm I.D. kolonunda metan, azot ve karbondioksit ayrıştırılmıştır. Enjektör ve detektör sıcaklığı 100 °C'de sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak, 20 kpa sabit basınçta ve 40 °C fırın sıcaklığında çalışılmıştır (Ergüder vd. , 2001).

3.2.2 Set-2 ve Set-3'de Kullanılan Analitik Metotlar

Ortofosfat analizi hariç tüm analizler (KOİ, UAM, TAM, TS NH₄-N, TKN, TP ve metaller) standart metotlar kullanılarak yapılmıştır (APHA, 2005). Analizlerde kullanılan standart metotlar Tablo 16'da gösterilmiştir. Standart metot uygulamasından önce, çözünmüş KOİ numuneleri 0.45 µm' lik filtre kağıdından süzölmüştür. Laboratuvar çalışması sırasında, pH seviyeleri pH metre (HI 8314, Hanna Instruments) ve pH probu (HI 1230, Hanna Instruments) ile ölçölmüştür.

Metal Ölçömleri

Metallerin çözünmüş konsantrasyon ölçömleri (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb ve Zn) atomik absorpsiyon spektrometre (Perkin Elmer Analyst 400 Flame Atomic Absorption Spectrometry) ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, 2005). Hg analizi

soğuk-buhar atomik absorpsiyon spektrometriye ve As analizi standart metottaki manuel hidrat metoduna göre yapılmıştır (APHA, 2005). K analizi standart metotta tarif edildiği gibi Jenway PFP7 Model Alev Fotometre kullanılarak alev fotometrik olarak gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Santrifüjlenmiş reaktör çıkış numuneleri çözünmüş metaller için 0.45 µm'lik filtrelerden süzölmüş ve pH değeri 2.0 nin altına düşene kadar %65 lik (v/v) HNO₃ ile çürütölmüştür. Sadece HNO₃ ile yıkanan cam malzemeler kullanılmıştır.

Ortofosfat

Atıksu çamuru ve aşı költürüne ait ortofosfatın saptanması standart metoda göre yapılmış ve spektrofotometrik ölçümler (APHA, 2005), Cole Parmer 1200 Spektrometre ile 880 nm de gerçekleştirilmiştir. Tüm diğer ortofosfat tayinleri Aqualytic ortofosfat kitleri ve Aqualytic fotometre kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler Aqualytic PC Multi Direct talimat kitapçığında standart metota göre uyarlanmış olan metot ile gerçekleştirilmiştir (Metot numarası: 323).

Tablo 16. Çalışmada Kullanılan Standart Metotlar (APHA, 2005)

Parametre	APHA Standart Metot
TK	2540-B 103-105 °C de Kurutulmuş Toplam Katılar
UK	2540-E 550 °C de Yakılmış Sabit ve Uçucu Katılar
TAM	2540-D 103-105 °C de Kurutulmuş Toplam Askıda Katı
çKOİ, KOİ	5220-B Açık Reflaks Metodu
TKN	4500-N _{org} B Makro-Kjeldahl Metodu
NH ₄ -N	4500-NH ₃ -C Titrimetrik Metot
TF	4500-P-J, 4500-P-E

PO ₄ -P	4500-P-E. Askorbik Asit Metot
Hg	3112-B Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Metot
K	3500-K B Alev Fotometrik Metot
Mg,Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	3114-B Manuel Hidrat Üretim Atomik Absorpsiyon Metodu

Biyogaz Üretimi

Kesikli reaktörlerdeki biyogaz üretimi 2000 mL lik dereceli silindir ile reaktör tepesine bağlı su yer değiştirme aparatı ile ölçülmüştür. Yer değiştirme suyu olarak biyogazın suda çözünmesini önlemek için asit ve tuzdan oluşan (10% NaCl w/v, 2% H₂SO₄ v/v) su kullanılmıştır (Tezel vd., 2007). Reaktörlerin ve gaz toplama kolonlarının fotoğrafı Şekil 2'de görülebilir.



Şekil 2. Reaktörler ve gaz toplama ünitesini gösteren fotoğrafı

Biyogaz Kompozisyonları

Biyogaz kompozisyonu termal kondaktivite dedektörü (TCD) bulunan gaz kromatograf (Thermo Electron Co.) ile saptanmıştır. Üretilen biyogazlar paralel bağlı kolonlar (CP-Moliseve 5A and CP-Porabond Q) kullanılarak 45 °C sabit fırın sıcaklığında hidrojen (H₂),

karbondioksit (CO₂), oksijen (O₂), metan (CH₄) ve azota (N₂) ayrıştırılmıştır. 100 kPa sabit basınçtaki He gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 50 °C ve 80 °C dir.

Uçucu Yağ Asitleri

Uçucu yağ asidi (UYA) tayinleri de aynı gaz kromatograf cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ancak, kolon ve işletim koşulları farklıdır: Nukol kolon (Model 25326, 15 m x 0.53 mm) UYA leri (asetik, propionik, n-butrik, iso-butrik, n-valerik, iso-valerik, n-caproik, iso-caproik ve n-heptanoik asitler) ayırmak için kullanılmıştır. İşletim sıcaklığı 280 °C ye ayarlanmış alev iyonizasyon dedektörü (FID) bu amaçla kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C de tutulmuş olup, sabit akış hızı 6 mL/dk olan He taşıyıcı gaz olarak sistemde yer almıştır.

XRD Analizleri

Düzensel yapıyı saptayabilmek için X-ışını kırınım (XRD) tekniği kullanılmıştır. Kurutulmuş çökelti manuel olarak filtre kağıdından ayrılmış ve Rigaku D- Max 2000 X-ray difraktometreyle Cu K α ışınımı kullanılarak tanımlanmıştır. Veriler 0.05° basamak aralıklı 5-70° iki-theta aralığı üzerinden toplanmıştır. Tüm XRD pattern çekimleri ve tanımlamaları ve İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Set-4'de Kullanılan Analitik Metotlar

TKM, TAKM, TUKM, TKN (standart kodu: 4500-Norg B), TP (standart kodu: 4500-P E), NH₄-N (standart kodu: 4500-NH₃ C), TKOİ ve ÇKOİ (standart kodu: 5220 B) analizleri standart metotlar kullanılarak yapılmıştır (APHA, 2005). PO₄-P analizi kolorimetrik olarak, Aqualytic marka PC Multi Director model mikrofotometre cihazı ile yapılmıştır. ÇKOİ ve PO₄-P analizleri 0,45 µm membran filtreden süzülen örneklerde gerçekleştirilmiştir. Potasyum (K), sodyum (Na) analizleri standart metot izlenerek Jenway marka PFP7 model Alev Fotometresi cihazı ile; alüminyum (Al), arsenik (As), civa (Hg), kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn) analizleri standart metot izlenerek Perkin Elmer marka AAnalyst 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.3 Deneysel Kurulumlar ve Prosedürler

3.3.1 Set-1. Labaratuar Ölçekli Anaerobik Reaktör İşletimi ve Strüvit Oluşumu

3.3.1.1 Anaerobik Reaktörler

Çalışmada tavuk gübresi ve evsel atık çamurun birlikte bozundurulduğu mezofilik anaerobik kesikli reaktörler işletilmiştir. Atık karıştırma oranının ve çıkış besin konsantrasyonlarının (N ve P) biyometanizasyon potansiyeli üzerine etkisini saptamak için reaktörlerde KOİ bazlı beş farklı karışım oranı (tavuk gübresi: evsel atık çamur, 1.00:0.00, 0.54:0.46, 0.28:0.72, 0.06:0.94, 0.00:1.00) kullanılmıştır (Tablo 6). Tüm reaktörlerin etkin sıvı hacmi 4.5 L, toplam hacmi 5 L dir. Reaktörler farklı KOİ konsantrasyonları ile inkübe edilmiştir ve farklı besin (KOİ) mikroorganizma oranına [uçucu askıda madde (UAM)]; başka bir deyişle F/M oranına sahiptir (Tablo 17). Besin ve eser metal sağlanımının anaerobik bozundurma üzerindeki etkisini gözlemlemek için, tavuk gübresi:evsel atık çamur oranı 0.06:0.94 olan reaktörler hem besiyer çözeltili hem de besiyer çözeltilisiz işletilmiştir (sırasıyla R6 ve R4). Besiyer çözeltilisiz bir kontrol reaktörü arkaplan (baseline) gaz üretimini saptamak için işletilmiştir. Gerekli yerlere besiyer çözeltilisi, tüm reaktörlere aşılı kültürü ve atıklar eklendikten sonra anaerobik koşulların sağlanması için reaktörlere 4-5 dk boyunca N₂ gazı verilmiştir. Reaktörler, sıcaklığı kontrol edilen ve 35 ± 2 °C de sabit tutulan odada inkübe edilmiş, 180 rpm çalışan manyetik karıştırıcılar yardımıyla 64 gün süresince işletilmiştir. Biyogaz üretimleri günlük olarak ve biyogaz kompozisyonları periyodik olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Reaktör işletimlerinin sonucunda çıkış numunelerinde pH, KOİ, çKOİ, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P ve UYA analizleri yapılmıştır.

Tablo 17. Reaktörlerin işletim koşulları

Reaktör	Atık karışım oranı (TG:EAC)	Başlangıç KOİ (mg/L)	F/M (mgKOİ/mg UAM)
R1	1.00	14,250	1.1
R2	0.54	16,500	1.6
R3	0.28	18,800	2.1
R4	0.96	27,800	3.8
R5	0.00	35,000	5.2
R6*	0.96	29,500	4.2

*BÇ içerir; TG: Tavuk Gübresi; EAC: Evsel Atık Çamur

3.3.1.2 Strüvit Çöktürme Deneyleri

Strüvit çöktürme deneyleri anaerobik reaktör çıkışlarına uygulanan katı-sıvı ayırma işlemi sonrası elde edilen sıvı numunelerde gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışları renkçe koyu ve KOİ konsantrasyonu açısından yüksektir. Hayvan atıklarındaki yüksek KOİ seviyeleri, yüksek toplam ve askıda katı konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilir (Burns vd., 2001). Atığın kirlilik yükü strüvit çözünürlüğünü etkilediğinden (Schulze-Rettmer, 1991; Burns vd., 2001), strüvit çöktürme deneylerinden önce reaktör çıkış numuneleri katı-sıvı ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Katı-sıvı ayırımı 15 dk süresince 6000 rpm devinimli santrifüj (Sorvall Instruments Dupont RC5C) ve 0.0139 in (0.355 mm) delik büyüklüğü olan elekten geçirme ile gerçekleştirilmiştir.

Reaktör çıkışlarının sıvı fazı strüviti oluşturan iyon ve metaller için analiz edilmiştir (Tablo 18 ve Tablo 19). Santrifüjden sonra, çıkış numunelerinin sıvı kısmı, kullanımlarına kadar 4 °C de saklanmıştır. Deneyler sürekli karışan kesikli reaktörlerde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (21-22 °C).

Tablo 18. Reaktör çıkışı sıvı faz numunelerinde strüvit oluşturan iyonların konsantrasyonları, pH, başlangıç Mg:N:P oranları ve KOİ

Reaktör	Konsantrasyon, mg/L			Başlangıç Mg:N:P molar oranı	pH	KOİ mg/L
	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg			
R1	582±1	6.4±0.0	10.7±0.3	201:12:1	8.1	703±27
R2	624±2	9.6±0.0	49.3±4.9	144:7:1	8.2	818±27
R3	669±2	7.4±0.2	67.9±7.2	200:12:1	8.1	970±27
R4	811±4	8.1±0.1	96.7±5.6	221:15:1	8.1	3422±108
R5	900±0	7.1±0.0	69.9±10.6	280:13:1	8.0	3498±108
R6	883±1	10.7±0.3	69.2±7.8	183:8:1	8.1	2395±161

Tablo 19. Strüvit çöktürme deneylerinden önce reaktör çıkışı sıvı numunelerdeki metal konsantrasyonları

Metal ^a , mg/L	R1	R2	R3	R4	R5	R6
As ^b	0.005±0.00	0.004±0.0003	0.008±0.00	0.009±0.00	0.006±0.00	0.006±0.00
Ca	98±11	28	19±6	128±6	60±24	133± 4
Cu	0.6±0.02	0.35± 0.01	0.2±0.004	<0.001	<0.001	0.2±0.01
Fe	0.090±0.001	0.05±0.002	0.04±0.009	0.03±0.01	0.07±0.05	0.2±0.01
Hg	0.45	0.40	0.45	0.25	0.4	0.47
K	138±20	103±6	102±9	90±18	76±11	107±28
Ni	0.25±0.009	0.25±0.006	0.25± 0.001	0.5±0.009	0.3±0.002	0.3±0.009
Pb	0.05±0.0007	0.03±0.009	0.04±0.01	0.05±0.04	0.07±0.02	0.1±0.05

^a Al, Cd, Co, Cr, Mn and Zn konsantrasyonları saptama limit değerinin altındadırlar.

^b Metal konsantrasyonları çözülebilir konsantrasyonları gösterir.

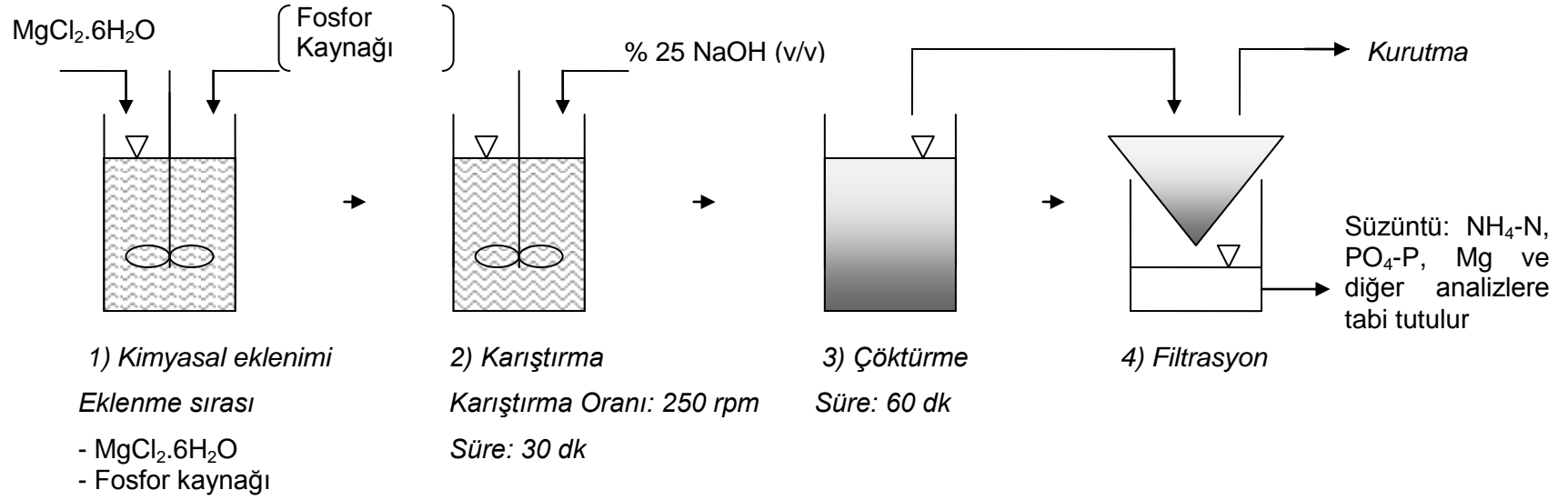
3.3.1.2.1 Strüvit Çöktürme Deneylerinde İzlenen Prosedür

Strüvit çöktürme deneylerinde ardışık dört basamak izlenmiştir; (i) kimyasalların eklenmesi, (ii) karıştırma, (iii) çöktürme (iv) filtrasyon (Şekil 3). Her strüvit reaktörü 150 mL numune içermektedir. İlk olarak Mg ve PO₄-P içeren kimyasallar reaktörlere

eklenmektedir. Eklenecek Mg and PO₄-P iyon miktarları, bu iyonların atıksudaki başlangıç konsantrasyonları göz önüne alınarak hesaplanmaktadır. Deneylerde magnezyum kaynağı olarak katı formdaki MgCl₂.6H₂O ve aksi belirtilmediği sürece fosfor kaynağı olarak % 85 lik H₃PO₄ (v/v) kullanılmıştır. Bu kimyasalların yanısıra, pH ayarlamaları %25 lik NaOH (v/v) çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Eklenen NaOH hacmi çok küçük olduğundan, seyreltme etkisi ihmal edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Kimyasalların eklenmesinin ardından pH değerleri istenen seviyeye ayarlanmıştır. Reaktör pH değeri, ayarlanan sabit pH değerine ulaşınca kadar gözlemlenmiştir. Strüvit oluşum kinetiği hızlıdır ve dengeye ulaşma süresi 1 saatten az olarak rapor edilmiştir (Celen ve Turker, 2001; Nelson vd., 2003). Çözeltinin pH değeri sabitlendikten sonra, 30 dk karıştırma uygulanmış ve karıştırma periyodunun sonunda reaktör içeriği 60 dk çökmeye bırakılmıştır. Strüvit oluşum reaksiyonu bittikten sonra, reaktör içeriği kaba filtreden süzölmüş ve süzöntü PO₄-P, NH₄-N ve Mg için analiz edilmiştir. Filtre kağıdının üstünde kalan kısım sabit sıcaklık odasında 35±2°C’ de gece boyunca kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığı strüvit kristallerinin kristalleşme suyunu kaybettiği sıcaklık olan 60 °C gözönüne alınarak seçilmiştir (Ando vd., 1968; Ohlinger vd., 1999). Kurutmadan sonra çökelti manuel olarak filtre kağıdından ayrılmış ve X-ışını difaktometre ile analiz edilene kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir (21-22°C). Strüvit çöktürme deneylerinde strüviti oluşturan iyonların (Mg:N:P) molar konsantrasyon oranı, pH, aş (seed) eklenmesive kalsiyum iyonun etkisi gibi önemli parametreler araştırılmıştır. Tablo 20 her reaktör çıkışıyla yapılan deneylerin özetini göstermektedir.

Tablo 20. Her reaktör için gerçekleştirilen strüvit çöktürme deneylerinin özeti

Strüvit Çöktürme Deneyleri	Reaktör
Molar oran	R1, R2, R3, R4, R5, R6
pH	R2, R3, R4
Aşılama	R1, R3
Dış iyon (Ca ²⁺)	R3
Amonyak sıyırma	R2



Şekil 3. Strüvit çöktürme deney prosedürü

3.3.1.2.2 Molar Oran (Mg:N:P) Deneyleri

Strüviti oluşturan iyonların molar oranının etkisini gözlemlemek için deneylerde dört farklı Mg:N:P oranı (1:1:1, 1.3:1:1, 1.5:1:1 and 0.7:1:1) kullanılmıştır. Tüm reaktörlerde başlangıç NH₄-N (Tablo 19) konsantrasyonu diğer üç iyon arasında en yüksektir. Bu nedenle, bu konsantrasyon temel olarak alınmış ve Mg ve PO₄-P toplam (başlangıç + eklenen) konsantrasyonları 1:1:1 Mg:N:P molar oranını sağlamak için ilgili reaktörün sıvı fazındaki NH₄-N molar konsantrasyonuna (42±0.1 - 64±0.0 mM) denk gelecek şekilde yükseltilmiştir. Diğer molar konsantrasyon oranları da aynı şekilde, bu iyonların (Mg ve PO₄-P) atıksu içindeki başlangıç konsantrasyonları değerlendirilerek hesaplanan miktarları eklemek suretiyle hazırlanmıştır (Tablo 19). R6 ile gerçekleştirilen iki deneyde, karşılaştırma amacı ile KH₂PO₄ ve %85 H₃PO₄ (v/v) olmak üzere farklı iki fosfor kaynağı kullanılmıştır. Deneysel düzenek Tablo 21’de sunulmuştur.

Tablo 21. Molar oran deneylerinin düzeneği

Deney no.	Reaktör	Mg:N:P Molar oranı	Fosfor kaynağı	pH
E1	R1	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E2	R1	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E3	R1	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E4	R2	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E5	R2	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E6	R2	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E7	R3	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E8	R3	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E9	R3	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E10	R4	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E11	R4	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E12	R4	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E13	R5	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E14	R5	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E15	R5	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5

E16	R6	1:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E17	R6	1:1:1	KH ₂ PO ₄	8.5
E18	R6	1.3:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E19	R6	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	8.5
E20	R6	1.5:1:1	KH ₂ PO ₄	8.5
E21	R6	1.5:1:1	H ₃ PO ₄	9.5
E22	R6	0.7:1:1	H ₃ PO ₄	8.5

3.3.1.2.3 pH Deneyleri

pH'nin NH₄-N ve PO₄-P giderimi üzerine etkisini saptamak için, deneyler pH seviyeleri 8.0 ve 9.0 da 1:1:1 Mg:N:P molar oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler prosedürde açıklandığı (Şekil 3) gibi R2, R3 ve R4 ün sıvı faz kısımları kullanılarak yapılmıştır (Tablo 13). Deneysel düzenek Tablo 22'de sunulmuştur.

Tablo 22. pH deneylerinin düzeneği

Deney no.	Reaktör	Mg:N:P Molar oran	pH
E23	R2	1:1:1	8.0
E24	R2	1:1:1	9.0
E25	R3	1:1:1	8.0
E26	R3	1:1:1	9.0
E27	R4	1:1:1	8.0
E28	R4	1:1:1	9.0

3.3.1.2.4 Aşılama Deneyleri

Deneysel çalışmanın bu bölümünde, strüvit oluşum performansını reaksiyon için uygun bir yüzey sağlayarak artırmak için aşı (seed) maddesi eklenimi araştırılmıştır. Bu amaçla, bu çalışmada önceden oluşturulmuş strüvitler aşılama maddesi olarak kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış, içerisinde 1000 mg/L NH₄-N, 2214 mg/L PO₄-P ve 1714 mg/L Mg bulunan bir çözeltilerden elde edilen strüvit minerali aşılama malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış atıksudaki strüvit oluşumu için gerekli iyon konsantrasyonları strüvit stokiyometresine (Mg:N:P molar oranı 1:1:1 olacak şekilde)

göre ayarlanmıştır. Sentetik çözeltinin hazırlanması için NH_4Cl , %85 H_3PO_4 (v/v) ve $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Deneyler sırasında pH seviyesi %25 NaOH (v/v) çözeltisi ile 8.5'e ayarlanmış ve deneyler Mg:N:P oranı 1:1:1 olacak şekilde genel prosedürde tarif edildiği gibi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Aşılama deneyleri R1 ve R3 çıkışlarının sıvı fazı ile yapılmıştır (Tablo 20). Kimyasalların eklenmesinde izlenen sıra şu şekildedir; magnezyum kaynağı ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fosfor kaynağı (H_3PO_4), tampon çözelti (NaOH) ve gerektiği durumlarda aşılama maddesi eklenimi şeklindedir. İki aşı seviyesi (10 g/L and 20 g/L) test edilmiş ve ilgili aşısız molar oran deneyleri kontrol olarak değerlendirilmiştir. Deneysel düzenek Tablo 23'de gösterilmiştir.

Tablo 23. Aşılama deneylerinin düzeneği

Deney no.	Reaktör no.	Aşılama Maddesi (g/L)
E1 ^a	R1	0
E29	R1	10
E30	R1	20
E7 ^a	R3	0
E31	R3	10
E32	R3	20

^a Kontrol deneyleri

3.3.1.2.5 Dış İyon (Ca^{2+}) Deneyleri

Deneyler Ca^{2+} iyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimine etkisini görmek için gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla genel prosedürde açıklandığı gibi R3'ün sıvı faz çıkışı ile pH 8.5 değerinde üç deney yapılmıştır. Deneyler sırasında CaCl_2 kalsiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Uygulanan kimyasal ekleme sırası magnezyum kaynağı ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum kaynağı (CaCl_2), fosfor kaynağı (H_3PO_4) ve tampon çözelti (NaOH) şeklindedir. Deneylerde $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunu fazla tutarak üç Mg/Ca oranı ayarlanmıştır (Tablo 24).

Tablo 24. Dış iyon deney düzeneği

Deney no.	Reaktör no.	Mg:Ca:P:N Molar oranı	Toplam (başlangıç + eklenen) konsantrasyon (mg/L)			
			Mg	Ca	PO ₄ -P	NH ₄ -N
E33	R3	1:1:1:5	229	382	296	669±2
E34	R3	1:2:1:5	229	764	296	669±2
E35	R3	2:1:1:5	458	382	296	669±2

3.3.1.2.6 Amonyak Sıyırma Deneyleri

Hava sıyırmanın NH₄-N giderimi üzerine etkisini saptayabilmek için, R2 çıkışları ile oda sıcaklığında (21-22 °C) ek deneyler yapılmıştır. Deneyler sürekli karışan kesikli reaktörlerde genel prosedürde açıklanan şekilde magnezyum veya fosfor içeren kimyasallar eklenmeden gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). R2 çıkışının sıvı fazından alınan 150 mL'lik numune içine pH probu (HI 1230, Hanna Instruments) yerleştirilmiş bir beherin içine konulmuştur. Ölçülen başlangıç pH değerlerini takiben 250 rpm' de sürekli olarak karıştırılan numunenin pH değeri, NaOH eklenerek 8.5'e çıkarılmıştır. Karıştırma 30 dk boyunca sürmüştür. Karıştırma süresinden sonra numune 60 dk kendi haline bırakılmış ve kaba filtreden geçirmek sureti ile katı-svı ayırımına tabi tutulmuştur. Filtrasyonun hemen ardından NH₄-N konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.3.2 Set-2. Kümes Hayvanı Gübresi ve Mısır Silajı Kullanan Tam Ölçekli Birlikte-Çürütme Tesisi Atığından Labaratuar Ölçekli Strüvit Çöktürmesi

3.3.2.1 Birlikte Çöktürme Tesisinin Sıvı Faz Deneyleri

Sıvı fazın başlangıç kompozisyonunda Mg:N:P molar konsantrasyon oranı 1:612:5 olarak belirlenmiştir. SÇ için bu oranın 1:1:1 olması gerektiğinden, dışarıdan magnezyum ve fosfor eklenmesi gereklidir. Ayrıca yüksek Mg konsantrasyonlarının SÇ işlemini iyileştirerek, atıksudaki PO₄-P ve NH₄-N giderimini arttırdığı bilinmektedir (Rahaman vd, 2008). Herhangi bir pH değerinde Mg:N:P oranındaki artış strüvit oluşumu bakımından doygunluk derecesini arttırır ve bu da PO₄-P ve NH₄-N giderimi ve geri kazanımını iyileştirir (Rahaman, 2008 vd.; Adnan vd., 2008). Strüvit oluşturan iyonların (Mg:N:P)

molar konsantrasyon oranlarının etkisini gözlemlemek için üç farklı Mg:N:P oranı kullanılmıştır. Deneylede, NH₄-N konsantrasyonu baz alınarak, toplam (başlangıç+ eklenen) Mg ve PO₄-P molar konsantrasyonları Mg:N:P oranını 1:1:1 e yükseltmek için gereken molar konsantrasyona (279±7.5 mM) yükseltilmiştir. Diğer molar konsantrasyon oranları reaktörlere eklenen kimyasalların miktarları hesaplanarak ve numunedeki başlangıç konsantrasyonlarını göz önünde bulundurarak belirlenmiştir (Tablo 8). Fosfor kaynağının PO₄-P ve NH₄-N giderimi üzerindeki etkisini gözlemlemek için, deneylerde iki farklı fosfor içeren kimyasal (H₃PO₄ and NaH₂PO₄.2H₂O) kullanılmıştır. Bu deneyler fosfor hariç, diğer tüm parametreleri sabit tutarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzenek Tablo 26' da gösterilmiştir.

Tablo 25. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazın karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon, mg L ⁻¹
NH ₄ -N	1484±4 ^a
PO ₄ -P	827±3
Mg	406±1
Al ^b	2.11
Ca	1581
Cd	<0.025
Cu	0.284
Fe	122
K	1439
Ni	0.136
Zn	15.3

^a ortalama ± standard deviasyon

^bThe Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Ni, Zn konsantrasyonları aynı analizlerin ortalama konsantrasyonlarını göstermektedir

3.3.2.1 Birlikte Çöktürme Tesisinin Katı Faz Deneyleri

Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazda gerçekleştirilen SÇ deneylerinde Mg:N:P ve Mg:P nin molar oranının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Mg:N:P molar oranının PO₄-P ve NH₄-N

geri kazanımı üzerindeki etkilerini gözlemek için üç farklı Mg:N:P oranı kullanılmıştır (Tablo 26). Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazda $\text{NH}_4\text{-N}$ (106 ± 0.3 mM)'in başlangıç konsantrasyonu Mg, N ve P arasında en fazla olanıdır. Mg:N:P nin başlangıç oranı 1:6:2 dir. Bu nedenle Mg:N:P nin konsantrasyon oranını istenilen değerler olan 1:1:1 veya 1.3:1:1 veya 1.5:1:1 ayarlamak için $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu baz olarak alınmış (Tablo 26) ve iyonların toplam (başlangıç+eklenen) molar konsantrasyonları yukarıda açıklanmış gibi ayarlanmıştır. Mg:P molar oranının $\text{PO}_4\text{-P}$ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ geri kazanımı üzerindeki etkisini gözlemek için, deneylerde üç farklı Mg:P oranı, 1:1, 1.3:1 ve 1.5 :1 kullanılmıştır. Mg:P molar oranını ayarlamak için, çözelti içindeki $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu baz alınmış ve toplam Mg (başlangıç+eklenen) molar konsantrasyonu buna göre yükseltilmiştir.

Dışarıdan eklenen Mg ve P'nin etkilerini gözlemek için, pH'ni ayarlamak için eklenen (20 % v/v NaOH) dışında başka bir kimyasal eklenmeksizin, iki deney daha (Deney FS-P7 ve FS-P8) gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler (FS-P7 ve FS-P8) diğer SÇ deneylerine, NaOH eklenmesi dışında, benzer şekilde reaktörlerin pH'leri 8.5 ve 9.5' e yükseltilerek yürütülmüştür.

Tablo 26. Deneysel düzenek

Deney. No	Test edilen molar oran	Kimyasal eklemelerin temeli	Ayarlanan molar oran	Eklenen kimyasallar	pH
<i>Sıvı Faz Deneyleri</i>					
FS-L1 ^a	Mg:N:P	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-L2 ^a	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.3:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-L3 ^a	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.5:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-L4	Mg:N:P	NH ₄ -N	1:1:1	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-L5	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.3:1:1	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-L6	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.5:1:1	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
<i>Katı (fosforca zenginleştirilmiş) Faz Deneyleri</i>					
FS-P1	Mg:N:P	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P2	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.3:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P3	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.5:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P4	Mg:P	PO ₄ -P	1:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P5	Mg:P	PO ₄ -P	1.3:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P6	Mg:P	PO ₄ -P	1.5:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
FS-P7	- ^b	-	1:2 ^c	na ^d	8.5
FS-P8	-	-	1:2	Na	9.5

^a 200 mL numuneyle yapılmış deneyler.

^bUygulanmadı

^cBaşlangıç Mg:P oranı

^dEkleme yok

3.3.3 Set-3. Tam Ölçekli Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsü Atığından Labaratuar Ölçekli Strüvit Çöktürme

3.3.3.1 Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsünün Sıvı Faz Deneyleri

OÇ atığında $\text{NH}_4\text{-N}$ çok fazladır ve dışarıdan Mg ve $\text{PO}_4\text{-P}$ eklenmesi sutruvit çökmesi için gereklidir. Bunun sebebi sutruvit oluşturan iyonların molar oranının (Mg:N:P oranı) en az eşit olması gerekmektedir. Fakat verilen bir pH değerinde Mg:N:P oranındaki herhangi bir artış sutruvit oluşumuna ilişkin olarak doygunluğun derecesini arttırabilir, bu da $\text{PO}_4\text{-P}$ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ve geri kazanımını iyileştirecektir (Rahaman, 2008 vd.; Adnan vd., 2008).

Sıvı fazın başlangıçtaki kompozisyonu 1:1510:24'lük Mg:N:P oranı içermektedir, bu da yüksek oranda $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi için gerekli olan Mg ve $\text{PO}_4\text{-P}$ iyon konsantrasyonunun yeterli olmadığını göstermektedir, ve dışarıdan bu nedenle eklenme yapılması gerekmektedir. Sutruvit oluşturan iyonların molar konsantrasyonlarının etkisini gözlemlemek için üç farklı Mg:N:P oranı (1:1:1, 1.3:1:1 ve 1.5:1:1) kullanılmıştır (Tablo 27). Molar konsantrasyon oranları numunede başlangıçtaki iyon konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanan miktarda kimyasalların eklenmesi ile hazırlanmışlardır (Tablo 27). Mg:N:P deneyleri sırasında pH seviyesi 8.5'de sabit tutulmuştur. pH'nın $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ üzerinde etkisini gözlemlemek için üç farklı pH (8.0, 8.5 ve 9.0) değeri Mg:N:P oranı 1:1:1'de sabit tutularak araştırılmıştır (Tablo 28). Bu deneyler diğer bütün parametreler sabit tutularak, pH değeri hariç, gerçekleştirilmiştir. Deneysel kurulum Tablo 28'de gösterilmiştir.

Tablo 27. Ayrılan katı-sıvı çıkış suyunun karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon				
	Sıvı faz	Birim		Katı faz	Birim
TÇM	16.3±0.0 ^a	g kg ⁻¹		273±4	g kg ⁻¹
UKM	57.4±1.9	% of TÇM		31.0±0.6	% of TS
KOİ	14516±639	mg l ⁻¹		nd	-
çKOİ	3713±22	mg l ⁻¹		nd	-
TKN	5838±12	mg l ⁻¹		13±0.1	mg g ⁻¹ kuru madde

NH ₄ -N	4612±117	mg l ⁻¹		nd	-
PO ₄ -P	163±0	mg l ⁻¹		Nd	-
TF	287±1	mg l ⁻¹		18.5±0.2	mg g ⁻¹ kuru madde
Al	1.39±0.03	mg l ⁻¹		703±35	mg g ⁻¹ kuru madde
Ca	78.6±6.90	mg l ⁻¹		216450±257	mg g ⁻¹ kuru madde
Cd	<0.025	mg l ⁻¹		<2.8	mg g ⁻¹ kuru madde
Co	0.07±0.00	mg l ⁻¹		<1.7	mg g ⁻¹ kuru madde
Cr	0.08±0.01	mg l ⁻¹		20.9±0.0	mg g ⁻¹ kuru madde
Cu	0.46±0.00	mg l ⁻¹		41.6±0.6	mg g ⁻¹ kuru madde
Fe	7.24±0.08	mg l ⁻¹		1334±5	mg g ⁻¹ kuru madde
Hg	<0.005	mg l ⁻¹		<0.089	mg g ⁻¹ kuru madde
K	3111±49	mg l ⁻¹		11101±339	mg g ⁻¹ kuru madde
Mg	5.31±0.10	mg l ⁻¹		9037±357	mg g ⁻¹ kuru madde
Ni	0.21±0.00	mg l ⁻¹		12±0.8	mg g ⁻¹ kuru madde
Pb	<0.05	mg l ⁻¹		<5.6	mg g ⁻¹ kuru madde
Zn	3.11±0.03	mg l ⁻¹		382±0	mg g ⁻¹ kuru madde
İletkenlik	32.2	mS cm ⁻¹		-	-
pH	8.58	-		-	-
^a ortalama± std (n=2)					
^b nd: saptanmadı					

Tablo 28. Deneý düzeneđi

Deneý no	Ölçülen parametre	Kimyasal eklemenin temeli	Molar oran	Eklenen kimyasal	pH
----------	-------------------	---------------------------	------------	------------------	----

Sıvı faz deneyleri

L1	pH	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.0
L2	Mg:N:P, pH	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
L3	pH	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	9.0

L4	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.3:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
L5	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.5:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
<i>Katı faz deneyleri</i>					
S1	Mg:N:P	NH ₄ -N	1:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S2	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.3:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S3	Mg:N:P	NH ₄ -N	1.5:1:1	H ₃ PO ₄ , MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S4	Mg:P	PO ₄ -P	1:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S5	Mg:P	PO ₄ -P	1.3:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S6	Mg:P	PO ₄ -P	1.5:1	MgCl ₂ .6H ₂ O	8.5
S7	- ^a	-	1:2 ^b	na ^c	8.5
S8	-	-	1:2	na	9.5

^a na: uygulanmadı

^b Başlangıç Mg:P oranı

^c Ekleme yok

3.3.3.2 Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsünün Katı Faz Deneyleri

Tablo 22’de gösterilmiştir. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazla gerçekleştirilen sutruvit çökme deneylerinde Mg:N:P molar oranı ve Mg:P molar oranı ayrı ayrı incelenmiştir. Deneylerde üç farklı Mg:N:P oranı (1:1:1, 1.3:1:1 ve 1.5:1:1) kullanılmıştır. Diğer üç sutruvit oluşturan iyonlar arasında başlangıç molar konsantrasyonu en yüksek olan NH₄-N’dir (Tablo 23) ve Mg:N:P molar oranı 1:4:2 idi. Bu nedenle NH₄-N konsantrasyonu istenilen Mg:N:P molar oranını ayarlamak için baz olarak alınmıştır (Tablo 21). Mg:N:P molar oran ayarlamaları bir önceki bölümde açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Mg:P molar oranının etkisini araştırmak için üç farklı mg:P molar oranı, 1:1, 1.3:1 ve 1.5 :1 kullanılmıştır (Tablo 21). Mg:P molar oranının ayarlanması için çözeltideki başlangıç PO₄-P konsantrasyonu baz alınmıştır (Tablo 29). Toplam Mg molar konsantrasyonu başlangıç PO₄-P konsantrasyonuna (57.4±0.1 mM). göre artmıştır. Hesaplanan miktarda

Mg eklendikten sonra sonuç Mg:N:P molar oranı Deney S4, S5 ve S6 için sırasıyla 1:2:1, 1.3:2:1, 1.5:2:1 olmuştur.

