ARITMA ÇAMURU YAKMA FIRINI KÜLLERİNDEN FOSFOR GERİ KAZANIMI

Ezgi KARABACAK

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARITMA ÇAMURU YAKMA FIRINI KÜLLERİNDEN FOSFOR GERİ KAZANIMI

Ezgi KARABACAK
0000-0003-2196-803X

Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARITMA ÇAMURU YAKMA FIRINI KÜLLERİNDEN FOSFOR GERİ KAZANIMI

Ezgi KARABACAK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

Bursa ilinde faaliyet gösteren BUSKİ çamur yakma ve enerji geri kazanım tesisinde kentsel arıtma çamurları yakılmaktadır. Tesiste yanma sonucu oluşan gazların arıtımı torba filtre ve multisiklon ünitelerinde gerçekleştirilmektedir. Torba filtre külü % 17,36 P_2O_5, multisiklon külü % 11,49 P_2O_5 oranıyla yüksek fosfor içerikleri ile dikkat çekmektedir. Bu çalışmanın amacı torba filtre ve multisiklon küllerinin fosfor geri kazanımında değerlendirilebilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla arıtma çamuru küllerinin kimyasal kompozisyonları, morfolojik yapıları, faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Fosfor geri kazanım potansiyellerinin araştırılması için oksalik asit, sitrik asit, sülfürik asit ve nitrik asit ile kimyasal ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Fosfor ekstraksiyonu farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Kül ve asit çözeltisi 1/20 katı/sıvı (mg/ml) oranında 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Ekstrakte edilen fosforun ölçümü kolorimetrik olarak, ağır metallerin ölçümü ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrası oluşan kalıntılarda XRD, SEM-EDS, ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen fosfor, torba filtre külünde 0,01-91,42 mg/g, multisiklon külünde 0,01-59,82 mg/g' dır. Ekstrakte edilen en yüksek fosfor torba filtre külünde oksalik asit kullanıldığında 91,42 mg/g olmuştur. Torba filtre külünde fosfor geri kazanım potansiyeli multisiklon külünden daha yüksektir. Asit ekstraksiyonu hem küldeki fosforun hem de ağır metallerin çözülmesine sebep olmuştur. Bu nedenle yönetmelikteki sınır değerler aşılmıştır. Torba filtre külü ve multisiklon külü ağır metallerin uzaklaştırılması koşuluyla gübre üretiminde fosfat kayaçlara bir alternatif olabilir.

Anahtar Kelimeler: Arıtma çamuru külü, fosfor, geri kazanım, ekstraksiyon, ağır metal

2021, viii + 100 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

RECOVERY OF PHOSPHORUS FROM SEWAGE SLUDGE INCINERATION ASHES

Ezgi KARABACAK

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

Urban sewage sludges are incinerated at an incineration and energy recovery plant of BUSKİ in Bursa. The gasses that are generated from combustion in the plant are removed by bag filter and multi-cyclone units. Sewage sludge ashes with high phosphorus contents of 17.36% (bag filter ashes) and 11.49% (multi-cyclone ashes) draw attention as a source of P_2O_5. The aim of this study is to investigate the evaluation of ashes from bag filter and multi-cyclone in phosphorus recovery. For this purpose, chemical composition, morphological structures, phase analysis of sewage sludge ashes were examined. This study investigated phosphorus recovery using chemical extraction by oxalic acid, citric acid, sulphuric acid and nitric acid. Phosphorus extraction was investigated at different concentrations. Ashes were mixed with acids at a solid to liquid ratio of 20 ml/mg^{-1} for 2 hours. The extracted phosphorus was measured colorimetrically and analyses for heavy metals were measured by ICP-OES. The residues analyzed with XRD, SEM-EDS, ICP-OES. The extracted phosphorus amount range of is 0.01-91.42 mg/g in bag filter ash and 0.01-59.82 mg/g in multi-cyclone ash. When oxalic acid is used in the highest phosphorus bag filter ash extracted, it was 91.42 mg/g. The phosphorus recovery potential of bag filter ash is higher than multi-cyclone ash. Acid extraction resulted in the dissolution of both phosphorus and heavy metals in ash. Therefore the limit values in the regulation were exceeded. Bag filter ash and multi-cyclone ash can be an alternative to phosphate rock in fertilizer production providing that removal of heavy metal.

Key words: Sewage sludge ash, phosphorus, recovery, extraction, heavy metal

2021, viii + 100 pages.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Arıtma Çamuru Oluşumu, Kaynakları ve Özellikleri 3
2.2. Arıtma Çamurlarının Yönetimi 4
2.3. Arıtma Çamurlarının Yönetimiyle İlgili Yasal Düzenlemeler 10
2.3.1. Uluslarası Mevzuat 11
2.3.2. Ulusal Mevzuat ve Tarihsel Gelişimi 12
2.4. Fosfor Minerali 16
2.4.1. Fosfor Önemi ve Kullanım Alanları 18
2.4.2. Fosfor Rezervlerinin Durumu ve Fosfor Üretimi 19
2.5. Fosfor Geri Kazanımının Önemi 21
2.6. Arıtma Çamurunun Yakılması Sonucu Oluşan Küllerin Yönetimi 22
2.7. Arıtma Çamuru Külünde Fosfor Varlığı ve Geri Kazanımı 22
2.7.1. Arıtma Çamurlarının Fosfor Kaynağı 22
2.7.2. Islak Kimyasal Yöntem 24
2.7.3. Kristalizasyon/Çöktürme 25
2.7.4. Termokimyasal Yöntem 26
3. MATERYAL ve YÖNTEM 31
3.1. Materyal 31
3.2.Yöntem 35
3.2.1. Kimyasal Kompozisyon 36
3.2.2. Asit Ekstraksiyonu 36
3.2.3. Fosfor Analizi 39
3.2.4. Ağır Metal Analizi 40
3.2.5. Kristal Faz Analizi 43
3.2.6. Morfolojik Analiz 44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 46
4.1. Kül Karakterizasyonu 46
4.2. Fosfor Ekstraksiyonu 53
4.3. Asit Ekstraksiyonu Sonrası Kalıntıların Faz Dağılımı ve Morfolojik Yapısı 58
4.4. Ağır Metal Ekstraksiyonu 67
5. SONUÇ 82
KAYNAKLAR 86
EKLER 97
EK 1 ICP-OES Kalibrasyon Grafikleri 98
ÖZGEÇMİŞ 100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
g	Gram
mg	Miligram
M	Mol/L

Kısaltmalar	Açıklama
ATP	Adenozin Trifosfat
ADP	Adenozin Difosfat
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
EDTMP	Etilendiamin Tetra (Metilen Fosfonik Asit)
RNA	Ribo Nükleik Asit
RPM	Dakikadaki Devir Sayısı
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer
SEM	Scanning Electron Microscope
XRF	X-Ray Fluorescence
XRD	X-Ray Diffraction
KM	Katı Madde

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Atıksu arıtma tesisi diyagramı 3
Şekil 2.2. Tipik bir akışkan yataklı yakma fırını 9
Şekil 2.3. Arıtma çamurlarıyla ilgili mevzuatın tarihsel gelişimi 16
Şekil 2.4. Organik ve inorganik fosfor döngüsü 17
Şekil 2.5. Toprakta fosfor döngüsü 18
Şekil 2.6. Fosfat kayaçların kullanım alanları 19
Şekil 2.7. Ülkelere göre fosfat kayaçların rezerv dağılımları 20
Şekil 2.8. Ülkelere göre fosfat kayaç üretim dağılımları 21
Şekil 2.9. Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımı 24
Şekil 2.10. Termokimyasal yöntem prensibi 27
Şekil 3.1. BUSKİ doğu atıksu arıtma tesisi 31
Şekil 3.2. BUSKİ akışkan yataklı çamur yakma ve enerji geri kazanım tesisi 32
Şekil 3.3. BUSKİ çamur yakma tesisi akım şeması 33
Şekil 3.4. BUSKİ atıksu arıtma tesisinde oluşan yıllık çamur miktarı 34
Şekil 3.5. BUSKİ çamur yakma tesisinde oluşan yıllık kül miktarı 34
Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan küller a) Torba filtre külü b) Multisiklon külü 35
Şekil 3.7. Deneysel prosedür 36
Şekil 3.8. Stuart marka orbital çalkalayıcı 37
Şekil 3.9. NÜVE NF 400 model santrifüj cihazı 37
Şekil 3.10. HANNA marka pH metre 38
Şekil 3.11. Asit ekstraksiyon işlemi a) Kül ve asidin karıştırılması b) Ekstraksiyon sonrası oluşan karışım c) Santrifüj ile katı ve sıvı fazın ayrılması 38
Şekil 3.12. Ekstraksiyon sonrası süzme sonucu oluşan kalıntı a) Süzme sonucu oluşan bulamaç kalıntı b) Kurutulmuş kalıntı c) Öğütülmüş kalıntı 39
Şekil 3.13. UV-Vis spektrofotometre 39
Şekil 3.14. ICP-OES cihazı 40
Şekil 3.15. Mikrodalga cihazı 41
Şekil 3.16. Ağır metal analizi için kurutulup öğütülen kalıntılar 41
Şekil 3.17. Mikrodalga öncesi asitlendirme işlemi 42
Şekil 3.18. Katı numunelerin süzülmesi 42
Şekil 3.19. XRD cihazı 44
Şekil 3.20. Vakumlu kaplama cihazı 45
Şekil 3.21. SEM-EDS cihazı 45
Şekil 4.1. Torba filtre ve multisiklon küllerinin partikül boyut dağılımı 47
Şekil 4.2. Çalışmada kullanılan küllerin 300 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) Torba filtre külü b) Multisiklon külü 49
Şekil 4.3. Çalışmada kullanılan küllerin SEM-EDS analizi a) Torba filtre b) Multisiklon 50
Şekil 4.4. Çalışmada kullanılan küllerin XRD analizi a) Torba filtre b) Multisiklon 51
Şekil 4.5. Torba filtre külündeki fosfor ekstraksiyon miktarı 54
Şekil 4.6. Multisiklon külündeki fosfor ekstraksiyon miktarı 55
Şekil 4.7. Torba filtre külünün ve kalıntıların 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) Torba filtre külü b) Sülfürik asit kalıntısı c) Oksalik asit kalıntısı d) Sitrik asit kalıntısı 58
Şekil 4.8. Multisiklon külü ve kalıntısının 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü a) Multi siklon külü b) Sülfürik asit kalıntısı 59