Dışarıdan eklenen Mg ve PO₄-P kaynaklarının etkilerini gözlemlemek için iki deney (Deney S7 ve S8) başka hiç bir kimyasal eklenmeden, tamponlama reaktifi (%20'lik h/h NaOH) hariç, gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH'sını istenilen değere (Deney S7 ve S8 için sırasıyla 8.5 ve 9.5) ayarlamak için reaktöre NaOH eklenmiştir.

Tablo 29. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazın karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon, mg l ⁻¹
NH ₄ -N	1969±74 ^a
PO ₄ -P	1778±2
Mg	806±1
Al ^b	4.06
Ca	5152
Cd	<0.025
Co	<0.015
Cr	0.208
Cu	0.109
Fe	37.9
K	1057
Ni	0.230
Pb	<0.05
Zn	8.03

^a ortalama±std (n=2)

^b Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Ni, Zn konsantrasyonları eş analizlerin ortalama konsantrasyonları göstermektedir.

Tablo 30. Sıvı faz deneylerin sonuçları

Deney No	Atık konsantrasyonu, mg l ⁻¹			Giderim/kazanım % ^a	
	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P
L1	630±4 ^b	3293±1	10.6±1.9	86.3	- ^c
L2	646±35	3679±1	5.65±0.92	86.0	-
L3	606±0	3235±1	9.55±0.35	86.9	-
L4	158±0	1203±4	45.5±1.7	96.6	-
L5	121±3	112±4	344±7	97.4	31.6

^a Bütün giderim/kazanım yüzdeleri iyonların struvit reaktörünün giriş konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

^b ortalama±std (n=2)

^c “-“ giderim/kazanım olmadığı anlamına gelir, yani final konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonlarından daha yüksektir.

Tablo 31. Katı faz deney sonuçları

Deney		Atık Konsantrasyonu, mg l ⁻¹						
No	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
S1	760±2 ^a	0.88±0.03	621±27	nd ^b	nd	nd	nd	nd
S2	720±1	0.80±0.05	1325±49	nd	nd	nd	nd	nd
S3	678±4	0.57±0.04	1738±4	nd	nd	nd	nd	nd
S4	1844±2	1.20±0.03	1023±15	nd ^b	nd	nd	nd	nd
S5	1885±6	1.03±0.01	1244±7	0.20	1944±21	<0.09	1056±16	nd
S6	1878±4	1.00±0.04	1229±4	nd	1995±7	nd	1039±6	nd
S7	1906±11	7.90±0.00	598±25	0.14	1310±10	0.26±0.03	757±2	0.19±0.01
S8	1640±36	0.11±0.00	710±7	0.22	nd	0.07	1036	0.87

Deney		Kazanım ^d , %						
No	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
S1	61.5	100.0	22.9	nd	nd	nd	nd	nd
S2	63.5	100.0	- ^e	nd	nd	nd	nd	nd
S3	65.6	100.0	-	nd	nd	nd	nd	nd
S4	6.5	99.9	-	nd	nd	nd	nd	nd
S5	4.4	99.9	-	95.0	62.3	>99.8	0.1	nd
S6	4.8	99.9	-	nd	61.3	nd	1.7	nd
S7	3.3	99.6	25.8	96.6	74.6	99.3	28.4	97.6

S8	16.9	100.0	11.9	94.6	nd	99.8	2.0	89.2
----	------	-------	------	------	----	------	-----	------

^a ortalama±std (n=2)

^b nd: saptanmadı.

^c Çözeltideki başlangıç molar oranı, yani kimyasal eklemesi yok

^d Bütün giderim/kazanım yüzdeleri iyonların struvit reaktörünün giriş konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır (Tablo 3).

^e - "kazanım olmadığı anlamına gelir, yani final konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonlarından daha yüksektir.

3.3.3.3 Kalan Çözelti İle Gerçekleştirilen Stüvit Çöktürme Deneyleri

3.3.3.3.1 Molar oranının etkisi

L1, L4 ve L5 deneyleri pH 8.5’de değişik Mg:N:P molar oranlarında gerçekleştirilmiştir (Tablo 28) ve deneylerin sonuçları Tablo 30’da gösterilmiştir. Atıksudan iyonların gerçek giderimlerini göstermek için; giderimler bu iyonların atıksuda başlangıçta bulunan konsantrasyonlarını (Tablo 27) toplam (başlangıç+eklenmiş) değil, dikkate alarak rapor edilmiştir.

Deney sonuçları göstermiştir ki Mg:N:P oranının 1:1:1 den 1.3:1:1 e değişimi PO₄-P gideriminde kayda değer bir artış sağlamıştır; sırasıyla H₃PO₄ ve NaH₂PO₄.2H₂O kullanarak %90.3’den % 97.8’e ve %88.8’den %97.8’e. Fakat, Mg:N:P oranının 1.3:1:1 den 1.5:1:1 e değişimi PO₄-P gideriminde düşük bir artış sağlamıştır (sırasıyla H₃PO₄ ve NaH₂PO₄.2H₂O kullanarak %97.8’den % 98.4’e ve %97.0’den %98.1’e). diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Rahama vd., 2008). Bu deneylerde NH₄-N giderimi % 67.0-74.7 arasında elde edilmiştir. Uludağ-Demirer and Othman (2009) çalışmasında açıklandığı gibi SÇ ve havayla sıyırma gibi yüksek Mg ve PO₄-P konsantrasyonlar içeren sistemlerde 2 ana NH₄-N giderim mekanizması bulunmaktadır.

SÇ Mg ve/veya PO₄-P (örn. hydroxylapatite, newberyite, monenite) içeren diğer minerallerin de oluşmasına neden olmasına rağmen, bütün olabilecek minerallerin incelenmesi göstermiştir ki içeriğinde NH₄⁺ bulunan tek mineral sutruvittir (Uludağ-Demirer and Othman , 2009) . 8.5 değerinde pH’de düşük amonyak sıyırma hızı dikkate alınarak, yüksek NH₄-N giderimi reaktörde sutruvit çökmesi göstermiştir (yayınlanmamış veri). XRD analizi sutruvit olduğu onaylanan ve başka mineral saptanmayan Deney FS-L6’dan toplanan çökelti ile gerçekleştirilmiştir.

L2 Deneyi sonuçları göstermiştir ki Mg:N:P molar oranının pH 8.5’de 1:1:1’e ayarlanması PO₄-P (3679±1 mg l⁻¹)’nin atık konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna (163±0 mg l⁻¹ (Tablo 27) inmesi için yeterli olmamıştır. Atıksuya sutruvit oluşumunun başlatmak için PO₄-P eklenmesi yapıldığından dolayı artık konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonundan yüksektir. Bu da atıksuyun PO₄-P açısından daha fazla kirlenmesine sebep olur (Tablo 30). Fakat, NH₄-N giderimi %86.0 idi (4612±117 mg l⁻¹ ‘den 646±35 mg

Γ^{-1} 'e düşmüştür). Olası $\text{NH}_4\text{-N}$ kirlenmesine dayanarak, sutruvit oluşumuna verilebilir (Uludağ-Demirer and Othman, 2009). Sistemde yüksek Mg ve $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonlarıyla $\text{NH}_4\text{-N}$ için iki önemli mekanizma vardır, bunlar sutruvit çöktürmesi ve havayla sıyırma. Sutruvit oluşumu Mg ve/veya $\text{PO}_4\text{-P}$ (örn. hidroksilapatit, neberit, monenit) içeren diğer minerallerin oluşumuna neden olmasına rağmen, bütün minerallerin incelenmesi göstermiştir ki NH_4^+ içeren tek mineral struvittir (Uludağ-Demirer and Othman, 2009).

Fakat hayvan kümesi gübresi kullanan başka bir laboratuvar çalışmasında NH_4 giderimi üzerinde havayla sıyırmanın etkisi pH 8.5 ve oda sıcaklığında (21-22 °C) %2 olarak kaydedilmiştir (Brionne vd., 1994). Bu da pH 8.5'de atmosfere amonyak kaybının ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuç diğer bir çalışma (Brionne vd., 1994) sonucu ile uymaktadır, bu çalışmada pH 8.5'de %11'lik bir amonyak kaybı olduğu belirtilmiştir. Fakat aradaki fark deneyin (Brionne vd., 1994) yüksek işletme sıcaklığı (37°C) ile açıklanabilir ki bu parameter amonyak sıyırmanın en önemli parametrelerinden biridir (Web ve Ho, 1992).. Bu nedenle, $\text{NH}_4\text{-N}$ 'ni deneylerde (L1-L5) yüksek giderim başarısı reaktörlerde sutruvit oluşumunun göstergesi olarak nitelendirilebilir. Numunelerden elde edilen XRD modeli sutruvit ile ilgili standart verilerle. Diğer yandan Mg:N:P molar oranı olarak 1.5:1:1 (Deney L5) kullanılması $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimini %97.4'e arttırmıştır ve $\text{PO}_4\text{-P}$ artık konsantrasyonunu da 112 ± 4 mg l⁻¹'e düşürerek giderim başarısını %31.6'yla sonuçlandırmıştır (Tablo 30). $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimini geliştirmek için dışarıdan Mg eklenmesi gerekliliği bulunan kompleksleştirme maddelerinin varlığı ile açıklanabilir. Atıksu Mg ile kompleksler oluşturma potansiyeline sahiptir ve bu da Mg'nin aktivitesini düşürür ve sutruvit reaksiyonlarının olmasını engeller (Celen ve Turker, 2001; Zdybiewska ve Kula, 1991). Deney L5'den alınan çökeltilerin XRD analizinde sutruvit olduğu onaylanmıştır.

3.3.3.3.2 pH'nin Etkisi

Reaktörde sutruvit çökmesinde en önemli faktörlerden biri de pH'dir çünkü iyonlar üzerinde ve sutruvit çözünürlüğünün üzerinde bir etkisi vardır. Son pH değerleri reaktörlerin 8.0, 8.5 ve 9.0'a ayarlanmıştır. Maksimum pH değeri 9.0'a ayarlanmıştır ki havayla sıyırma esnasında NH_4^+ kaybı önlenir.

Farklı pH'larda yapılan üç deneyde (Deney L1, L2 ve L3), NH₄-N giderimleri birbirine yakındır (%86.3, % 86.0 ve %86.9) (Tablo 30). Çözelti sutruvit oluşumuyla daha doygun hale geldikçe, serbest iyon konsantrasyon değişiklikleri pH aralıklarından daha az etkilenir hale gelirler, böylece NH₄-N giderimi üzerinde pH'nin etkisi azalır. Benzer bir sonuç Uludağ-Demirer ve Othman, aynı zamanda 8.0, 8.5 ve 9.0 pH'lerinde molar oranının etkisini çalışmıştır, Uludağ-Demirer ve Othman (2009) çalışmasında da belirtilmiştir.

3.3.3.3.3 Atıksuyun Katı Fazından Sutruvit Çöktürme

Sutruvit çöktürmesi ile N ve P kazanımı sadece çözülmüş kısmı kullanarak yapılır; bu nedenle, katı faz fosforla çözme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 11). Muller v.d (2005) belirtmiştir ki çamur hücreleri asidik ve alkali arıtma ile orta ve düşük sıcaklıklarda çözünebilir. Weidelener vd.'nin çalışmasında alkali çözme işlemleri üç farklı atık çamur numunesi için karşılaştırılmış ve asidik çözmenin alkali çözmeye göre daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunların yanında, Szogi vd. (2008) kümes hayvanı atığının sızıntı suyundan P çıkarımında asidik arıtmayı başarıyla uygulamışlardır. Bunlara göre bu çalışmada da asidik çözücü kullanılmıştır.

Katı-sıvı faz ayırımından sonra elde edilen katı faz besiyer bakımından oldukça zengindir (Tablo 27). Uygulanan işlem uygun fosfatların ortofosfota dönüşmesine izin verir (Tablo 29). Bu da hücre duvarlarının ve mikrobiyal hücrelerin parçalanmasını sağlayabilir; benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da raporlanmıştır (Weidelener vd., 2005; Neyens vd., 2003). Bu işlem aynı zamanda çözünmeyen inorganic fosfat komplekslerinden P salınımını da sağlar (Szogi , 2008). PO₄-P konsantrasyonundaki artışa ek olarak, asidik çözme normalde sıvı fazda organik komplekslerle integre olan metallerin de açığa çıkmasına neden olur (Tablo 29) . Fosforla zenginleştirilmiş sıvı faz metal/ağır metaller için analiz edilmiştir (Tablo 29) çünkü Kristal kafeslere dahil olabilir veya sutruvit yüzeyine girebilir ve bu da sutruvit saflığını çöken mineraller içinde azaltır (Rontentalp vd., 2007).

3.3.3.3.4 Mg:N:P molar oranının etkisi

Deney S1, S2 ve S3 Mg:N:P molar oranının etkisini gözlemlemek için uygulanmıştır (Tablo 30). Deney S1 sonuçları göstermiştir ki 1:1:1 Mg:N:P oranı PO₄-P geri kazanımı için yeterli, 1778±2 mg l⁻¹'den (Tablo 29) 0.88±0.03 mg l⁻¹'ye (Tablo 5) düşmüştür, olmuştur. Fakat deneyde NH₄-N kazanımı (% 61.5) kısmi olmuştur. NH₄-N ve PO₄-P kazanımlarının başarısı arasındaki fark sutruvitle birlikte birçok çözünmeyen maddenin de oluşumuna katkı sağlayabilir (Uludag-Demirer ve M. Othman, 2009). Böylelikle, deney S1'den alınan çökeltinin XRD analizi yapılmıştır. Sutruvitle birlikte hidroksipatit'in [HAP, Ca₅(PO₄)₃(OH)] varlığı XRD analizlerinde doğrulanmıştır Deney S1'de HAP oluşuma çözelti içindeki yüksek Ca konsantrasyonu (5152 mg l⁻¹, Tablo 29) sebep olmuştur. Benzer olarak, Deney S3'den toplanan çökeltilerin XRD analiz sonuçları sutruvitle uyuşmaktadır. Fakat, az kristalize olmuş materyallerin göstergeleri bulunmuştur (XRD modelinde yaklaşık 30⁰ 'de geniş kümelenme); bu da çözültiden P içeren diğer minerallerin oluşumu ile tam PO₄-P geri kazanımını açıklar.

Literatürde, Ca iyonu sutruvit çökmesinde ve PO₄-P gideriminde en etkin iyon olarak tanımlanmıştır (Le Corre vd., 2005; Battistoni vd., 2000; Momberg ve Oellermann, 1992; Wang, 2005). Ca iyonunun etkisi P giderimini geliştirmek için birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve Mg ve Ca iyon konsantrasyonlarının P giderim performansını ve sutruvit oluşumunun derecesini etkileyen en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir (Momberg ve Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Ca/Mg oranı Deney S1'de 0.9 alınırken aynı oran Deney S3'de 0.6 alınmıştır. Ca iyon konsantrasyonunun fazla olması NH₄-N kazanımını ve sutruvit kristalleşmesini kısıtlamıştır (Wang vd., 2005; Le Corre vd., 2007). Deney S1, S2 ve S3'de izlenen PO₄-P ve NH₄-N kazanım trendi sıvı faz Mg:N:P deneylerindekiyle aynıdır (L2, L4 ve L5). En yüksek giderim/geri kazanım yüzdesi Mg:N:P oranı 1.5:1:1 iken elde edilmiştir. Giderimler arasındaki fark numunelerin değişik kimyasal kompozisyonlara (besiyer konsantrasyonları, iyonik sertlik, Ca ve diğer metal konsantrasyonları) sahip olmasından kaynaklanabilir.

3.3.3.3.5 Mg:P molar oranının etkisi

Mg:P deney sonuçları Tablo 31 'de gösterilmiştir. Çözelti içinde bulunan Cd, Cu, Co, Pb, Cr ve Ni konsantrasyonları orijinal çözeltilerde bulduklarından saptanmamıştır (Tablo 29).

Deney S6, S5 ve S4 deneyleri göstermiştir ki $1.00 \pm 0.04 \text{ mg l}^{-1}$ - $1.20 \pm 0.03 \text{ mg l}^{-1}$ arasında değişen artık $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu sadece Mg eklenmesiyle gerçekleştirilebilmiştir. Fakat, $\text{NH}_4\text{-N}$ atık konsantrasyonu ($1885 \pm 6 \text{ mg l}^{-1}$ - $1844 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$) çok yüksek olduğundan deşarj standartlarını sağlayabilmek için son arıtma yapılmalıdır. Dünya Bankası Grubu tarafından kümes hayvanı işlemleri için belirlenen kriterler toplam N için 10 mg l^{-1} ve toplam P için 2 mg l^{-1} 'dir (IFC, 2005) ve benzer kriterler de, $\text{NH}_4\text{-N}$ için 15 mg l^{-1} ve $\text{PO}_4\text{-P}$ için 2 mg l^{-1} , Türkiye'nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde yer almaktadır (Resmi Gazete: 31 Aralık 2004).

Deney S4 ve S5'in karşılaştırması göstermiştir ki $\text{PO}_4\text{-P}$ stokiometrik oranından fazla eklenen Mg konsantrasyonu $\text{NH}_4\text{-N}$ kazanım yüzdesini azaltmıştır (Tablo 31). Deney S5, S6 ve S7'de yüksek başlangıç Ca konsantrasyonlarıyla, 5152 mg l^{-1} , yüksek Ca kazanım yüzdeleri gözlemlenmiştir (Tablo 31), bu da reaktörde kalsiyum içeren minerallerin oluşmasını gösterir. Çöken mineralleri saptamak için Deney S5 ve S6'dan toplanan çökeltilere XRD analizleri uygulanmıştır. Deney S5 ve S6'dan toplanan çökeltilerin XRD modelleri sutruvit ve HAP modelleriyle örtüşmektedir (gösterilmeyen data). Sutruvitle birlikte HAP'ın varlığı alternatif $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim mekanizmaları olduğunu doğrulamıştır, bu da $\text{PO}_4\text{-P}$ 'nin tamamının giderimini sağlar.

Deney S7 ve S8'de sırasıyla pH değerini 8.5 ve 9.5'e çıkarmak için tamponlama maddesi hariç herhangi bir kimyasal eklenmesi yapılmamıştır. Deney S8'den alınan çökeltilerle yapılan XRD analizleri göstermiştir ki reaktörde az miktarda kristallenme olmuş ve çökeltilerin çoğu da amorfusdur. Deney S8'den alınan çökeltilerin analizlerinde gözlenen pikler HAP ve sutruvit oluşumunu gösterir. Literature göre Ca ve P içeren çözeltilerden beş kalsiyum kristal çeşidi çökebilir. Bunlar HAP, trikalsiyum fosfat (whitlockite) [TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], oktakalsiyum fosfat [OCP, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], monenit [DCP, CaHPO_4] ve dikalsiyum fosfat dihidrat (brushite) [DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Munch ve Barr, 2001; Weideler vd., 2005; Uludag-Demirer ve Othman, 2009; Yılmazel, 2009).

Termodinamik olarak en kararlı olan ve çökmesi beklenen HAP (Snoeyink ve Jenkins, 1980; Musvoto vd., 2000). Fakat HAP'ın çökmesi için birçok öncü maddenin olduğu belirlenmiştir, örneğin anforus kalsiyum fosfat (ACP, yaklaşık formülü $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), fakat Kristal sıra yapısı yoktur (Musvoto vd., 2000; Blumentha vd., 1977), oktakalsiyum ve bruşit. Zamanla bu maddelere HAP'a dönüşür (Yılmazel, 2009). Fakat Musvoto vd. 'nin (2000) çalışmasında belirtildiği gibi öncü maddelerin oluşumu çok hızlı bir işlemken HAP oluşumu çok yavaştır, bu nedenle değişim işlemi uzun sürmektedir. Ek olarak, çözeltideki Mg varlığı da işlemi çok etkiler (Arvin, 1983). Bu tartışmalara dayanarak reaktörde ACP oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir, bu da HAP oluşum öncüsü olarak davranır. Fakat ACP'nin HAP'a dönüşme işlemi deneyler sırasında sonlandırılmamıştır.

Deney S8'deki atık $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu Deney S7'dekinden düşük olmasına rağmen, Deney S8'deki atık Mg konsantrasyonu S7'dekine kıyasla fazladır. Bu sonuçlar Deney S8'de pH 9.5'de havalandırmada atmosfere amonyak kaybı olduğunu gösterir. Deney S7 ile pH 8.5'de Mg eklenmesi yapılan deneylerin karşılaştırılması Mg eklenmesinin etkisini gösterir. Ca geri kazanım verimi Deney S7'de %74.6 olarak kaydedilirken başlangıç $\text{PO}_4\text{-P}$ molar konsantrasyonundan daha fazla Mg eklenen deneylerde daha yüksek kaydedilmiştir, sırasıyla Deney S5 ve S6 için %62.3 ve %61.3. Bu göstermektedir ki çözelti içindeki Mg artışı Ca içeren mineral çökmesini azaltmaktadır. Bu buluş HAP ve OCP'nin nükleasyon ve büyümesini baskılayan magnezyum iyon kinetiğini konu alan başka çalışmalarca da desteklenmektedir (Çelen vd., 2007; Abbona, 1992).

Tablo 24'de diğer iyonların giderim yüzdeleri (Al, Fe, K ve Zn) verilmiştir. Al, Fe ve Zn'nin yüksek giderim verimleri sutruvite birlikte çöktüklerini göstermektedir. Benzer sonuçlar Rontentalp vd.'nin çalışmasında da kaydedilmiştir (Rontentalp vd., 2007) ve bu çalışmada sutruvite yapışan veya Kristal yapılara birleşen metallerin ürünün saflığını azaltabildiği söylenmiştir. Fakat, Al:P, Fe:P ve Zn:P molar konsantrasyon oranları 0.003:1, 0.03:1 ve 0.002:1 olduğu için XRD analizlerinde belirlenebilecek başka minerallerin oluşumuna çok fazla neden olmazlar, örneğin berlinit (AlPO_4), demir fosfat (FePO_4) ve çinko amonyum fosfat heksahidrat ($\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Atıksu ve çamur arıtımında adsorbsiyon veya çökme reaksiyonlarında potasyumun düşük oranda çökmesi daha önceki bölümde bahsedilmişti (Marti , 2008). Bu şartlar altında oluşabilecek madde potasyum sutruvit olabilir (KMP, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Literatürde, farklı yazarlar (Schuiling,

ve Andrade, 1993;Wilsenach ve Loosdrecht, 2006) sadece düşük amonyum konsantrasyonlarında amonyum sutruvit yerine potasyum sutruvitin çökebileceğini belirtmişlerdir. Fakat, başlangıç potasyum konsantrasyonuna bağlı olarak, az olmasına rağmen, amonyum konsantrasyonu 2000 mg l⁻¹'nin üstünde olsa bile K-sutruvit ve sutruvitin birlikte çökebilmesi mümkündür (Zeng ve Li, 2006). Bunlara dayanarak Deney S7'deki düşük potasyum konsantrasyonlarının sebebinin reaktörde K-sutruvit ve sutruvitin birlikte çökmesi olduğu söylenebilir. Fakat bunu destekleyen bir veri bulunmamaktadır, çünkü çöken miktar XRD analizleri için yeterli değildir.

3.3.4 Set-4. Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'nin Anaerobik Çamur Çürütücüsü Çıkış Suyundan Laboratuvar Ölçekli Strüvit Çöktürmesi

3.3.4.1 Sıvı Fazda Strüvit Çökeltimi

Sıvı faz strüvit oluşum deneyleri 250 mL örnek hacminde, Heidolp marka MR Hei-Mix L model manyetik karıştırıcısında 250 rpm hızda sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında (21-22 °C) gerçekleştirilmiştir. Deneyler en az iki kez yapılmıştır. Deneyler sırasında buzdolabında saklanan örnekler, deney yapılmadan önce oda sıcaklığına getirilmiştir. Behere alınan örnek, homojenize olması için yaklaşık 15 dakika karıştırılmış ve başlangıç pH değeri, Hanna Instruments marka HI 8314 membran model pH metre ile ölçülmüştür. Daha sonra strüvit oluşumu için eklenmesi gereken magnezyum ve fosfor kaynakları, hesaplanan miktarlarında eklenmiş ve örneğin pH değeri sürekli olarak izlenmiştir. pH değeri sabitlendikten ve eklenen kimyasalların çözünmesinden sonra, örneğin pH değeri % 20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen seviyeye getirilmiş ve pH'ın ayarlanan seviyede kalması sağlanmıştır (Uludag-Demirer vd., 2005). Strüvit oluşum deneyi sonrasında pH seviyesinin yaklaşık 30 dakika boyunca değişmediği gözlemlendikten sonra, karıştırma işlemi sonlandırılmış ve reaksiyon sonucu oluşan katı maddelerin çökelek oluşturmaları için 1 saat beklenilmiştir. Daha sonra beher içeriği kaba filtreden süzümüştür. Toplanan süzüntüde gerekli ölçümler (NH₄-N ve PO₄-P) hemen yapılmıştır. Kaba filtre üzerinde kalan katı madde, 35 °C sıcaklıkta bir gün boyunca bekletilmiş ve daha sonrasında tartılarak, analiz için saklanmıştır.

Strüvit oluşumu deneylerinde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfor kaynağı olarak % 85'lik H_3PO_4 kullanılmıştır. Öncelikle maksimum nütrient giderim verimlerinin elde edildiği pH değeri Mg:N:P 1:1:1 molar oranında belirlenmiş, sonrasında ise belirlenen bu pH değerinde farklı sitokiyometrik Mg:N:P molar oranlarının nütrient giderim verimleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

3.3.4.2 Katı Fazda Strüvit Çökeltimi

Katı fazın asitlendirilerek (pH=2) fosforun çözündürülmesinden sonra, kaba filtreden geçirilmesi sonucu elde edilen suda strüvit çökeltim deneyleri, 150 mL örnek hacminde gerçekleştirilmiştir. Mg:N:P, Mg:P ve Sitrik asit:Metal molar oranlarının, strüvit çökeltimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Strüvit çökeltimi deney prosedürü, Bölüm 3.3.4.1'de sıvı faz strüvit çökeltimi (Uludag-Demirer vd., 2005) kısmında anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

4.1 Set-1. Anaerobik Reaktör İşletimi ve Strüvit Oluşumu

4.1.1 Anaerobik Çürüme

4.1.1.1 Biyogaz üretimi

Reaktörler, günlük gaz üretimindeki değişim iki haftalık süre boyunca %15' den az olana kadar işletilmiştir. Reaktörlerin gaz üretim değerlerine Şekil 4'te yer verilmiştir. R1, R2 ve R3'teki gaz üretimlerinin çoğu ilk 13 günlük süre içerisinde tamamlanmıştır. Belirtilen süre içinde R1, R2 ve R3 toplam gaz üretimlerinin (64 gün sonundaki) sırasıyla % 68, 72 ve 70'ini üretmişlerdir (Şekil 4a). Sung ve Dague (1995) yüksek F/M oranının kesikli bir anaerobik reaktörün beslenmesinden hemen sonra elde edildiğini, metanojenik aktiviteyi artırıcı bir etmen olduğunu ve yüksek biyogaz üretim oranlarına sebep olduğunu belirtmişlerdir. Buna göre, biyodegradasyon zamanla ilerledikçe uygun substratların tükenmesi, biyogaz üretim oranlarının düşmesiyle sonuçlanmıştır, bu beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte ilk 13 günlük süre içerisinde R4, R5 ve R6'nın toplam gaz üretimlerinin sırasıyla % 22, 27 ve 25'ini üretmiş olmaları, reaktörlerde engelleyici koşulların (inhibitory) varlığını göstermektedir. Buna rağmen, daha yüksek KOİ konsantrasyonlarına sahip olan reaktörler (R4, R5 ve R6) toplam biyogaz miktarı bakımından, düşük KOİ konsantrasyonlarına sahip olan reaktörlere göre üstün durumdadır. Aynı durum reaktörlerin net metan üretimlerinde de gözlenmiştir (Şekil 4b).

Reaktörlerde izlenen metan üretim verimi ve ortalama metan içeriği Tablo 32'de verilmiştir. Deneysel değerler Speece (1996) tarafından verilen teorik metan verimleriyle (35 °C de, 395mL CH₄/g eklenen KOİ) karşılaştırılmıştır. R1, R2 ve R3'ün metan verimleri sırasıyla 228, 206 ve 189 mL CH₄/ g eklenen KOİ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Salminen ve Rintala (1999)'nın tavuk mezbaha ve gıda paketlenme tesis atıklarının karışımının substrat olarak kullanıldığı çalışmalarında kaydedilen ortalama metan verimine (210 mL CH₄/ g KOİ eklenen) benzerdir. R4, R5 ve R6'daki daha düşük metan verimleri bu reaktörlerde inhibisyonun varlığını desteklemektedir.

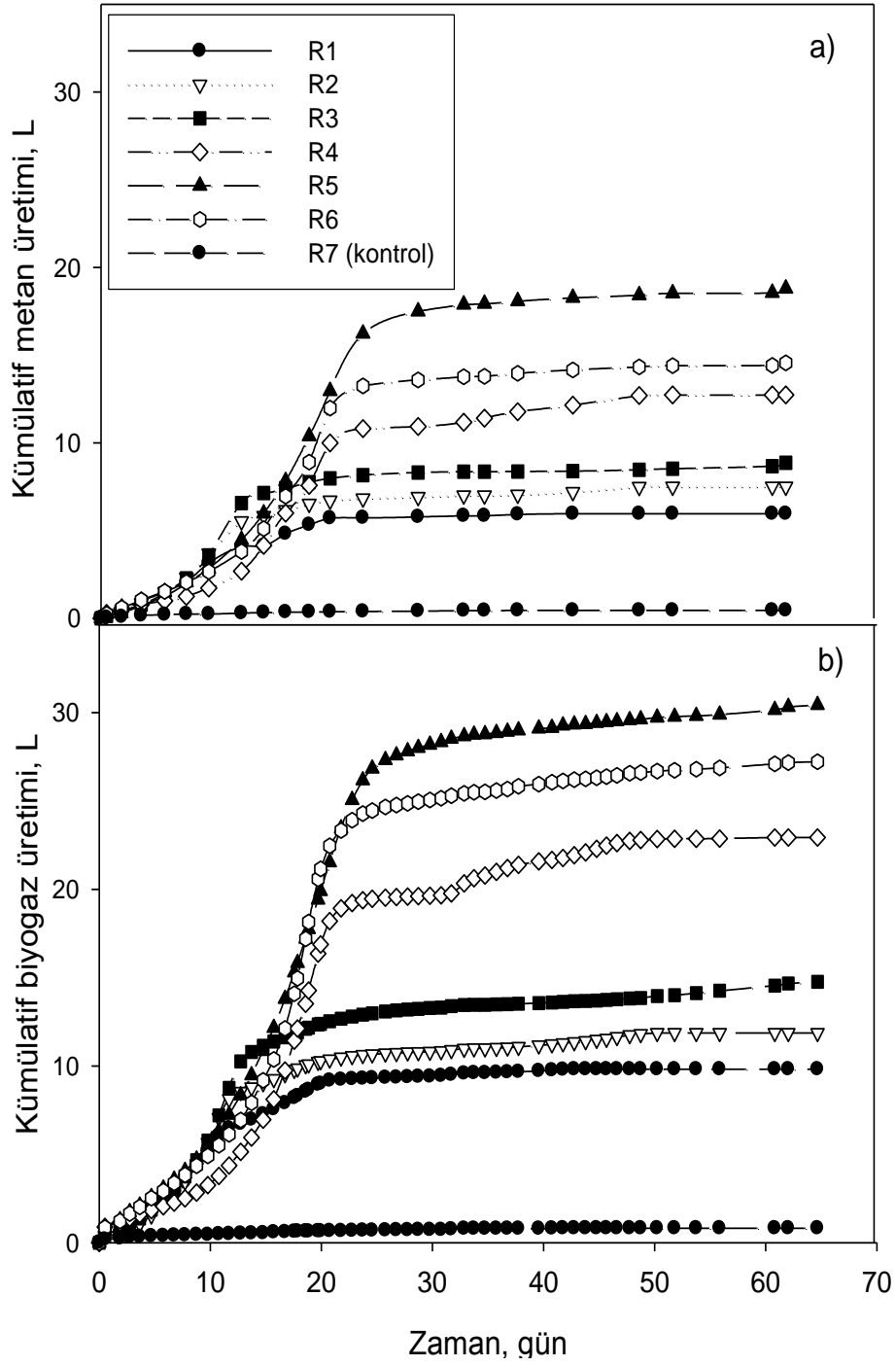
Tablo 32. Reaktörlerin metan verim ve içeriği, KOİ, NH₄-N, TKN ve TP giderim verimlilikleri

Reaktör No	Methan verimi (mL CH ₄ /g eklenmiş KOİ)	Metan içeriği (%)	Yüzde Giderimler			
			KOİ	TKN	NH ₄ -N	TP
R1	228	61±0.4	63	-(33)	-(57)	-(3)
R2	206	63±1.0	60	-(19)	-(52)	0
R3	189	60±1.0	52	15	-(49)	9
R4	146	55±1.0	43	8	-(54)	1
R5	157	62±0.6	44	19	-(52)	11
R6	153	53±0.5	44	8	-(58)	-(18)

KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı; TKN: Toplam Kjeldahl Azotu; NH₄-N: Amonyak azotu, TP: Toplam fosfor, PO₄-P: Ortofosfat

Nütrient ve iz elementlerinin gaz üretimine etkisini karşılaştırabilmek için aynı atık karıştırma oranlarında ve benzer koşullarda olan (başlangıç KOİ ve F/M değeri gibi) iki reaktör (R4 ve R6) (Tablo 10), besiyeri çözümlü ve besiyeri çözülmsüz işletilmiştir. R4 besiyeri çözülmesi olmadan işletilirken; R6'ya besiyeri çözülmesi eklenmiştir. Bu reaktörlerin hem spesifik metan verimleri hem de KOİ giderimleri (Tablo 32) birbirlerine yakın olup spesifik metan verimleri 146 mL CH₄/g KOİ eklenen, KOİ giderimi ise % 43 şeklindeyken aynı performans kriterleri R6'da sırasıyla, 153 mLCH₄/g KOİ eklenen ve % 44 şeklindedir.

Bu durum, nütrient eklenmesinin bozundurma performansını geliştirmediğini göstermektedir. Literatürde belirtildiği gibi evsel atık etkili bir bozundurma için genelde yeterli miktarda azot (protein, üre ve amonyak formunda), fosfor ve diğer mikro besleyicilerden içerir (Parkin ve Owen, 1986). Ayrıca Güngör-Demirci ve Demirel (2004) çalışmalarında tavuk gübresinde bulunan besleyici elementlerin anaerobik mikrobiyal büyüme için yeterli olduğunu göstermişlerdir. Her iki reaktörde de düşük KOİ giderimleri ve metan verimleri göz önüne alındığında, nütrient yokluğunun düşük biyogaz üretimine neden olmadığı sonucu çıkartılabilir.



Şekil 4.Reaktörlerin gaz üretim grafikleri (a) Kümülatif net metan üretimi. (b) Kümülatif biyogaz üretimi

Tablo 33. KOİ, TKN, TF, PO₄-P, TK, NH₄-N, UYA'nın giriş ve çıkış konsantrasyonları ve pH değerleri

Reaktör	Giriş							
	pH	KOİ (mg/L)	çKOİ (mg/L)	TKN (mgN/L)	NH ₄ -N (mgN/L)	TP (mgP/L)	PO ₄ -P (mgP/L)	UYA (mgHAc/L)
R1	7.4	14,250	716±28	708±14	281±4	303±8	16.3±0.8	373±11
R2	7.3	16,500	586±55	869±18	324±4	354±11	24.7±0.3	522±38
R3	7.4	18,800	1191±28	1030±30	368±4	405±17	22.9±0.2	584±49
R4	7.1	27,800	1396±14	1183±43	409±4	454±24	43.5±1.3	823±71
R5	7.1	35,000	1494±14	1356±58	457±5	508±31	45.3±0.3	909±52
R6	7.0	29,500	2217±207	1146±41	397±4	442±23	50.3±1.3	575±30

Reaktör	Çıkış							
	pH	KOİ (mg/L)	çKOİ (mg/L)	TKN (mgN/L)	NH ₄ -N (mgN/L)	TP (mgP/L)	PO ₄ -P (mgP/L)	UYA (mgHAc/L)
R1	8.1	9579±288	340±28	942±1	650±2	312±10	5.8±0.1	63.1±11.2
R2	8.2	10848±232	428±6	1071±4	671±2	354±3	2.1±0.0	63.7±0.6
R3	8.1	12625±658	572±6	879±17	715±4	370±3	1.3±0.0	94.4±3.6
R4	8.1	18546±808	2575±13	1089±29	892±0	449±15	1.3±0.0	907±39

R5	8.0	22440±170	3288±28	1103±7	942±3	451±1	2.5±0.0	1080±22
R6	8.1	19477±704	2265±26	1050±4	939±2	520±6	2.3±0.0	728±4

4.1.1.2 KOİ, NH₄-N, TKN, ve TP Giderim Verimleri

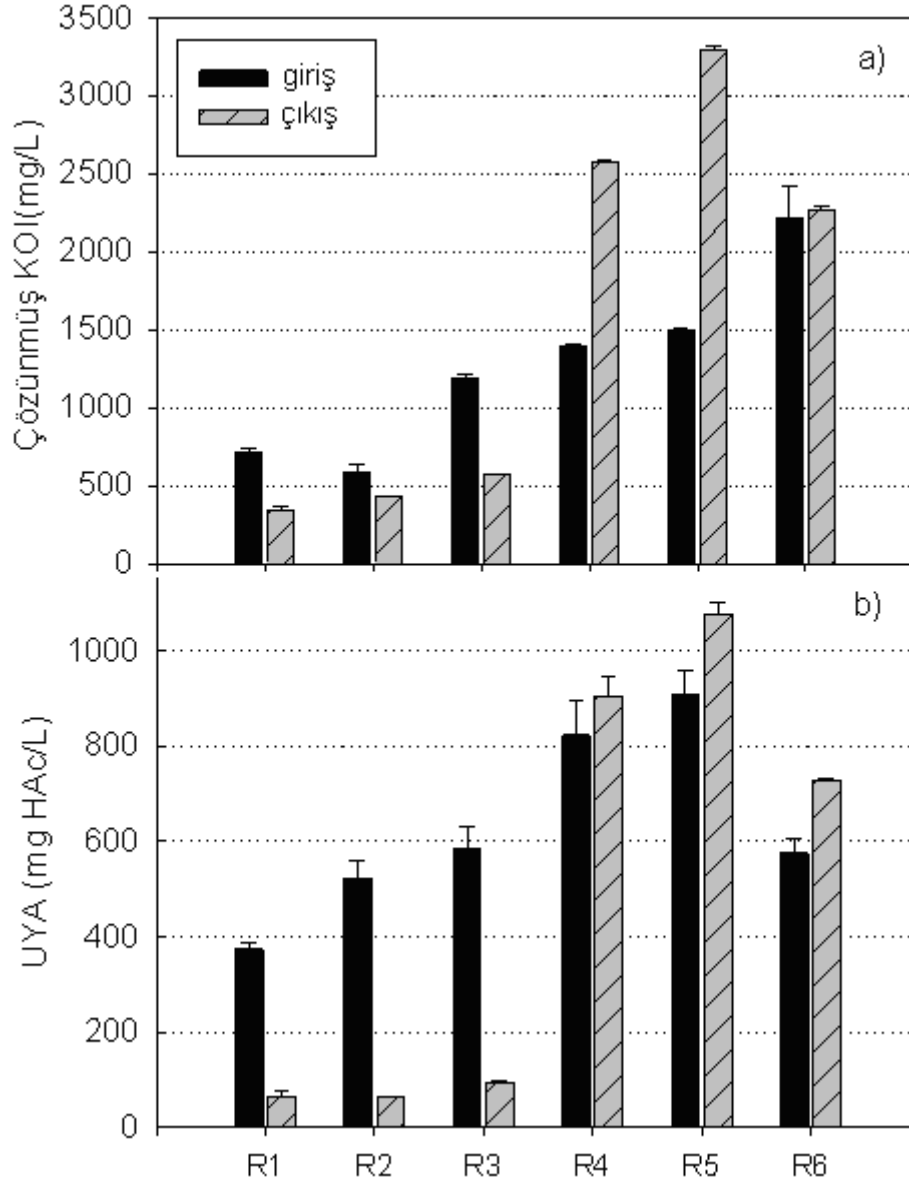
R1, R2 ve R3 reaktörlerinde gözlenen KOİ, NH₄-N, TKN ve TP giderim verimleri Tablo 32’de verilmiştir. R1, R2 ve R3’de gözlenen KOİ giderim verimleri tavuk gübresinin anaerobik bozundurma ile arıtımında hemen hemen tipik performans değerlerinin içinde olup, bazı çalışmalarda (Aubart ve Fauchille, 1983; Yetilmezsoy vd., 2009) verilen değerlerden daha düşük ve literatürdeki bazı diğer çalışmalardan (Bousfield vd., 1979; Huang vd., 1981; Güngör-Demirci ve Demirer, 2004) daha yüksektir. Literatürde, evsel atık çamurun anaerobik bozundurulmasında gözlenen KOİ giderimlerinin %40–60 arasında değiştiği kaydedilmiştir (Parkin ve Owen, 1986), ve bu çalışmada R4, R5 ve R6’da gözlenen giderimler sırasıyla % 43, 44 ve 44 şeklindedir (Tablo 32). Düşük KOİ giderimleri bu reaktörlerde yetersiz ve tamamlanmamış bozundurma olduğunu doğrular niteliktedir. Tüm reaktörlerde beklenildiği üzere, bozundurma sürecinin sonunda azotun % 63-89’u amonyaklaşmıştır (Field vd., 1985; Krylova vd., 1997). TKN ve NH₄-N gideriminde gözlenen negatif değerler, bunların reaktördeki çıkış değerlerinde artışa karşılık gelmektedir. Bu ayrıca başka araştırmacılar tarafından da kaydedilmiş bir gözlemdir (Cheng ve Liu, 2002; Martin vd., 2003; Demirer ve Chen, 2005) ve atıklarda bulunan proteinlerin aminoasit ve sonrasında amonyağa biyoparçalanmasına bağlanmaktadır. Tablo 17 reaktörlerde ölçülen son amonyak azotu konsantrasyonlarını göstermektedir. Bu değerler R4, R5 ve R6’ da inhibe edici değerlere ulaşmıştır. Amonyak, anaerobik bozundurma prosesinde yer alan bakteriler için bir nütrienttir fakat kritik konsantrasyon seviyelerini aştığında metanojenleri inhibe eder. Koster ve Lettinga’nın (1984) çalışması 680 mg/L amonyak nitrojeni konsantrasyonlarının maksimum metanojenik aktiviteyi etkilemediğini, 853 mg/L’lik amonyak nitrojeni konsantrasyonunun ise metanojenik aktiviteyi %59’una düşürdüğünü göstermiştir. R4, R5 ve R6’daki çıkış amonyak nitrojeni konsantrasyonları sırasıyla 892±0.4, 942±2.8 and 939±2.0 mg /L şeklindedir (Tablo 33). Literatürde belirtildiği gibi fazla amonyak organik bileşiklerin parçalanmasını önleyip, UYA birikimini ve methanojenleri inhibe edebilir (Krylova vd., 1997). Metanojenler anaerobik bozundurma prosesinde yer alan kompleks populasyon içinde en hassas mikroorganizmalar olduğundan, aktiviteleri inhibe olmuştur (Speece, 2008). Yüksek amonyak konsantrasyonlarından başka, F/M oranı da reaktörlerdeki arıtım üzerinde etkilidir. Reaktörlerdeki evsel atık çamur miktarının arttığı oranda, F/M değerleri de yükselmiştir (Tablo 17). R4, R5 ve R6’daki F/M değerleri sırasıyla 3.8, 5.2 ve 4.2 mgCOD/mg VSS şeklinde olup bu konsantrasyonlar reaktörlerde toksik koşullara yol açabilir. Bu bulgu

literatürdeki çalışmalarla uyumlu olup, Prashanth vd. (2006) yüksek F/M değerlerinin toksik olabileceğini ve bu durumun arıtım ve metan verimlerinde düşmeye yol açacağını belirtmiştir. Anaerobik reaktörlerin çok düşük miktarlarda nütrient azalmasına neden oldukları bilindiğinden toplam fosforda gözlenen düşük arıtım verimleri de beklenen bir durumdur (Lusk, 1998).

4.1.1.3 Çözünmüş KOİ ve UYA Konsantrasyonları

R4, R5 ve R6 da gözlenen inhibe edici koşullar çözünmüş KOİ verileriyle doğrulanmıştır (Şekil 5a). R4, R5 ve R6 'daki giriş çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırasıyla 1396±14 mg/L, 1494±14 mg/L ve 2217±207 mg/L şeklindedir. Bozundurma sürecinin sonunda aynı reaktörlerdeki çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırasıyla 2575±13 mg/L, 3288±28 mg/L ve 2265±26 mg/L seviyelerine ulaşmıştır (Tablo 33). Çözünmüş KOİ'de görülen duruma benzer biçimde reaktörlerde UYA birikimi de gerçekleşmiş olup, R4, R5 and R6 daki son konsantrasyonlar sırasıyla 907±39 mgHAc/L, 1080±22 mgHAc/L ve 728±4 mgHAc/L şeklindedir (Tablo 16). Speece'in (2008) de belirtildiği gibi genelde anaerobik arıtım çıkış suyundaki uçucu yağ asidi konsantrasyonları 100 – 300 mg HAc/L'dan daha azdır. Ayrıca, Parkin ve Owen (1986) 500mg/L'nin üzerindeki uçucu yağ asidi düzeylerinin tamamlanmamış ve verimsiz bozundurmaya gösterdiğini belirtmişlerdir. Her üç reaktördeki (R4, R5 ve R6) UYA düzeyleri normal aralıktan fazla olup, bu reaktörlerde kısmi inhibisyonun varlığını işaret etmektedir. Çözünmüş KOİ ve toplam UYA düzeylerindeki artış asetojenlerin çoğunlukta olduğunu ve metanojenlerin aktivitelerinin üretilen UYA'yı dönüştürmede yetersiz olduklarını göstermektedir. Benzer bir gözlem Angenent vd., (2002) tarafından rapor edilmiştir. Bu olgunun nedeni reaktörlerdeki nispeten yüksek amonyak azotu konsantrasyonların varlığıyla açıklanabilir (Tablo 33). Amonyak nitrojeninin salınması ve reaktör pH değerinin 8.0-8.2 aralığında tutulması gerekliliği UYA birikimiyle sonuçlanmıştır. (Krylova vd., 1997). Ayrıca daha önce belirtildiği gibi yüksek F/M oranları R4, R5 ve R6'da toksik koşullara yol açmış ve inhibisyona etkisini artırmış olabilir (Tablo 17). Diğer yandan R1, R2 ve R3'deki çözünmüş KOİ değerleri bozundurma sürecinin sonunda ilk konsantrasyonlarının altına düşmüş olup, herhangi bir inhibisyon belirtisi olmaksızın toplam UYA'da da belirgin bir düşme olmuştur (Tablo 47). R4, R5 ve R6'da var olan yüksek toplam UYA düzeylerine rağmen tüm reaktörlerdeki pH değerleri 8.0'in üzerindedir (Tablo 47). Benzer yüksek amonyak azotu konsantrasyonlarına bağlı yüksek pH

değerleri, yüksek pH'ın sistemde üretilen amonyağın tampon kapasitesine bağlı olduğu varsayılarak diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Webb ve Hawkes, 1985; Salminen ve Rintala, 1999; Angenent vd. 2002).



Şekil 5. a) Reaktörlerdeki çözünür KOİ'nin başlangıç ve son konsantrasyonları b) UYA'nın başlangıç ve son konsantrasyonları

4.1.2 Strüvit Çöktürme Deneyleri

4.1.2.1 Mg:N:P molar oranının $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi üzerine etkisi

Anaerobik reaktörlerde genellikle amonyak azotu konsantrasyonu, strüviti oluşturan diğer iyonların konsantrasyonlarından yüksektir (Schulze-Rettmer, 1991). Bu çalışmada işletilen reaktörlerde de aynı durum gözlenmiştir (Tablo 18). Bu nedenle strüvit oluşumunu sağlayabilmek için dışarıdan magnezyum ve fosfor eklenmesi gerekmektedir. Strüvit oluşumu için gerekli molar konsantrasyon oranı en az Mg:N:P olarak 1:1:1'dir. Ancak literatürde yapılan çalışmalar magnezyumun ortamda diğer iyonlardan fazla bulunmasının strüvit oluşumunu iyileştirdiğini göstermiştir (Rahaman vd., 2008). Bu nedenle bu çalışmada dört farklı molar konsantrasyon oranı; Mg:N:P olmak üzere 1:1:1, 1.3:1:1, 1.5:1:1 ve 0.7:1:1 denenmiştir (Tablo 21).

Tablo 34.Molar oran deneylerinin sonuçları

Reaktör no	Deney no.	Molar oran Mg:N:P	Bakiye Konsantrasyon, mg/L				Yüzde giderimler ^a			
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	COD	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	COD
R1	E1	1:1:1	137	11.6±0.6	109	441±0.0	83.7	- ^b	-	37.2
	E2	1.3:1:1	101	9.3±0.4	271	510±17.0	82.7	-	-	27.3
	E3	1.5:1:1	70.0	3.4±0.1	353	te ^c	88.0	47.6	-	te
R2	E4	1:1:1	145±0	10.5±0.7	32.9±2.4	te	76.7	-	33.3	te
	E5	1.3:1:1	161±10	3.9±0.2	171	te	74.2	59.8	-	te
	E6	1.5:1:1	137 ±12	2.8±0.9	64.0	te	78.0	71.3	-	te
R3	E7	1:1:1	136±2	77.5±3.5	39.4±0.9	566±5.7	79.7	-	-	41.6
	E8	1.3:1:1	123	10.3±1.4	271	te	81.6	-	-	te
	E9	1.5:1:1	150±10	2.3±1.4	365	te	77.6	69.6	-	te
R4	E10	1:1:1	125±2	11.5±0.7	101	te	84.6	-	-	te
	E11	1.3:1:1	176±0	3.9±0.2	328±4	te	78.2	52.1	-	te
	E12	1.5:1:1	157	2.4±0.1	369	te	80.8	70.4	-	te
R5	E13	1:1:1	95.2	47.5±3.5	78.6	te	89.4	-	-	te
	E14	1.3:1:1	122±6	4.1±0.2	327	te	86.5	41.8	-	te
	E15	1.5:1:1	104	3.7±0.1	323	te	88.5	48.6	-	te
R6	E16	1:1:1	169±1	28.5±0.7	50.8	te	80.9	-	26.6	te
	E17 ^d	1:1:1	160	54.0±5.7	123±6	te	81.9	-	-	te

E18	1.3:1:1	112±4	5.6±0.1	382	te	87.6	47.7	-	te
E19	1.5:1:1	118	5.0±0.1	487± 34	te	86.6	53.3	-	te
E20 ^d	1.5:1:1	120	3.6±0.0	280	te	86.4	66.4	-	te
E21 ^e	1.5:1:1	170±10	1.7±0.0	406	te	80.8	84.1	-	te
E22	0.7:1:1	371±25	531±2	32.8	te	58.0	-	52.6	te

^a Yüzde giderimler iyonların strüvit çöktürme reaktörüne giriş konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b “-“ giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyonun çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

^c te: Tespit edilmemiştir.

^d Fosfor kaynağı olarak KH₂PO₄ kullanılmıştır (Tablo 10).

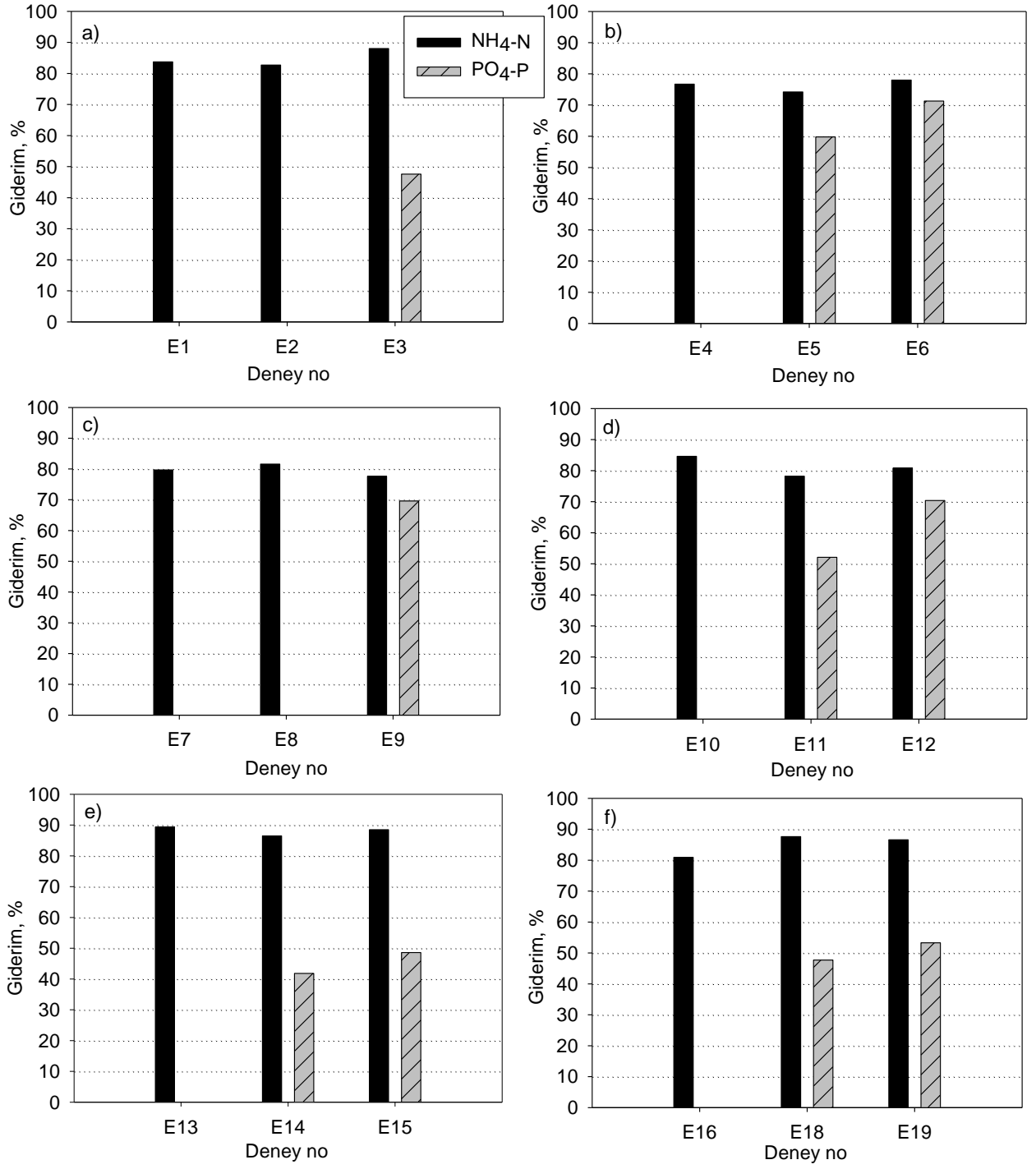
^e pH 9.5’de gerçekleştirilmiştir (Tablo 10).

Tablo 34 strüvit oluşturan iyonların bakiye konsantrasyonlarını ve yüzde giderimlerini göstermektedir. İyonların atıksudan asıl giderimlerini hesaplayabilmek için, giderimler atıksuda bulunan toplam (başlangıç + eklenen) konsantrasyonlar yerine başlangıç konsantrasyonları göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Mg:N:P molar oranının 1:1:1 (E1, E4, E7, E10, E13, E16 ve E17) olarak kullanıldığı deney sonuçları strüvit stokiyometrisinin bakiye PO₄-P konsantrasyonlarını, bunların ilk konsantrasyonlarının (6.4±0.0 mg/L – 10.7±0.3 mg/L) altına düşürmeye yeterli olmadığını göstermiştir (Tablo 35). Bu durum strüvit oluşumunu başlatmak için atıksuya PO₄-P eklenmesinin, atıksuyun bu iyonla daha fazla kirlenmesine yol açmasına bağlıdır (Tablo 35). Ortama eklenen PO₄-P miktarı ile birlikte sistem P açısından kirlenmektedir. Bu istenilen bir durum değildir. Mg:N:P molar oranının 1.3:1:1 olduğu 6 deneyden 4'ünde ise bakiye PO₄-P konsantrasyonları (3.9±0.2 mg/L- 10.3±1.4mg/L) başlangıç konsantrasyonlarının altına düşmüş ve bu iyonun % 41.8 – 59.8 giderimiyle sonuçlanmıştır (Tablo 35). Aynı şekilde molar oranın 1.5:1:1 olduğu tüm denemelerde bakiye PO₄-P konsantrasyonları (2.3±1.4mg/L-5.0±0.1mg/L) başlangıç konsantrasyonlarından daha düşük olup, diğer molar oran denemelerine kıyasla daha yüksek PO₄-P giderimleri elde edildiği gözlenmiştir. Molar oran deneylerinin sonuçları, solüsyondan daha yüksek miktarda fosfatın uzaklaştırılması için, yüksek miktarda magnezyum gerektiğini göstermektedir. Bu durum esas olarak çalışılan atık suyun kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. İstenilen PO₄-P giderim verimlerine ulaşmak için sitokiyometrik olarak gerekli miktardan daha fazla Mg kullanımı başka çalışmalarda da kaydedilmiştir (Beal vd.,1999; Münch ve Barr, 2001; Stratful vd.. 2001; Adnan vd., 2003; Nelson vd., 2003; Uludag-Demirer, 2008; Rahaman vd.,2008). Bunun nedeni Mg ile çözülebilir kompleksler yapma potansiyeli olan ve böylece Mg'nin aktivitesini düşürüp, strüvit tepkimelerinde yer alamayacak duruma getiren kompleksleştirici kimyasalların varlığıyla açıklanabilir (Beal vd.,1999; Nelson vd., 2003; Burns vd., 2003). İyonik kuvvet, diğer katyonların varlığı (ör: Ca²⁺, K⁺) ve pH atıksudaki iyonların aktivitesini etkileyen diğer etmenlerdir (Uludag-Demirer vd., 2005). Atıksuyun kimyasal kompozisyonu tam olarak analiz edilemediğinden, iyonların aktiviteleri üzerine iyonik kuvvetin etkisini tartışmak güçtür. Fakat, yukarıdaki sonuçlar baz alındığında, R1 ve R3'de diğer reaktörlerle kıyasla daha yüksek miktarda kompleksleştirici kimyasalın var olduğu speküle edilebilir. Mg:N:P molar oranının 1:1:1 olduğu tüm deneylerde NH₄-N'in bakiye konsantrasyonu en düşük % 74.2 oranında bir giderimle başlangıç konsantrasyonun altına düşmüştür (Şekil 6). Uludag-Demirer ve Othman'ın (2009) çalışmalarında anlatıldığı gibi, yüksek Mg ve PO₄-P konsantrasyonlarına sahip sistemlerde NH₄-N giderimi için iki temel mekanizma bulunmaktadır; strüvit çökmesi ve hava ile sıyırma. Strüvit çökmesi Mg ve

PO₄-P içeren başka minerallerin oluşumuna yol açsa da (ör. hidroksiapatit, nevberit, monenit) tüm muhtemel minerallerin incelenmesi, NH₄⁺ içeren tek mineralin strüvit olduğunu göstermiştir (Uludag-Demirer and Othman, 2009). Hava sıyrmanın NH₄-N giderimine etkisini belirleyebilmek için deneyler R2 çıkış suyu ile oda sıcaklığında (21-22°C) replikalı olarak yürütülmüştür. R2 çıkış suyu ile yapılan amonyak sıyırma deneylerinde, NH₄-N giderimleri % 2.3 olup, 8.5 pH'da atmosfere çok düşük miktarda amonyak kaçıışı olduğunu göstermektedir. Bu bulgu pH 9.0'da atmosfere %11'lik bir amonyak kaçıışı olduğunu gözlemleyen Çelen and Türker'in (2001) bulgularıyla çelişmektedir. Fakat, aradaki farkın Çelen and Türker (2001) tarafından yürütülen çalışmada ayarlanan ve amonyak sıyırma oranını arttıran önemli kriterlerden biri olan, daha yüksek çalışma sıcaklığından kaynaklandığı varsayılabilir (Tchobanoglous vd., 2003). Yani deneylerde gözlenen yüksek amonyak azotu (Tablo 36) giderimleri ortamda amonyak sıyırma ile azot kaybının az olduğu göz önüne alınarak, sistemdeki strüvit oluşumunun göstergesi olarak kabul edilebilir.

Molar oran deneylerinin tümünde Mg:N:P molar oranının 1:1:1'den 1.5:1:1'e değişimi PO₄-P giderimini arttırmıştır. Bu gözlem, Mg:P toplam molar konsantrasyon oranı arttığında PO₄-P gideriminin artmasına bağlı olarak strüvit doygunluk derecesinin de yükselmesi (Adnan vd., 2003) veya PO₄-P'nin Mg'nin toplam konsantrasyonuna bağlı olan alternatif bir giderim mekanizmasına (örneğin Mg ve PO₄-P içeren farklı minerallerin oluşumu) sahip olması ile açıklanabilir. PO₄-P giderimlerinden farklı olarak NH₄-N gideriminde benzer bir eğilim bulunmamaktadır. R1, R2, R4 ve R5'in çıkış sularıyla gerçekleştirilen deneylerde Mg:N:P molar oranlarının 1:1:1'den 1.3:1:1'e değiştirilmesi NH₄-N giderimlerini, en yükseği R4'de % 6.4 olmak üzere belirgin bir şekilde düşürmüştür (Şekil 6). Diğer yandan, aynı reaktörlerde Mg:N:P molar oranının 1.3:1:1'den 1.5:1:1'e değiştirilmesi, en yükseği R1'de % 5.3 olmak üzere NH₄-N giderimlerini arttırmıştır (Şekil 6). R3 ve R6'da ise farklı bir durum söz konusudur. R3 ve R6'nın çıkış suları ile yapılan deneylerde Mg:N:P molar oranının 1:1:1'den 1.3:1:1'e değişimi NH₄-N giderimlerini maksimumu R6'da %6.7 olmak üzere belirgin düzeyde arttırdığı görülmüştür (Şekil 6). Ancak Mg:N:P molar oranının 1.5:1:1'e yükseltilmesi, NH₄-N giderimlerini düşürmüştür (Şekil 6). Bu durum magnezyum ve/veya fosfatın giderim mekanizmalarına bir alternatif olarak nevberit [MgHPO₄.3H₂O], althausite [Mg₂PO₄(OH)] gibi kompetitif minerallerin oluşumuyla açıklanabilir. Bu durumu anlayabilmek için, reaktörlerden toplanan presipitantlar XRD tekniği ile analiz edilmiştir. XRD analizleri R3'ün sıvı fazında üç farklı Mg:N:P oranının kullanılmasıyla (sırasıyla Deney E7, E8 ve E9'a karşılık gelen 1:1:1, 1.3:1:1 ve 1.5:1:1) yapılan deneylerden elde edilen çöktürelere

(presipitantlara) uygulanmıştır. XRD analizlerinin sonuçlarından presipitantların her birinin içinde temel olarak strüvit olduğu belirlenmiştir. Cihaza yüklenen yazılım veri tabanından elde edilen standart strüvit pikleri ile örneklerden elde edilen pikler birebir eşleşmiştir, bu durum strüvit mineralinin saflığının da yüksek olduğunu göstermektedir. Örneklerin XRD pikleri başka hiç bir mineralle eşleşmemiş olup bu ilgili mineralin XRD belirleme limitinin altında çözünmüş olmasına bağlanabilir. Yukarıdaki sonuçlara bağlı olarak, farklı molar oranların atıksudan PO_4-P and NH_4-N giderimlerini etkilediğini fakat oluşan presipitant çeşidini büyük ölçüde etkilemediği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 6. a) R1, b) R2, c) R3, d) R4, e) R5, f) R6'nın çıkış sularında gerçekleştirilen, molar oranlara karşılık gelen $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimleri

Molar oran deneylerinin sonuçları fazla miktarda Mg'nin NH₄-N ve PO₄-P giderimine etkisinin oldukça belirgin olduğunu göstermiştir (Şekil 6). Fakat başka araştırmacılar tarafından da gözleendiği gibi (Uludag-Demirer, 2008; Uludag-Demirer ve Othman, 2009) fazla miktarda Mg'nin PO₄-P'nin bakiye konsantrasyonuna etkisi NH₄-N'ye etkisine kıyasla daha büyüktür.

Test edilenler arasında Mg'nin sınırlayıcı olduğu tek reaktör çıkış suyu Mg:N:P molar oranı 0.7:1:1 ve pH düzeyi 9.5 olan R6'dır (sırasıyla E22 and E21). Deney E22'nin sonuçları, Mg sınırlamasının hem NH₄-N hem de PO₄-P'nin, magnezyum sınırlaması olmayan R6'nın çıkış suyuyla gerçekleştirilen diğer deneylere (E16-E20) kıyasla daha yüksek bakiye konsantrasyonlarla sonuçlandığını göstermektedir (Tablo 35), ki bu durum kontaminasyon açısından bakıldığında istenilen bir durum değildir. Deney E19 ve E21'in karşılaştırılması NH₄-N ve PO₄-P gideriminde pH'ın etkisini göstermektedir. pH değerinin 8,5 den 9,5 e yükseltilmesi PO₄-P gideriminde önemli bir artışa neden olurken (% 53.3'den %84.1'e), NH₄-N giderimini düşürmüştür (% 86.6'dan %80.8'e). pH 9.5'daki daha yüksek amonyak sıyırma oranı göz önüne alındığında NH₄-N giderimindeki azalma önemsiz gibi görülmekte önemli ölçüdedir. Bu durum PO₄-P için daha önce tartışılan alternatif giderim prosesleri (örneğin kalsiyum veya magnezyum fosfat minerallerinin oluşumu) olduğunu işaret etmektedir. Tablo 19 strüvit çöktürme deneylerinin yapıldığı reaktör çıkış sularının metal içeriklerin göstermektedir. Solüsyonda kalsiyum ve potasyum dışındaki yabancı iyonlar (metaller) iz miktarlardadır. Bu çöken diğer minerallerin supernatantta daha düşük PO₄-P bakiye konsantrasyonlarına neden olan Ca₃(PO₄)₂, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O, Ca₅(PO₄)₃OH gibi kalsiyum fosfatlar olabileceğini göstermektedir. Mg'nin E19'daki bakiye konsantrasyonu 487± 34 mg/L iken E21'de 406 mg/L'dir (Tablo 34). Bu iki deneydeki bakiye Mg konsantrasyonları arasındaki fark, PO₄-P'nin reaktördeki konsantrasyonunun daha da düşmesine yol açan diğer tuzların örnek olarak Mg₃(PO₄)₂ ve MgHPO₄ oluşuma bağlı olabilir. Demeestre vd. (2001) Mg₃(PO₄)₂'nin 25 °C'de strüvit göre daha düşük çözünürlüğe sahip olduğunu fakat asıl olarak daha yüksek pH düzeylerinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Demeestre vd. (2001) aynı çalışmalarında MgHPO₄'nin oluşumunun da muhtemel olduğu fakat bu tuzun nispeten yüksek çözünürlüğüne bağlı olarak, çökeltinin sınırlı miktarda olacağını belirtilmişlerdir. Deney E19 ve E21'de çöken mineral türünden emin olmak için bu deneylerden toplanan çökelti XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Bu iki örneğin XRD pikleri sadece strüvitin XRD pikleri (cihazın veritabanından elde edilen) ile uyuşarak presipitantların asıl olarak strüvit olduğunu göstermektedir. Diğer minerallerle eşleşme de,

örneklerin XRD piklerinde bazı tanımlanmamış pikler bulunmaktadır. Yukarıdaki tartışmalar baz alındığında strüvit dışındaki minerallerin miktarlarının XRD'nin algılama limitinin altında olduğu yorumu yapılabilir. Literatürde karışık maddeler için XRD'nin algılama limiti yaklaşık örneğin %2'si olarak verilmektedir (Dutrow and Clark, 2009).

Bunların dışında $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ 'nin gideriminde fosfor kaynağının etkisini belirleyebilmek için R6'nın çıkış suyu ile iki deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sırasında fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 kullanılmış ve sonuçlar H_3PO_4 'nin fosfor kaynağı olarak kullanıldığı deneyler ile karşılaştırılmıştır. E16 ve E17 nin karşılaştırılması KH_2PO_4 'ün fosfor kaynağı olarak kullanılmasının Mg:N:P molar oranı 1:1:1 iken artık $\text{PO}_4\text{-P}$ 'nin bakiye konsantrasyonunda bir artışa neden olduğunu ($28.5\pm 0.7\text{mg/L}$ den $54.0\pm 5.7\text{mg/L}$ ye) göstermektedir. Fakat E19 ve E20'nin karşılaştırılması, KH_2PO_4 'ün kullanılmasının fazla magnezyum içeren koşullarda (Mg:N:P oranı 1.5:1:1) bakiye $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonunu belirgin biçimde düşürdüğünü göstermektedir. Bu fark reaktöre fosforla beraber K^+ iyonunun da eklemesi ve strüvitte beraber potasyum strüvit ($\text{KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi diğer minerallerin oluşmasına bağlı olabilir. E20'de görülen $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimindeki artış çok belirgin değildir ve E17'de görülen kalan bakiye $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu iki katına çıkmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak KH_2PO_4 kullanılmasının 1:1:1 molar oranı kullanıldığında dezavantajlı olduğu ve sistemde fazla magnezyum bulunduğu fosfor bakımından biraz daha iyi sonuçlar verdiği çıkarımları yapılabilir. Genel olarak düşünüldüğünde KH_2PO_4 kullanılmasının dezavantajları daha belirgin olduğundan ve çöktürme üzerinde etkisi olan her hangi başka bir iyon içermediğinden H_3PO_4 kullanımı önerilmektedir (Schulze-Rettmer, 1991).

4.1.2.2 KOİ giderimleri

Strüvit çöktürmesi $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ 'yi gidermekle kalmayıp ayıca atık sudan KOİ giderilmesinde sağlamaktadır (Tünay ve Kabdaşlı 2001; Öztürk vd., 2003; Kabdaşlı vd., 2008, Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin, 2008). Deneylerin üçünde (E1, E2 ve E7) çıkış suyunun kalitesi KOİ açısından da belirlenmiştir (Tablo 34). Sonuçlar strüvit presipitasyonunun sadece amonyak ve fosfat giderimine yardımcı olmakla kalmayıp, en yükseği % 42 olmak üzere önemli miktarda KOİ giderimi de gerçekleştirdiğini göstermiştir (Tablo 34). Strüvit çöktürmesi sırasında görülen KOİ giderimi strüvit yüzeyine adsorpsiyonu ile açıklanabilir (Kabdasli vd, 2008). Çöken mineralin elemental yapısında bulunan karbonun varlığı diğer

çalışmalarca da doğrulanmıştır (Schulze-Rettmer, 1991; Nelson vd, 2003). Bu durum çalışma sırasında, çökeltilerin saf beyaz renkli strüvit mineraliyle karşılaştırıldığında açık kahve veya gri renk almaları şeklinde fiziksel olarak gözlemlenmiş ve benzer bir gözlem Nelson vd., (2003) tarafından da kaydedilmiştir. Literatürde daha yüksek KOİ giderim verimleri de bulunmaktadır; Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin (2008) en fazla %54 giderim oranı saptamışken Öztürk vd., (2003) ortalama % 50 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Diğer çalışmalara kıyasla bu çalışmada elde edilen daha düşük KOİ giderimleri, strüvit deneylerine tabi tutulan reaktör çıkışlarının düşük giriş KOİ konsantrasyonları ve atıksuların farklı kimyasal kompozisyonları ile açıklanabilir.