Şekil 4.9. 0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1. Çekim b) 2. Çekim 60
Şekil 4.10. 0,5 M sülfürik asit multisiklon kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1. Çekim b) 2. Çekim 61
Şekil 4.11. 0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1.Çekim b) 2.Çekim 62
Şekil 4.12. 0,5 M sitrik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi 63
Şekil 4.13. 0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi 63
Şekil 4.14. 0,5 M sülfürik asit multisiklon kalıntısı XRD analizi 64
Şekil 4.15. 0,5 M sitrik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi 66
Şekil 4.16. 0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi 66
Şekil 4.17. Torba filtre külü ekstrakte edilen ağır metal miktarı a) Zn b) Ni C) Cu d) Pb e) Cr 68
Şekil 4.18. Multisiklon külü ekstrakte edilen ağır metal miktarı a) Zn b) Ni c) Cu d) Pb e) Cr 71
Şekil 4.19. 0,2 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 73
Şekil 4.20. 0,5 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 74
Şekil 4.21. 1 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 75
Şekil 4.22. 0,2 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 76
Şekil 4.23. 0,5 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 77
Şekil 4.24. 1 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit 78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Avrupa mevzuatına göre toprakta kullanılacak çamurun ağır metal sınır değerleri....11
Çizelge 2.2. Toprakta kullanılacak çamurunun ağır metal sınır değeri 13
Çizelge 2.3. Stabilize çamurun toprağa uygulanabilmesi için gerekli koşullar 14
Çizelge 2.4. Toprakta kullanılabilecek çamurun ağır metal sınır değerleri 15
Çizelge 2.5. Ham ve çürütülmüş çamurun fosfor içeriği 23
Çizelge 2.6. Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanım yöntemleri....28
Çizelge 2.7. Külden fosfor geri kazanımında kullanılan prosesler 29
Çizelge 4.1. Küllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 46
Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan külün ağır metal içeriği 48
Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan asitler ve pH değişimleri 53
Çizelge 4.4. Külden ekstrakte edilen Fe oranı 81

1. GİRİŞ

Fosfor bütün canlılar için büyük önem taşıyan, hayatın devamı için zorunlu olan bir elementtir. Özellikle bitkilerin gelişimi için gerekli bir nütrientir (Cornel ve Schaum 2009). Fosforun kullanım alanının % 80' ini gübre sektörü oluşturmaktadır (Gorazda ve ark. 2019). Fosforun yenilenemez olması, önemini artıran kritik bir konudur. Fosfor, fosfat kayaçlardan üretilmektedir (Donatello ve Cheeseman 2013). Sınırlı fosfat kayaç rezervleri ve literatürde fosfor rezervlerinin yakın gelecekte tükeneceğine dair bilgiler yer alması sebebiyle alternatif fosfor kaynakları araştırılmaktadır. Atıksu (Egle ve ark. 2016), belediye katı atık uçucu külü (Kalmykova ve Karlfeldt Fedje 2013), domuz gübresi (Azuara ve ark. 2013, Szögi ve ark. 2015) ve mandıra gübresi (Jin ve ark. 2009) fosfor geri kazanım potansiyeli olan kaynaklardandır.

Arıtma çamurundaki fosfor hem sürdürülebilirlik açısından hem de ekonomik açıdan değerli bir bileşendir (Kroiss 2004). Bu sebeple arıtma çamurları da fosfor geri kazanımında değerlendirilmektedir (Stark ve ark. 2006, Shiba ve Ntuli 2017). Arıtma çamurlarının çevresel sorunlara yol açmaması ve insan sağlığının korunması için uygun yöntemlerle yönetilmeleri gerekmektedir. Çamurların yönetiminde susuzlaştırma, şartlandırma, yoğunlaştırma gibi yöntemlerin ardından depolama, tarımsal kullanım, yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Arıtma çamurlarının yönetimi yasal mevzuat kapsamında gerçekleştirilmelidir.

Arıtma çamurlarının yakılarak yönetilmesindeki en önemli avantaj hacim azaltılmasını sağlamasıdır (Liu ve ark. 2020). Çamurların yakılması sonucu arıtma çamuru külü oluşmaktadır. Çamur içindeki fosfat termal olarak kararlı olduğu için çamurun 850-900 ^{o}C' de yakılması esnasında oksit forma geçmektedir (Cieślik ve Konieczka 2017). Ardından baca gazı kontrol sisteminde soğuyarak fosfat formunda çamur külünde de ortaya çıkmaktadır (Cieślik ve Konieczka 2017).

Arıtma çamuru külleri yüksek fosfor içerikleri (Adam ve ark. 2009, Biswas ve ark. 2009, Gorazda ve ark. 2016) sebebiyle fosfor geri kazanımında önem taşımaktadır. Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımında termokimyasal proses (Adam ve ark. 2009,

Rapf ve ark. 2012), elektrodiyalitik yöntem (Guedes ve ark. 2014), kimyasal ekstraksiyon (Stark ve ark. 2006, Biswas ve ark. 2009, Shiba ve Ntuli 2017) kullanılmaktadır.

Kimyasal ekstraksiyon (ıslak kimyasal yöntem) yönteminde, asit (Gorazda ve ark. 2016), baz (Stark ve ark. 2006) ve şelat ajanı (Li ve ark. 2018) kimyasal olarak kullanılmaktadır. Asit ekstraksiyon yöntemi, fosfor geri kazanımında yüksek verimlilik sağlaması, uygulanabilirliğinin kolay olması ve maliyetinin düşük olması (Donatello ve Cheeseman 2013, Li ve ark. 2018) sebebiyle avantaj sağlamaktadır. Sülfürik asit yüksek verim sağlaması ve ucuz olması, oksalik asit yüksek verim sağlaması, sitrik asit üretiminin çevre dostu olması (Abis ve ark. 2018), nitrik asit verim sağlaması sebebiyle asit ekstraksiyon yönteminde kullanılmaktadır.

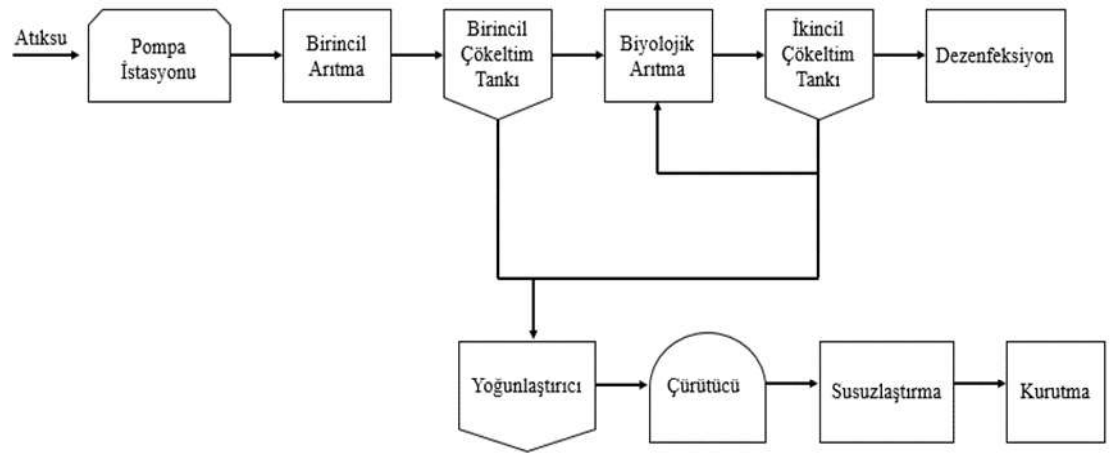
Asit ekstraksiyonu yönteminde arıtma çamuru külündeki ağır metaller de fosforca zengin sıvıya geçmektedir. Çinko (Zn) , nikel (Ni), bakır (Cu), kurşun (Pb), krom (Cr), arsenik (As) bitkilerde toksik etki göstermektedir (Nieboer ve Richardson 1980, Cheng ve ark. 2006). Bu ağır metaller toprakta, bitkilerde ağır metal birikimine sebep olarak (Cheng ve ark. 2006) insan vücuduna da toksik etki göstermektedir (Chen ve ark. 2020). Bu sebeple külden fosfor geri kazanımında ağır metaller izlenmesi gereken parametrelerdir.

Bugüne kadar arıtma çamuru külünden asit ekstraksiyonu yöntemiyle fosfor geri kazanımı üzerine bazı çalışmalar yapılmış olsa da çamur küllerinin baca gazı arıtma ünitesine göre gösterdiği farklılıklar ve bunun fosfor geri kazanımı etkisi üzerinde durulmamıştır. Çamur külleri hangi üniteden kaynaklandığına bakılmaksızın tek bir bütün olarak ele alınmıştır. Çalışmanın amacı torba filtre ve multisiklon küllerinin fosfor geri kazanımında potansiyel hammadde olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Ağır metallerin küllerden süzülme davranışları incelenerek yönetmelikteki sınır değerlere göre değerlendirilmiştir. Bu çalışmada çamur külleri oluştukları üniteye göre (torba filtre ve multisiklon) sınıflandırılmış, farklılıkları belirlenmiş ve asit ekstraksiyonu yoluyla fosfor eldesi açısından verimleri değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Arıtma Çamuru Oluşumu, Kaynakları ve Özellikleri

Arıtma çamurları atıksuların arıtımı sonucu oluşan ürünlerdir (Neyens ve ark. 2004). Arıtma proseslerinin yan ürünü olarak kabul edilmektedirler (Song ve ark. 2014). Fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma sonucu oluşmaktadırlar (Biswas ve ark. 2009). Arıtma çamurları, çamurun arıtma tipine göre ön çökeltim çamurları, kimyasal çamurlar, biyolojik çamurlar ve içme suyu arıtımı sonucu oluşan inorganik çamurlar şeklinde sınıflandırılabilmektedir (Öztürk ve ark. 2015). Tipik bir atıksu arıtma tesisi Şekil 2.1' de gösterilmektedir (Di Fraia ve ark. 2019).



Şekil 2.1. Atıksu arıtma tesisi diyagramı (Di Fraia ve ark. 2019)

Arıtma çamurunun karakteristiği arıtılan su ile doğrudan ilgilidir (Kroiss 2004) ve arıtma teknolojisi çamur karakteristiğini belirlemektedir (Andreoli ve ark. 2007). Bu duruma örnek olarak evsel atıksu çamurunun düşük ağır metal içeriğine sahip olması ve potansiyel çevresel riskinin düşük olması verilebilir (Andreoli ve ark. 2007). Arıtma çamurları, protozoa, virüs, bakteri, fungi ve helmintler olmak üzere 5 farklı patojenik mikroorganizma içerebilmektedir (Andreoli ve ark. 2007). Salmonella, escherichia coli çamurda yaygın olarak bulunan mikroorganizmalardır (Gerba ve Smith 2005). Organik ve inorganik maddeler (Rogers 1996), poliaromatik hidrokarbonlar (Cong ve ark. 2020), ağır metaller (Adam ve ark. 2009, Cieślik ve Konieczka 2017, Eid ve ark. 2020) çamur içeriğini oluşturmaktadır. Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kamu

kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmesi arıtma çamurlarının metal içerme sebebidir (Andreoli ve ark. 2007). Bu endüstrilerin başlıcaları elektrokaplama, metal işleme endüstrisi, organik ve inorganik bileşiklerin üretildiği kimyasal endüstrilerdir (Andreoli ve ark. 2007).

Çamurun organik madde içeriği çamur arıtma işleminin türüne göre kuru ağırlığın % 40-80' ini oluşturmaktadır (Schowanek ve ark. 2004). Çamurların katı madde içeriği çamur türüne göre % 0,25 ile % 12 arasında değişmektedir (Filibeli 2013).

Arıtma çamurları potansiyel tehlikeli maddeler içermesine karşın değerli maddeler de içermektedir (Kroiss 2004). Bunlara azot, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi bitki büyümesi için gerekli makro besinler örnek verilebilir (Wiśniowska ve Włodarczyk-Makuła 2018).

Küresel çapta üretilen arıtma çamuru miktarının yılda 1,3 milyar ton olduğu ve 2050 yılında 2,2 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Hoornweg ve Bhada-Tata 2012). Çevre ve Şehircilik Bakanlığının yayınladığı "Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi" final raporuna göre 2015 yılında Türkiye' de kişi başına düşen günlük çamur üretimi ortalama 35 gKM/gün'dür (Anonim 2015a). Bu rapora göre ülke genelinde ortaya çıkan çamur miktarı ise 1087 tonKM/gün olarak belirlenmiştir (Anonim 2015a).

2.2. Arıtma Çamurlarının Yönetimi

Arıtma çamurlarının yönetimi, atıksu arıtma tesislerinin çevreye ve insan sağlığına olan tehlikeli etkilerinin kontrol altına alınmasını sağlayan karmaşık ve maliyetli bir süreçtir (Andreoli ve ark. 2007). Wang ve ark. (2009) tarafından bildirildiğine göre belediye atıksu arıtma tesislerinin maliyetinin % 60' ından fazlasını arıtma çamurlarının arıtılması ve bertaraf edilmesi oluşturmaktadır (Ødegaard 2004). Pérez-Elvira ve ark. (2006) ise çamur arıtma maliyet oranının % 25-60 arasında değiştiğini belirtmiştir.

Arıtma çamuru miktarının artmasına atıksu deşarj kalitesindeki kontrollerin giderek gelişmesi etki etmektedir (O'Kelly 2005). Arıtma çamurları patojenler, ağır metaller ve

organik kirleticiler gibi toksik maddeleri içermeleri sebebiyle çevre kirliliğine sebep olmaktadır (Buonocore ve ark. 2018). Miktarı giderek artan ve çevre kirliliğine sebep olan arıtma çamurlarının uygun şekilde yönetilmesi gerekmektedir. Arıtma çamurlarının yönetimi giderek önem kazanmaktadır (Cieślik ve ark. 2015). Arıtma çamurlarının işleme ve bertarafı stabilizasyon, susuzlaştırma gibi işlemlerden sonraki tarımsal kullanım, kompost, düzenli depolama dahil bütün yöntemleri içermektedir (Kroiss 2004). Çamurun ana bertaraf yöntemleri yakma, tarımsal kullanım ve düzenli depolamadır (Schowanek ve ark. 2004). Çamur yönetiminde depolama yerine sürdürülebilir, geri dönüşümü teşvik eden yöntemlerin kullanılması yaygınlaşmaktadır (Cieślik ve ark. 2015). Bu sayede arıtma çamurlarının işlenerek tarımda kullanılmasıyla, çamurdan ısı ve enerji geri kazanımıyla potansiyel tehlike özelliği olan hammaddenin faydalı kullanımı sağlanmaktadır (Cieślik ve ark. 2015).

Eurostat (2017) verilerine göre, Avrupa Birliği' ne üye ve aday üye olan 19 ülkede bertaraf edilen yaklaşık 2,8 milyon ton arıtma çamurunun % 27,7' si tarım arazilerine uygulanmakta, % 23,5' i kompost ve diğer uygulamalarda değerlendirilmekte, % 17,5' i yakılmakta, % 10,1' i depolanmaktadır. % 23,1' lik oran ise diğer uygulamalar olarak belirtilmiştir. Avrupa' da arıtma çamurlarının deniz deşarjında uygulanmasının sonlandırılması ardından özellikle 1991 yılından sonra arıtma çamurlarının yakılarak yönetilmesi önem kazanmıştır (Donatello ve Cheeseman 2013).

Eurostat (2017) verilerine göre 2016 yılında Türkiye' de çamur yönetiminde kullanılan yöntemler % 54,70 depolama, % 35,26 yakma, % 3,48 tarım arazilerine uygulama, % 6,57 ise diğer yöntemler olarak belirtilmiştir. Veriler incelendiğinde Avrupa' da öncelikli olarak tarım arazilerinde kullanım ve kompost uygulamasının yaygın olduğu, bunları yakma teknolojisinin takip ettiği görülmektedir. Arıtma çamurlarının tarımsal ve arazi ıslahı amacıyla kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Giusti 2009). Türkiye' de ise en yaygın kullanılan yöntemin depolama olmasına karşın, sürdürülebilir bir yöntem olmaması sebebiyle zamanla bu verilerin değişim göstereceği düşünülmektedir.

Arıtma çamurunun yüksek nem içeriği çamur bertarafında sorun oluşturmaktadır (Koottatep ve ark. 2016). Çamurun susuzlaştırılması bu sorunun çözülmesinde etkili olan

(Koottatep ve ark. 2016), çamur hacminin azaltılmasını sağlayan bir prosestir (Luukkonen ve ark. 2020). Çamur susuzlaştırma prosesi birçok avantaj sağlamaktadır. Çamurun nakliye ve bertaraf maliyeti azaltılmaktadır (Andreoli ve ark. 2007). Koku sorununun önlenmesi ve depolama alanında oluşacak sızıntı suyunun azaltılması, susuzlaştırma prosesinin faydalarındandır (Bougrier ve ark. 2005). Çamur susuzlaştırıldığı takdirde yakma prosesinde kullanılacak çamurun kalorifik değeri de artırılmaktadır (Öztürk ve ark. 2015). Çamur susuzlaştırma işlemi filtre pres, belt pres, kurutma yatağı, santrifüj ve termal kurutma ile gerçekleştirilebilmektedir (Andreoli ve ark. 2007).