4.1.2.3 pH ın NH₄-N ve PO₄-P Giderimine Etkisi

Strüvit oluşturan iyonların aktivitelerine ve strüvit çözünürlüğüne olan etkisinden dolayı, strüvit oluşturan iyonların molar oranları gibi pH da strüvit çöktürme reaktörlerinde düşünülmesi gereken önemli bir faktördür. Literatürde, farklı su ve atık su sistemlerinde, minimum strüvit çözünürlüğü pH 8 ve 10.7 aralığında gözlenmiştir (Doyle ve Parsons, 2002; Nelson vd.,2003). NH₄-N ve PO₄-P gideriminde pH ın etkisini belirlemek için, deneylerde Mg:N:P molar oranları 1:1:1 tutularak, iki farklı pH değeri denenmiştir (8.0 ve 9.0). Deneyler R2, R3 ve R4 'ün sıvı fazlarında gerçekleşmiştir (Tablo 22). Deneylerde, amonyak sıyırmadan kaynaklanan NH₄-N kaybını önlemek için en yüksek pH değeri 9.0 olarak ayarlanmıştır. Deney sonuçları, strüvit oluşturan iyonların bakiye konsantrasyonları ve yüzde giderimleri olarak Tablo 28' de gösterilmiştir. İyonların atıksudan asıl giderimlerini göstermek üzere, giderimler bu iyonların toplam (başlangıç + eklenen) konsantrasyonları yerine; atıksudaki başlangıç konsantrasyonları (Tablo 22) baz alınarak ifade edilmiştir.

Tablo 35. pH deneylerinin sonuçları

Reaktör No	Deney No	pH	Bakiye konsantrasyon (mg/L)			% giderim ^a		
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg
R2	E23	8.0	145±5	28.5±3.5	32.8	76.8	- ^b	33.5
	E4	8.5	146±0	10.5±0.7	32.9±2.4	76.7	-	33.3
	E24	9.0	125±2	21.0±0.0	37.0	80.0	-	24.9
R3	E25	8.0	148	33±1.4	66.2	77.8	-	2.5
	E7	8.5	136±2	77.5±3.5	39.4±0.9	79.7	-	42.0
	E26	9.0	125	173±2.8	37.2	81.3	-	45.2
R4	E27	8.0	174	12.5±0.7	55.8	78.6	-	-
	E10	8.5	125±2	11.5±0.7	101	78.2	-	-
	E28	9.0	133±2	1.0±0.0	54.8	83.6	87.7	-

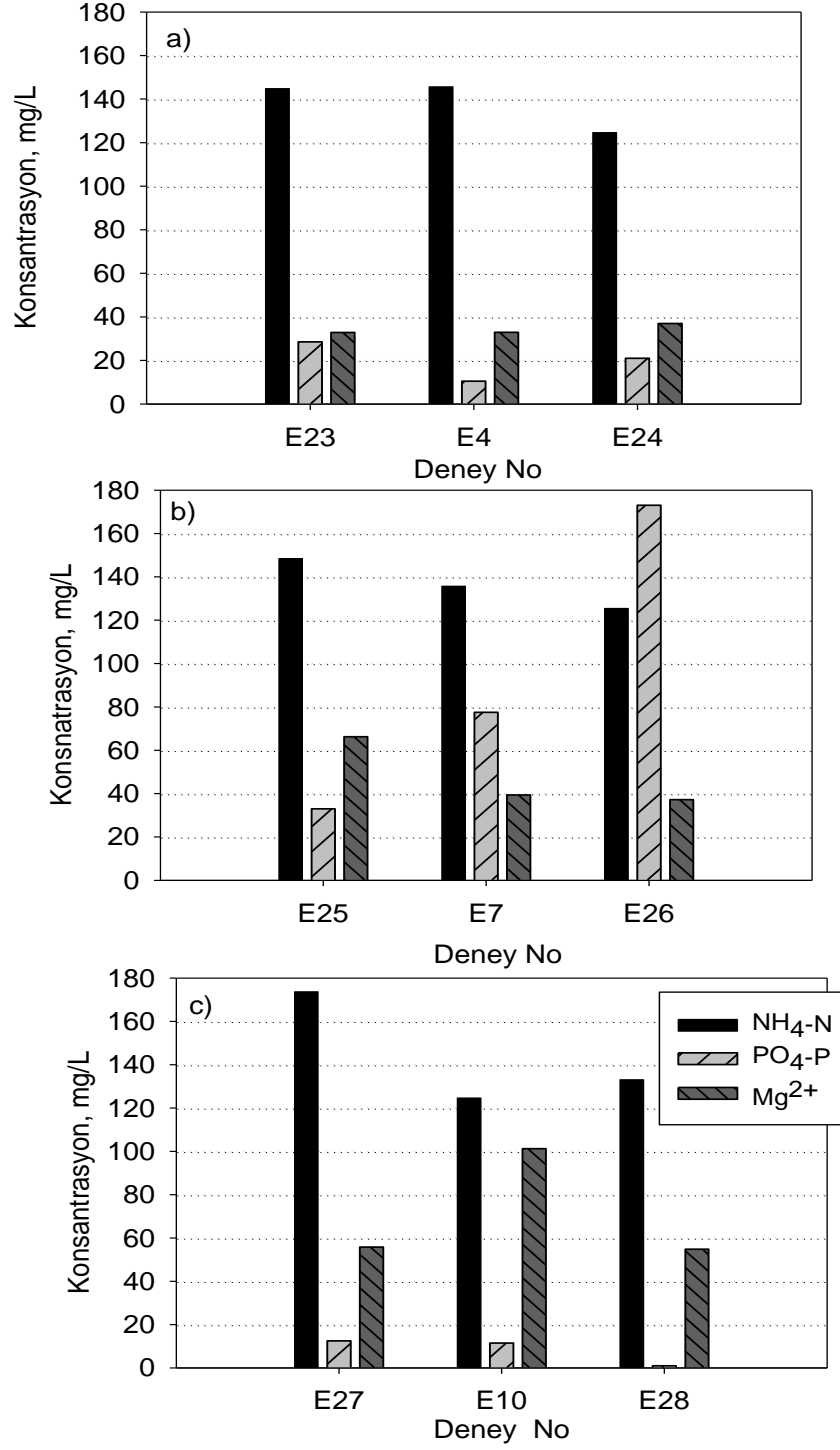
^a Bütün giderimler, iyonların strüvit reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b “-“ giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyona ait çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

Tüm deneylerde Uludağ-Demirer (2008)' de de belirtildiği gibi, pH değerlerindeki artış NH₄-N gideriminde artışa sebep olmuştur (Tablo 35). Fakat PO₄-P giderimi için, sonuçlar pH'la ilişkili olarak farklıdır. R4'ün çıkış suyuyla gerçekleştirilen deneylerde, pH değerlerindeki artış PO₄-P gideriminde artışa sebep olmuştur. Literatürde pH artışıyla daha fazla PO₄-P gideriminin gözlemlendiği benzer çalışmalarda rapor edilmiştir (Beal vd., 1999; Munch ve Barr, 2001; Stratful vd., 2001; Pastor vd., 2007; Rahaman vd., 2008). R4 ile yapılan deneylerde PO₄-P gideriminde gözlenen artışın benzer şekilde NH₄-N giderimde gözlenmemiş olması, deney esnasında strüvitte birlikte diğer minerallerinin de çöktüğünü işaret etmektedir (Schulze-Rettmer, 1991). Strüvit çöktürme deneylerinde kullanılan reaktör çıkış sularının metal içerikleri Tablo 19'da verilmiştir. Reaktör çıkış sularında kalsiyum ve potasyum iyonları dışında eser miktarda yabancı iyonlar (metaller) bulunmaktadır. Bu da sistemde, çıkış suyunda PO₄-P konsantrasyonunun azalmasına neden olan, çöken diğer minerallerin Ca₃(PO₄)₂, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O, Ca₅(PO₄)₃OH gibi kalsiyum fosfatlar olduğunun göstergesi olabilir. Daha önce de bahsedildiği gibi, yüksek Mg ve PO₄-P konsantrasyonlu sistemlerden NH₄-N iki temel mekanizma ile giderilir: strüvit çöktürmesi ve hava ile sıyırma.

Ancak amonyak sıyırma deneylerinin sonuçlarına dayanarak reaktörlerde gözlenen amonyak giderimlerini strüvit oluşumunun işaretçisi olarak değerlendirmek yanlış olmayacaktır. R3'ün çıkış suyu ile gerçekleştirilen deneylerde, bakiye PO₄-P konsantrasyonu ve pH arasında ters bir ilişki gözlemlenmiştir (Şekil 7b). pH ın 8.0'den 9.0'a yükselmesiyle, bakiye PO₄-P konsantrasyonunda artış olduğu gözlenmiştir. Bu da Nelson vd. (2003) nin de belirttiği gibi yüksek pH değerlerinde, strüvit çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir. E25, E7 ve E26 deneylerinin çıkış sularındaki Mg:P:N molar oranları sırasıyla 3:10:1, 1:6:2 ve 1:4:6 dır. Bu E7 ve E26 deneylerinde kısıtlayıcı bileşenin Mg iken; E25 deneyinde sınırlayıcı bileşenin PO₄-P olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar E7 ve E26 deneylerinde, pH değerlerinin 8.0'den yüksek olduğu durumlarda strüvitte birlikte magnezyum içeren minerallerinin oluşma ihtimalini ortaya koymaktadır. Demeestre ve diğerlerinin çalışmasında (2001) bu sonuçları desteklemektedir; fakat minerallerin çözünürlüklerine bağlı olarak, çökelti miktarının sınırlı olabileceği belirtilmiştir. E25 ve E26 deneylerinden toplanan çökeltilerle yapılan XRD analiz sonuçları temel olarak strüvit oluşumunu göstermiştir.

Benzer şekilde R2 çıkış suyu ile yapılan pH deneylerinde gözlenen farklı bakiye PO₄-P konsantrasyonlarını strüvitte birlikte çöken kompetitif minerallerin farklı minimum çözünürlük pH değerleriyle açıklanabilir.



Şekil 7. Bakiye $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ ve Mg konsantrasyonlarına karşı a) R2, b) R3, c) R4 çıkış sularıyla gerçekleştirilen pH deneyleri

4.1.2.4 Aşılamanın NH₄-N ve PO₄-P giderimine etkisi

Bu çalışmada reaksiyonlar için yeterli yüzeyin sağlanmasıyla strüvit oluşum performansını artırmak üzere, aşı madde eklenimi araştırılmıştır. Kristalleştirme prosesini artırmak için, aşı madde eklenimi bir çok çalışmada araştırılmış ve aşı maddesinin geniş yüzey alanına ve çökelen minerallerle benzer kristal yapısına sahip olması gerektiği vurgulanmıştır (Wang vd., 2006; Rahaman vd., 2008). Bu amaçla, bu çalışmada aşı maddesi olarak sentetik olarak oluşturulan strüvit kullanılmıştır. Deneyle, sentetik strüvit ile yapılan aşılamanın etkisini incelemek için R1 ve R3 çıkış suları kullanılmıştır (Tablo 23). Deneyle sonuçları Tablo 36’da özetlenmiştir.

Tablo 36. Aşılama deneylerinin sonuçları

Reaktor No	Deney no	Aşı (g/L)	Artık Konsantrasyon (mg/L)			% giderim ^a		
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg
R1	E1	0	137	11.6±0.6	108	76.4	- ^c	-
	E29	10	131.6	26.5±0.7	86.2	77.4	-	-
	E30	20	109.2	75.3±3.9	54.2	81.3	-	7.4
R3	E7	0	136±2	77.5±3.5	39.4±1.0	79.7	-	42.0
	E31	10	137	46.5±2.1	22.4	79.5	-	67.0
	E32	20	137	23.0±0.0	35.9±2.7	79.5	-	47.1

^a Bütün giderimler, iyonların sütrivite reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

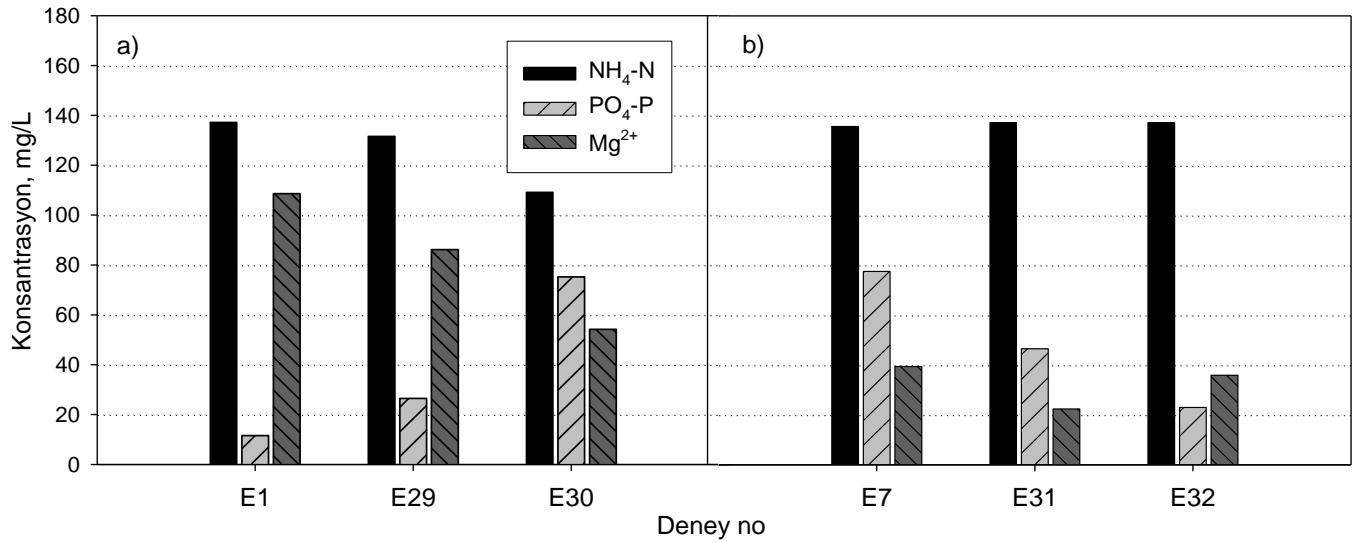
^b “-“ giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyonun ait çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

R1 çıkış suyuyla yapılan deneylerde, aşılama bakiye NH₄-N konsantrasyonunda daha fazla azalmaya sebep olurken, bakiye PO₄-P konsantrasyonunda artışa, dolayısıyla atıksuyun kirlilik yükünün artışına sebep olmuştur. Benzer şekilde bir gözlem Kim ve diğerleri (2007) tarafında belirtilmiş olup, strüvit presipitantlarının dengeye ulaşmamış olması ile açıklanabilir.

R3 ile yapılan deneylerde ise (E7, E31, E32), aşılamanın artık NH₄-N konsantrasyonuna etkisi minimum olmakla beraber bakiye PO₄-P konsantrasyonuna ciddi derecede etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu deneylerde, sentetik olarak oluşturulan strüvit eklenimindeki artış bakiye

PO₄-P konsantrasyonunu 77,5±3,5mg/L'den 23,0±0,0 mg /L'e düşürmüştür (Şekil 8b). Benzer gözlemler Wang ve diğerleri (2006) tarafından kaydedilmiş ve reaktörde çökmenin iyileşmesi olarak nitelendirilmiştir. Wang ve diğerleri (2006) aşılama yapılmadığı durumlarda reaktörde oluşan strüvit kristalleri koloidal parçacıklar olarak bulduklarını ve düşük çökme hızlarının bu parçacıkların çökmelerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermişlerdir. Bu durum strüvit çökmesiyle fosfor gideriminde verimin düşmesinin nedeni olarak ifade edilebilir (Wang vd., 2006).

R3 ile yapılan deneylerde, aşı parçacıklarının yüzeylerinde büyüme gerçekleştikten sonra dengeye ulaşılmıştır ve bu da reaktörde meydana gelen çökme hareketinin ilerlemesine yol açmıştır. Bu durum reaktör çıkış suyundaki bakiye PO₄-P konsantrasyonunun düşmesine yardımcı olmuştur.



Şekil 8. Artık NH₄-N, PO₄-P ve Mg⁺² konsantrasyonlarına karşı a) R1, b) R2 çıkış sularıyla gerçekleştirilen aşılama deneyleri

Literatürde diğer araştırmacılar, aşı maddesi ekleniminin bakiye PO₄-P konsantrasyonuna ya da PO₄-P giderimine belirgin bir etkisi olmadığını rapor etmişlerdir (Burns vd., 2003; Adnan vd., 2004; Rahaman vd., 2008). Bu gözlem yeni üretilen parçacığın yüzey alanıyla karşılatırıldığında aşı maddesinin sağladığı daha az alanla açıklanabilir. Sonuç olarak literatürde yer alan farklı gözlemler ve çıkarımların olması, daha iyi sonuçlar alınabilmesi ve

aşılamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için daha fazla çalışmaya gerek olduğunu göstermektedir.

4.1.2.5 Kalsiyum iyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimine etkisi

Literatürde belirtildiği gibi, atıksuda bulunan diğer iyonlar çöken minerallerin saflığını etkilemektedir (Schulze-Rettmer, 1991; Wang vd., 2005; Rontentalp vd., 2007). Reaktör çıkış sularında strüvit oluşturan iyonlar dışında yüksek konsantrasyonda olan iki iyonun kalsiyum ve potasyum olduğu Tablo 19'da gösterilmektedir. K^+ ve Ca^{2+} iyonları strüvit oluşumuna enterferans oluşturarak potasyum strüvit (K-MAP , $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum fosfatlar [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], kalsiyum karbonat (CaCO_3) gibi başka kompetitif (rekabet eden) minerallerin oluşmasına sebep olmaktadır. Ca^{2+} ve Mg^{+2} iyonlarıyla birlikte anaerobik çürüme süresince, poly-p hidrolizinden dolayı K^+ iyonu açığa çıkarmaktadır (Marti vd., 2008). Literatürde, amonyum strüvit (MAP) yerine potasyum strüvitin sadece düşük amonyak konsantrasyonlarında çökebileceği bazı araştırmacılar (Schuiling ve Andrade, 1999; Wilsenach vd., 2006) tarafından belirtilmiştir. Ancak, reaktör çıkış sularındaki minimum amonyak konsantrasyonu dahi oldukça yüksek (582 ± 1 mg/L) olduğundan, deneysel düzende potasyum iyonunun etkisinin araştırılmasına yer verilmemiştir. Kalsiyum iyonunun etkisi P-giderimini artırmak amacıyla bir çok araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Battistoni vd., 2000; Wang vd., 2005). Literatürde yapılan araştırmalar fosfor giderim performansını ve strüvit oluşum derecesini belirlemede Mg ve Ca iyonlarının konsantrasyonlarının birbirlerine oranlarının belirleyici faktör olduğunu göstermiştir (Battistoni vd., 2000; Wang vd., 2005). Yakın zamanda yapılan bir araştırmada, kalsiyum iyonunun strüvit oluşumunu etkileyen asıl iyon olduğu ve ürün saflığının Mg:Ca molar oranının 1:1'den küçük olduğu durumlarda yüksek ölçüde azalabileceği bildirilmiştir (Wang vd., 2005). Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada da, neredeyse tüm fosfatın 0.5:1 Mg:Ca molar oranında amorf kalsiyum fosfat olarak çöktüğü gösterilmiştir (Pastor vd., 2008). Bu çalışmada, yapılan deneylerde $\text{NH}_4\text{-N}$ molar konsantrasyonu fazla tutularak, üç farklı Mg:Ca molar oranı test edilmiştir (Tablo 24). Deneyler, R3 çıkış suyuyla genel prosedürde (Şekil 3) belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Tablo 30'da özetlenmiştir.

Tablo 37. Kalsiyum iyon deneylerinin sonuçları

Deney No	Molar Oran Mg:Ca:P:N	Bakiye konsantrasyon (mg/L)				% giderim			
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Ca	NH ₄ -N ^a	PO ₄ -P ^a	Mg ^b	Ca ^b
E33	1:1:1:5	568	5.75±0.35	64.8±3.1	149±14	15.1	22.4	71.7	61.1
E34	1:2:1:5	636	3.25±0.35	121	108	5.0	56.1	47.1	85.9
E35	2:1:1:5	560	1.50±0.00	201	87.6±6.7	16.3	79.8	56.1	77.1

^a Giderim değerleri, iyonların strüvit reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b Giderim değerleri, iyonların strüvit reaktöründeki toplam (başlangıç+eklenen) konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 13)

Tablo 24'den de görülebileceği gibi E33 de kullanılan Mg:Ca molar oranı 1:1'dir. Literatürde, strüvitin nötr pH değerlerinde ve 0.6:1'den büyük Mg:Ca molar oranlarında çöktüğü (Musvoto vd., 2000) ve 1:1'den büyük molar oranlarının ürün saflığını etkilediği belirtilmiştir (Wang vd., 2005). E33 deneyinde kalsiyum içeren çökeltilerin olduğu Ca gideriminin % 61.1 olduğundan açıkça görülmektedir (Tablo 37). E33 deneyinden alınan çökeltiler XRD ile analiz edilmiştir. Örneğe ait pikler, veri tabanından elde edilen standartlar ile eşleştirildiğinde, reaktörde strüvitte birlikte neberit (MgHPO₄.3H₂O) ve hidroksilapatit [HAP, Ca₅(PO₄)₃(OH)] olduğu saptanmıştır. Strüvitte birlikte başka minerallerin olması, ürün saflığındaki düşüşü göstermektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, NH₄-N giderimi reaktörde strüvit oluşumunu göstermektedir. E34' deki NH₄-N gideriminin (%5) E33' deki NH₄-N giderimiyle (%15.1) karşılaştırıldığında daha az olması Mg:Ca molar oranının 0.5:1'e ayarlanmasının strüvit oluşumunu engellediğini göstermektedir. Kalsiyum iyonunun, strüvit oluşumunu engellemesine ve dolayısıyla NH₄-N giderimini azaltmasına rağmen, E33 (%22.4) 'le karşılaştırıldığında E34'deki PO₄-P giderimi (%56.1) daha yüksektir. Bu fark, atıksudan strüvit dışında fosfat içeren minerallerin oluşması gibi alternatif mekanizmalarla PO₄-P gideriminin olabildiğini göstermektedir. XRD analizlerine göre 0.5:1 Mg:Ca molar oranında çöken mineralin amorf kalsiyum fosfat olduğunu doğrulayan benzer gözlemler Pastor vd. (2008) tarafından rapor edilmiştir. E34 deneyinden toplanan çökeltilerle yapılan XRD analizleri, çökeltide strüvitte birlikte kalsit (CaCO₃) ve neberit (MgHPO₄.3H₂O) olduğunu göstermiştir. Çökeltide neberit mineralinin

olması atık sudan $PO_4\text{-P}$ giderimde alternatif mekanizmaların olduğunu doğrulamıştır. XRD analizleri, yüksek kalsiyum giderim verimliliğini (%85.9) doğrularak, strüvitten ve nevberitten farklı olarak çökeltide kalsit oluşumunu göstermiştir. Literatürde, kalsitin termodinamik olarak ambiyant sıcaklık ve basınçlarda kararlı olduğu ve anaerobik çürütücü çıkış sularının kimyasal içeriklerine bağlı olarak yüksek çökeltme potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir (Parsons vd., 2001; Musvoto vd., 2000). Mg:Ca oranı 2:1 iken deney E35'te deney E33 ile karşılaştırıldığında $PO_4\text{-P}$ giderim verimliliği önemli ölçüde artarken (%22.4'den %79.8'e), $NH_4\text{-N}$ giderimi az oranda (%15.1'den %16.3'e) artmıştır. Bu sonuç, bu çalışmada (molar oran deneyleri) ve literatürdeki bir çok çalışmadaki molar oran deneylerinde gözlemlendiği üzere (Beal vd., 1999; Münch ve Barr, 2001; Stratful vd., 2001) strüvit oluşumu için gerekli doygunluk derecesindeki artıştan dolayı olmaktadır. R1, R2 ve R6 çıkış sularıyla gerçekleştirilen molar oran deneylerinde benzer gözlemler rapor edilmiştir. XRD sonuçları reaktörde strüvitte birlikte sadece kalsit oluşumunu doğrulamıştır. Bu gözlem, kalsit ve strüvit dışındaki çökelti miktarının sınırlı olmasından dolayı kaynaklanmış olabilir. E35' teki kalsiyum giderimi %77.1 ve E33'te gözlemlenenle (%61.1) karşılaştırıldığında daha fazladır. Bu da, XRD ile tayin edilebildiği gibi deney E35'te daha fazla kalsit oluşumuna işaret ediyor olabilir.

E9 ve E35 deneylerinin karşılaştırılması strüvit çöktürme prosesinin farklı kullanım alanlarını göstermiştir. E9 deneyinde, Mg:N:P molar oranlarını 1.5:1:1 olarak ayarlamak üzere magnezyum ve ortafosfat ilaveleri yapılmıştır ve $NH_4\text{-N}$ ve $PO_4\text{-P}$ giderim verimleri sırasıyla %77.6 ve %69.6'dur (Tablo 34). E35 deneyinde ise magnezyum, ortafosfat ve kalsiyum ilaveleri yapılmıştır ve $NH_4\text{-N}$ ve $PO_4\text{-P}$ giderim verimleri sırayla %16.3 ve %79.8'dir (tablo 37). Bu da, kalsiyum iyonunun eklenmesiyle $PO_4\text{-P}$ gideriminin arttığını ve kimyasal (magnezyum kaynağı ve fosfat kaynağına) gereksinimlerin azaldığını göstermiştir. Fakat, $NH_4\text{-N}$ giderim veriminin düşük olması ve ürün saflığının düşük seviyede olması bu durumun dezavantajları olarak sayılabilir.

Strüvit reaksiyonlarında Ca iyonunun engelleyici etkisi olduğu, kalsiyum iyon deneylerinin sonuçlarında gözlemlenmiştir. Reaktörde Ca iyonunun olması XRD ile belirlenen kalsit ve hidroksilapatit oluşumuna sebep olmuştur. Deney sonuçları, kalsiyum iyonuyla birlikte magnezyum iyonunun $PO_4\text{-P}$ molar konsantrasyonundan daha fazla eklenmesinin fosfatın çoğunun (hatta düşük fosfat konsantrasyonlu atık sularda) giderimine yardımcı olduğunu

göstermiştir. Eğer sadece P giderimi ve geri kazanımı amaçlanıyorsa, magnezyumla birlikte kalsiyum ilavesi önerilmektedir.

4.2 Set.2-Kümes Hayvanı Gübresi ve Mısır Silajı Kullanan Tam Ölçekli Birlikte-Çürütme Tesisi Atığından Strüvit Çöktürmesi

4.2.1 Birlikte Çöktürme Tesisi Çıkış Suyununun Sıvı Fazından Strüvit Çöktürme İşlemi

4.2.1.1 Mg:N:P molar oranının etkisi

Fosfat ilavesinde karşılaştırma yapmak için iki farklı kimyasal kullanılmıştır; deneylerin üçünde (Deney FS-L1, FS-L2 ve FS-L3) H_3PO_4 , diğer üç deneyde ise (Deney FS-L4, FS-L5 ve FS-L6) $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır (Tablo 26). Deneylerin sonuçları yüzde NH_4-N ve PO_4-P giderimi olarak belirtilmiştir (Şekil 9). Atıksudan iyonların gerçek giderimlerini göstermek için; giderimler bu iyonların atıksuda başlangıçta bulunan konsantrasyonlarını, toplam (başlangıç+eklenmiş) değil, başlangıç konsantrasyonlarını dikkate alarak rapor edilmiştir (Tablo 8).

Deney sonuçlarına göre Mg:N:P oranının 1:1:1 den 1.3:1:1 e değişimi, PO_4-P gideriminde kayda değer bir artış sağlamıştır. Giderim verimleri H_3PO_4 ve $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ için sırasıyla %90.3'den % 97.8'e ve %88.8'den %97.8'e yükselmiştir. Fakat, Mg:N:P oranının 1.3:1:1 den 1.5:1:1 e değişimi PO_4-P gideriminde önemli bir artış sağlamamıştır. Giderim verimleri H_3PO_4 ve $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ için sırasıyla %97.8'den % 98.4'e ve %97.0'den %98.1'e yükselmiştir. Diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Rahaman vd., 2008). Bu deneylerde NH_4-N giderimi % 67.0-74.7 arasında elde edilmiştir (Şekil 4). Uludağ-Demirer and Othman (2009) yüksek Mg ve PO_4-P konsantrasyonlar içeren sistemlerde iki ana NH_4-N giderim mekanizmasının (SÇ ve havayla sıyırma) bulunduğunu rapor etmişlerdir.

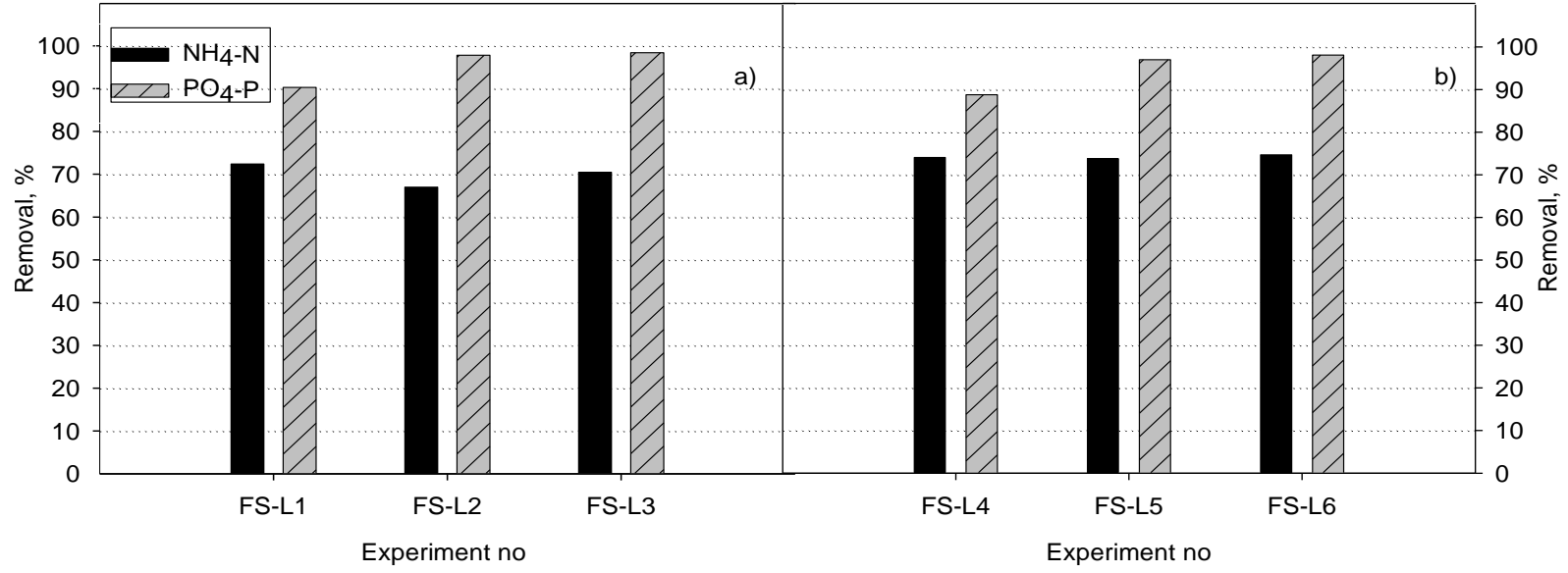
Strüvit Çöktürme Mg ve/veya PO_4-P (örn. hydroxylapatite, newberyite, monenite) içeren diğer minerallerin de oluşmasına neden olmasına rağmen, yapılan araştırmalar sonucu içeriğinde NH_4^+ bulunan tek mineralin strüvit olduğu belirlenmiştir (Uludağ-Demirer and Othman, 2009). 8.5 değerindeki pH'de amonyak sıyırma hızının düşük olduğu dikkate

alınarak, yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi reaktörde strüvit çökmesi göstermiştir (yayınlanmamış veri). XRD analizi strüvit olduğu onaylanan ve başka mineral saptanmayan Deneysel FS-L6'dan toplanan çökelti ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.2 Fosfor kaynağının etkisi

Mg ve $\text{PO}_4\text{-P}$ iyonları eklemek için kullanılan tipik kimyasallar birçok çalışma için gözden geçirilmiştir ve Uludağ-Demirer vd. tarafından rapor edilmiştir (Uludağ-Demirer vd., 2005). Özellikle Mg ilavesi için birçok alternatif bulunmaktadır, örneğin MgO , Mg(OH)_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Strüvit Çöktürme yöntemi ile $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi üzerinde Mg kaynağının etkisi Celen ve Türker tarafından araştırılmıştır (Celen ve Türker, 2001). Bu araştırmacılar Mg iyon kaynağı olarak MgO kullanımının $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan daha az amonyak geri kazanımı sağladığını rapor etmişlerdir (Celen ve Türker, 2001). Mg iyon kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve Mg(OH)_2 'nin karşılaştırılması Uludağ-Demirer vd. (2005) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile arıtılan büyükbaş hayvan gübresinin anaerobik bozundurulması sonrası elde edilen $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi, Mg(OH)_2 ile arıtılana göre daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle projemizin bu bölümünde Mg kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve Mg içeren değişik kimyasalların kullanılmasının etkisi araştırılmamıştır.

Fosfat ilavesi için Brionne ve diğerleri (1994) dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4), fosforik asit (H_3PO_4) ve potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4)'ı denemişler ve ekonomik gerekçelerle H_3PO_4 kullanımını önermişlerdir. Webb ve Ho (1992) çalışmalarında KH_2PO_4 kullanmışlardır. Schulze-Rettmer (1991) H_3PO_4 önerirken, Zdybiewska ve Kula (1991) H_3PO_4 'ü MgO ile değil MgCl_2 ile daha iyi sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir. Diğer yandan fosfor kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanımı birçok araştırmacı tarafından denenmiştir (Uludağ-Demirer vd., 2005). Fakat farklı P kaynaklarının karşılaştırılması literatürde detaylı olarak yer almamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada karşılaştırma amacıyla P içeren iki farklı kimyasal (H_3PO_4 ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Farklı fosfor kaynakları kullanılarak elde edilen giderim yüzdeleri birbirlerine yakın bulunmuştur (Şekil 9).



Şekil 9. a) H_3PO_4 b) $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ kullanarak Giderim vs. Sıvı faz deneyleri

Fosfor kaynağının reaktörlere eklenmesinin ardından önemli miktarda bir köpük oluşumu gözlemlenmiştir. Bu durum reaktörlerin karışım verimlerini etkileyebilir. Aynı molar oranlar kullanılarak farklı $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimlerinin elde edilmesinin karışım yoğunluklarından kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir. Fosfor kaynağının $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi üzerindeki etkisi dikkate alınacak kadar çok olmamıştır; fakat farklı kimyasalların kullanımı sonuç çözeltisinin tuz kompozisyonunu etkileyebilir (Schulze-Rettmer, 1991).

Mg kaynağından farklı olarak (Celen veTurker, 2001; Uludag-Demirer vd., 2005), besin öğelerinin giderimi bakımından P kaynağının gözle görülür bir avantajı ve/veya dezavantajı gözlenmemiştir.

4.2.2 Katı Faz Atığında Strüvit Çöktürmesi

4.2.2.1 Katı fazda var olan besin öğelerinin geri kazanımı

Katı-sıvı ayırımı işleminden sonra elde edilen katı fazın N ve P bakımından zengin olduğu belirlenmiştir (Tablo 29). Anaerobik reaktör çıktıları genelde katı depolama sahasında depolanır, yakılır ya da toprağa uygulanır (Muller vd., 2004). Fakat, ilk iki yöntemin uygulanması besin ögesi kaybına sebep olurken üçüncü seçenek sağlık, koku ve çevresel sorunlara sebep olur. Katı faz deneylerinin amacı içinde bulunan N ve P'yi geri kazanmak ve tarımsal uygulamalarda güvenli olarak yeniden kullanmaktır.

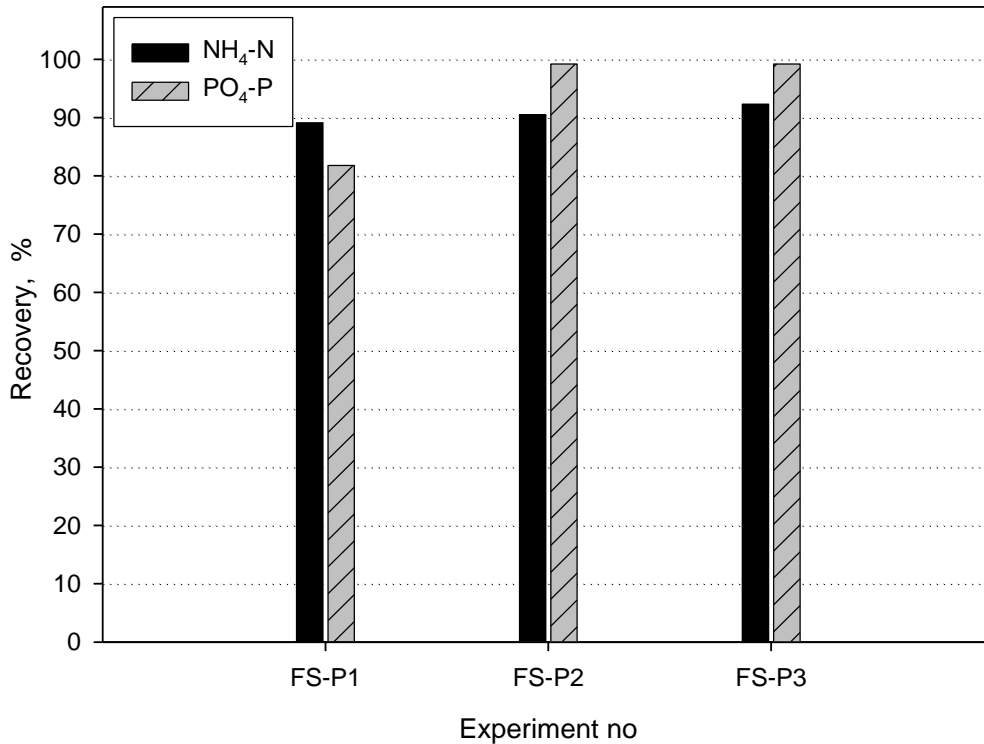
N ve P geri kazanımı sadece çözülmüş formda gerçekleştirilebilir, fakat besin öğelerinin çoğu katı fazdadır. Bu amaçla, katı faz fosfor çözme işlemine tabi tutulmuştur. Muller ve diğerleri (2001) çamur hücrelerinin asidik veya alkali arıtma ile düşük veya çevresel sıcaklıklarla çözünebileceğini belirtmiştir. Weidener ve diğerlerinin (2008) çalışmasında asidik ve alkali çözünme üç farklı arıtma tesisi çamuru için karşılaştırılmış ve asidik çözünmenin alkali çözünmeden daha etkili olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada fosfor çözmek için asidik çözünme kullanılmıştır.

Yapılan işlem ile hücre duvarları parçalanarak, mikrobiyel hücreler mineralize olur ve mevcut fosfat ortofosfata dönüştürülür. Benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da tespit edilmiştir

(Weidelener vd., 2008; Rontentalp vd., 2007). Tablo 2 fosforca zenginleştirilmiş sıvı fazdaki metal konsantrasyonunu göstermektedir. Fosforca zenginleştirilmiş sıvı faz katı fazda yüksek miktarlarda bulunan metal ve ağır metaller için de analiz edilmiştir (Tablo 29). $PO_4\text{-P}$ konsantrasyonunun artmasına ek olarak, asidik çözünme ile birlikte sıvı fazda organik bileşikler içinde bulunan metaller de ortaya çıkar (Rontentalp vd., 2007). Metaller oluşan sütrivit yüzeyine yapışabilmekte (Momborg ve Oellermann, 1992; Wang vd., 2005) ve dolayısıyla elde edilen strüvitin tarımda kullanımını etkileyebilmektedir.

4.2.2.2 Mg:N:P molar oranının etkisi

$NH_4\text{-N}$ and $PO_4\text{-P}$ geri kazanımı üzerinde Mg:N:P molar oranının etkisini belirlemek için üç Mg:N:P oranı kullanılmıştır (Tablo 30). Atıksudaki iyonların gerçek geri kazanımlarını göstermek için; giderim verimleri iyonların atıksuda bulunan başlangıç konsantrasyonları dikkate alınarak (Şekil 10).



Şekil 10. Geri kazanım vs. katı faz Mg:N:P molar oranı deneyleri

FS-P1 deneyinde oldukça yüksek N ve P geri kazanım verimleri ($\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ için sırayla 89.1 % ve 81.8 %) elde edilmiştir. FS-P1 deneyinden elde edilen çözelti analizlerine göre Mg:N:P molar oranı 1:27:11 olduğunda, Mg sınırlayıcı bileşen olduğu gözlenmiştir. Bu durum reaktör içindeki Mg içeren minerallerin çökmesini açıklamaktadır. Bunu test etmek için Deney FS-P1 den alınan çökeltilerin XRD analizi yapılmıştır. Sonuçlar çökelti içerisinde strüvit ile birlikte newberyite [$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] nin de olduğunu kanıtlamıştır. FS-P1 ve FS-P2 deneylerinin karşılaştırması yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ geri kazanım oranları için stokiometrik orandan fazla Mg konsantrasyonunun gerektiğini göstermiştir (Şekil 10). Fazla Mg ihtiyacı, Mg ile çözülebilir bileşikler yapabilen maddelerin de atıksuda olmasına katkı sağlayarak, strüvit oluşum reaksiyonuna engel olur (Battistoni vd., 2000; Le Corre vd., 2007; IFC, 2005).

Fakat, FS-P2 ve FS-P3 deneylerinin karşılaştırılması sonucunda Mg:N:P oranının 1.3:1:1den 1.5:1:1 e değişmesinin, $\text{PO}_4\text{-P}$ geri kazanım verimini fazla etkilemediği ortaya çıkmıştır. Elde edilen %99.2'lik verim yeterince yüksektir (Şekil 10). Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Adnan vd., 2004; Uludag-Demirer ve Othman, 2009). Diğer yandan, Mg:N:P oranının 1.3:1:1den 1.5:1:1 e değişmesi, $\text{NH}_4\text{-N}$ geri kazanım veriminde küçük bir artış (% 90.5 den 92.3 e) sağlamıştır. Çözeltinin doygunluk seviyesi strüvit oluşumuyla arttığı için bu beklenen bir durumdur (Adnan vd., 2004). FS-P3 deneyinde elde edilen çökeltilere uygulanan XRD analizi sonuçlarına göre çökeltinin büyük ölçüde strüvit olduğu bulunmuş ve başka bir mineral saptanmamıştır.

4.2.2.3 Mg:P molar oranının etkisi

Mg:P molar oranının etkisini belirleyebilmek için, sadece Mg içeren kimyasal ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eklenerek üç deney yapılmıştır. Bu deneylerde bulunan $\text{PO}_4\text{-P}$ 'un tamamının geri kazanımı amaçlanarak, dışarıdan P eklenmesi yapılmamıştır. Deneylerde üç Mg:P molar oranı (1:1, 1.3:1 ve 1.5:1) denenmiştir (Tablo 26).

Strüvit oluşturan iyonların ve fosforca zenginleştirilmiş sıvı fazda (Tablo 25) başlangıçta oldukça fazla bulunan metallerin (Al, Ca, Fe, K and Zn) atık konsantrasyonları ve geri kazanım verimleri Tablo 38'de gösterilmiştir. Kalan çözeltideki Cd, Cu ve Ni konsantrasyonları çok düşük (iz düzeyde) olduğu için belirlenememiştir (Tablo 26).

FS-P6, FS-P5 ve FS-P4 deneylerinin sonuçlarına göre sadece Mg eklenmesiyle PO₄-P konsantrasyonu 1.20-1.50 mg L⁻¹ düzeyine indirilebilmiştir. PO₄-P konsantrasyonu çok düşük olmasına rağmen, çok yüksek NH₄-N atık konsantrasyonları (1229±25 mg L⁻¹ - 1286±5 mg L⁻¹) nedeniyle, deşarj kriterlerini sağlamak için bu iyonların aşağı çekilmesini sağlayacak bir son arıtım aşaması gerekmektedir. Örneğin, arıtılan su sulama için kullanılacaksa NH₄-N konsantrasyonu Türkiye'nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Bülteni'ne göre 50 mg L⁻¹'nin altına düşürülmelidir (ÇOB, 2004). Buna ek olarak, tesisin yerine bağlı olarak, eğer tesis gübre işleme birimi ile birleşirse daha sıkı kriterler sağlanmalıdır. Örneğin Dünya Bankası Grubu'nun gübre işleme için belirlediği kriterler nitrojen için 10 mg L⁻¹ ve fosfor için 2 mg L⁻¹ dir (Musvoto vd., 2000). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (ÇOB, 2004) için de benzer kriterler geçerlidir (NH₄-N için 15 mg L⁻¹ ve PO₄-P için 2 mg L⁻¹).

Mg:P molar oranının 1:1 den 1.5:1'e değişmesi PO₄-P geri kazanımını %99.9'un üzerine çıkarırken, NH₄-N geri kazanımını düşürmektedir. Bunun yanı sıra FS-P6 deneyinde Ca iyonunun giderim verimi %66.6'dır. Bu sonuçlara dayanarak, kalsiyum içeren minerallerin reaktörde strüvitin yanında yabancı madde olarak oluştuğu öne sürülebilir. Hidroksilpatit [HAP, Ca₅(PO₄)₃OH] ve kalsit (CaCO₃) bu minerallere örnek olarak verilebilir. Fakat Mg:P oranı 1.5:1 (FS-P6 deneyi) olan fosforca zenginleştirilmiş reaktörden alınan çökeltilerle yapılan XRD analizlerine çökelti sadece strüvitten oluşmuştur.

Tablo 38. Katı faz Mg:P molar oranı deney sonuçları

Deney No	Mg:P Molar oranı	Atık Konsantrasyonu, mg L ⁻¹							
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
FS-P4	1:1	1229±25 ^a	1.50±0.00	311±14	0.1±0.0	549±4	0.2±0.0	984±10	0.3±0.0
FS-P5	1.3:1	1241±4	1.30±0.00	417±4	nd ^b	Nd	nd	nd	nd
FS-P6	1.5:1	1250±10	1.20±0.00	448±12	0.1±0.0	528±2	0.3±0.0	965±7	0.24±0.0
FS-P7	1:2 ^c	1251±1	6.83±0.00	197±6	nd	Nd	nd	nd	nd
FS-P8	1:2 ^c	1286±5	0.90±0.00	215±5	0.21	375	0.49	1421	0.38

Deney No	Mg:P Molar oranı	Geri kazanım ^d , %							
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
FS-P4	1:1	17.2	99.8	23.5	93.4	65.3	99.8	31.6	98.4
FS-P5	1.3:1	16.4	99.8	- ^e	nd	Nd	nd	nd	nd
FS-P6	1.5:1	15.8	99.9	-	92.9	66.6	99.8	32.9	98.4
FS-P7	1:2 ^c	15.7	99.2	51.5	Nd	Nd	nd	nd	Nd
FS-P8	1:2 ^c	13.4	99.9	47.2	90.0	76.3	99.6	1.3	97.5

^a ortalama ± standard deviasyon (n=2)

^b Belirlenmedi.

^c Çözeltide başlangıçtaki molar oran, kimyasal eklemesi yok

^d Bütün geri kazanım verimleri SÇ reaktörüne giren iyonların konsantrasyonları göz önüne alınarak hesaplanmıştır.(Tablo 2).

^e Geri kazanım yok, Sonuç konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek.

Yüksek Al, Fe ve Zn giderim verimleri (Tablo 38) strüvitle birlikte çökmelerinden kaynaklanmıştır. Benzer gözlemler diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Mombert ve Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Bu araştırmacılar metallerin kristal kafes içine yerleşebilmeleri ve sürtüvit yüzeyine yapışabilmelerinin ürünün saflığını düşürdüğünü göstermişlerdir. Fakat, Al:P, Fe:P ve Zn:P molar konsantrasyonlarının başlangıçta sırasıyla 0.003:1, 0.08:1 ve 0.009:1 olması nedeniyle, berlinite (AlPO_4), demir fosfat (FePO_4), ve çinko amonyum fosfat hekzahidrat ($\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi minerallerin oluşumuna yol açmamışlardır.

Literatürde yer alan farklı çalışmalarda (Kabdasi vd., 2008; Arvin, 1983) düşük $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonlarda amonyum strüvit yerine, potasyum strüvitin çökebildiği belirtilmiştir. Buna dayanarak, düşük potasyum giderim verimlerinin (Tablo 38) fosforca zenginleştirilmiş sıvı fazın yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonlarına neden olduğu öne sürülebilir.

Dışarıdan eklenen Mg ve P'nin ve pH'nin etkilerini gözlemlemek için, iki deney (FS-P7 ve FS-P8) gerçekleştirilmiştir (Tablo 26) Asidik çözme sırasında besin öğeleri ile birlikte metallerin de serbest kalması nedeniyle, pH ayarlaması yapılırken metallerle (Mg ve Ca) birlikte azot ve fosfor da çökmüşlerdir. FS-P7 deneyinin sonuçlarına göre pH 8.5 iken, daha düşük $\text{PO}_4\text{-P}$ atık konsantrasyonu elde etmek için Mg eklenmesi gerekmektedir (Tablo 38). FS-P8 deneyinde FS-P7 deneyine göre daha yüksek Mg konsantrasyonu gözlenmiştir (sırasıyla 215 ± 5 ve 197 ± 6 mg L^{-1}) (Tablo 38). Aynı zamanda FS-P8 deneyinde en düşük Ca konsantrasyonu gözlemlenmiştir (375 mg L^{-1} , Tablo 31). Bu da reaktördeki Ca çökeltisinin kullanılan yüksek pH (9.5) değeri olduğunu gösterebilir. Çökeltinin saflığının Ca:Mg oranının 1:1'den yüksek olduğunda düştüğü ve bu oranın fosforca zenginleştirilmiş sıvı fazda 2.2:1 olduğu belirtilmiştir (Abbona, 1990).

Bunların dışında, birçok araştırmacı hidroksipatitin [HAP, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$] çökmesi için optimum pH seviyesinin 9,5 den yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Oysa, etkin strüvit çöktürme işlemi 8.0 ve daha yüksek pH değerlerinde olmaktadır (Wang vd., 2005). Buna ek olarak, FS-P8 deneyinde çok düşük $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu (0.90 ± 0.00 mg L^{-1}) alternatif $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim mekanizmalarının olabileceğini göstermektedir. Örneğin strüvitle birlikte diğer kompetitif mineraller oluşmuş olabilir. Benzer bir gözlem Wang ve diğerlerinin (2005) çalışmasında belirtilmiştir. Fakat numunelerin XRD sonuçlarına göre strüvit kristallerinin varlığı açıktır ve diğer mineraller saptanmamıştır.

Deneylerin sonuçlarına dayanarak Mg konsantrasyonunun N ve P giderimini kontrol ettiği söylenebilir. Ayrıca, PO₄-P konsantrasyonunun NH₄-N giderimini kontrol ettiği açıktır. Bunun nedeni de NH₄-N giderim mekanizmasının strüvit çöktürmesi iken, PO₄-P gideriminin strüviti de içeren birçok mineralin çökmesiyle olabilmektedir (Uludag-Demirer, 2008; Uludag-Demirer S ve Othman, 2009). Mg:N:P ve Mg:P oranının NH₄-N ve PO₄-P giderimi üzerindeki etkisi çözelti içindeki Mg ve PO₄-P konsantrasyonlarının başlangıçtaki değerleri değiştirilerek analiz edilmiştir. FS-P6 deneyinde Mg:P oranı 1.5:1, FS-P3 deneyinde ise Mg eklenmesi ile Mg:N:P oranı 1.5:1:1'e çıkarılmıştır.

İki üç kompozisyonda olan çözelti vardı, biri oranı ile orijinal çözeltilere denk geliyor (deney FS-P6), diğeri ekstra Mg eklenmesi ile 1.5:1:1 Mg:N:P (Deney FS-P3) oranına sahip strüvit oluşum stokiometrisine sahip çözeltilere denk geliyordu. Her deney için kullanılan molar konsantrasyon oranları ve ilgili avantaj ve dezavantajlar Tablo 39'da özetlenmiştir.

pH 8.5'de Mg molar konsantrasyonu başlangıç NH₄-N konsantrasyonunun yarısı olan çözeltide strüvit çöktürme yöntemi ile NH₄-N konsantrasyonu 1484±4 mg L⁻¹ den 1250±10 mg L⁻¹e düşürülmüştür (Tablo 39). PO₄-P eklenmesinin maliyeti göz önünde bulundurularak, FS-P6 deneyinde NH₄-N ve PO₄-P konsantrasyonları orijinal atıksudaki düzeyde tutulmuştur. Bu deneyde PO₄-P konsantrasyonunun 827±3 mg L⁻¹ den 1.20±0.00 mg L⁻¹ye düşürülmesi ile yüksek PO₄-P (%99.9) giderimi elde edilmiştir. Ancak, NH₄-N geri kazanımı düşük (%15.8) olduğu için, yüksek NH₄-N içeren atıksularda PO₄-P eklemesi yapılmadan strüvit oluşumunun sadece PO₄-P geri kazanımı için kullanılabilirliği anlaşılmıştır.

Dışarıdan herhangi bir Mg ve/veya P içeren kimyasal eklenmemesi (Deney FS-P8) ve pH'nin 9.5 e yükseltilmesi PO₄-P konsantrasyonunun 0.90±0.00 mg L⁻¹ nin altına düşmesini ve tamamen geri kazanımını (%99.9) sağlamıştır (Tablo 38). Fakat XRD analizleri, başka minerallerin varlığının strüvitin saflığını düşürdüğünü ve bunun da elde edilen gübrenin pazar değerini düşürdüğünü göstermektedir. Bunun yanında, NH₄-N konsantrasyonunun çok yüksek (1286±5 mg L⁻¹) olması, ek kimyasal eklenmeksizin sadece pH ayarlaması ile sadece PO₄-P geri kazanımının sağlandığını ortaya çıkarmıştır. Diğer yandan, fazla Mg eklenmesi ile (Deney FS-P3) elde edilen NH₄-N ve PO₄-P geri kazanım verimleri oldukça yüksektir (sırasıyla %92.3 ve % 99.2) ve XRD analizlerinde sadece strüvitin oluştuğu saptamıştır.

Tablo 39. Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazdan maksimum NH₄-N ve PO₄-P geri kazanımı

Atıksu Kompozisyonu	Deney No.	Mg:N:P Molar oranı	Sonuç Konsantrasyonu, mg L ⁻¹		Avantajlar	Dezavantajlar	Önerilen Yöntem
			NH ₄ -N	PO ₄ -P			
Orijinal ile ekstra eklenen Mg	FS-P6	1.5:3:1	1250±10	1.20±0.00	PO ₄ -P eklemesi yok, yüksek PO ₄ -P kazanımı, yüksek sutrivit saflığı	Mg eklemesi, düşük NH ₄ -N geri kazanımı, yüksek NH ₄ -N konsantrasyonu	Sadece PO ₄ -P geri kazanımı için
Orijinal ile pH'in 9.5 a yükseltilmesi	FS-P8	1:6:2 ^a	1286±5	0.90±0.00	PO ₄ -P ve Mg eklemesi yok, yüksek PO ₄ -P kazanımı	Düşük sutrivit saflığı, çıkışta yüksek NH ₄ -N konsantrasyonu, düşük NH ₄ -N geri kazanımı	Sadece PO ₄ -P geri kazanımı için
Fazla Mg ile strüvit stokiyometrisi nin gösterimi	FS-P3	1.5:1:1	114±0	6.43±0.08	Yüksek PO ₄ -P ve NH ₄ -N geri kazanımı , yüksek sutrivit saflığı, yaklaşık olarak dört kat fazla çökelti elde edilmiştir.	PO ₄ -P ve fazla Mg eklemesi	PO ₄ -P ve NH ₄ -N geri kazanımı için

^aFosforla zenginleştirilmiş sıvı fazdaki başlangıç molar oranı

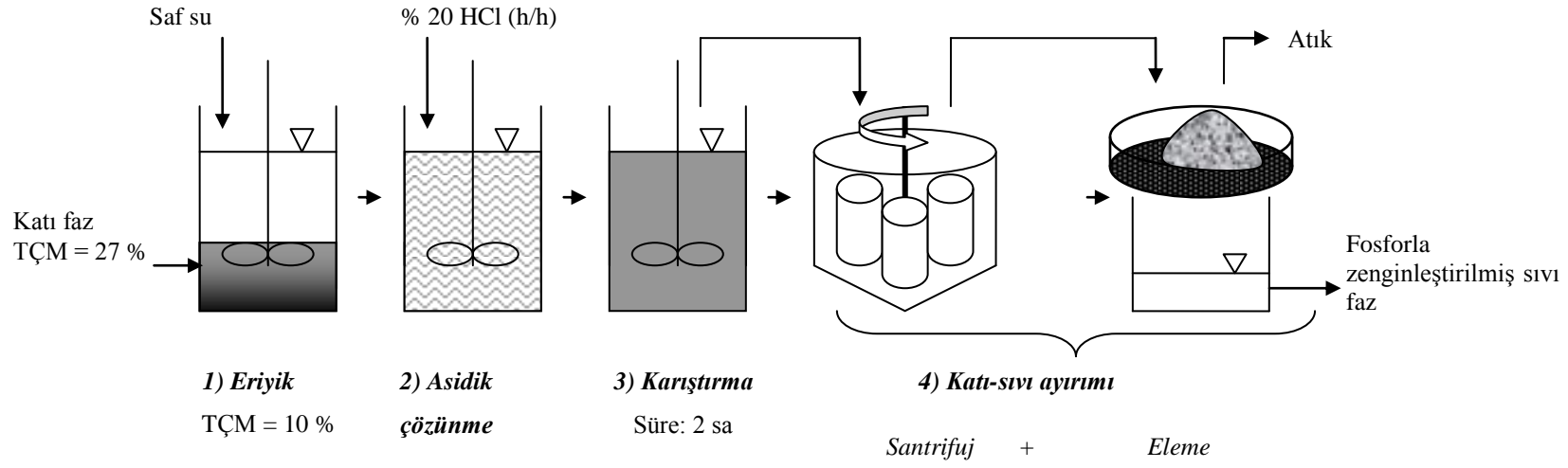
4.3 Set-3. Tam Ölçekli Kümes Hayvanı Gübresi Çürütücüsü Atığından Strüvit Çöktürme

4.3.1 Atıksuyun sıvı fazından strüvit çöktürme

4.3.1.1 Molar oranının etkisi

L1, L4 ve L5 deneyleri pH 8.5'de değişik Mg:N:P molar oranlarında gerçekleştirilmiştir (Tablo 28) ve deneylerin sonuçları Tablo 30'da gösterilmiştir. Atıksudan iyonların gerçek giderimlerini göstermek için; giderimler bu iyonların atıksuda başlangıçta bulunan konsantrasyonlarını (Tablo 27) toplam (başlangıç+eklenmiş) değil, dikkate alarak rapor edilmiştir.

Deney sonuçları göstermiştir ki Mg:N:P oranının 1:1:1 den 1.3:1:1 e değişimi PO₄-P gideriminde kayda değer bir artış sağlamıştır; sırasıyla H₃PO₄ ve NaH₂PO₄.2H₂O kullanarak %90.3'den % 97.8'e ve %88.8'den %97.8'e. Fakat, Mg:N:P oranının 1.3:1:1 den 1.5:1:1 e değişimi PO₄-P gideriminde düşük bir artış sağlamıştır (sırasıyla H₃PO₄ ve NaH₂PO₄.2H₂O kullanarak %97.8'den % 98.4'e ve %97.0'den %98.1'e). diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir.²⁴ Bu deneylerde NH₄-N giderimi % 67.0-74.7 arasında elde edilmiştir (Şekil 11). Uludağ-Demirer and Othman (2009) çalışmasında açıklandığı gibi SÇ ve havayla sıyırma gibi yüksek Mg ve PO₄-P konsantrasyonlar içeren sistemlerde 2 ana NH₄-N giderim mekanizması bulunmaktadır.



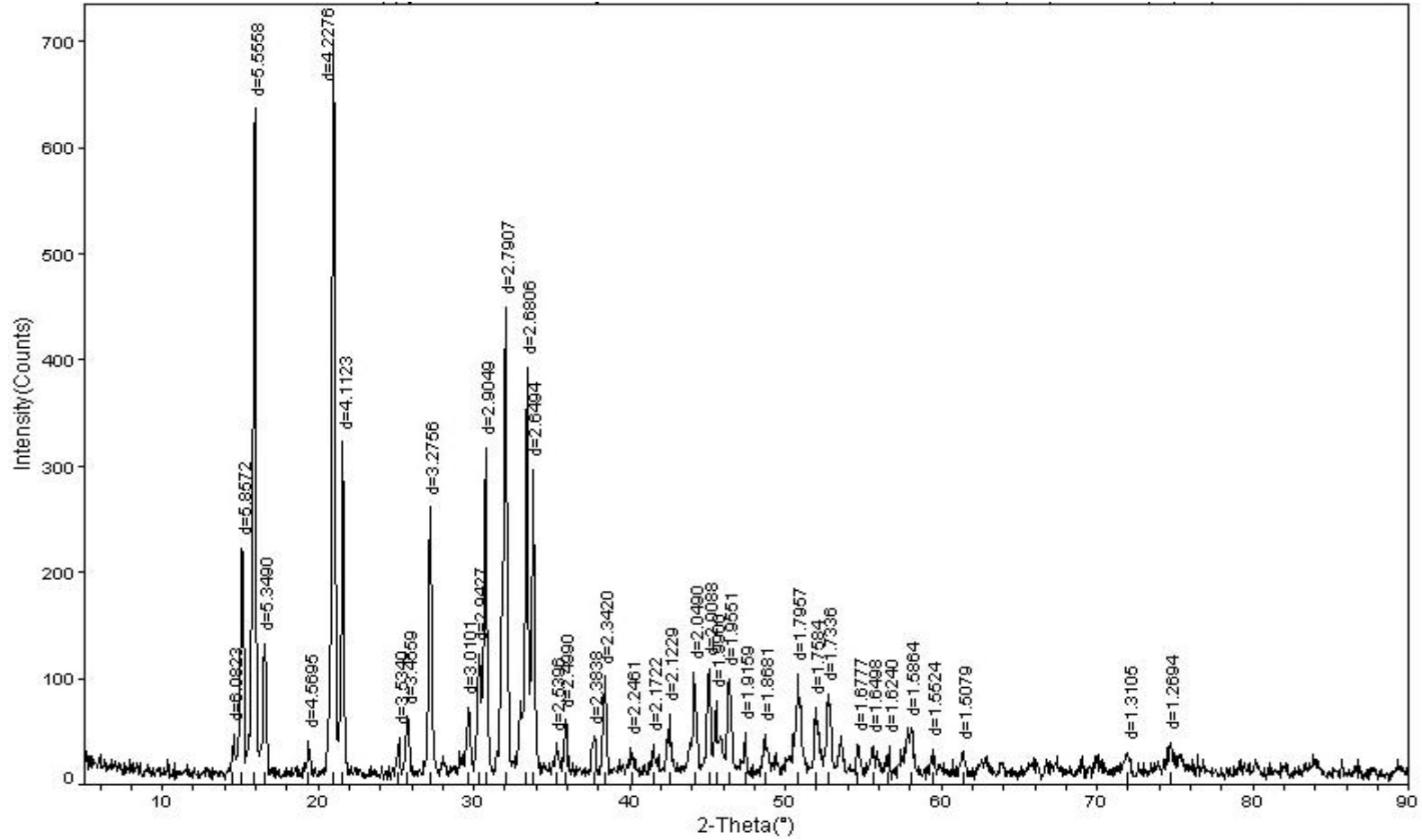
Şekil 11. Fosforla çözme işleminin şematik gösterimi

SÇ Mg ve/veya PO₄-P (örn. hydroxylapatite, newberyite, monenite) içeren diğer minerallerin de oluşmasına neden olmasına rağmen, bütün olabilecek minerallerin incelenmesi göstermiştir ki içeriğinde NH₄⁺ bulunan tek mineral struvittir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009). 8.5 değerinde pH'de düşük amonyak sıyırma hızı dikkate alınarak, yüksek NH₄-N giderimi reaktörde struvit çökmesi göstermiştir (yayınlanmamış veri). XRD analizi struvit olduğu onaylanan ve başka mineral saptanmayan Deney FS-L6'dan toplanan çökelti ile gerçekleştirilmiştir.

L2 Deneyi sonuçları göstermiştir ki Mg:N:P molar oranının pH 8.5'de 1:1:1'e ayarlanması PO₄-P (3679±1 mg l⁻¹)'nin atık konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna (163±0 mg l⁻¹, Tablo 27) inmesi için yeterli olmamıştır. Atıksuya struvit oluşumunun başlatmak için PO₄-P eklenmesi yapıldığından dolayı artık konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonundan yüksektir. Bu da atıksuyun PO₄-P açısından daha fazla kirlenmesine sebep olur (Tablo 23). Fakat, NH₄-N giderimi %86.0 idi (4612±117 mg l⁻¹ 'den 646±35 mg l⁻¹'e düşmüştür). Olası NH₄-N kirlenmesine dayanarak, struvit oluşumuna verilebilir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009). Sistemde yüksek Mg ve PO₄-P konsantrasyonlarıyla NH₄-N için iki önemli mekanizma vardır, bunlar struvit çöktürmesi ve havayla sıyırma. Struvit oluşumu Mg ve/veya PO₄-P (örn. hidroksilapatit, nevberit, monenit) içeren diğer minerallerin oluşumuna neden olmasına rağmen, bütün minerallerin incelenmesi göstermiştir ki NH₄⁺ içeren tek mineral struvittir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009).

Fakat hayvan kümesi gübresi kullanan başka bir laboratuvar çalışmasında NH₄ giderimi üzerinde havayla sıyırmanın etkisi pH 8.5 ve oda sıcaklığında (21-22 oC) %2 olarak kaydedilmiştir (Celen veTurker, 2001). Bu da pH 8.5'de atmosfere amonyak kaybının ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuç diğer bir çalışma (Celen veTurker, 2001) sonucu ile uymaktadır, bu çalışmada pH 8.5'de %11'lik bir amonyak kaybı olduğu belirtilmiştir. Fakat aradaki fark deneyin (Celen veTurker, 2001) yüksek işletme sıcaklığı (37°C) ile açıklanabilir ki bu parameter amonyak sıyırmanın en önemli parametrelerinden biridir (Tchobanoglous vd, 2003). Bu nedenle, NH₄-N 'ni deneylerde (L1-L5) yüksek giderim başarısı reaktörlerde struvit oluşumunun göstergesi olarak nitelendirilebilir. Numunelerden elde edilen XRD modeli struvit ile ilgili standart verilerle örtüşmektedir (Şekil 12). Diğer yandan Mg:N:P molar oranı olarak 1.5:1:1 (Deney L5) kullanılması NH₄-N giderimini %97.4'e arttırmıştır ve PO₄-P artık konsantrasyonunu da 112±4 mg l⁻¹'e düşürerek giderim başarısını %31.6'yla sonuçlandırmıştır (Tablo 30). PO₄-P giderimini geliştirmek için

dışarıdan Mg eklenmesi gerekliliği bulunan kompleksleştirme maddelerinin varlığı ile açıklanabilir. Atıksu Mg ile kompleksler oluşturma potansiyeline sahiptir ve bu da Mg'nin aktivitesini dūřürür ve sutruvit reaksiyonlarının olmasını engeller (Nelson vd, 2003; Burns vd, 2003). Deney L5'den alınan çökeltilerin XRD analizinde sutruvit olduğu onaylanmıştır.



Şekil 12. L2 Deneyinden alınan çökeltilinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir.]

4.3.1.2 pH'nin Etkisi

Reaktörde sutruvit çökmesinde en önemli faktörlerden biri de pH'dir çünkü iyonlar üzerinde ve sutruvit çözünürlüğünün üzerinde bir etkisi vardır. Son pH değerleri reaktörlerin 8.0, 8.5 ve 9.0'a ayarlanmıştır. Maksimum pH değeri 9.0'a ayarlanmıştır ki havayla sıyırma esnasında NH_4^+ kaybı önlenir.

Farklı pH'larda yapılan üç deneyde (Deney L1, L2 ve L3), $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimleri birbirine yakındır (%86.3, % 86.0 ve %86.9) (Tablo 30). Çözelti sutruvit oluşumuyla daha doymuş hale geldikçe, serbest iyon konsantrasyon değişiklikleri pH aralıklarından daha az etkilenir hale gelirler, böylece $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi üzerinde pH'nin etkisi azalır. Benzer bir sonuç Uludağ-Demirer ve Othman (2009), aynı zamanda 8.0, 8.5 ve 9.0 pH'lerinde molar oranının etkisini çalışmıştır, çalışmasında da belirtilmiştir.

4.3.1.3 Atıksuyun Katı Fazından Sutruvit Çöktürme

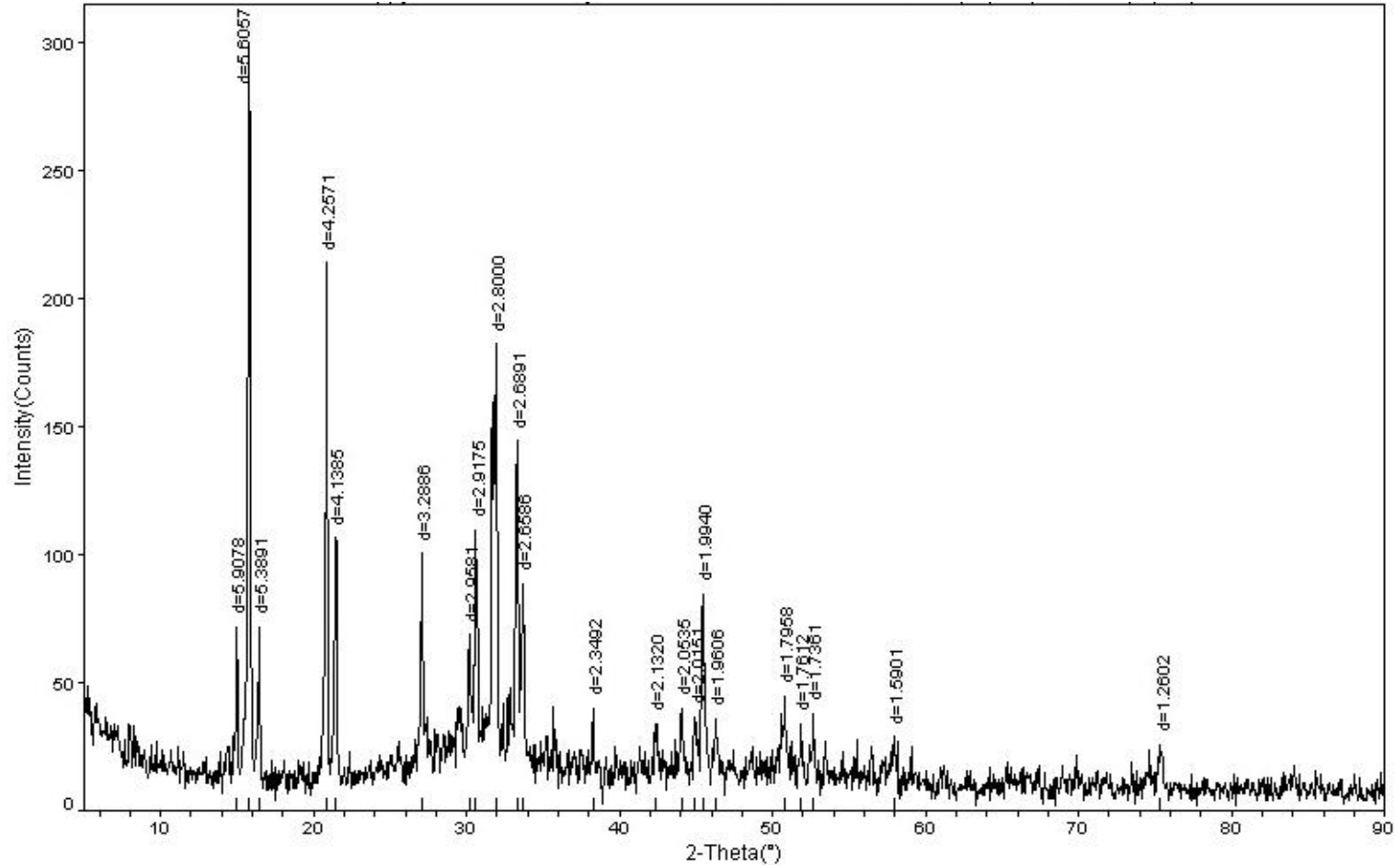
Sutruvit çöktürmesi ile N ve P kazanımı sadece çözülmüş kısmı kullanarak yapılır; bu nedenle, katı faz fosforla çözme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 11). Muller v.d (2004) belirtmiştir ki çamur hücreleri asidik ve alkali arıtma ile orta ve düşük sıcaklıklarda çözünebilir. Weideler vd.'nin çalışmasında alkali çözme işlemleri üç farklı atık çamur numunesi için karşılaştırılmış ve asidik çözmenin alkali çözmeye göre daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunların yanında, Szogi vd. (2008) kümes hayvanı atığının sızıntı suyundan P çıkarımında asidik arıtmayı başarıyla uygulamışlardır. Bunlara göre bu çalışmada da asidik çözücü kullanılmıştır (Şekil 11).