Çamur yoğunlaştırma prosesi ile arıtma çamurundaki sıvı fazın uzaklaştırılması sayesinde katı madde miktarının artırılması gerçekleştirilmektedir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Yoğunlaştırmada, gravite ile yoğunlaştırma, flotasyon, santrifüj, döner tambur yoğunlaştırıcı ve döner tambur kullanılmaktadır (Tchobanoglous ve ark. 2004). Çamur yoğunlaştırmada elde edilen katı madde oranı % 15' den azdır (Filibeli 2013). Yoğunlaştırıldığı halde akışkan özellik gösteren çamurun (Filibeli 2013), sıvı oranını daha da azaltmak için çamur susuzlaştırma işlemi gerekmektedir (Zhu ve ark. 2012).

Çamur şartlandırma işlemi, çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma işlemleri öncesinde uygulanmaktadır (Luukkonen ve ark. 2020). Bu sayede çamurun su verme miktarı artırılmaktadır (Xiao ve ark. 2017). Şartlandırma prosesinde küçük partiküllerin daha büyük hale getirilmesiyle katı-sıvı faz ayrımı kolaylaştırılır (Filibeli 2013). Çamurun şartlandırılmasında kimyasal şartlandırma, biyolojik şartlandırma, radyasyonla şartlandırma, ısıl işlem, dondurma, ve elutrasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Filibeli 2013). Appels ve ark. (2011) paresetik asit kullanılarak yapılan çamur şartlandırma işleminin anaerobik çürütme öncesi uygulandığında biyogaz üretimini artırarak fayda sağladığını belirtmiştir.

İşlenmemiş haldeki arıtma çamuru patojenik organizmalar açısından zengindir ve kötü kokuludur (Andreoli ve ark. 2007). Mikroorganizmaların çamurun organik fraksiyonunda gelişmeleri durumunda çamurda bozulma, patojenik organizmaların gelişmesi ve kötü koku oluşumu gerçekleşir (Öztürk ve ark. 2015). Stabilizasyon prosesi çamurda biyolojik

olarak parçalanabilen organik fraksiyonun stabilize edilmesi, patojen miktarının azaltılması ve koku giderimini sağlar (Luukkonen ve ark. 2020). Bu sayede çamurun organik fraksiyonunun sebep olduğu problemler engellenmektedir. Çamur stabilizasyonu aerobik çürütme ve anaerobik çürütme ile biyolojik stabilizasyon, kireç ilavesi ile kimyasal stabilizasyon, ısı kullanımı ile termal stabilizasyonla gerçekleştirilmektedir (Andreoli ve ark. 2007). Biyolojik stabilizasyonda organik bileşiklerin mikroorganizmalar yardımıyla parçalanması sağlanmaktadır (Ji ve ark. 2016). Anaerobik çürütme organik maddenin oksijensiz ortamda parçalandığı biyolojik bir işlemdir (Martín ve ark. 2015). Anaerobik çürütme ile metan ve amonyak gibi gazlar üretilmektedir (Martín ve ark. 2015). Aerobik çürütme prosesinde organik maddenin oksitlenmesi ile karbondioksit, nitrat gibi ürünler oluşmaktadır (Ji ve ark. 2016). Aerobik çürütme prosesinin dezavantajı olarak metan gibi faydalı bir ürün oluşmaması gösterilebilir. Aerobik çürütme yatırım maliyetinin düşük olması sebebiyle genellikle küçük ve orta ölçekli tesislerde uygulanmaktadır (Liu ve ark. 2012). Kimyasal stabilizasyon prosesi, alkali kimyasal kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Andreoli ve ark. 2007). Patojenlerin çoğu 12 pH değerinin üzerinde gelişememektedir (Öztürk ve ark. 2015). Alkali stabilizasyon sayesinde patojenlerin giderimi gerçekleştirilmektedir (Wong ve Fang 2000). Termal stabilizasyon prosesi, çamurun 260 ^{0}C üzeri sıcaklıkta ısıtıldığı, diğer yöntemlerle stabilize edilmesinde sorun yaşanan biyolojik çamurlarda yaygın olarak uygulanan bir prosestir (Filibeli 2013).

Arıtma çamurlarına susuzlaştırma, şartlandırma, stabilizasyon gibi işlemlerin uygulanmasının ardından çevresel problemlerin oluşmaması için çeşitli nihai bertaraf yöntemleri uygulanmalıdır.

Arıtma çamurları bitki büyümesinde gerekli değerli maddeleri içerdiği için (Wiśniowska ve Włodarczyk-Makuła 2018) tarımda kullanım olanağı sağlamaktadır. Ancak ağır metal içeriğinden dolayı toprakta çevresel risk de oluşturmaktadırlar (Eid ve ark. 2020). Ağır metaller toprağın mikrobiyolojik dengesini olumsuz etkilemekte (Barbieri 2016), toksik etki göstererek, bitki büyümesini ve gelişmesini engellemektedir (Hossain ve ark. 2012). Ağır metal içermeleri sebebiyle arıtma çamurları tarımda doğrudan kullanılamamaktadır (Lim ve Kim 2017). Çamurun tarımda kullanımı için yasal mevzuat dikkate alınmalıdır.

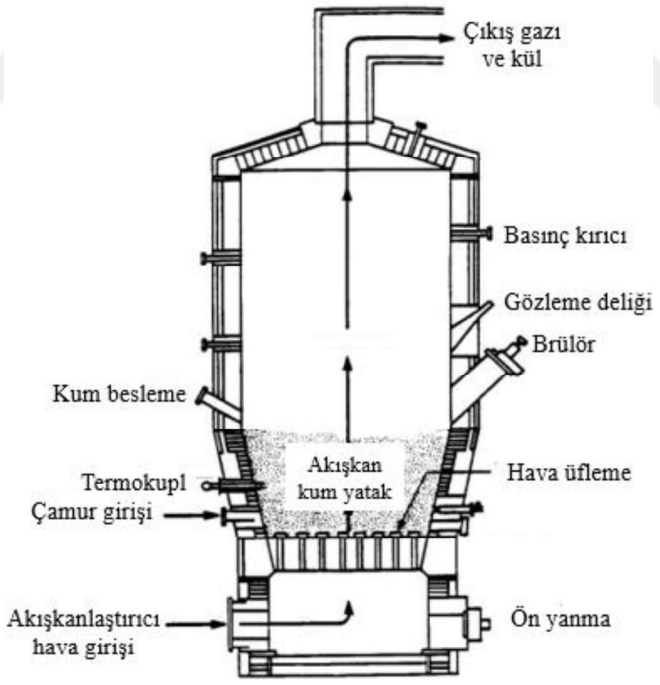
Arıtma çamurlarının toprağa uygulanması ve kompost uygulaması, organik maddelerin ve özellikle azot ve fosfor gibi besi maddelerinin temininden dolayı önem taşımaktadır (Mantovi ve ark. 2005). Azot ve fosfor kaynağının ücretli temin edilmesi yerine çamurun kompost kullanımı sayesinde ekonomik kazanç sağlanmaktadır. Ancak arıtma çamurları ağır metal (Adam ve ark. 2009) ve patojen (Andreoli ve ark. 2007) içermeleri sebebiyle toprağa doğrudan uygulanmaları durumunda risk oluşturmaktadır.

Arıtma çamurlarının depolanması, sıkıştırma, alan sıkıntısı gibi problemlere sebep olmaktadır (Lo ve ark. 2002). Arazi sıkıntısı olan ülkelerde arıtma çamurlarının depolanması çok tercih edilen bir yöntem değildir. Düzenli depolama sahasında alan tasarrufu sağlamak için çamura susuzlaştırma işlemi uygulanmalıdır (Filibeli 2013). Arıtma çamurlarının depolanması, depolama alanlarının sınırlı olması sebebiyle (Donatello ve Cheeseman 2013) sürdürülebilir olmayan bir yönetim yaklaşımıdır.

Çamur yakma prosesi ile organik maddeler oksitlenmiş son ürünlere dönüştürülmektedir. Oluşan ürünler karbondioksit, su ve küldür (Tchobanoglous ve ark. 2004). Scott (1980) çamurun organik kısmının yakıldığını, inorganik kısmının küle dönüştüğünü belirtmiştir. Yakma prosesi birçok avantaj sağlamaktadır. Çamurun yakılması ile çamur hacmi ve ağırlığı azaltılmaktadır (Hong ve ark. 2000, Li ve ark. 2015, Lynn ve ark. 2015, Zhang ve ark. 2015, Liu ve ark. 2020). Bu sayede bertaraf edilecek atık miktarı da azaltılmaktadır (Tchobanoglous ve ark. 2004). Yakma işlemi ile % 90 hacim (Kosson ve ark. 1996, Liu ve ark. 2020), % 70 ağırlık (Kosson ve ark. 1996) azaltılması sağlanmaktadır. Enerji geri kazanımı gerçekleştirilerek (Gorazda ve ark. 2016, Liu ve ark. 2020) maddi kazanç elde edilmektedir. Ayrıca çamurdaki patojenler ve toksik bileşikler giderilmektedir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Çamurun stabilize edilmesi durumunda organik madde içeriği azalacağından gerekli yakıt miktarı artmaktadır (Filibeli 2013). Çamur yakıldığında kendiliğinden patojen giderileceğinden ve gerekli yakıt ihtiyacının artmaması için yakılacak çamura stabilizasyon işlemi uygulanmasına gerek kalmamaktadır.