Katı-sıvı faz ayırımından sonra elde edilen katı faz besiyer bakımından oldukça zengindir (Tablo 27). Uygulanan işlem uygun fosfatların ortofosfata dönüşmesine izin verir (Tablo 29). Bu da hücre duvarlarının ve mikrobiyal hücrelerin parçalanmasını sağlayabilir; benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da raporlanmıştır (Weideler vd., 2005; Neyens vd., 2003). Bu işlem aynı zamanda çözünmeyen inorganik fosfat komplekslerinden P salınımını da sağlar (Szogi vd., 2008). $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonundaki artışa ek olarak, asidik çözme normalde sıvı fazda organik komplekslerle integre olan metallerin de açığa çıkmasına neden olur (Tablo 29) (Neyens vd., 2003). Fosforla zenginleştirilmiş sıvı faz metal/ağır metaller için analiz

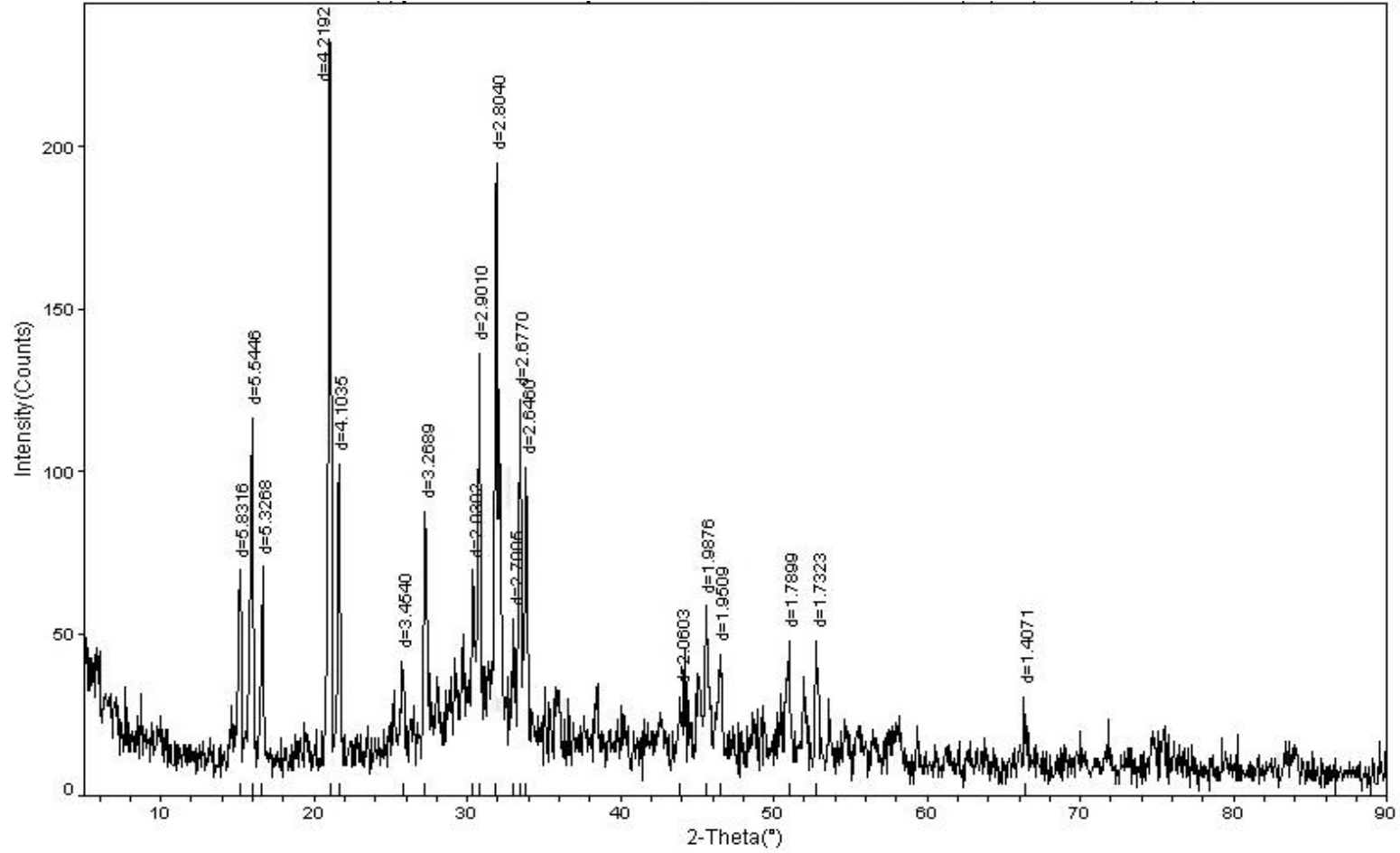
edilmiştir (Tablo 29) çünkü Kristal kafeslere dahil olabilir veya sutruvit yüzeyine girebilir ve bu da sutruvit saflığını çöken mineraller içinde azaltır (Rontentalp vd., 2007).

4.3.1.4 Mg:N:P molar oranının etkisi

Deney S1, S2 ve S3 Mg:N:P molar oranının etkisini gözlemlemek için uygulanmıştır (tablo 30) Deney S1 sonuçları göstermiştir ki 1:1:1 Mg:N:P oranı PO₄-P geri kazanımı için yeterli, 1778±2 mg l⁻¹ (Tablo 29) 0.88±0.03 mg l⁻¹'ye (Tablo 31) düşmüştür, olmuştur. Fakat deneyde NH₄-N kazanımı (% 61.5) kısmi olmuştur. NH₄-N ve PO₄-P kazanımlarının başarısı arasındaki fark sutruvitle ile birlikte birçok çözünmeyen maddenin de oluşumuna katkı sağlayabilir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009). Böylelikle, deney S1'den alınan çökeltinin XRD analizi yapılmıştır. Sutruvitle birlikte hidroksipatit'in [HAP, Ca₅(PO₄)₃(OH)] varlığı XRD analizlerinde doğrulanmıştır (Şekil 13). Deney S1'de HAP oluşuma çözelti içindeki yüksek Ca konsantrasyonu (5152 mg l⁻¹, Tablo 29) sebep olmuştur. Benzer olarak, Deney S3'den toplanan çökeltilerin XRD analiz sonuçları sutruvitle uyuşmaktadır (Şekil 14). Fakat, az kristalize olmuş materyallerin göstergeleri bulunmuştur (XRD modelinde yaklaşık 30⁰ 'de geniş kümelenme); bu da çözeltiden P içeren diğer minerallerin oluşumu ile tam PO₄-P geri kazanımını açıklar.



Şekil 13. S1 Deneyinden alınan çökeltilinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir. Hydroxylapatite'nin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 2.8147, 2.7205, 2.7781, 3.4395, 1.8403, 1.9437, 2.6299, 2.2636'dır. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 74-0566'da ilmiştir.]



Şekil 14. S3 Deneyinden alınan çökeltinin XRD yapısı [Struvitin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 4.2531, 5.5995, 5.8997, 2.9167, 2.6909, 2.6587, 4.1364, 2.7998'dir. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 71-2089'dan elde edilmiştir. Hydroxylapatite'nin güçlü çizgilerinin d-aralıkları 2.8147, 2.7205, 2.7781, 3.4395, 1.8403, 1.9437, 2.6299, 2.2636'dır. Toz kırınımı (PDF- powder diffraction) kartı 74-0566'dan elde edilmiştir.]

Literatürde, Ca iyonu sutruvit çökmesinde ve PO₄-P gideriminde en etkin iyon olarak tanımlanmıştır (Le Corre vd., 2005; Battistoni vd., 2000; Momberg, ve Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Ca iyonunun etkisi P giderimini geliştirmek için birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve Mg ve Ca iyon konsantrasyonlarının P giderim performansını ve sutruvit oluşumunun derecesini etkileyen en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir (Momberg, ve Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Ca/Mg oranı Deney S1’de 0.9 alınırken aynı oran Deney S3’de 0.6 alınmıştır. Ca iyon konsantrasyonunun fazla olması NH₄-N kazanımını ve sutruvit kristalleşmesini kısıtlamıştır (Wang vd., 2005 ; Le Corre vd., 2007).

Deney S1, S2 ve S3’de izlenen PO₄-P ve NH₄-N kazanım trendi sıvı faz Mg:N:P deneylerindekiyle aynıdır (L2, L4 ve L5). En yüksek giderim/geri kazanım yüzdesi Mg:N:P oranı 1.5:1:1 iken elde edilmiştir. Giderimler arasındaki fark numunelerin değişik kimyasal kompozisyonlara (besiyer konsantrasyonları, iyonik sertlik, Ca ve diğer metal konsantrasyonları) sahip olmasından kaynaklanabilir.

4.3.1.5 Mg:P Molar Oranının Etkisi

Mg:P deney sonuçları Tablo 31’de gösterilmiştir. Çözelti içinde bulunan Cd, Cu, Co, Pb, Cr ve Ni konsantrasyonları orijinal çözeltide bulduklarından saptanmamıştır (Tablo 29).

Deney S6, S5 ve S4 deneyleri göstermiştir ki 1.00±0.04 mg l⁻¹-1.20±0.03 mg l⁻¹ arasında değişen artık PO₄-P konsantrasyonu sadece Mg eklenmesiyle gerçekleştirilebilmiştir. Fakat, NH₄-N atık konsantrasyonu (1885±6 mg l⁻¹ - 1844±2mg l⁻¹) çok yüksek olduğundan deşarj standartlarını sağlayabilmek için son arıtma yapılmalıdır. Dünya Bankası Grubu tarafından kümes hayvanı işlemleri için belirlenen kriterler toplam N için 10 mg l⁻¹ ve toplam P için 2 mg l⁻¹’dir ve benzer kriterler de, NH₄-N için 15 mg l⁻¹ ve PO₄-P için 2 mg l⁻¹, Türkiye’nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde yer almaktadır (ÇOB, Resmi Gazete: 31 Aralık 2004).

Deney S4 ve S5’in karşılaştırması göstermiştir ki PO₄-P stokiyometrik oranından fazla eklenen Mg konsantrasyonu NH₄-N kazanım yüzdesini azaltmıştır (Tablo 31). Deney S5, S6 ve S7’de yüksek başlangıç Ca konsantrasyonlarıyla, 5152 mg l⁻¹, yüksek Ca kazanım yüzdeleri gözlemlenmiştir (Tablo 31), bu da reaktörde kalsiyum içeren minerallerin oluşmasını gösterir. Çöken mineralleri saptamak için Deney S5 ve S6’dan toplanan çökeltilere XRD analizleri uygulanmıştır. Deney S5 ve S6’dan toplanan çökeltilerin XRD modelleri sutruvit ve HAP modelleriyle örtüşmektedir (gösterilmeyen data). Sutruvitte birlikte HAP’ın

varlığı alternatif PO₄-P giderim mekanizmaları olduğunu doğrulamıştır, bu da PO₄-P'nin tamamının giderimini sağlar.

Deney S7 ve S8'de sırasıyla pH değerini 8.5 ve 9.5'e çıkarmak için tamponlama maddesi hariç herhangi bir kimyasal eklenmesi yapılmamıştır. Deney S8'den alınan çökeltilerle yapılan XRD analizleri göstermiştir ki reaktörde az miktarda kristallenme olmuş ve çökeltilerin çoğu da amorfusdur. Deney S8'den alınan çökeltilerin analizlerinde gözlenen pikler HAP ve sutruvit oluşumunu gösterir. Literature göre Ca ve P içeren çözeltilerden beş kalasiyum kristal çeşidi çökebilir. Bunlar HAP, trikalsiyum fosfat (whitlockite) [TCP, Ca₃(PO₄)₂], oktakalsiyum fosfat [OCP, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O], monenit [DCP, CaHPO₄] ve dikalsiyum fosfat dihidrat (brushite) [DCPD, CaHPO₄.2H₂O] (Munch ve Barr, 2001; Weidener vd., 2005; Uludag-Demirer ve Othman, 2009; Yilmazel, 2009). Termodinamik olarak en kararlı olan ve çökmesi beklenen HAP (Snoeyink ve Jenkins, 1980; Musvoto vd., 2000). Fakat HAP'ın çökmesi için birçok öncü maddenin olduğu belirlenmiştir, örneğin anforus kalsiyum fosfat (ACP, yaklaşık formülü Ca₃(PO₄)₂. xH₂O), fakat Kristal sıra yapısı yoktur (Musvoto vd., 2000; Blumentha vd., 1977), oktakalsiyum ve brusit. Zamanla bu maddelere HAP'a dönüşür (Yilmazel, 2009). Fakat Musvoto vd. 'nin çalışmasında (2000) belirtildiği gibi öncü maddelerin oluşumu çok hızlı bir işlemken HAP oluşumu çok yavaştır, bu nedenle değişim işlemi uzun sürmektedir. Ek olarak, çözeltideki Mg varlığı da işlemi çok etkiler (Arvin, 1983). Bu tartışmalara dayanarak reaktörde ACP oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir, bu da HAP oluşum öncüsü olarak davranır. Fakat ACP'nin HAP'a dönüşme işlemi deneyler sırasında sonlandırılmamıştır.

Deney S8'deki atık NH₄-N konsantrasyonu Deney S7'dekinden düşük olmasına rağmen, Deney S8'deki atık Mg konsantrasyonu S7'dekine kıyasla fazladır. Bu sonuçlar Deney S8'de pH 9.5'de havalandırmada atmosfere amonyak kaybı olduğunu gösterir. Deney S7 ile pH 8.5'de Mg eklenmesi yapılan deneylerin karşılaştırılması Mg eklenmesinin etkisini gösterir. Ca geri kazanım verimi Deney S7'de %74.6 olarak kaydedilirken başlangıç PO₄-P molar konsantrasyonundan daha fazla Mg eklenen deneylerde daha yüksek kaydedilmiştir, sırasıyla Deney S5 ve S6 için %62.3 ve %61.3. Bu göstermektedir ki çözelti içindeki Mg artışı Ca içeren mineral çökmesini azaltmaktadır. Bu buluş HAP ve OCP'nin nükleasyon ve büyümesini baskılayan magnezyum iyon kinetiğini konu alan başka çalışmalarca da desteklenmektedir (Celen vd., 2007; Abbona, 1990).

'de diğer iyonların giderim yüzdeleri (Al, Fe, K ve Zn) verilmiştir. Al, Fe ve Zn'nin yüksek giderim verimleri sutruvitle birlikte çöktüklerini göstermektedir. Benzer sonuçlar Rontentalp vd.'nin çalışmasında da kaydedilmiştir (Rontentalp vd., 2007) ve bu çalışmada sutruvite yapışan veya Kristal yapılara birleşen metallerin ürünün saflığını azaltabildiği söylenmiştir. Fakat, Al:P, Fe:P ve Zn:P molar konsantrasyon oranları 0.003:1, 0.03:1 ve 0.002:1 olduğu için XRD analizlerinde belirlenebilecek başka minerallerin oluşumuna çok fazla neden olmazlar, örneğin berlinit ($AlPO_4$), demir fosfat ($FePO_4$) ve çinko amonyum fosfat heksahidrat ($ZnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Atıksu ve çamur arıtımında adsorbsiyon veya çökme reaksiyonlarında potasyumun düşük oranda çökmesi daha önceki bölümde bahsedilmiştir (Marti , 2008). Bu şartlar altında oluşabilecek madde potasyum sutruvit olabilir (KMP, $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$). Literatürde, farklı yazarlar (Schuiling ve Andrade, 1999; Wilsenach ve Loosdrecht, 2006) sadece düşük amonyum konsantrasyonlarında amonyum sutruvit yerine potasyum sutruvitin çökebileceğini belirtmişlerdir. Fakat, başlangıç potasyum konsantrasyonuna bağlı olarak, az olmasına rağmen, amonyum konsantrasyonu 2000 mg l^{-1} 'nin üstünde olsa bile K-sutruvit ve sutruvitin birlikte çökebilmesi mümkündür (Zeng ve X. Li, 2006). Bunlara dayanarak Deney S7'deki düşük potasyum konsantrasyonlarının sebebinin reaktörde K-sutruvit ve sutruvitin birlikte çökmesi olduğu söylenebilir. Fakat bunu destekleyen bir veri bulunmamaktadır, çünkü çöken miktar XRD analizleri için yeterli değildir.

4.3.2 Atıksuyun katı fazından sutruvit çöktürme

Sütruvit çöktürmesi ile N ve P kazanımı sadece çözülmüş kısmı kullanarak yapılır; bu nedenle, katı faz fosforla çözme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 11). Muller v.d (2001) belirtmiştir ki çamur hücreleri asidik ve alkali arıtma ile orta ve düşük sıcaklıklarda çözünebilir. Weidelener vd.'nin çalışmasında alkali çözme işlemleri üç farklı atık çamur numunesi için karşılaştırılmış ve asidik çözmenin alkali çözmeye göre daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunların yanında, Szogi vd. (2008) kümes hayvanı atığının sızıntı suyundan P çıkarımında asidik arıtmayı başarıyla uygulamışlardır. Bunlara göre bu çalışmada da asidik çözücü kullanılmıştır (Şekil 11).

Katı-sıvı faz ayırımından sonra elde edilen katı faz besiyer bakımından oldukça zengindir (Tablo 29). Uygulanan işlem uygun fosfatların ortofosfota dönüşmesine izin verir (Tablo 30).

Bu da hücre duvarlarının ve mikrobiyal hücrelerin parçalanmasını sağlayabilir; benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da raporlanmıştır (Weideler vd, 2005; Neyens vd., 2003). Bu işlem aynı zamanda çözünmeyen inorganic fosfat komplekslerinden P salınımını da sağlar (Szogi vd., 2008). PO₄-P konsantrasyonundaki artışa ek olarak, asidik çözme normalde sıvı fazda organik komplekslerle integre olan metallerin de açığa çıkmasına neden olur (Tablo 30) (Neyens vd., 2003). Fosforla zenginleştirilmiş sıvı faz metal/ağır metaller için analiz edilmiştir (Tablo 30) çünkü Kristal kafeslere dahil olabilir veya sutruvit yüzeyine girebilir ve bu da sutruvit saflığını çöken mineraller içinde azaltır (Rontentalp vd., 2007).

4.3.2.1 Mg:N:P Molar Oranının Etkisi

Deney S1, S2 ve S3 Mg:N:P molar oranının etkisini gözlemlemek için uygulanmıştır. Deney S1 sonuçları göstermiştir ki 1:1:1 Mg:N:P oranı PO₄-P geri kazanımı için yeterli, 1778±2 mg l⁻¹'den (Tablo 30) 0.88±0.03 mg l⁻¹'ye düşmüştür, olmuştur. Fakat deneyde NH₄-N kazanımı (% 61.5) kısmi olmuştur. NH₄-N ve PO₄-P kazanımlarının başarısı arasındaki fark sutruvitle birlikte birçok çözünmeyen maddenin de oluşumuna katkı sağlayabilir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009). Böylelikle, deney S1'den alınan çökeltinin XRD analizi yapılmıştır. Sutruvitle birlikte hidroksipatit'in [HAP, Ca₅(PO₄)₃(OH)] varlığı XRD analizlerinde doğrulanmıştır (Şekil 12). Deney S1'de HAP oluşuma çözelti içindeki yüksek Ca konsantrasyonu (5152 mg l⁻¹, Tablo 29) sebep olmuştur. Benzer olarak, Deney S3'den toplanan çökeltilerin XRD analiz sonuçları sutruvitle uyuşmaktadır (Şekil 13) Fakat, az kristalize olmuş materyallerin göstergeleri bulunmuştur (XRD modelinde yaklaşık 30° 'de geniş kümelenme); bu da çözültiden P içeren diğer minerallerin oluşumu ile tam PO₄-P geri kazanımını açıklar.

Literatürde, Ca iyonu sutruvit çökmesinde ve PO₄-P gideriminde en etkin iyon olarak tanımlanmıştır (Le Corre vd., 2005; Battistoni vd., 2008; Momberg ve. Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Ca iyonunun etkisi P giderimini geliştirmek için birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve Mg ve Ca iyon konsantrasyonlarının P giderim performansını ve sutruvit oluşumunun derecesini etkileyen en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir (Momberg ve. Oellermann, 1992; Wang vd., 2005). Ca/Mg oranı Deney S1'de 0.9 alınırken aynı oran Deney S3'de 0.6 alınmıştır. Ca iyon konsantrasyonunun fazla olması NH₄-N kazanımını ve sutruvit kristalleşmesini kısıtlamıştır (Wang vd., 2005 ; Le Corre vd., 2007).

Deney S1, S2 ve S3’de izlenen PO₄-P ve NH₄-N kazanım trendi sıvı faz Mg:N:P deneylerindekiyle aynıdır (L2, L4 ve L5). En yüksek giderim/geri kazanım yüzdesi Mg:N:P oranı 1.5:1:1 iken elde edilmiştir. Giderimler arasındaki fark numunelerin değişik kimyasal kompozisyonlara (besiyer konsantrasyonları, iyonik sertlik, Ca ve diğer metal konsantrasyonları) sahip olmasından kaynaklanabilir.

4.3.2.2 Mg:P molar oranının etkisi

Deney S6, S5 ve S4 deneyleri göstermiştir ki 1.00±0.04 mg l⁻¹-1.20±0.03 mg l⁻¹ arasında değişen artık PO₄-P konsantrasyonu sadece Mg eklenmesiyle gerçekleştirilebilmiştir. Fakat, NH₄-N atık konsantrasyonu (1885±6 mg l⁻¹ - 1844±2mg l⁻¹) çok yüksek olduğundan deşarj standartlarını sağlayabilmek için son arıtma yapılmalıdır. Dünya Bankası Grubu tarafından kümes hayvanı işlemleri için belirlenen kriterler toplam N için 10 mg l⁻¹ ve toplam P için 2 mg l⁻¹’dir (Wang vd., 2005) ve benzer kriterler de, NH₄-N için 15 mg l⁻¹ ve PO₄-P için 2 mg l⁻¹ , Türkiye’nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde yer almaktadır (ÇOB, Resmi Gazete: 31 Aralık 2004) .

Deney S4 ve S5’in karşılaştırması göstermiştir ki PO₄-P stokiometrik oranından fazla eklenen Mg konsantrasyonu NH₄-N kazanım yüzdesini azaltmıştır (Tablo 24). Deney S5, S6 ve S7’de yüksek başlangıç Ca konsantrasyonlarıyla, 5152 mg l⁻¹, yüksek Ca kazanım yüzdeleri gözlemlenmiştir, bu da reaktörde kalsiyum içeren minerallerin oluşmasını gösterir. Çöken mineralleri saptamak için Deney S5 ve S6’dan toplanan çökeltilere XRD analizleri uygulanmıştır. Deney S5 ve S6’dan toplanan çökeltilerin XRD modelleri sutruvit ve HAP modelleriyle örtüşmektedir (gösterilmeyen data). Sutruvitle birlikte HAP’ın varlığı alternatif PO₄-P giderim mekanizmaları olduğunu doğrulamıştır, bu da PO₄-P’nin tamamının giderimini sağlar.

Deney S7 ve S8’de sırasıyla pH değerini 8.5 ve 9.5’e çıkarmak için tamponlama maddesi hariç herhangi bir kimyasal eklenmesi yapılmamıştır. Deney S8’den alınan çökeltilerle yapılan XRD analizleri göstermiştir ki reaktörde az miktarda kristallenme olmuş ve çökeltilerin çoğu da amorfusdur. Deney S8’den alınan çökeltilerin analizlerinde gözlenen pikler HAP ve sutruvit oluşumunu gösterir. Literature göre Ca ve P içeren çözeltilerden beş kalsiyum kristal çeşidi çökebilir. Bunlar HAP, trikalsiyum fosfat (whitlockite) [TCP, Ca₃(PO₄)₂], oktakalsiyum fosfat [OCP, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O], monenit [DCP, CaHPO₄] ve dikalsiyum

fosfat dihidrat (brushite) [DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Munch ve K.Barr, 2009; Weidener vd., 2005; Uludag-Demirer ve Othman, 2009; Yilmazel, 2009). Termodinamik olarak en kararlı olan ve çökmesi beklenen HAP (Snoeyink ve Jenkins, 1980; Musvoto vd., 2000). Fakat HAP'ın çökmesi için birçok öncü maddenin olduğu belirlenmiştir, örneğin anforus kalsiyum fosfat (ACP, yaklaşık formülü $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), fakat Kristal sıra yapısı yoktur (Musvoto vd., 2000; Blumenthal vd, 1977), oktakalsiyum ve bruşit. Zamanla bu maddelere HAP'a dönüşür. Fakat Musvoto vd. 'nin çalışmasında (Musvoto vd., 2000) belirtildiği gibi öncü maddelerin oluşumu çok hızlı bir işlemken HAP oluşumu çok yavaştır, bu nedenle değişim işlemi uzun sürmektedir. Ek olarak, çözeltideki Mg varlığı da işlemi çok etkiler (Arvin, 1983). Bu tartışmalara dayanarak reaktörde ACP oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir, bu da HAP oluşum öncüsü olarak davranır. Fakat ACP'nin HAP'a dönüşme işlemi deneyler sırasında sonlandırılmamıştır.

Deney S8'deki atık $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu Deney S7'dekinden düşük olmasına rağmen, Deney S8'deki atık Mg konsantrasyonu S7'dekine kıyasla fazladır. Bu sonuçlar Deney S8'de pH 9.5'de havalandırmada atmosfere amonyak kaybı olduğunu gösterir. Deney S7 ile pH 8.5'de Mg eklenmesi yapılan deneylerin karşılaştırılması Mg eklenmesinin etkisini gösterir. Ca geri kazanım verimi Deney S7'de %74.6 olarak kaydedilirken başlangıç $\text{PO}_4\text{-P}$ molar konsantrasyonundan daha fazla Mg eklenen deneylerde daha yüksek kaydedilmiştir, sırasıyla Deney S5 ve S6 için %62.3 ve %61.3. Bu göstermektedir ki çözelti içindeki Mg artışı Ca içeren mineral çökmesini azaltmaktadır. Bu buluş HAP ve OCP'nin nükleasyon ve büyümesini baskılayan magnezyum iyon kinetiğini konu alan başka çalışmalarca da desteklenmektedir (Celen vd., 2007; Abbona , 1990).

Tablo 31'de diğer iyonların giderim yüzdeleri (Al, Fe, K ve Zn) verilmiştir. Al, Fe ve Zn'nin yüksek giderim verimleri sutruvite birlikte çöktüklerini göstermektedir. Benzer sonuçlar Rontentalp vd.'nin çalışmasında da kaydedilmiştir (Rontentalpvd., 2007) ve bu çalışmada sutruvite yapışan veya Kristal yapılara birleşen metallerin ürünün saflığını azaltabildiği söylenmiştir. Fakat, Al:P, Fe:P ve Zn:P molar konsantrasyon oranları 0.003:1, 0.03:1 ve 0.002:1 olduğu için XRD analizlerinde belirlenebilecek başka minerallerin oluşumuna çok fazla neden olmazlar, örneğin berlinit (AlPO_4), demir fosfat (FePO_4) ve çinko amonyum fosfat heksahidrat ($\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Atıksu ve çamur arıtımında adsorbsiyon veya çökme

reaksiyonlarında potasyumun düşük oranda çökmesi daha önceki bölümde bahsedilmişti (Marti vd, 2008). Bu şartlar altında oluşabilecek madde potasyum sütrüvit olabilir (KMP, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Literatürde, farklı yazarlar (Schuiling ve Andrade, 1999; Wilsenach, ve Loosdrecht, 2006) sadece düşük amonyum konsantrasyonlarında amonyum sütrüvit yerine potasyum sütrüvitin çökebileceğini belirtmişlerdir. Fakat, başlangıç potasyum konsantrasyonuna bağlı olarak, az olmasına rağmen, amonyum konsantrasyonu 2000 mg l-1'nin üstünde olsa bile K-sütrüvit ve sütrüvitin birlikte çökebilmesi mümkündür (Zeng ve Li, 2006). Bunlara dayanarak Deney S7'deki düşük potasyum konsantrasyonlarının sebebinin reaktörde K-sütrüvit ve sütrüvitin birlikte çökmesi olduğu söylenebilir. Fakat bunu destekleyen bir veri bulunmamaktadır, çünkü çöken miktar XRD analizleri için yeterli değildir.

4.4 Set-4. Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'nin Anaerobik Çamur Çürütücüsü Çıkış Suyundan Strüvit Çöktürmesi

4.4.1 Sıvı Fazında Strüvit Çökeltimi

Ön işlem ile katı fazdan ayrılan sıvı fazında bulunan Mg, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ mol oranları Tablo 40'da verilmiştir. Sıvı faz için, strüvit oluşumunda gerekli iyonların Mg:N:P molar oranı 1:61,22:1,88 olarak elde edilmiştir (Tablo 40). Strüvit çökmesi, strüviti oluşturan bileşenler olan $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı 1:1:1'den büyük olduğu durumda meydana gelmektedir (Jaffer vd., 2002). Strüvit çökeltimi için gerekli stokiometrik şartların sağlanamadığı çalışmalarda, çökeltimi sınırlayan iyonların ortama eklendiği belirtilmiştir (Britton vd., 2005; Carballa vd., 2009; Çelen ve Türker, 2007; Ryu vd., 2008; Uludag-Demirer, 2008).

Bu koşullar altında, bizim çalışmamızda da strüvit çökeltimi için gerekli stokiometrik şartları sağlamak için (Tablo 40), ortama Mg^{2+} ve PO_4^{3-} iyonlarının eklenmesi gerekmektedir.

Tablo 40. Ön işlem sonrası sıvı fazda bulunan Mg:N:P molar oranları

Parametre	Mol (mM)
NH ₄ -N	53,5
PO ₄ -P	1,645
Mg	0,8739
Mg:N:P	1:61,22:1,88

Sıvı fazda yapılan metal/ağır metal analiz sonuçlarına göre Na, K ve Ca dışında kalan metal/ağır metal konsantrasyonlarının magnezyum konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeyde oldukları saptanmıştır (Tablo 12). Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının, magnezyum iyonuna olan molar oranları Tablo 41’de verilmiştir. Sıvı fazdaki fosfor, amonyum, magnezyum, kalsiyum ve potasyum gibi ana bileşenler arasındaki molar oranları, strüvit kristalleşmesi üzerine önemli bir etkiye sahiptir (Pastor vd., 2008). Hwang ve Choi (1998), Le Corre ve diğerleri (2005) etkili bir strüvit oluşumu için Ca:Mg molar oranının 1’den düşük olması gerektiğini bildirmişlerdir. Musvoto ve diğerleri yaptıkları çalışmada (2000), strüvit çökmesi için Mg:Ca molar oranının 0,6’dan büyük olması gerektiği belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda, sıvı fazda Mg:Ca molar oranı 0,32’dir. Çalışmamızda, magnezyum amonyum fosfat arasındaki sitokiyometrik şartları sağlamak için ortama magnezyum kaynağının eklenmesi gerekeceğinden, bu durumda Mg:Ca molar oranı da artırılmış olacaktır. Fosforun, magnezyum amonyum fosfat formunda giderilebilmesi için yüksek Mg mol oranının gerektiği Siegrist ve diğerleri (1992) tarafından da vurgulanmıştır.

Sadece çok düşük amonyum konsantrasyonlarının olduğu şartlarda, amonyum strüvit (MAP) yerine potasyum strüvit’in (K-MAP, KMgPO₄.6H₂O) çöklediği farklı çalışmalarda belirtilmiştir (Schuiling ve Andrade, 1999; Wilsenach vd., 2006). Bizim çalışmamızda, sıvı fazı 749 mg/L Tablo 11 olarak düşük olmayan bir amonyum konsantrasyonu içeriğine sahiptir. Bu durumda, amonyum strüvit çökmesi yerine potasyum strüvit çökmesi olma ihtimalinin çok düşük olduğu söylenebilir.

Tablo 41. Sodyum, potasyum ve kalsiyum iyonlarının magnezyum iyonuna mol oranları

Parametre	Molar Oranı (mM)
Ca ²⁺ : Mg ²⁺	3,12:1
K ⁺ : Mg ²⁺	3,43:1
Na ⁺ : Mg ²⁺	14,38:1

Strüvitin sudan çöktürülerek uzaklaştırılabilmesi için, atıksuyun pH değerinin strüvit çözünürlüğünün minimum olduğu pH değerinde (pH=8,0-9,0) olması gereklidir (Doyle ve Parsons, 2002). Yapılan çalışmalar strüvit çözünürlüğünün pH 9,0 seviyesine kadar giderek azaldığını, pH'ın 9,0'dan yüksek olduğu ortamlarda ise amonyum konsantrasyonundaki azalma ve fosfat konsantrasyonundaki artma nedeniyle arttığını göstermiştir (Doyle ve Parsons, 2002).

Bundan dolayı, bizim çalışmamızda strüvit çökeltimi ile nütrient giderimi üzerine pH'ın etkisi, Mg:N:P molar oranının 1:1:1 olduğu durumda pH 8,0, 8,5 ve 9,0 değerlerinde araştırılmıştır. Belirtilen pH değerlerinde elde edilen sonuçlar Tablo 42'de gösterilmektedir.

Tablo 42. Mg:N:P molar oranı 1:1:1 durumunda kalan PO₄-P konsantrasyonu, NH₄-N ve KOİ giderimi üzerine pH'ın etkisi

pH	Kalan PO ₄ -P Konsantrasyonu (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)
8,0	108±2,828	85,42	12,62
8,5	58±5,656	89,16	21,23
9,0	27±1,414	88,79	27,18

pH 8,5 ve 9,0 değerlerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimleri bakımından belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Bununla beraber, strüvit çökeltimi sonrasında pH 8,0 ve 8,5 değerlerinde giriş değerine göre suda daha fazla orto-fosfat konsantrasyonu kalırken, pH'ın 9,0 olduğu durumda giriş değerine göre suda daha az orto-fosfat konsantrasyonu ($27 \pm 1,414$ mg/L) kaldığı görülmektedir. Maksimum KOİ giderim verimi ise pH 9,0'da % 27,18 olarak elde edilmiştir (Tablo 42).

Bu durumda çalışmamızda; Mg:N:P molar oranı 1:1:1 iken pH 9,0'da, kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonunun en az olduğu, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve KOİ giderimi bakımından ise maksimum giderim verimlerinin elde edilmiş olduğu görülmektedir (Tablo 42).

Strüvit çökeltimi deneysel prosedürü bölümünde de (2.3) belirtildiği üzere, bu çalışmada strüvit oluşumu deneylerinde pH sabitlendikten sonra 30 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu sebeple, 30 dakikalık karıştırma işleminin amonyak uçması üzerine olabilecek etkisi pH 8,0, 8,5 ve 9,0'da belirlenmiştir (Tablo 43).

Tablo 43. 30 dakika karışma süresince amonyak uçması üzerine pH'ın etkisi

pH	Amonyak Uçması (%)
8,0	3,55
8,5	4,67
9,0	6,17

Tablo 44. Farklı Mg:N:P molar oranlarının kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisi (pH=9,0)

Molar Oranı (M:N:P)	Kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ Konsantrasyonu (mg/L)	$\text{NH}_4\text{-N}$ Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)

1:1:1	27±1,414	88,79	27,18
1,3:1:1	3,85±0,071	89,35	38,17
1,5:1:1	2,55±0,071	89,35	39,78
0,7:1:1	793,75±44,194	68,97	25,82
0,5:1:1	1140±0,00	56,26	25,20
1:1:0,7	1,80±0,141	68,97	23,51
1:1:0,5	1,1±0,11	54,39	20,33

Tablo 43'den görüleceği üzere, çalışmamızda strüvit çökmesi ile $\text{NH}_4\text{-N}$ geri kazanımına göre, amonyum uçması ile $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi etkisinin ihmal edilebilir olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, pH 9,0'da strüvit çökeltimi ile amonyak gideriminin araştırıldığı çalışmada (Yetilmezsoy ve Sapci-Zengin, 2008), manyetik karıştırıcıda 15 dakika karışma süresince olan amonyak uçmasının, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirtilerek, amonyak uçması ihmal edilmiştir.

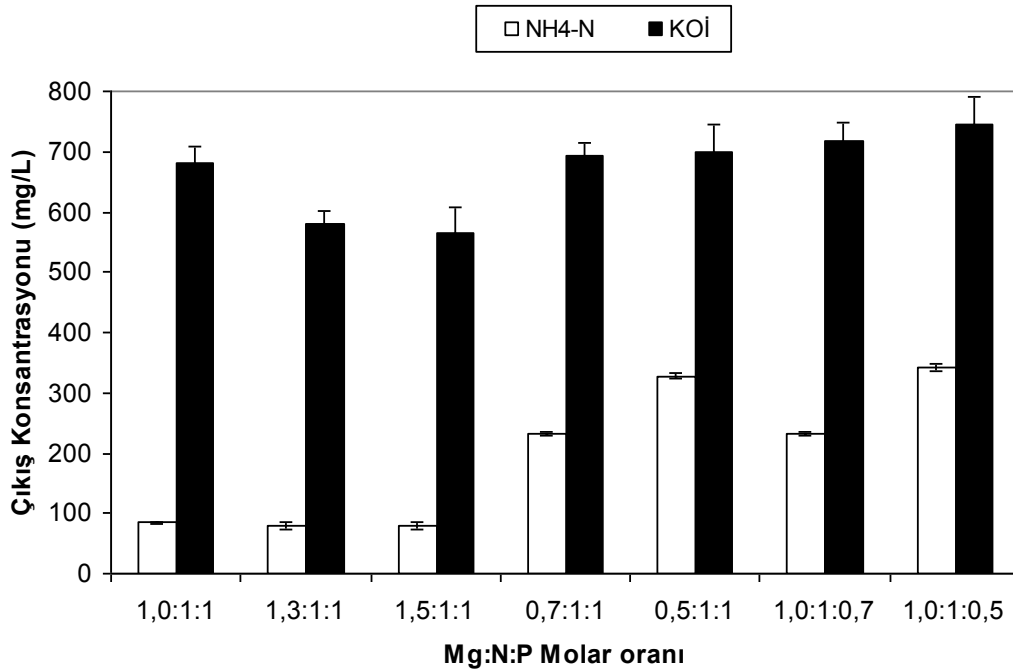
Bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar strüvit oluşumunda Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının molar konsantrasyon oranının önemini göstermiş ve bu oranın strüvit oluşumunu maksimize etmesi için deneysel olarak saptanması gerektiğini belirtmişlerdir (Ohlinger vd., 1998). pH 9,0 değerinde, farklı Mg:N:P molar oranlarının kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini araştırmak üzere yapılan deneylerin sonuçları Tablo 44'de özetlenmiştir.

Maksimum $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi için ilave Mg konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda da vurgulanmıştır (Uludag-Demirer, 2008; Liu, 2009; Münch ve Barr, 2001). Mg^{2+} iyonu molar oranının artmasının $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi

üzerine belirgin bir etkisi olmamakla beraber, suda kalan PO₄-P konsantrasyonu 2,55±0,071 mg/L'ye kadar azalmıştır. Bu durumda giriş konsantrasyonuna göre % 95 PO₄-P giderimi elde edilmiştir. Mg²⁺ iyonu molar oranının azalması, suda kalan PO₄-P konsantrasyonunun belirgin bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Bu şartlarda, suda giriş değerine göre daha fazla PO₄-P konsantrasyonu kalmıştır. Mg ve PO₄-P molar konsantrasyonları 1'den düşük olduğu zaman, NH₄-N ve KOİ giderim verimlerinde azalma olduğu görülmüştür.

Ortama sadece Mg kaynağı eklenip, ilave fosfor eklenilmediği Mg:N:P molar oranının 1:1:0,0307 olduğu durumda (değerler tabloda verilmemiştir), strüvit oluşumu meydana gelmemiş, amonyak giderimi sadece % 11,21 olarak elde edilmiştir. Fosfora ilave olarak amonyak gideriminin de gerçekleşmesi istendiğinde, ortama ilave fosfor eklenmesi gerektiği Münch ve Barr (2001), Ryu ve diğerleri (2008), Stefanowicz ve diğerleri (1992), He ve diğerleri (2007)'nin yaptıkları çalışmalarda da belirtilmiştir.

Bu şartlar altında, pH 9,0'da Mg:N:P molar oranının 1,5:1:1 olduğu durumda maksimum NH₄-N ve KOİ giderim verimleri ile en düşük kalan PO₄-P konsantrasyonu elde edilmiştir (Tablo 44).



Şekil 15. Farklı Mg:N:P molar oranlarında çıkış NH₄-N ve KOİ konsantrasyonları (pH=9,0)

Farklı Mg:N:P molar oranlarında strüvit çökeltimi sonrası çıkış suyundaki NH₄-N ve KOİ konsantrasyon değerleri Şekil 15’de, metal/ağır metal konsantrasyon değerleri ise Tablo 45’de verilmiştir.

Şekil 15’den de görüleceği üzere, Mg:N:P molar oranı 1:1:1’in altında olduğu zaman, strüvit çökeltimi sonrası çıkış suyundaki NH₄-N ve KOİ konsantrasyon değerleri artmıştır. Sonuç olarak magnezyum ve fosforun molar oranlarının azalması, NH₄-N giderim verimini olumsuz olarak etkilemiştir. Bu durum Yetilmezsoy ve Sapci-Zengin (2008), tarafından yapılan çalışmada da gözlemlenmiştir.

Molar oranlarının ayarlanmasından sonra eklenen miktarlarına göre, Mg:N:P molar oranı 1:1:1, 1,3:1:1 ve 1,5:1:1 olduğu durumlarda eklenen miktarlarına göre % 93,66, % 81,63 ve % 76,31 olarak Mg giderim verimleri elde edilmiştir (Tablo 45).

Strüvitin çöktürülerek sudan ayrılmasını ortamda bulunan diğer iyonlar etkileyebilmektedir (Pastor vd., 2008). Bu iyonlardan bir tanesi olan kalsiyum, ortamın pH değerine ve Ca²⁺ iyonu konsantrasyonuna bağlı olmak üzere, kalsiyum fosfatın oluşmasına neden olarak strüvit oluşumunu inhibe edebilir. Sonuç olarak, kalsiyum iyonları, fosforla reaksiyona girebilmek için magnezyum iyonları ile rekabet etmektedirler. Ca²⁺ iyonu molar oranının yüksek olması durumunda, fosforun büyük çoğunluğu muhtemelen kalsiyum fosfat olarak giderilmektedir (Jaffer vd., 2002). Tablo 45’den de görüleceği üzere, Mg molar oranının 1’den 1,5’a artması ile suda kalan Ca konsantrasyonu 9,47 mg/L’den 46,87 mg/L’ye artmıştır. Bu durumda Mg’un molar oranının artmasının, kalsiyumdan daha fazla magnezyumun fosfor ile reaksiyona girmesine sebep olduğu görülmektedir. Bu durum Musvoto ve diğerleri (2000)’nin yaptıkları çalışmada da belirtilmiştir.

Tablo 45. Farklı M:N:P molar oranlarında strüvit çökmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyon değerleri

Metal/Ağır Metal Konsantrasyonu (mg/L)	Mg:N:P Molar Oranları						
	1:1:1	1,3:1:1	1,5:1:1	0,7:1:1	0,5:1:1	1:1:0,7	1:1:0,5
Mg	82,4±7,07	310,6±5,37	462±3,39	< 0,007	< 0,007	345,8±40,73	389,9±5,233
Ca	9,47±0,141	17,34±0,134	46,87±0,248	7,76±0,02	5,96±0,587	11,59±0,863	31,96±0,644
K	90,13±0,453	78,18±0,91	87,22±3,67	79,92±7,11	86,31±3,81	88,67±4,29	86,31±3,81
Na	3393,75±130,89	3293,70±232,64	3227,30±339,84	2891,1±221,04	2608,8±267,43	2408,4±15,98	2465,05±32,17
Fe	0,129±0,008	0,077±0,002	0,075±0,007	0,136±0,016	0,098±0,003	0,125±0,011	0,123±0,009
As	0,0014±0,00015	0,0016±0,0002	0,00158±0,00017	0,0030±0,00011	0,0033±0,00013	0,0034±0,00002	0,0030±0,00013
Hg	0,219±0,015	0,235±0,02	0,218±0,011	0,387±0,017	0,277±0,013	0,173±0,014	0,397±0,013
Zn	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15

Strüvit çökeltim deneyleri sonucu oluşan ve kaba filtre kağıdı üzerinde kalan çökelti 35 °C’de 1 gün kurutulduktan sonra elde edilen son ürünün görünüşü; toz halinde, kokusuz ve beyaz/gri rengindedir.

Elde edilen strüvit çökeltisinde, amonyak ve orto-fosfat analizlerine ek olarak, tarım alanında olası gübre olarak kullanımında gereken metal/ağır metal analizleri de yapılmıştır. pH=9,0’da, Mg:N:P molar oranı 1,5:1:1 olduğu durumda oluşan strüvitte ölçülen ağır metal analiz sonuçları Tablo 14’de özetlenmiştir. Tablo 14’de 29/06/2001 tarihli ve 4703 sayılı Ürünlerle İlişkin Teknik Mevzuatın Hazırlanması ve Uygulanmasına Dair Kanun ile Tarım ve Köyişleri Bakanlığının Kuruluş ve Görevleri Hakkındaki 441 sayılı Kanun Hükmündeki Kararname hükümlerine dayanılarak hazırlanan Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimine Dair Yönetmelik’te belirtilen ağır metal konsantrasyonlarının limit değerleri de verilerek, karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 46. Mg:N:P molar oranı1,5:1:1 durumunda strüvit çökeltisinde ölçülen ağır metal konsantrasyon değerleri

Ağır Metal	Strüvitte Ölçülen Konsantrasyon Değeri (mg/kg)	Yönetmeliğe Göre Limit Değeri (mg/kg)
As	< 0,125	Belirtilmemiş
Hg	4,23±0,38	5
Ni	< 9,35	120
Zn	13±1,7	1100
Cr	< 6,23	270

Tablo 46’den da görüleceği üzere, Mg:N:P molar oranı 1,5:1:1 olduğu durumda oluşan strüvitte yapılan ağır metal analizlerinde As, Ni ve Cr konsantrasyon değerleri minimum ölçüm limitinin altında kalmıştır. Hg ve Zn konsantrasyon değerleri ise, yönetmelikte belirtilen limit değerlerin altında kalmıştır.

Bu sonuçlara göre, sıvı faz strüvit çökeltimi deneyleri sonucu elde edilen çökeltinin olası gübre olarak kullanımı, ağır metal yönünden yönetmelikte belirtilen limit değerlerini sağladığı için mümkün olabilecektir.

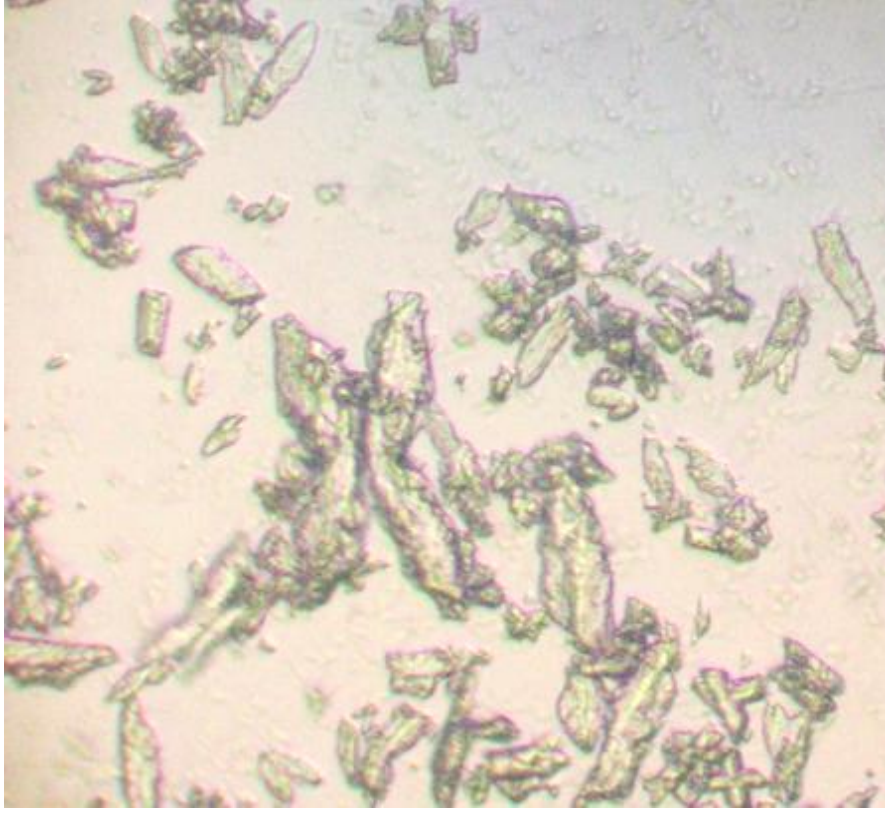
Strüvit oluşum deneyi sonrası, kaba filtreden süzülen kısım (süzüntü) ve filtre kâğıdı üstünde kalıp kurutulan çökeltide (strüvit), kütle dengesi için analizler yapılmıştır. Mg:N:P molar oranı 1,5:1:1 olduğu durumdaki kütle dengesi analiz sonuçları Tablo 47’de verilmiştir. PO₄-P, NH₄-N ve Mg kütle dengesi hesabındaki farklar % 2,46, % 9,30 ve % 6,20 olarak elde edilmiştir. Tablo 11’de belirtilen pH 9,0’daki % 6,17 olan amonyak uçma yüzdesinin, NH₄-N kütle dengesi hesabında bulunan % 9,30’luk fark üzerine etkisi bulunduğu görülmektedir. Çelen ve diğerlerinin (2007) yaptıkları çalışmada da, NH₄-N kütle dengesi hesabında amonyak uçmasının etkisinin olduğu belirtilmiştir.

Tablo 47. Mg:N:P molar oranı1,5:1:1 durumunda kütle dengesi analiz sonuçları (pH=9,0)

	PO ₄ -P (mg)	NH ₄ -N (mg)	Mg (mg)
Ham Su	12,75	187,25	5,24
Eklenen Miktar	401,32	–	482,13
Süzüntü	0,64	19,95	63,76
Strüvit	403,23	149,88	393,39
Giriş Kütleli (Ham Su+Eklenen Miktar)	414,07	187,25	487,37
Çıkış Kütleli (Süzüntü+Strüvit)	403,87	169,83	457,15

Fark (%)	2,46	9,30	6,20
----------	------	------	------

Strüvit çökeltimi sonucu elde edilen ve kurutulan örneğin mikroskopta (Ernst Leitz Wetzlar marka, A 313854 model) görülen şeklinin fotoğrafı Şekil 16’da gösterilmektedir.



Şekil 16. Mg:N:P 1,5:1:1 ve pH’ın 9,0 olduğu durumda strüvit çökeltisinin mikroskop görüntüsü fotoğrafı (150 kere büyütülmüş)

Çözeltinin doygunluk derecesine bağlı olarak, strüvit kristalleri prizmatik ve ikizkenar yamuk şekil aralığında olmak üzere ortorombik yapıda olmaktadır (de-Bashan ve Bashan, 2004; Müh ve Barr, 2001). Strüvit çökeltimi sonucu oluşan çökeltide, ortorombik yapıdaki strüvit kristalleri Şekil 16’da görülmektedir. Bu durumda, magnezyum amonyum fosfat çökeltimi ile elde edilen bileşiğin strüvit yapısını ihtiva ettiği söylenebilir.

4.4.2 Katı Fazda Strüvit Çökeltimi

Katı fazın asitlendirilip (pH=2) fosforun çözündürülüp, kaba filtreden geçirildikten sonra, sudaki mevcut Mg, NH₄-N ve PO₄-P mol oranları Tablo 48’de verilmiştir. Çözündürme sonrası strüvit oluşumunda gerekli iyonların molar oranı 1:7,6:2,66 (Mg:N:P) olarak elde edilmiştir.

Tablo 48. Asitlendirilme sonrası çıkış suyunda bulunan Mg:N:P molar oranları

Parametre	Mol (mM)
NH ₄ -N	77,461
PO ₄ -P	27,119
Mg	10,191
Mg:N:P	1:7,6:2,66

Bu bölümde; strüvit çökeltimi üzerine Mg:N:P molar oranı, Mg:P molar oranı ve sitrik asit:metal molar oranlarının etkisi incelenmiştir.

Mg:N:P, Mg:P ve sitrik asit:metal molar oranlarının kalan PO₄-P ve NH₄-N konsantrasyonları ile, giriş değerlerine göre PO₄-P ve NH₄-N giderim verimleri üzerine olan etkisi Tablo 17’de verilmiştir. Mg:N:P molar oranında, Mg molar oranı 1’den 2’ye artırıldığında, NH₄-N giderim verimi % 11,89’dan, % 26,69’a yükselmiştir. Mg molar oranı artışının kalan PO₄-P konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı Tablo 17’de görülmektedir. Mg:N:P molar oranı 2:1:1 durumunda, pH’ın etkisi incelendiğinde, pH=9,0’da kalan PO₄-P konsantrasyonu 1,05 mg/L, NH₄-N giderim verimi % 15,76 olmuştur. Artan P kaynağının etkisi Mg:N:P molar oranı 2:1:1,3 olduğu durumda incelendiğinde, NH₄-N giderim verimi % 40,19 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçtan, amonyak giderimi üzerine artan Mg konsantrasyonuna göre orto-fosfat konsantrasyonu artışının daha etkili olduğu görülmektedir. Bazı şartlar altında, NH₄-N giderim verimini magnezyuma göre eklenen orto-fosfat konsantrasyonunun daha fazla etkilediği Ryu ve diğerlerinin (2008) yaptıkları çalışmada da vurgulanmıştır.

Mg:P molar oranında, Mg molar oranı 1'den 1,5'a arttırıldığında $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminde belirgin bir değişiklik görülmemiş ve % 5,16 olarak düşük bir giderim verimi elde edilmiştir. Sitrik asit:metal molar oranı 1,5:1 olarak uygulandığında, kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu 0,12 mg/L ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi % 14,15 olarak elde edilmiştir. Mevcut bulunan metallerin tutulmasını sağlayarak, fosfatın diğer metallerle bağ yapmasını engellemek için katılan sitrik asitin bu çalışmada etkisi görülememiştir.

Uygulanan bütün farklı molar oranlarında, % 99'un üzerinde $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi elde edilmiştir (Tablo 49). Katı fazın asitlendirilmesi sonucu fosforun yanı sıra çözünen metal iyonları, strüvit çökeltimi sonucunda metal fosfatlar olarak çökmektedir. Bu sebeple, bizim çalışmamızda asitlendirme sonrası suda mevcut bulunan Ca, Al, Fe gibi diğer metallerin yüksek konsantrasyonlarından dolayı (Tablo 15), giderilen $\text{PO}_4\text{-P}$ 'in tamamının magnezyum amonyum fosfat formunda strüvit olarak giderilemediği düşünölmektedir. Bu durum Jaffer ve diğerleri (2002), Weidelenner ve diğerleri (2005) tarafından yapılan çalışmalarda da vurgulanmıştır.

Tablo 49. Farklı Mg:N:P, Mg:P ve sitrik asit:metal molar oranlarının kalan PO₄-P ve NH₄-N konsantrasyonu ile PO₄-P ve NH₄-N giderim verimleri üzerine etkisi

pH	Molar Oranı	Kalan PO ₄ -P Konsantrasyonu (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Verimi (%)	Kalan NH ₄ -N Konsantrasyonu (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Verimi (%)
8,5	Mg:N:P 1:1:1	2,25±0,212	99,73	959	11,89
8,5	Mg:N:P 1,5:1:1	1,13±0,028	99,87	861	20,90
8,5	Mg:N:P 2:1:1	1,163±0,053	99,86	798	26,69
9,0	Mg:N:P 2:1:1	1,05±0,042	99,88	917	15,76
8,5	Mg:N:P 2:1:1,3	1,32±0,042	99,84	651	40,19
8,5	Mg:P 1:1	0,151±0,002	99,98	1036	4,82

8,5	Mg:P	1,5:1	0,257±0,018	99,97	1029	5,47
8,5	Sitrik asit:Metal	1:1	0,155±0,007	99,98	962,5	11,58
8,5	Sitrik asit:Metal	1,5:1	0,12±0,00	99,98	934,5	14,15

pH 8,5’da Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda strüvit çökeltimi sonrası çıkış suyunda ölçülen metal/ağır metal konsantrasyon değerleri Tablo 18’de verilmiştir. Mg:N:P molar oranının ayarlanmasından sonra eklenen miktarına göre, Mg giderim verimi % 75,13 olarak elde edilmiştir. Uygulanan bu molar oranında Al, Cd, Cr, Pb ve Zn konsantrasyonları Tablo 18’de belirtilen minimum ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Tablo 18).

Asitlendirilme sonucu toplam fosforun yanı sıra çözünen metal ve ağır metal iyonları, strüvit oluşumu için pH’ın ayarlanması ile mevcut fosfor ile reaksiyona girerek, pH 4,0’ün üstünde metal fosfatlar olarak çökelmektedirler (Jaffer vd., 2002; Weidener vd., 2005). Bu sebeple strüvit oluşumu öncesindeki suda mevcut ana metal konsantrasyon değerlerinin (Tablo 15), strüvit oluşumu sonrasında azaldığı görülmektedir (Tablo 50) Bu durum, magnezyum amonyum fosfat formundaki mevcut fosfor konsantrasyonunun azalmasına sebep olmaktadır (Güney vd., 2008).

Tablo 50. M:N:P molar oranı 2:1:1 strüvit çökmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyonları (pH=8,5)

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
Ca	1396,60±215,243
K	115,695±8,79
Na	8272,20±913,29
Mg	937,00±26,16
Al	< 1
Fe	1,77±0,0311
Mn	0,572±0,004
As	< 0,001
Cd	< 0,025
Cr	< 0,1
Ni	0,511±0,021
Pb	< 0,5
Zn	< 0,02

Elde edilen strüvitte, amonyak ve orto-fosfat analizlerine ek olarak, metal/ağır metal analizleri de yapılmıştır. pH=8,5’da, Mg:N:P molar oranı 2:1:1 olduğu durumda oluşan strüvitte ölçülen ağır metal analiz sonuçları Tablo 51’de özetlenmiştir.

Tablo 51. Mg:N:P molar oranı 2:1:1, pH=8,5 durumunda strüvit çökeltisinde ölçülen ağır metal konsantrasyon değerleri

Ağır Metal	Strüvitte Ölçülen Konsantrasyon Değeri (mg/kg)	Yönetmeliğe Göre Limit Değeri (mg/kg)
As	0,56±0,06	Belirtilmemiş
Cd	1,8±0,17	3
Pb	67,2±0,92	150
Ni	69±3,54	120
Zn	755,2±103,13	1100
Cr	166,4±18,7	270

pH’ın 8,5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda elde edilen strüvit çökeltisinde ölçülen ağır metal konsantrasyon değerlerinin, 29/06/2001 tarihli ve 4703 sayılı Ürünlere İlişkin Teknik Mevzuatın Hazırlanması ve Uygulanmasına Dair Kanun ile Tarım ve Köyişleri Bakanlığının Kuruluş ve Görevleri Hakkındaki 441 sayılı Kanun Hükmündeki Kararname hükümlerine dayanılarak hazırlanan Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimine Dair Yönetmelik’te belirtilen ağır metal limit değerlerine göre kabul edilebilir aralıkta olduğu Tablo 51’de görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Projemiz kapsamında 4 set halinde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları önceki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir. Bu bölümde ise bir özet tablosu (Tablo 52) ile birlikte tüm sonuçlar sunulmaktadır.

Struvit çöktürme yöntemi ile azot ve fosfor giderim ve geri kazanımının yaygınlaştırılabilmesi için pilot-ölçekli bir tesis işletilerek bir fizibilite çalışması yapılmalıdır. Bu konudaki girişimlerimiz sürmektedir.

5.1 Set-1 Sonuçlar

Anaerobik Çürüme

- Tavuk gübresi ve atıksu çamur karışımı yüksek F/M ve yüksek başlangıç KOİ konsantrasyonlarıyla bozundurulduğunda, antagonistik etkileşimler bulunmuştur. Tavuk gübresi oranının azalmasıyla birlikte bozundurma reaktörlerinin performansları düşmüştür. Bu, diğer araştırmacıların bulgularıyla çelişmektedir (Misi ve Forster 2001; Güngör-Demirci ve Demirer, 2004). Bu gözlemlerde rol oynayan olası mekanizmalar şunlar olabilir: reaktörlerin farklı F/M oranları ve başlangıç KOİ konsantrasyonlarında işletilmiş olmaları (Tablo 6). Anaerobik reaktörlerde amonyak azotuna bağlı olarak kısmi inhibisyon gözlenmiştir ancak bu konu daha fazla araştırma gerektirmektedir.
- Atık karışım oranı 0.06:0.094 (Tablo 6) olan reaktörlerde, besin ilavesi bozundurma performansını arttırmamıştır. Literatürde belirtildiği gibi, evsel atıksu çamuru genellikle yeterli miktarda nitrojen (protein, üre ve ammonyak formlarında), fosfat ve etkili bozundurma için gerekli diğer mikro elementleri içermektedir (Parkin ve Owen, 1986). Ayrıca, Güngör-Demirci ve Demirer (2004)'ün çalışmaları, tavuk gübresinde bulunan besin maddelerinin anaerobik mikrobik büyüme için yeterli olduğunu göstermişlerdir.

Strüvit Çöktürme Deneyleri

- Molar oran deneylerinin sonuçları, yüksek Mg konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimindeki etkisinin önemli olduğunu göstermiştir; fakat başka araştırmacılar (Uludağ-Demirer, 2008; Uludağ-Demirer ve Othman, 2009) tarafından da gözlemlendiği üzere Mg iyonunun bakiye $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu üzerinde daha önemli bir etkisi olduğu açıktır.
- Daha fazla fosfat giderimi için magnezyumun stokiyometrik olarak fosfattan fazla olması gerekmektedir ve reaktörlerde kalsiyum fosfat oluşumu gibi alternatif fosfat giderim mekanizmalarının belirtileri vardır.
- Eğer oluşan mineral göz ardı edilmek kaydı ile sadece P giderimi ve çökmesi amaçlanıyor ise fosfat giderimini maksimize etmek için magnezyum stokiyometrik olarak fosfattan fazla olmalıdır.
- Mg:N:P molar konsantrasyon oranları strüvitin stokiyometrik oranına (1:1:1) göre ayarlandığında, en fazla $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi R5'te elde edilmiştir. Bu şekilde pH 8.5 'de 900.2 ± 0.4 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunda %89.4 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde edilmiştir.
- Fosfor kaynağı olarak H_3PO_4 ve KH_2PO_4 karşılaştırıldığında $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi açısından bu iki fosfor kaynağının birbirlerine göre önemli bir avantajı ve dezavantajı bulunmamaktadır.
- Sonuçlara göre, strüvit çöktürmesiyle sadece amonyak ve fosfat giderimine yardımcı olmakla kalmayıp aynı zamanda %42 lik maksimum giderim verimi ile önemli miktarda KOİ giderimi de mümkündür.
- Bütün deneylerde pH değerlerinin 8.0'den 9.0'a yükseltilmesi bakiye $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunu düşürürken; deney sonuçları bakiye $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonuna pH'ın etkisinin büyük ölçüde çalışılan atık suyun kimyasal içeriğine bağlı olduğunu göstermiştir.
- Artan miktarda aşu maddesinin eklendiği üç deneyde, bakiye $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonlarında daha fazla düşüş gözlenmiştir; fakat diğer üç deneyde bunun tam tersi gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan çelişkili sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde aşılamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, aşılama prosesi üzerinde daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.
- Deney sonuçları, kalsiyum iyonu ile birlikte $\text{PO}_4\text{-P}$ molar konsantrasyonundan daha fazla magnezyum iyonunun eklenmesinin fosfatın büyük kısmının (hatta düşük fosfat konsantrasyonlu atık sularda bile) giderimine yardımcı olduğunu göstermiştir. Eğer

sadece P giderimi ve geri kazanımı amaçlanıyorsa, magnezyumla birlikte kalsiyum ilavesi de önerilmektedir.

5.2 Set-2 Sonuçlar

Bu Set'te tam ölçekli tavuk gübresi ile mısır silajını birlikte bozunduran biyogaz tesisinin hem sıvı hem de katı fazından besin öğelerinin ($\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$) giderimini ve geri kazanımı için tasarlanmış literatürdeki ilk çalışmadır. Katı fazdan besin ögesi geri kazanımı fosforla çözme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Böylece fosfor bakımından zengin bir sıvı faz elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- Kullanılan Mg kaynağının aksine (Celen ve Turker, 2001; Uludag-Demirer, 2005), P kaynağının $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi üzerindeki dikkate değeri bir etkisi gözlenmemiştir.
- Dışarıdan Mg eklenmesi $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim/geri kazanımını önemli düzeyde etkilemektedir.
- Anaerobik bozundurma işlemi çıktılarının katı fazına asidik fosfor çözme işlemi uygulanarak, fosfor konsantrasyonu artırılabilir. Bu işlem zengin besin gesi (N ve P) içeren zelti elde etmek için strüvit çöktürme işleminden önceki adım olarak kullanılabilir. Bu çalışmada, asidik fosfor çözme işlemi ile oldukça yüksek besin öğeleri içeren ($1484\pm 4 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$ ve $827\pm 3 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$) sıvı faz elde edilmiştir.
- Fosforca zenginleştirilmiş zeltiye sadece Mg ekleyerek, kısmi $\text{NH}_4\text{-N}$ geri kazanımı ile mevcut tüm $\text{PO}_4\text{-P}$ geri kazanılmıştır. Oysa dışarıdan Mg ve P eklenmesi ile fosforca zenginleştirilmiş zeltiden hem $\text{NH}_4\text{-N}$ hem de $\text{PO}_4\text{-P}$ %90 dan fazla bir verimle geri kazanılmıştır.

5.3 Set-3 Sonuçlar

Set-3'de mezofilik hayvan kümesi gübresi rtcsnn atığı kullanılmıştır nk besiyer (N ve P) bakımından en zengin atıklardan biridir ve dünya çapında çok fazla üretilmektedir. Deneysel kurulum oksijensiz rtlmş atığın hem sıvı hem de katı fazından en yüksek oranda besiyer kazanmak için tasarlanmıştır. Strüvit çökmesi deneyleri farklı Mg:N:P molar oranları, pH ve Mg:P molar oranlarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Sıvı fazda $\text{NH}_4\text{-N}$ kazanım verimi açısından pH etkisi ihmal edilebilir. Fazla Mg (Mg:N:P oranı 1.5:1:1) ile sütrüvit stokiyometrisi tam $\text{NH}_4\text{-N}$ kazanımı (%97.4) için yeterlidir
- Çürütülmüş hayvan atığının katı fazından besiyer bakımından zengin bir çözelti elde etmek için sütrüvit çöktürülmesinden önce asitle çözme işlemi başarılı bir sonuç vermiştir. Fakat, besiyerlerle birlikte çözünen metaller diğer minerallerin de sütrüvitte birlikte çökmesine sebep olmuştur.
- Fosforla zenginleştirilmiş sıvı fazda yüksek Ca konsantrasyonu çözelti içindeki $\text{PO}_4\text{-P}$ 'nin tamamının kalsiyum fosfat olarak sütrüvitte birlikte çökmesini sağlamıştır.

Fosforla zenginleştirilmiş çözültiden $\text{PO}_4\text{-P}$ ile birlikte $\text{NH}_4\text{-N}$ 'in de kazanımı için takviye P eklenmesi gereklidir.

5.4 Set-4 Sonuçlar

Sütrüvit prosesi nütrient giderimi ve geri kazanımı için uygun bir teknolojidir. Bu çalışmada arıtma tesisi anaerobik çürütücü çıkış suyu sıvı fazı ve katı fazında sütrüvit oluşumu ile nütrient giderimi ve geri kazanımı potansiyeli araştırılmıştır.

Sıvı faz sütrüvit çökeltimi deneylerinde, gerekli miktarlarda Mg ve P kaynağının eklenmesi ile hem amonyak hem de fosfor gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. pH ve Mg:N:P molar oranı, nütrient giderim verimi ve geri kazanımı prosesini etkilemiştir. Mg molar oranının artması ile kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonunun belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Mg molar oranının artışı ile $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim veriminin arttığı Uludag-Demirer (2008), Liu (2009) ve Münch ve Barr (2001) tarafından yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir. Sıvı faz sütrüvit çökeltimi ile, pH'ın 9,0 Mg:N:P molar oranının 1,5:1:1 olduğu durumda, giriş konsantrasyon değerlerine göre $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi % 89,35, KOİ giderim verimi % 39,78 ve eklenen konsantrasyon değerine göre Mg giderim verimi % 76,31 olarak elde edilmiştir. Çıkış suyunda kalan $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu ise $2,55 \pm 0,071$ mg/L olmuş, bu durumda giriş konsantrasyonuna göre % 95 $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi elde edilmiştir. Literatürde anaerobik çürütücü çıkışı sıvı fazında yapılmış olan bazı sütrüvit çökeltimi çalışmalarına bakılacak olduğunda; pH 7-9 aralığında Mg:P molar oranı Mg ekleyerek 1,3:1'e ayarlandığında % 70 orto-fosfat giderim verimi (Britton vd., 2005), pH 9,0'da Mg:P molar oranı 1,05:1'e Mg kaynağı ilave

edilerek ayarlandığında, % 97 orto-fosfat giderim verimi ve % 60 NH₄-N giderim verimi elde edilmiştir (Jaffer vd., 2002). Anaerobik çürütücü çıkışı sıvı fazında yapılan bir diğer strüvit çökeltimi çalışmasında (Münch ve Barr, 2001), pH 8,5’da Mg:P molar oranı 1:1,3 durumunda % 94 orto-fosfat giderimi ve % 6 NH₃-N giderimi elde edilmiş, önemli bir azot gideriminin elde edilebilmesi için ortama sitokiyometrik oranda fosforun eklenmesi gerektiği bildirilmiştir. Arıtma tesisi çamur susuzlaştırma ünitesi çıkış suyunda yapılan nütrient geri kazanımı çalışmasında (Britton vd., 2007), pH’ın 7,9 ve Mg:P molar oranının 1,1:1 olduğu durumda, fosfatın % 75’i ve amonyağın % 20’si geri kazanılmıştır. Bizim çalışmamızda sitokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor kaynağının ortama eklenmesi ile strüvit çökeltimi sonucu elde edilen % 89,35 NH₄-N giderim verimi ve % 95 PO₄-P giderim verimleri literatürde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılacak olduğunda; oldukça yüksek oranda nütrient gideriminin elde edildiği görülmektedir.

pH’ın 9,0 Mg:N:P molar oranının 1,5:1:1 olduğu durumda, oluşan strüvit çökeltisinde yapılan ağır metal analizlerinde As, Ni ve Cr konsantrasyon değerleri minimum ölçüm limitinin altında kalmıştır. Buradan, strüvit çökeltimi sonucunda anaerobik çürütücü çıkış suyunun ihtiva ettiği ağır metallerin çok azının çökeldiği ve yönetmelikte belirtilen limit değerleri aşmadığı görülmektedir. Sonuç olarak sıvı fazda mevcut bulunan nütrientlerin yüksek oranda giderimi ve geri kazanımı strüvit çökeltimi ile sağlanabilmiştir. Oluşan çökeltinin ağır metal yönünden gübre değeri, yönetmelikte belirtilen limit değerlerin altında kaldığı görülmüştür. Anaerobik çürütücü çıkışının santrifüjle ayrılan süpernetant kısmının (sıvı fazı), azot/fosfor giderimi ve geri kazanımı için strüvit çökeltimine uygun olduğu bu çalışmada görülmüştür.

Katı faz strüvit çökeltimi deneylerinde, toplam fosforun çözündürülmesi için katı fazın asitlendirilmesi ile, toplam fosfor yanında metaller de çözülmüştür. pH’ın 8,5, Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda NH₄-N giderim verimi % 26,69, Mg giderim verimi % 75,13 ve kalan PO₄-P konsantrasyonu 1,163±0,053 mg/L olarak elde edilmiştir. Asitlendirme sonucu çözünen metallerden dolayı, mevcut bulunan orto-fosfatın strüvit dışındaki metallerle de bağ yapabileceği düşünülmektedir. Bu durum, yapılacak X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile analizi yapılarak belirlenecektir.

Sıvı faz ve katı faz strüvit çökeltimi sonucu oluşan çökeltilerin, belirlenen Mg:N:P molar oranlarında XRD analizleri yapılarak çökeltideki bileşenlerin türü ve strüvit kristallerinin oluşup oluşmadığı belirlenecektir.