Yakma prosesinde çok hücreli yakma fırınları, döner fırın ve akışkan yataklı yakma fırınları kullanılmaktadır (Öztürk ve ark. 2015). Çok hücreli yakma fırınları evsel ve

endüstriyel nitelikli katı atıkların, arıtma çamurlarının yakılmasında kullanılmaktadır. Fırında yanma sıcaklıklığı 760-925 °C arasındadır (Filibeli 2013) ve seri yerleştirilmiş ocaklardan oluşmaktadır (Öztürk ve ark. 2015). Kuruma bölgesi, yanma bölgesi ve soğutma bölgesi bulunmaktadır (Filibeli 2013). Ocaklar arasındaki çamur transferi sıyırıcılarla gerçekleştirilmektedir (Öztürk ve ark. 2015). İşletimleri kolaydır, çamur miktarı ve özelliği değişmesi durumunda da kararlı olarak çalışmaktadırlar (Öztürk ve ark. 2015). Döner fırınlar çimento klinkeri ve arıtma çamuru-kentsel katı atık karışımı yakılmasında kullanılmaktadır (Öztürk ve ark. 2015). Yanma sıcaklığı 850-1300 °C arasında değişmektedir. Döner ocak ve son yanma odası vasıtasıyla yakma işlemi gerçekleştirilmektedir (Öztürk ve ark. 2015). Yüksek nem içeriğine sahip çamurlarda kullanılabilmektedir (Öztürk ve ark. 2015). Akışkan yataklı yakma fırınları belediye atıkları ve arıtma çamurlarının yakılmasında, çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır (Öztürk ve ark. 2015). Şekil 2.2'de tipik bir akışkan yataklı yakma fırını gösterilmektedir (Tchobanoglous ve ark. 2004).



Şekil 2.2. Tipik bir akışkan yataklı yakma fırını (Tchobanoglous ve ark. 2004)

Akışkan yataklı fırına beslenecek çamura önce susuzlaştırma işlemi uygulanmalıdır. Çamur beslenmesinden önce fırında ön yanmanın sağlanması amacıyla fırına yakıt

verilmektedir. Çamur besleme işleminden önce akışkan yataklı fırın sıcaklığının en az 700 °C olması gereklidir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Kum yatağının altından hava verilerek kum yatağının akışkan hale gelmesi sağlanmaktadır. Akışkan yataklı fırına beslenen çamurun yanması akışkan yataktaki sıcak kum sayesinde gerçekleşmektedir. Suyun buharlaşması ve çamurun katı formunun yanması çok kısa sürede gerçekleşmektedir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Gorazda ve ark. (2016) yanma odasında kalma süresini 1-2 saniye olarak belirtmiştir. Akışkan yataklı fırında 800-900 °C sıcaklıkta organik maddelerin tamamen yanması gerçekleşmektedir (Donatello ve ark. 2010a).

Yakma prosesinin çeşitli dezavantajları da mevcuttur. Yakma tesisinin işletme ve bakım bölümünde çalışacak personelin kalifiye olması gerekmektedir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Yüksek işletme maliyeti yakma tesislerindeki önemli problemlerdendir. İşletme maliyetindeki en önemli etken hava kirliliği kontrol sistemi gereksinimidir (Filibeli 2013). Yakma sonucu oluşan partiküller arsenik (Zhao ve ark. 2018), kadmiyum, kurşun, çinko (Öztürk ve ark. 2015) gibi ağır metaller, azot oksitler, kükürtoksitler (Donatello ve ark. 2010a) ve hidrokarbonlar (Tchobanoglous ve ark. 2004) gibi istenmeyen elementleri içermektedir. Hava kirliliğinin önlenmesi için yanma gazlarının oluşturduğu emisyonun minimum seviyeye indirilmesi gereklidir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Hava kirliliği kontrolünde genellikle multisiklon, torba filtre, elektrostatik filtre (Donatello ve ark. 2010b, Donatello ve Cheeseman 2013, Gorazda ve ark. 2016), ayrıca ıslak sıyırıcı (Filibeli 2013), mekanik kollektörler (Öztürk ve ark. 2015) kullanılmaktadır. Çamur yakıldığında yüksek fosfor içerikli ve ağır metal içerikli kül oluşmaktadır (Scott 1980).

2.3. Arıtma Çamurlarının Yönetimiyle İlgili Yasal Düzenlemeler

Arıtma çamurlarının çevre ve insan sağlığı için oluşturduğu riskleri en aza indirme amacını kapsayan ulusal ve uluslararası mevzuatlar mevcuttur. Bu mevzuatlar gelişen teknoloji ve artan çevre bilinciyle beraber zamanla değişmektedir. Mevzuatlardaki değişim ülkelere göre de farklılık göstermektedir.

2.3.1. Uluslarası Mevzuat

Avrupa' da ilk olarak, "86/278/EEC" isimli arıtma çamuru direktifi 1986 yılında yayımlanmıştır (Anonim 1986). Direktif, arıtma çamurlarının tarımda kullanımını kapsamaktadır ve arıtma çamurları tarımda kullanılırken çevresel risklerin minimum seviyede tutulması amaçlanmıştır. Direktifteki önemli maddelerin kapsamı aşağıdaki gibidir;

- Arıtma çamuru tanımı ve kaynakları
- Arıtma çamurlarının tarımda kullanımında çamurun ağır metal sınır değerleri
- Toprakta bulunabilecek maksimum ağır metal seviyeleri
- Çamur uygulanacak toprağa 1 yılda verilebilecek ağır metal seviyeleri
- Belirli aralıklarla ölçülmesi gereken parametreler

86/278/EEC direktifinin EK 1B' sinde tarımda kullanılacak arıtma çamurunun ağır metal sınır değerleri belirtilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Avrupa mevzuatına göre toprakta kullanılacak çamurun ağır metal sınır değerleri (Anonim 1986)

Parametre	**Sınır Değer(mg/kg)**
Kadmiyum	20-40
Bakır	1000-1750
Nikel	300-400
Kurşun	750-1200
Çinko	2500-4000
Civa	16-20

Avrupa yönetmeliğinde arıtma çamurunu kapsayan diğer direktif 1991 yılında yayımlanan "91/271/EEC" isimli Kentsel Atıksu Arıtma Direktifi'dir. Direktifte atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan çamurun bertarafında yönetmeliklerin dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. Arıtma çamurlarının geri dönüşümü teşvik edilmiştir. Çamur bertaraf bilgilerinin periyodik olarak kamuoyuyla paylaşılması gerektiği belirtilmiştir. Bertaraf seçiminde dikkat edilecek hususun, olumsuz çevresel etkilerin en aza indirilmesi olduğuna değinilmiştir (Anonim 1991a).

Avrupa mevzuatında "2000/76/EC" isimli atık yakma direktifi atıkların yakılmasına ilişkin hükümleri içermektedir (Anonim 2000). Arıtma çamurlarının yakılması bu yönetmelik kapsamındadır. Yönetmelikte yakma tesislerinden kaynaklanan gazın ikinci yanma odasında en az 2 saniye 850 °C' de, halojenli organik madde içeriği % 1'den fazla ise sıcaklığın 1100 °C olacak şekilde kalması gerektiği belirtilmiştir. Yakma sonucu oluşan emisyonların limit değeri de bu direktife göre değerlendirilmektedir.

2.3.2. Ulusal Mevzuat ve Tarihsel Gelişimi

Türkiye' de arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertarafı ilgili yasal mevzuatlara göre gerçekleştirilmektedir. Arıtma çamurlarıyla ilgili ilk yönetmelik Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği' dir (Anonim 1991b). Bu yönetmelik 14.03.1991 tarih ve 20814 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanmıştır (2 Nisan 2015 tarihinde yürürlükten kaldırılmıştır). Yönetmelikte arıtma çamurları tanımlanmış, arıtma çamurlarının yakılması ve depolanması hakkında genel bilgi verilmiştir. Akıcılığını kaybetmemiş arıtma çamularının katı atık depolama alanlarında depolanması yasaklanmıştır. Arıtma çamurlarlarının kentsel katı atıklarla depolanması için su içeriğinin % 65' e düşürülmesi gerektiği, ancak koku problemi oluşturmayacağının ve depolama alanının stabilitesini bozmayacağının belirlenmesi koşuluyla maksimum % 75' e düşürülmesinin kabul edileceği belirtilmiştir. Çamurun yakılması sonucu oluşan cüruftaki yanmamış atık miktarının sınırı ağırlıkça % 3 olarak belirlenmiştir.

31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' nde arıtma çamurlarının alıcı su ortamına boşaltılması yasaklanmıştır. Atıksu altyapı tesislerine, çamur bertarafını ve değerlendirilmesini, çamur tesislerinin işletilmesini olumsuz yönde etkileyecek maddelerin verilemeyeceği belirtilmiştir (Anonim 2004).

14 Mart 2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği' nde (2 Nisan 2015' te yürürlükten kaldırılmıştır) tehlikeli atık kategorisine giren arıtma çamurları aşağıdaki gibi belirtilmiştir (Anonim 2005a);

- Arıtılmamış veya tarımda kullanılmaya uygun olmayan arıtma çamurları

- Tehlikeli madde içeren saha içi atıksu arıtma çamurları (Muhtemel tehlikeli atık olarak sınıflandırılmıştır.)