Tablo 52. Sonuç Tablosu

SET-1										
Molar oran deneylerinin sonuçları										
Reaktör no	Deney no.	Molar oran Mg:N:P	Bakiye Konsantrasyon, mg/L				Yüzde giderimler ^a			
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	COD	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	COD
R1	E1	1:1:1	137	11.6±0.6	109	441±0.0	83.7	- ^b	-	37.2
	E2	1.3:1:1	101	9.3±0.4	271	510±17.0	82.7	-	-	27.3
	E3	1.5:1:1	70.0	3.4±0.1	353	te ^c	88.0	47.6	-	te
R2	E4	1:1:1	145±0	10.5±0.7	32.9±2.4	te	76.7	-	33.3	te
	E5	1.3:1:1	161±10	3.9±0.2	171	te	74.2	59.8	-	te
	E6	1.5:1:1	137±12	2.8±0.9	64.0	te	78.0	71.3	-	te
R3	E7	1:1:1	136±2	77.5±3.5	39.4±0.9	566±5.7	79.7	-	-	41.6
	E8	1.3:1:1	123	10.3±1.4	271	te	81.6	-	-	te
	E9	1.5:1:1	150±10	2.3±1.4	365	te	77.6	69.6	-	te
R4	E10	1:1:1	125±2	11.5±0.7	101	te	84.6	-	-	te
	E11	1.3:1:1	176±0	3.9±0.2	328±4	te	78.2	52.1	-	te
	E12	1.5:1:1	157	2.4±0.1	369	te	80.8	70.4	-	te
R5	E13	1:1:1	95.2	47.5±3.5	78.6	te	89.4	-	-	te
	E14	1.3:1:1	122±6	4.1±0.2	327	te	86.5	41.8	-	te
	E15	1.5:1:1	104	3.7±0.1	323	te	88.5	48.6	-	te
R6	E16	1:1:1	169±1	28.5±0.7	50.8	te	80.9	-	26.6	te

E17 ^d	1:1:1	160	54.0±5.7	123±6	te	81.9	-	-	te
E18	1.3:1:1	112±4	5.6±0.1	382	te	87.6	47.7	-	te
E19	1.5:1:1	118	5.0±0.1	487± 34	te	86.6	53.3	-	te
E20 ^d	1.5:1:1	120	3.6±0.0	280	te	86.4	66.4	-	te
E21 ^e	1.5:1:1	170±10	1.7±0.0	406	te	80.8	84.1	-	te
E22	0.7:1:1	371±25	531±2	32.8	te	58.0	-	52.6	te

^a Yüzde giderimler iyonların strüvit çöktürme reaktörüne giriş konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b “-“ giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyonun çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

^c te: Tespit edilmemiştir.

^d Fosfor kaynağı olarak KH₂PO₄ kullanılmıştır (Tablo 10).

^e pH 9.5’de gerçekleştirilmiştir (Tablo 10).

pH deneylerinin sonuçları								
Reaktör No	Deney No	pH	Bakiye konsantrasyon (mg/L)			% giderim ^a		
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg
R2	E23	8.0	145±5	28.5±3.5	32.8	76.8	- ^b	33.5
	E4	8.5	146±0	10.5±0.7	32.9±2.4	76.7	-	33.3
	E24	9.0	125±2	21.0±0.0	37.0	80.0	-	24.9
R3	E25	8.0	148	33±1.4	66.2	77.8	-	2.5
	E7	8.5	136±2	77.5±3.5	39.4±0.9	79.7	-	42.0
	E26	9.0	125	173±2.8	37.2	81.3	-	45.2

	E27	8.0	174	12.5±0.7	55.8	78.6	-	-
R4	E10	8.5	125±2	11.5±0.7	101	78.2	-	-
	E28	9.0	133±2	1.0±0.0	54.8	83.6	87.7	-

^a Bütün giderimler, iyonların strüvit reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b “-” giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyona ait çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

Aşılama deneylerinin sonuçları

Reaktor No	Deney no	Aşı (g/L)	Artık Konsantrasyon (mg/L)			% giderim ^a		
			NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg
	E1	0	137	11.6±0.6	108	76.4	- ^c	-
R1	E29	10	131.6	26.5±0.7	86.2	77.4	-	-
	E30	20	109.2	75.3±3.9	54.2	81.3	-	7.4
	E7	0	136±2	77.5±3.5	39.4±1.0	79.7	-	42.0
R3	E31	10	137	46.5±2.1	22.4	79.5	-	67.0
	E32	20	137	23.0±0.0	35.9±2.7	79.5	-	47.1

^a Bütün giderimler, iyonların sütrivit reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b“-“ giderim yok, başka bir deyişle ilgili iyona ait çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan fazla.

Kalsiyum iyon deneylerinin sonuçları

Deney No	Molar Oran Mg:Ca:P:N	Bakiye konsantrasyon (mg/L)				% giderim			
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Ca	NH ₄ -N ^a	PO ₄ -P ^a	Mg ^b	Ca ^b
E33	1:1:1:5	568	5.75±0.35	64.8±3.1	149±14	15.1	22.4	71.7	61.1
E34	1:2:1:5	636	3.25±0.35	121	108	5.0	56.1	47.1	85.9
E35	2:1:1:5	560	1.50±0.00	201	87.6±6.7	16.3	79.8	56.1	77.1

^a Giderim değerleri, iyonların strüvit reaktörünün giriş suyundaki konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 7).

^b Giderim değerleri, iyonların strüvit reaktöründeki toplam (başlangıç+eklenen) konsantrasyonları düşünülerek hesaplanmıştır (Tablo 13)

SET 2

Katı faz Mg:P molar oranı deney sonuçları

Deney No	Mg:P Molar oranı	Atık Konsantrasyonu, mg L-1							
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
FS-P4	1:1	1229±25 ^a	1.50±0.00	311±14	0.1±0.0	549±4	0.2±0.0	984±10	0.3±0.0
FS-P5	1.3:1	1241±4	1.30±0.00	417±4	nd ^b	Nd	nd	nd	nd
FS-P6	1.5:1	1250±10	1.20±0.00	448±12	0.1±0.0	528±2	0.3±0.0	965±7	0.24±0.0
FS-P7	1:2 ^c	1251±1	6.83±0.00	197±6	nd	Nd	nd	nd	nd
FS-P8	1:2 ^c	1286±5	0.90±0.00	215±5	0.21	375	0.49	1421	0.38

Deneý No	Mg:P Molar oranı	Geri kazanım ^d , %							
		NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
FS-P4	1:1	17.2	99.8	23.5	93.4	65.3	99.8	31.6	98.4
FS-P5	1.3:1	16.4	99.8	- ^e	nd	Nd	nd	nd	nd
FS-P6	1.5:1	15.8	99.9	-	92.9	66.6	99.8	32.9	98.4
FS-P7	1:2 ^c	15.7	99.2	51.5	Nd	Nd	nd	nd	Nd
FS-P8	1:2 ^c	13.4	99.9	47.2	90.0	76.3	99.6	1.3	97.5

^a ortalama ± standard deviasyon (n=2)

^b Belirlenmedi.

^c Çözeltide başlangıçtaki molar oran, kimyasal eklemesi yok

^d Bütün geri kazanım verimleri SÇ reaktörüne giren iyonların konsantrasyonları göz önüne alınarak hesaplanmıştır.(Tablo 2).

^e Geri kazanım yok, Sonuç konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek.

H₃PO₄ , NaH₂PO₄.2H₂O kullanarak Giderim vs. Sıvı faz deneyleri

Deneý No	Giderim %	
	NH ₄ -N	PO ₄ -P
FS-L1	73	90
FS-L2	68	98
FS-L3	70	99
FS-L4	74	89

FS-L5	73	96
FS-L6	73	97

SET 3

Sıvı faz deneylerin sonuçları

Deney No	Atık konsantrasyonu, mg l ⁻¹			Giderim/kazanım % ^a	
	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P
L1	630±4 ^b	3293±1	10.6±1.9	86.3	- ^c
L2	646±35	3679±1	5.65±0.92	86.0	-
L3	606±0	3235±1	9.55±0.35	86.9	-
L4	158±0	1203±4	45.5±1.7	96.6	-
L5	121±3	112±4	344±7	97.4	31.6

^a Bütün giderim/kazanım yüzdeleri iyonların struvit reaktörünün giriş konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

^b ortalama±std (n=2)

^c “-“ giderim/kazanım olmadığı anlamına gelir, yani final konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonlarından daha yüksektir.

Kıta faz deney sonuçlarıDeney No	Atık Konsantrasyonu, mg l ⁻¹							
	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn
S1	760±2 ^a	0.88±0.03	621±27	nd ^b	nd	nd	nd	nd
S2	720±1	0.80±0.05	1325±49	nd	nd	nd	nd	nd
S3	678±4	0.57±0.04	1738±4	nd	nd	nd	nd	nd

S4	1844±2	1.20±0.03	1023±15	nd ^b	nd	nd	nd	nd	
S5	1885±6	1.03±0.01	1244±7	0.20	1944±21	<0.09	1056±16	nd	
S6	1878±4	1.00±0.04	1229±4	nd	1995±7	nd	1039±6	nd	
S7	1906±11	7.90±0.00	598±25	0.14	1310±10	0.26±0.03	757±2	0.19±0.01	
S8	1640±36	0.11±0.00	710±7	0.22	nd	0.07	1036	0.87	
Deney					Kazanım ^d , %				
No	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	Al	Ca	Fe	K	Zn	
S1	61.5	100.0	22.9	nd	nd	nd	nd	nd	
S2	63.5	100.0	- ^e	nd	nd	nd	nd	nd	
S3	65.6	100.0	-	nd	nd	nd	nd	nd	
S4	6.5	99.9	-	nd	nd	nd	nd	nd	
S5	4.4	99.9	-	95.0	62.3	>99.8	0.1	nd	
S6	4.8	99.9	-	nd	61.3	nd	1.7	nd	
S7	3.3	99.6	25.8	96.6	74.6	99.3	28.4	97.6	
S8	16.9	100.0	11.9	94.6	nd	99.8	2.0	89.2	

^a ortalama±std (n=2)

^b nd: saptanmadı.

^c Çözeltideki başlangıç molar oranı, yani kimyasal eklemesi yok

^d Bütün giderim/kazanım yüzdeleri iyonların struvit reaktörünün giriş konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır (Tablo 3).

^e - "kazanım olmadığı anlamına gelir, yani final konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonlarından daha yüksektir.

SET 4**Mg:N:P molar oranı 1:1:1 durumunda kalan PO₄**

pH	Kalan PO ₄ -P Konsantrasyonu (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)
8,0	108±2,828	85,42	12,62
8,5	58±5,656	89,16	21,23
9,0	27±1,414	88,79	27,18

Farklı Mg:N:P molar oranlarının kalan PO₄-P konsantrasyonu, NH₄-N ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisi (pH=9,0)

Molar Oranı (M:N:P)	Kalan PO ₄ -P Konsantrasyonu (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)
---------------------	--	---------------------------------------	------------------------

1:1:1	27±1,414	88,79	27,18
1,3:1:1	3,85±0,071	89,35	38,17
1,5:1:1	2,55±0,071	89,35	39,78
0,7:1:1	793,75±44,194	68,97	25,82
0,5:1:1	1140±0,00	56,26	25,20
1:1:0,7	1,80±0,141	68,97	23,51
1:1:0,5	1,1±0,11	54,39	20,33

Farklı M:N:P molar oranlarında strüvit çökmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyon değerleri

Metal/Ağır Metal Konsantrasyonu (mg/L)	Mg:N:P Molar Oranları						
	1:1:1	1,3:1:1	1,5:1:1	0,7:1:1	0,5:1:1	1:1:0,7	1:1:0,5
Mg	82,4±7,07	310,6±5,37	462±3,39	< 0,007	< 0,007	345,8±40,73	389,9±5,233
Ca	9,47±0,141	17,34±0,134	46,87±0,248	7,76±0,02	5,96±0,587	11,59±0,863	31,96±0,644
K	90,13±0,453	78,18±0,91	87,22±3,67	79,92±7,11	86,31±3,81	88,67±4,29	86,31±3,81
Na	3393,75±130,89	3293,70±232,64	3227,30±339,84	2891,1±221,04	2608,8±267,43	2408,4±15,98	2465,05±32,17
Fe	0,129±0,008	0,077±0,002	0,075±0,007	0,136±0,016	0,098±0,003	0,125±0,011	0,123±0,009
As	0,0014±0,00015	0,0016±0,0002	0,00158±0,00017	0,0030±0,00011	0,0033±0,00013	0,0034±0,00002	0,0030±0,00013
Hg	0,219±0,015	0,235±0,02	0,218±0,011	0,387±0,017	0,277±0,013	0,173±0,014	0,397±0,013
Zn	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15

Farklı Mg:N:P, Mg:P ve sitrik asit:metal molar oranlarının kalan PO₄-P ve NH₄-N konsantrasyonu ile PO₄-P ve NH₄-N giderim verimleri üzerine etkisi

pH	Molar Oranı	Kalan PO ₄ -P Konsantrasyonu (mg/L)	PO ₄ -P Giderim Verimi (%)	Kalan NH ₄ -N Konsantrasyonu (mg/L)	NH ₄ -N Giderim Verimi (%)
8,5	Mg:N:P 1:1:1	2,25±0,212	99,73	959	11,89
8,5	Mg:N:P 1,5:1:1	1,13±0,028	99,87	861	20,90
8,5	Mg:N:P 2:1:1	1,163±0,053	99,86	798	26,69
9,0	Mg:N:P 2:1:1	1,05±0,042	99,88	917	15,76
8,5	Mg:N:P 2:1:1,3	1,32±0,042	99,84	651	40,19
8,5	Mg:P 1:1	0,151±0,002	99,98	1036	4,82

8,5	Mg:P	1,5:1	0,257±0,018	99,97	1029	5,47
8,5	Sitrik asit:Metal	1:1	0,155±0,007	99,98	962,5	11,58
8,5	Sitrik asit:Metal	1,5:1	0,12±0,00	99,98	934,5	14,15

6. KAYNAKLAR

AAGE, H.K., Anderson, B.L., Blom, A., and Jensen, I. The solubility of struvite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 223, 213 (1997).

ABBONA F., Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solutions of low concentration. *J. Cryst. Growth* 104, 661–671 (1990).

ADNAN A, Dastur M, Mavinic DS and Koch FA, Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. *J Environ Eng Sci* 3: 195–202 (2004).

ADNAN, A., Mavinic, D.S., Koch, F.A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization-examining the process feasibility. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 315-324 (2003).

APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed., Washington, DC.

ARCHER, D. B.. The microbial basis of process control in methanogenic fermentation of soluble wastes. *Enzyme Microb. Tech.*, 5(3), 162-169 (1983).

ARVIN E., Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation-A review. *Water Sci. Technol.* 15, 43-63 (1983).

AUBART C., and S. Fauchille, Anaerobic digestion of poultry wastes – Part 1. Biogas production and pollution decrease in terms of retention time and total solids content. *Process Biochem.* 2, 31-34 (1983).

ATUANYA E.I., and M. Aigbirior, Mesophilic biomethanation and treatment of poultry wastewater using pilot scale UASB reactor. *Environ. Monit. Assess.* 77, 139–147 (2002).

BATTISTONI, P., De Angelis, A., Pavan, P., Prisciandaro, M., Cecchi, F. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Wat. Res.*, 35, 2167-2178 (2001).

BATTISTONI, P., De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R., Bolzonella, D. P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: Long term validation and process modelling. *Wat. Res.*, 36, 1927-1938 (2002).

BATTISTONI, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results. *Water Res.*, 31, 2925–2929 (1997).

BATTISTONI, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., Cecchi, F. Struvite crystallization: A feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Wat. Res.*, 34, 3033-3041 (2000).

BEAL L.J., R.T. Burns, and K.J. Stalder, Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. ASAE Annual International Meeting, Paper No. 994042, ASAE, St. Joseph, MI, (1999).

BLUMENTHAL N.C., F. Betts, and A.S. Posner, Stabilisation of amorphous calcium phosphate by Mg and ATP. *Calcif. Tiss. Res.* 23, 245-250 (1977).

BRIDGER, G.L., Salutsky, M.L., Starostka, R.W.. Metal ammonium phosphates as fertilizers. In: 140th meeting of the American Chemical Society, Chicago, IL (1961).

BRIONNE E, Martin G, Morvan J. Non-destructive technique for elimination of nutrients from pig manure. In: Horan NJ, Lowe P, Stentiford EI, editors. *Nutrient Removal from Wastewaters England: Technomic Publ Co Inc.* pp.33-37 (1994).

BRITTON, A., Koch, F.A., Mavinic, D.S., Adnan, A., Oldham, W.K., Udala, B. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. *J. Environ. Eng. Sci.*, 4, 265-277 (2005).

BRITTON, A.T., Sacluti, F., Oldham, W.K., Mohammed, A., Mavinic, D.S., Koch, F.A. Value from waste: Struvite recovery at the city of Edmontons Gold Bar WWTP. Conference, Proceedings on Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy, New Brunswick, 24-27 Jun. 2007, 575-581 (2007).

BRYANT, M. P. Microbial methane production-theoretical aspects. *J. Anim. Sci.*, 48, 193-201 (1979).

BURNS RT, Moody LB, Celen I and Buchanan JR, Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recovery. *Water Sci and Techn* 48: 139-146 (2003).

BURNS RT, Moody LB, Walker FR and Raman DR, Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environ Technol* 22: 1273-1278 (2001).

BURTON C., and C. Turner, Manure management Treatment Strategies for Sustainable Agriculture. Silsoe Research Institute, UK, (2003).

CARBALLA, M., Moerman, W., De Windt, W., Grootaerd, H., Verstraete, W. Strategies to optimize phosphate removal from industrial anaerobic effluents by magnesium ammonium phosphate (MAP) production. *J. Chem. Technol. Biotchnol.*, 84, 63-68 (2009).

CELEN I and Turker M, Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. In: Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, The Netherlands (2001).

CELEN, I. ve Türker, M. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresource Technology*, 98, 1529-1534 (2007).

CELEN I, and M. Turker, Recovery of Ammonia from Anaerobic Digester Effluents. *Environ.Technol.*, 22, 1263-1272 (2001).

CELEN I, J.R. Buchanan, R.T. Burns, R.B. Robinson, and D.R. Raman, Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Res.* 41, 1689–1696 (2007).

CHENG J and Liu B, Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium. *Trans ASAE* 45: 799–805 (2002).

CHIMENOS, J.M., Fernandez, A.I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., Espiell, F. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting. *Water Res.* 37, 1601–1607 (2003).

ÇEVRE VE ORMAN BAKANLIĞI (ÇOB). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Resmi Gazete no: 25687 (2004).

ÇEVRE VE ORMAN BAKANLIĞI (ÇOB). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Bülteni Resmi Gazete no: 20748 (1991).

DAUMER M.L., F. Beline, S.A. Parsons, Chemical recycling of phosphorus from piggery wastewater, International Conference on Nutrient Recovery, Vancouver, (2009).

DE-BASHAN, L.E. ve Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38, 4222–4246 (2004).

DEMIRER GN and Chen S, Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. *Process Biochem* 40: 3542–3549 (2005).

DEMIRER, G., Duran M., Ergüder, T., Güven, E., Uğurlu, Ö., Tezer, U. Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agroindustrial wastewaters in Turkey. *Biodegradation*, 11, 401-405 (2001).

DEMIRER, G.N. ve Speece, R.E. Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors. *Water Res.*, 32, 747-759 (1998).

DOYLE JD and Parsons SA, Struvite formation, control and recovery. *Water Res* 36: 3925-3940 (2002).

DOYLE, J.D., Philp, R., Churchley, J., Parsons, S. A.. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Saf. Envir. Prot.*, 78, 480-488 (2000).

DRIVER, J., Lijmbachm, D., Steen, I. Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, 20, 651–662 (1999).

DURRANT, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use a raw material by the phosphate industry. *Environmental Tech.*, 20 (7), 749-758 (1999).

EKINCI, M.S. Tavuk gübresinden biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 106 (2007).

ERGUDER, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21(7), 643-650 (2001).

ERGUN, A. ve Çoldan, İ. Yemler yem hijyeni ve teknolojisi. Ankara Üniversitesi Yayınları, 204-207 (2004).

FIELD, J.A., Reneau, R.B., Kroontje, W., Caldwell, J.S.. Nutrient recoveries from plug-flow anaerobic digestion of poultry manure. *Agricultural Wastes*, 13, 207-216 (1985).

FLORIDA INSTITUTE OF PHOSPHATE RESEARCH (FIPR). Phosphorus primer (2005).

FUJOMOTO, N., Mizuochi, T., Togami, Y. Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological removal process. *Water Sci. Technol.*, 23, 635–640 (1991).

GATERELL, M.R., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R.J., Lester, J.N. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets. *Environ. Technol.*, 21, 1067-1084 (2000).

GELEGENIS, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, 32, 2147-2160 (2007).

GHOSH, G.K., Mohan, K.S., Sarkar A.K. Characterization of soil fertilizer P reaction products and their evaluation as sources of P for gram (*Cicer arietinum* L.). *Nutr Cycling Agroecosyst*, 46, 71-79 (1996).

GOTO, I. Fertiliser value of recovered struvite. *Scope Newsletter*, No. 42, Centre Européen d'Etudes sur les Polyphosphates (CEEP), Brüksel (2001).

GREAVES, J. Recovery of phosphorus from pig slurry. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12–13 March, Noordwijkerhout, The Netherlands (2001).

GUNEY K, Weideler A and Krampe J, Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. *Water Res* 42: 4692-4698 (2008).

GUNGOR-DEMIRCI G., and G. N. Demirer, Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure. *Bioresour. Technol.* 93, 109–117 (2004).

HASHIMOTO, A. G., Chen, Y. R., Varel, V. H., Prior, R. L. Anaerobic fermentation of agricultural residues. In *Utilization and recycle of agricultural wastes and residues* (Shuler, M. (Ed.)). CRC Press, Boca Raton, Florida, 135-96 (1980).

HE, S., Zhang, Y., Yang, M., Du, W., Harada, H. Repeated use of MAP decomposition for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate. *Chemosphere*, 66 (11), 2233-2238 (2007).

HU, H., Li, X., Liu, J., Xu, F., Liu, J., Liu, F.. The effect of direct application of phosphate rock on increasing crop yield and improving properties of red soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 46, 235–239 (1996).

HUANG JH and Shih JCH, The potential of biological methane generation from chicken manure. *Biotechnol Bioeng* 23: 2307-2314 (1981).

HWANG, H.J. ve Choi, E. Nutrient control with other sludges in anaerobic digestion of BPR sludge. *Water Sci. Technol.*, 38, 295-302 (1998).

INTERNATIONAL FINANCE CORPORATION (IFC) World Bank Group, Environmental, Health, and Safety Guidelines for Poultry Processing, (2005). Available at [http://www.ifc.org/ifcext/enviro.nsf/AttachmentsByTitle/gui_EHSGuidelines2007_PoultryProcessing/\\$FILE/Final+-+Poultry+Processing.pdf](http://www.ifc.org/ifcext/enviro.nsf/AttachmentsByTitle/gui_EHSGuidelines2007_PoultryProcessing/$FILE/Final+-+Poultry+Processing.pdf).

INTERNATIONAL FINANCE CORPORATION (IFC) World Bank Group. Environmental, Health, and Safety Guidelines for Poultry Processing (2007).

JAMES R., M. L. Eastridge, L. C. Brown, K. H. Elder, S. S. Foster, J. J. Hoorman, M. J. Joyce, H. M. Keener, K. Mancl, M. J. Monnin, J. N. Rausch, J. M. Smith, O. Tuovinen, M. E. Watson, M. H. Wicks, N. Widman, and L. Zhao, Ohio State University Extension Bulletin 604-06, Ohio Livestock Manure Management Guide, 1-127 (2006). Available at <http://ohioline.osu.edu/b604/pdf/b604.pdf>.

JAFFER Y, Clark T.A, Pearce P, Parsons S.A. Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite formation. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 12–13 March (2001).

JAFFER, Y., Clark, T.A., Pearce, P., Parsons, S.A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Wat. Res.*, 36, 1834-1842 (2002).

KABDASLI, A. Safak, and O. Tunay. Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Manag.* 28, 2386–2392 (2008).

KALYUZHNYI, S., Sklyar, V., Epov, A., Arkhipchenko, I., Barboulina, I., Orlova, O., Klapwijk, A. Phosphate recovery via precipitation from anaerobically treated manure waste

waters. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12–13 March, Noordwijkerhout, The Netherlands (2001).

KAMNEV AA, Antonyuk LP, Colina M, Chernyshev AV and Ignatov VV, Investigation of a microbially produced structural modification of magnesium-ammonium orthophosphate. *Monatsh Chem* 130: 1431–1442 (1999).

KARATAŞ, A. Tavuk gübresinin anaerobik parçalanması için uygun koşulların belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-15, 19-20 (2006).

KARLSSON, I. Full scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg Sweden. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12–13 March, Noordwijkerhout, The Netherlands (2001).

KRYLOVA, N.I., Khabibouline, R.E., Naumova, R.P., Nagel, M.A. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, 99-105 (1997).

LE CORRE K.S., E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S.A. Parsons, Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *J. Cryst. Growth.*, 283, 514-522 (2005).

LE CORRE K.S., E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S.A. Parsons, Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors, *Environ. Technol.*, 28, 1245-1256, (2007).

LE CORRE, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A. Impact of calcium on struvite crystals size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283 (3-4), 514-522 (2005).

LEE, N., Nielsen, P.H., Aspegren, H., Henze, M., Schleifer, K.H., Jansen, J.L. Long-term population dynamics and in situ physiology in activated sludge systems with enhanced biological phosphorus removal operated with and without nitrogen removal. *Syst. Appl. Microbiol.*, 26, 211–227 (2003).

LI, X.Z. ve Zhao, Q.L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering*, 20, 171-181 (2003).

LI, X.Z., Zhao, Q.L., Hao, X.D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, 19, 409-415 (1999).

LIU, J.C.W. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. *Separation and Purification Technology*, 64, 368-373 (2009).

LOEVENTHAL, R.E., Kornmuller, U.R.C., Herden, E.P. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. *Water Sci. Tec.*, 30, 107-116 (1994).

MOMBERG G.A, and R.A. Oellermann, The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. *Water Sci. Technol.* 26, 987- 996 (1992).

MAQUEDA, C., Perez Rodriguez, J.L., Lebrato, J. Study of struvite precipitation in anaerobic digesters. *Water Res.*, 28, 411–416 (1994).

MARTI, N., Bouzas, A., Seco, A., Ferrer, J. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141, 67-74 (2008).

MILES, A. ve Ellis, T.G. Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Water Sci. Technol.*, 43, 259–266 (2001).

MISI SN and Forster CF, Batch co-digestion of two-component mixtures of agro-wastes. *Trans IChemE* 79: 365-371 (2001).

MOERMAN, W., Carballa, M., Vandekerckhove, A., Derycke, D., Verstraete, W. Phosphate removal in agro-industry: Pilot and full-scale operational considerations of struvite crystallization. *Water Research*, Article in press (2009).

MOHAJIT, Bhattarai, K.K., Taiganides, E.P., Yap, B.C. Struvite deposits in pipes and aerators. *Biol. Wastes*, 30, 133-147 (1989).

MOMBERG, G.A. ve Oellermann, R.A. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. *Water Sci. Technol.*, 26, 987–996 (1992).

MULDER A, The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Sci Technol* 48: 67–75 (2003).

MULLER JA, Winter A and Stunkmann G, Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes. *Water Sci Technol* 49: 97-104 (2004).

MUNCH EV and Barr K, Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res* 35: 151-159 (2001).

MUSVOTO, E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. Integrated chemical-physical process modelling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Res.*, 34, 1868-1880 (2000).

NEYENS E., J. Baeyens, M. Weemas, and B. De Heyder, Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 98, 275-293 (2003).

NELSON N. O., R.E. Mikkelsen, and D.L. Hesterberg, Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Biores. Technol.* 89, 229-236, (2003).

NELSON N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L. Struvite formation to remove phosphorus from anaerobic swine lagoon effluent. *Proceedings of the 8th International Symposium on Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. October. Des Moines, Iowa. J.A. Moore (ed), ASAE Publications. St. Joseph, MI (2000).

OHLINGER, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Res.*, 32 (12), 3607-3614 (1998).

PASTOR, L., Marti, N., Bouzas, A., Seco, A. Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, 99, 4817-4824 (2008).

PECHAN, Z., Knappova, O., Petrovicova, B., Adamec, O. Anaerobic digestion of poultry manure at high ammonium nitrogen concentrations. *Biological Wastes*, 20, 117-131 (1987).

PIEKEMA, P. ve Giesen, A. Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12–13 March, Noordwijkerhout, The Netherlands (2001).

RONTENTALP m., M. Mauer, and W. Gujer, The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Res.* 41, 1859 – 1868 (2007).

RAHAMAN M.S., N. Ellis, and D.S. Mavinic, Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Sci. Technol.* 57, 647–654 (2008).

SCHUILING R.D., and A. Andrade, Recovery of struvite from calf manure. *Env. Technol.* 20, 765-769 (1999).

RETTMER, R.S. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Water Sci. Tech.*, 23, 659-667 (1991).

RONTENTALP M, Mauer M and Gujer W, The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Res* 41: 1859–1868 (2007).

RYU, H.D., Kim, D., Lee, S.I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 163-169 (2008).

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiol. Mol. Biol. R.*, 61(2), 262-280 (1997).

SCHULZE-RETTMER R, The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate. *Water Sci Technol* 23: 659-667 (1991).

SCHULZE-RETTMER, R., Metzen, P., Alfter, P., Simbach, B. (2002). MAP precipitation for recovering nutrients from manure. www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/Nordwijkerhout/Schulze.doc.

SCOPE NEWSLETTER. Struvite shows to be good fertiliser, March, 3 (2003).

SHAFFER KA, Walls FR. Livestock Manure Production Rates and Nutrient Content. North Caroline Agricultural Chemicals Manual, College of Agriculture and Life Science, USA: NC State University, 1-4 (2005).

SHU L, Schneider P, Jegatheesan V and Johnson J, An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresour Technol* 97: 2211-2216 (2006).

SIEGRIST, H., Gajcy, D., Sulzer, S., Roeleveld, P., Oswald, R., Frischknecht, H., Pfund, D., Morgeli, B., Hugerbuhler, E. Nitrogen elimination from digester supernatant with magnesium-ammonium-phosphate. *Proceeding of the Fifth Gothenburg Symposium*, September 28-30, Berlin (1992).

SNOEYINK, V.L. ve Jenkins, D. *Water Chemistry*. Wiley&Sons, 109876543, 463. NY (1980).

SPEECE, R.E. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Nahville, TN: Archae Press (1996).

STEFANOWICZ, T., Napieralska-Zagozda, S., Osinska, M., Samsonowska, K. Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$ II. Ammonium removal and recovery with recycling regenerate. *Resources, Conservation and Recycling*, 6 (4), 339-345 (1992).

STRATFUL, I., Scrimshaw M.D., Lester, J.N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Res.*, 35, 4191-4199 (2001).

SZOGI A.A., M.B. Vanotti, P.G. Hunt, Phosphorus recovery from poultry litter, *Transactions of ASABE*, 51, 1727-1734 (2008).

TCHOBANOGLIOUS G., F.L. Burton, and H.D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill Inc., Edited by Metcalf and Eddy, New York, (2003).

TEZEL, U., Pierson. J. A., and Pavlostathis. S. G. Effect of polyelectrolytes and quaternary ammonium compounds on the anaerobic biological treatment of poultry processing wastewater. *Water Res.*, 41, 1334–1342 (2007).

TUNAY, O., and Kabdaşlı, I. Struvite Precipitation from Industrial and Landfill Waste Streams. *Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes.*, March 12–13, CD, Noordwijkerhout, Hollanda (2001).

TUNAY, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Kolçak, S. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.*, 36, 225–228 (1997).

TURKER, M., and Çelen, I. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresour. Technol.*, 98, 1529–1534 (2007).

TUROGLU M., Arda M., Yetişir R., Sarıca M., Atlan A., Erensayın C. *Tavukçuluktaki gelişmeler ve Türkiye tavukçuluğu*. Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara, 138-151 (2004).

U.S. GEOLOGICAL SERVICE (USGS). *U.S. Mineral Commodity Summaries Phosphate Rock*, pp.120-121 (2009).

UENO Y and Fuji M, Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environ Technol* 22: 1373-1381 (2001).

UENO, Y. ve Fujii, M. 3 years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, 12–13 March, Noordwijkerhout, The Netherlands (2001).

ULUDAG-DEMIRER S., A Study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments. *Environ. Eng. Sci.* 25, 1-10 (2008).

ULUDAG-DEMIRER S., and M. Othman, Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresour. Technol.* 100, 3236–3244 (2009).

ULUDAG-DEMIRER S., G.N. Demirer, and S. Chen, Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem.* 40, 3667-3674 (2005).

ULUDAG-DEMIRER, S. A Study on Nutrient Removal from Municipal Wastewater by struvite Formation Using Taguchi's Design of Experiments. *Environmental Engineering Science*, 25(1), 1-10 (2008).

ULUDAG-DEMIRER, S. A study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments. *Environmental Engineering Science*, 25 (1), 1-10 (2008).

VAN RENSBURG, P., Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. *Water Res.*, 37, 3087–3097 (2003).

WANG J., J.G. Burken, X.J. Zhang and R. Suampalli, Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratios and pH. *J. Environ. Eng.* 131, 1433-1440 (2005).

WILSENACH j., and M. Van Loosdrecht, Integration of processes to treat wastewater and source-separated urine. *J. Environ. Eng.*, 132, 331–341 (2006).

WANG, J., Burken J.G., and Zhang (Jackie), X. Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on Struvite Precipitation. *Water Environment Research.*, 78 (2), 125-132 (2006).

WARMADEWANTHI B., and J. C. Liu, Selective separation of phosphate and fluoride from semiconductor wastewater. *Water Sci. Technol.* 59, pp. 2047-2053 (2009).

WEBB KM and Ho GE, Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) solubility and its application to a piggery effluent problem. *Water Sci Technol* 26: 2229-2232 (1992).

WEIDELNER A, Brechtel K, Maier W, Krampe J, Rott, U. Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP. In: IWA-/ WISA-Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, South Africa (2005).

WILSENACH, J., Schuurbiers, C.A.H., van Loosdrecht, M.C.M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Res.*, 41, 458-466 (2006).

WU, Q. ve Bishop, P.L. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3, 21–29 (2004).

YILMAZEL Y.D., Removal and Recovery of Nutrients as Struvite from Anaerobic Digestion/Co-digestion Residues of Poultry Manure, M.Sc. Thesis, Middle East Technical University, (2009).

YETILMEZSOY K and Sapci-Zengin Z, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *J Hazard Mater* 167: 260-269 (2009).

YILMAZ V ve Demirer GN, Enhancing the performance of anaerobic digestion of dairy manure through phase-separation. *Clean J* 36: 760-766 (2008).

YOSHINO M, Yao M, Tsuno H and Somiya I, Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 48: 171-178 (2003).

ZDYBIEWSKA MW and Kula B, Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected waste waters. *Water Sci Technol* 24: 229–234 (1991).

ZENG L., and X. Li, Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *J. Environ. Eng.*, 5, 285–294 (2006).

TÜBİTAK

1. PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 107Y231
Proje Başlığı: Investigations on Nutrient Recovery from Anaerobic Digestion Residues with Different Compositions
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Göksel N. Demirer, Y.Doç.Dr. Ayla Uysal, Araş.Gör.Y. Dilşad Yılmazel, Burcu Şimşir, Müge Erkan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İnönü Bulvarı, 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK ve BMBF (Almanya)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.06.2008-01.06.2010
Öz (en çok 70 kelime) N ve P gideriminde genel yaklaşım sudan uzaklaştırma ve dolayısıyla alıcı ortamın kirlenmesini önleme şeklindedir. Oysa tarımsal ve endüstriyel etkinlikler için N/P içeren gübrelere gereksinim devam etmektedir. Bu nedenle N/P'un giderilmesi ile birlikte geri kazanımı cazip bir alternatif haline gelmektedir. Bu çerçevede bu projede anaerobik çürütücü çıkış sularından strüvit çökeltmesi yöntemi ile nütrient geri kazanımının uygulanabilirliği araştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Strüvit, anaerobik, bozundurma, azot, forfor, arıtım, geri kazanım
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Uysal A., Yılmazel Y.D., and Demirer G.N., 2010. "The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester", <i>Journal of Hazardous Materials</i> , Vol. 181, No: 1-3, 248-254. Yılmazel Y.D. and Demirer G.N., 2010. "Removal and recovery of nutrients from anaerobic digestion residues of poultry manure as struvite", <i>Environmental Technology</i> , Baskıda

C. Morgenschweis, D. Yilmazel, G. Mutlu, D. Antakyalı, H. Steinmetz, G. Demirer, 2010. "Modelling of Struvite Precipitation Experiments Conducted in Synthetic Solutions and Different Anaerobic Digester Effluents by Using the Geochemical Model PhreeqC", Sustainable Solutions for Small Water and Wastewater Treatment Systems (S2Small2010), IWA, 19-22 April 2010, Girona, Catalonia, Spain.

Yilmazel Y.D., Morgenschweis C., Mutlu G., Antakyali D., Steinmetz H., Demirer G.N., "Phosphorus Recovery Potential in Anaerobic Digestion Residues", Nutrient Recovery and Management Conference, Inside and Outside the Fence, Miami, Florida, USA, January 9 – 12, 2011, Sözlü sunum için kabul edildi.

Uysal A., Yilmazel Y. D., Demirer, G.N., 2009. Anaerobik Çürütücü Çıkış Suyundan Strüvit Çökeltimi ile Nütrient Giderimi ve Geri Kazanımı, 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Çevre Mühendisleri Odası, 12-14 Kasım 2009, Antalya, Turkey, 363-373.