31 Mayıs 2005 tarih ve 25831 Sayılı Resmi Gazetede yayımlanan (8 Haziran 2010' da yürürlükten kaldırılmıştır) Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği' nde arıtma çamurlarının toprakta kullanılmasında gerekli koşullar belirtilmiştir. Yönetmelikte stabilize arıtma çamuru üreticilerinin belgelerini saklama süreleri 10 yıl olarak belirtilmiştir. Stabilize arıtma çamurlarının toprakla temas halinde olan, çiğ olarak tüketilen meyve ve sebze yetiştirilen topraklarda kullanımı, pH değeri 5' ten küçük olan topraklarda kullanımı yasaklanmıştır (Anonim 2005b). Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmetmeliği' nin Ek I-B' sinde bulunan, toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurunun ağır metal sınır değerleri Çizelge 2.2' de verilmiştir (Anonim 2005b).

Çizelge 2.2. Toprakta kullanılacak çamurunun ağır metal sınır değeri (Anonim 2005b)

Parametre	**Sınır Değer(mg/kg)**
Kurşun	1200
Kadmiyum	40
Krom	1200
Bakır	1750
Nikel	400
Çinko	4000
Civa	25

8 Ocak 2006 tarih ve 26047 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği' nde arıtma çamurlarının alıcı su ortamına boşaltılmalarının yasak olduğu belirtilmiştir (Anonim 2006). Yönetmelikte kentsel kaynaklı arıtma çamurlarının toprakta yeniden kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu amaçla kullanılacak çamurların Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği' ndeki esaslara göre değerlendirileceğine değinilmiştir. Arıtma çamurlarının bertarafına ait bilgilerin kamuoyuyla paylaşılması gerektiği yönetmelikte yer almaktadır (Anonim 2006).

26.03.2010 tarih ve 27533 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik' te arıtma çamurlarının düzenli depolanma kriterleri belirtilmiştir. Yönetmelikte EK-2' de verilen sınır değerleri sağlayan arıtma çamurunun

tehlikesiz sınıfta olması, katı madde oranının minimum % 50 olması, koku giderimi gerçekleştirilmesi ve ayrı bir lotta depolanması koşuluyla II. sınıf düzenli depolama tesisinde depolanacağı belirtilmiştir (Anonim 2010a). 26 Aralık 2019 tarih ve 30990 sayılı Resmi Gazete' de yapılan değişiklikle TOK (toplam organik karbon) değerinin II. sınıf depolama tesisleri ve III. sınıf depolama tesisleri için maksimum 250.000 mg/kg alınacağı belirtilmiştir (Anonim 2019).

Arıtma çamurlarının yakılması 06.10.2010 tarih ve 27721 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik kapsamında gerçekleştirilmektedir. Yönetmelikte yakma tesislerinden kaynaklanan gazın en az 2 saniye 850 °C' de kalması gerektiği, halojenli bileşikler için ise sıcaklığın 1100 °C olması gerektiği belirtilmiştir. Baca gazı küllerinin yönetmeliğin Ek-5' indeki emisyon limit değerleri sağlaması gerekmektedir (Anonim 2010b).

Arıtma çamurlarının toprakta kontrollü bir şekilde kullanılması 3 Ağustos 2010 tarih ve 27661 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik kapsamındadır (Anonim 2010c). Yönetmelikte ham çamurun toprağa uygulanamayacağı, stabilize çamurun ise belirli koşullar dahilinde uygulanabileceği belirtilmiştir.

Yönetmelikteki maddelere göre stabilize çamurun toprakta uygulanabilmesi için gerekli koşullar Çizelge 2.3' de verilmiştir (Anonim 2010c). Toprağa uygulanabilecek stabilize çamurun maksimum ağır metal (EK-1B) içeriği Çizelge 2.4' de verilmiştir (Anonim 2010c).

Çizelge 2.3. Stabilize çamurun toprağa uygulanabilmesi için gerekli koşullar (Anonim 2010c)

Parametre	**Açıklama**
Toprak pH değeri	Toprak ph'ı 6'dan küçük olmamalıdır
Toprakta yetiştirilecek ürün	Toprakla temas halinde olan çiğ tüketilen meyve ve sebze olmamalıdır
Toprak ağır metal içeriği	EK-1A sınır değerleri sağlamalıdır
Çamur ağır metal içeriği	EK-1B sınır değerleri sağlamalıdır
Çamur organik bileşik ve dioksin içeriği	EK-1C sınır değerleri sağlamalıdır

Çizelge 2.3. Stabilize çamurun toprağa uygulanabilmesi için gerekli koşullar (devam)

Parametre	Açıklama
Escherichia coli	Arıtma çamurunun stabilizasyonu sonucu en az 2 Log10 (% 99) indirgenmesi sağlanmalıdır
İçme ve kullanma suyu temin edilen kaynaklara mesafe	Çamurun uygulanacağı alan su kaynağına minimum 300 m uzaklıkta olmalıdır

Çizelge 2.4. Toprakta kullanılabilecek çamurun ağır metal sınır değerleri (Anonim 2010c)

Parametre	Sınır Değer (mg/kg)
Bakır	1000
Civa	10
Çinko	2500
Kadmiyum	10
Krom	1000
Kurşun	750
Nikel	300

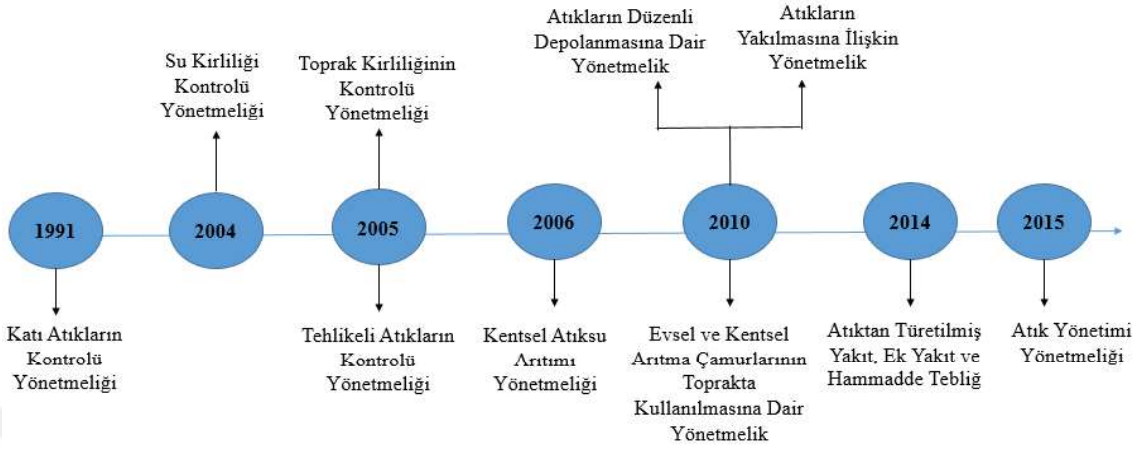
20 Haziran 2014 tarih ve 29036 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği' nde 23 Aralık 2014 tarihinde yapılan değişiklikle arıtma çamurlarının ek yakıt olarak kullanılabilmesi için nem içeriklerinin maksimum % 50 olması gerektiği belirtilmiştir (Anonim 2014).

2 Nisan 2015 tarih ve 29314 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan Atık Yönetimi Yönetmeliği' nin EK-4' ünde arıtma çamurlarının sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir (Anonim 2015b).

Mevcut mevzuatta yürürlükte olan yönetmelikler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik
- Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik
- Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik
- Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği
- Atık Yönetimi Yönetmeliği

Şekil 2.3' te arıtma çamurlarıyla ilgili Türkiye' deki yasal mevzuatın tarihsel gelişimi gösterilmektedir.



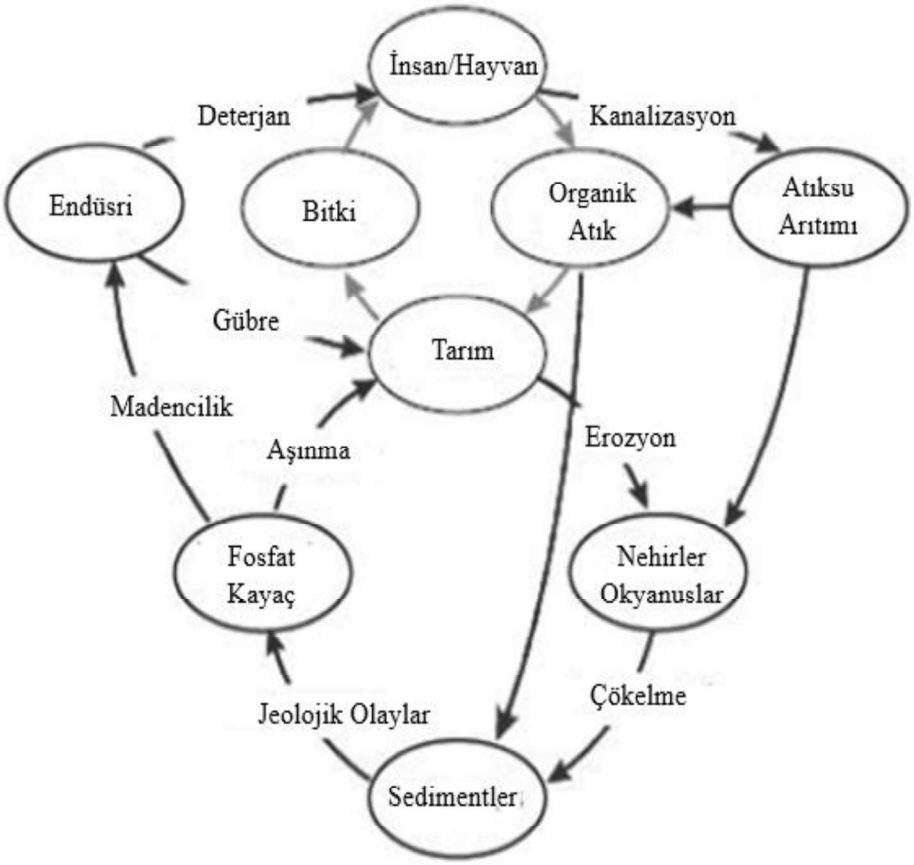
Şekil 2.3. Arıtma çamurlarıyla ilgili mevzuatın tarihsel gelişimi

2.4. Fosfor Minerali

Fosfor, 1180 ppm konsantrasyon ile litosferde bulunan 11. element olan (Smil 2000), sınırlı bir kaynaktır (Smil 2000, Biswas ve ark. 2009). Fosfor, DNA, RNA, ATP ve ADP yapısında bulunmaktadır (Oelkers ve Valsami-Jones 2008). Bu sebeple fiziksel ve biyokimyasal süreçlerin yürütülmesinde rol oynar (Cooper ve ark. 2018), yerinin doldurulması mümkün değildir (Biswas ve ark. 2009, Bindraban ve ark. 2020), yenilenemezdir (Li ve ark. 2015) ve yaşamın vazgeçilmez bir unsurudur (Gorazda ve ark. 2013). Tüm organizmalar için önem taşıyan bir nütrient ve bitki gelişimi için sınırlayıcı bir faktördür (Biswas ve ark. 2009, Cornel ve Schaum 2009). Bu sebeple bitki büyümesini desteklemek için tarımda gübre ile kullanılmaktadır (Smil 2000).

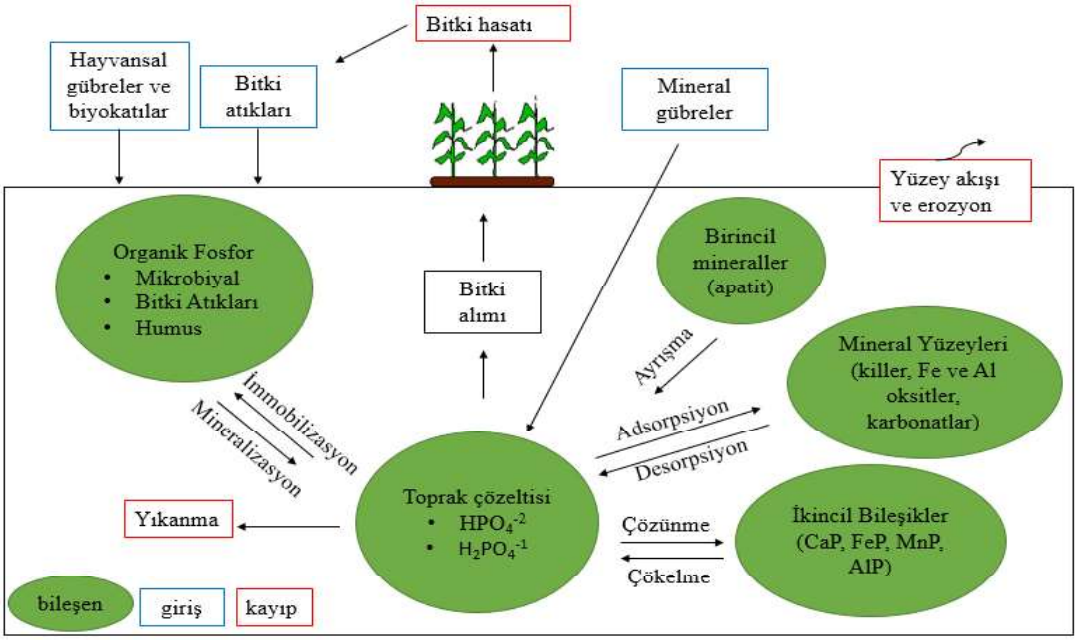
Doğada fosfor döngüsü yavaş gerçekleşen inorganik döngü ve daha hızlı gerçekleşen organik döngü olmak üzere iki kısımda ele alınmaktadır (Kestioğlu 2011). İnorganik döngünün oluşumu milyon yıldan daha uzun sürede gerçekleşmektedir (Cornel ve Schaum 2009). İnorganik döngü fosforun karayla sular arasında taşınmasıyla gerçekleşmektedir. İnsan etkisiyle gerçekleştirilen inorganik ve organik fosfor döngüsü Şekil 2.4' de verilmiştir (Cornel ve Schaum 2009). Kayaçlarda fosfat halinde bulunan fosforun akarsu ve okyanuslara taşınması, aşınma ve erozyonla sağlanmaktadır. Fosfat

kayaçlardan madencilik ile üretilen fosfor endüstride kullanılmaktadır. Endüstriyel üretim sonucu insanlar tarafından kullanılan deterjanlar kanalizasyon sistemiyle atıksu arıtımına iletilmektedir. Gübre ise tarımsal amaçlı kullanılarak fosfor döngüsüne dahil edilmektedir.



Şekil 2.4. Organik ve inorganik fosfor döngüsü (Cornel ve Schaum 2009)

Şekil 2.5' de topraktaki fosfor döngüsü şematik olarak gösterilmektedir (Clay ve Reitsma 2009)



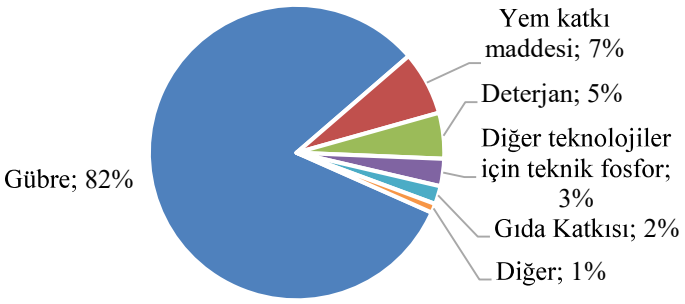
Şekil 2.5. Toprakta fosfor döngüsü (Clay ve Reitsma 2009)

Yeraltı ve yüzeysel sulara topraktan tek yönlü olarak inorganik fosfat bileşikleri aktarılmaktadır (Franz 2008). Sularda tortulaşan fosfor jeolojik olaylarla fosfat kayaç oluşturabilmektedir. Ancak bu süreç çok yavaş gerçekleşmektedir. Organik fosfor döngüsü ise canlılar ve toprak aracılığı ile gerçekleşmektedir. Topraktaki fosfor döngüsünde, Şekil 2.5 ele alındığında bitki atıkları ve hayvansal gübrelerle canlı bünyesindeki fosforun toprağa karıştığı, topraktaki fosforun da bitkiler tarafından alınarak döngüye tekrar dahil edildiği görülmektedir. Fosfor, mineral halde $Ca_3(PO_4)_2$, Al ve Fe fosfatlar şeklinde bulunmaktadır. Organik halde ise ATP, fosfolipid, nükleik asit şeklinde bulunan fosforların ortofosfatata (PO_4^{-3}) dönüşmesi biyolojik aktivitelerle gerçekleşmektedir (Kestioğlu 2011). Fosfor uçucu değildir ve gazlarla bileşik oluşturmamaktadır (Franz 2008). Bu sebeple atmosferde fosfor çevrimi gerçekleşmez ve fosfor döngüsü sadece karalar ve sular arasında gerçekleşmektedir (Kestioğlu 2011).

2.4.1. Fosfor Önemi ve Kullanım Alanları

Fosfat kayaçlar, gübre, kimyasal ürünler, pil, fosforik asit, deterjan üretiminde kullanılmaktadır (Gorazda ve ark. 2019) ve endüstride önemli yer kaplamaktadır (Biswas

ve ark. 2009). Fosfat kayaçların başlıca kullanım alanlarına göre oranları Şekil 2.6' da görülmektedir (Gorazda ve ark. 2019).



Şekil 2.6. Fosfat kayaçların kullanım alanları (Gorazda ve ark. 2019)

Şekil 2.6' da fosfat kayaçların başlıca kullanım alanının gübre sektörü olduğu görülmektedir. Smil (2000) ve Brunner (2010) de fosforun öncelikli kullanım alanının tarım olduğunu belirtmiştir. Fosforlu gübre talebinin nüfus artışı ve tarımdaki uygulamalar sebebiyle artış göstermesi beklenmektedir (Bouwman ve ark. 2013). Ancak artan fosfor talebine karşın azalan fosfor hammadde kaynakları fosforlu gübre üretim maliyetini artırabilir (Van Vuuren ve ark. 2010). Fosfor gübreleri genellikle fosfat kayaçlardan üretilmektedir (Biswas ve ark. 2009, Filippelli 2011). Fosfat kayaçların fosfor içeriği % 5-40 aralığında değişmektedir (Donatello ve ark. 2010b).

2.4.2. Fosfor Rezervlerinin Durumu ve Fosfor Üretimi

Fosfat kayaçlarından fosfor üretimi termal metodla ve yaş metodla gerçekleştirilmektedir. Termal yöntemle fosfor üretimi için fosfor kayası, kok ve kuvars fırında ergitilir (Franz 2008). Bu işlem elektrik ark ocağında 1200-1500 ^{0}C' de gerçekleştirilir (Donatello ve Cheeseman 2013). Reaksiyon denklem 2.1' de verilmiştir.

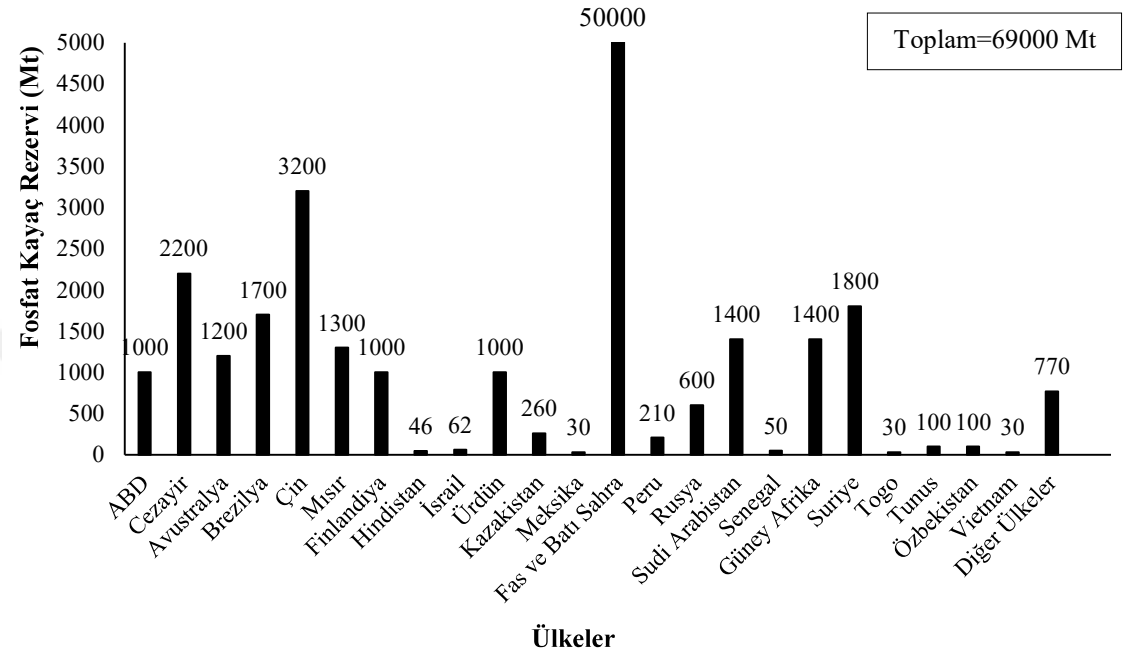
$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C _ 6CaSiO_3 + 4P + 10CO \quad (2.1)$$

Yaş yöntemle fosfor üretiminde fosfat kayası inorganik asitte çözündürülür. Bu metodun reaksiyonları Denklem 2.2 ve 2.3' de verilmiştir.

$$2Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 4H_3PO_{4(aq)} _ 3Ca(H_2PO_4)_{2(aq)} \quad (2.2)$$

$$Ca(H_2PO_4)_{2(aq)} + 3H_2SO_{4(aq)} _ \ 3CaSO_{4(s)} + 6H_3PO_{4(aq)} \quad (2.3)$$

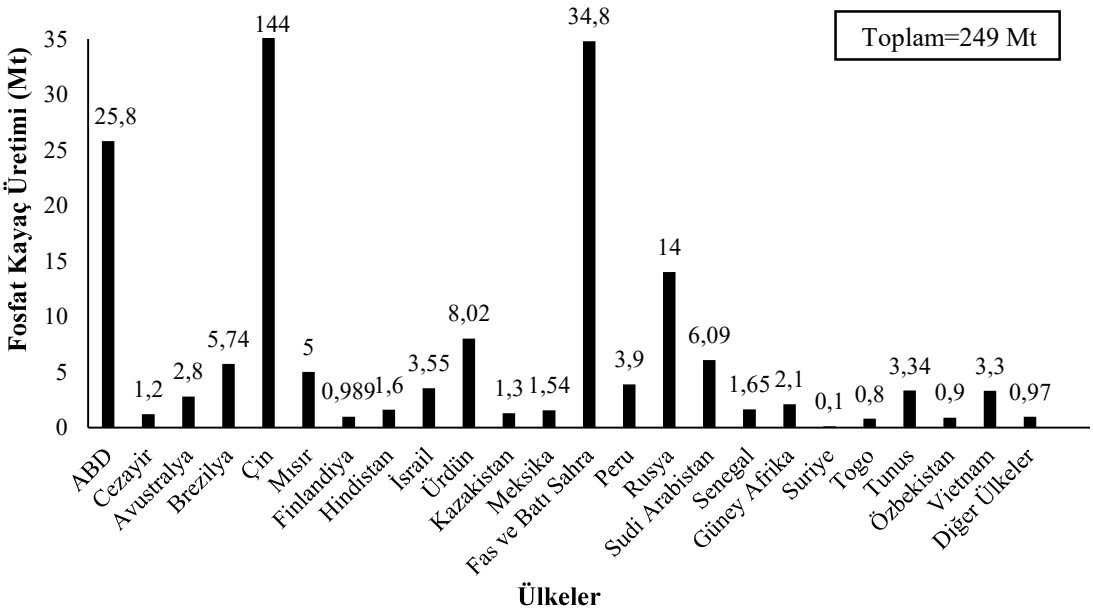
Küresel çapta fosfat kayaçların rezerv dağılımları Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7. Ülkelere göre fosfat kayaçların rezerv dağılımları (USGS 2020)

Fosfor varlığı farklı coğrafyalarda, farklı düzeylerde karşımıza çıkmaktadır. Küresel fosfat rezervinin 69000 milyon ton olduğu tahmin edilme, en büyük fosfat yataklarının Fas ve Batı Sahra, Çin ve Cezayir' de bulunduğu bilinmektedir (USGS 2020). Fosfat rezervlerinin % 72' si Fas ve Batı Sahra' da bulunmaktadır.

Küresel çapta fosfat kayaçların üretim dağılımları Şekil 2.8' de verilmiştir. Dünya' daki toplam fosfat üretiminin 249 milyon ton (USGS 2020) olduğu, bu oranın dünyadaki toplam rezervin % 0,36' sını oluşturduğu bilinmektedir. Fosfat üreten başlıca ülkeler Çin, Fas ve Batı Sahra, Amerika ve Rusya' dır. Fosfat kayaç üretiminin % 57,8' i Çin' de gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.8. Ülkelere göre fosfat kayaç üretim dağılımları (USGS 2020)

2.5. Fosfor Geri Kazanımının Önemi

Fosfat varlığının ülkeden ülkeye değişmesi (USGS 2020) ve fosfora duyulan ihtiyacın giderek artması (Li ve ark. 2015) fosforun geri kazanım ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Fosfat kayaçlar, Avrupa Toplulukları Komisyonu tarafından hazırlanan kritik hammaddeler raporunda yer alan 30 hammaddedendir (Anonim 2020). Fosfat rezervlerinin giderek tükenmesi beklenmektedir. Bu süreyle ilgili literatürde çeşitli bilgiler yer almaktadır. Steen (1998) 60-130 yıl, Smil (2000) 80 yıl, Smit ve ark. (2009) 69-100 yıl , Vaccari (2009) 90 yıl içinde rezervlerin tükenmesinin beklendiğini belirtmiştir. Fosforun sınırlı bir kaynak olması, fosfor geri kazanım ihtiyacını doğurmaktadır. Bu sebeple alternatif fosfor kaynakları araştırılmaya başlanmıştır. Fosfor geri kazanım potansiyeli olan çeşitli kaynaklar mevcuttur. Bu kaynaklara örnek olarak atıksu (Egle ve ark. 2016), belediye katı atık uçucu külü (Kalmykova ve Karlfeldt Fedje 2013), domuz gübresi (Azuara ve ark. 2013, Szögi ve ark. 2015) ve mandıra gübresi (Jin ve ark. 2009) verilebilir. Arıtma çamurları da alternatif bir fosfor kaynağı (Stark ve ark. 2006, Shiba ve Ntuli 2017, Selçuk Kuşçu ve Çelik 2019) olarak dikkat çekmektedir. Çeşitli kaynaklardan fosfor geri kazanımının gelecekte küresel nüfusün gıda üretimi için önemli bir kaynak olabileceği öngörülmektedir (Kroiss 2004).

2.6. Arıtma Çamurunun Yakılması Sonucu Oluşan Küllerin Yönetimi

Dünya çapında yıllık 1,7 milyon ton arıtma çamuru külü oluştuğu tahmin edilmektedir (Donatello ve Cheeseman 2013). Arıtma çamurlarının yakılması sonucu oluşan küllerin çevresel etkileri düşünülerek yönetilmesi gerekmektedir. Küllerin yönetiminde depolama yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Ancak sınırlı depolama alanları ve çevresel etkiler sebebiyle alternatif yönetim seçeneklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Külün yönetiminde geri kazanım teşvik edilmelidir. Arıtma çamuru külü çimentolu malzemeye benzer kimyasal bileşime sahiptir ve yapı malzemesi olarak değerlendirilmeye olanak sağlar (Cong ve ark. 2020). Kullanım alanlarına asfalt uygulaması (Sayed ve ark. 1995), tuğla (Lin ve Weng 2001), agrega ve hafif agrega (Wang ve ark. 2005) üretimi örnek verilebilir.

Arıtma çamuru külünün fosfor içeriğinden dolayı fosfor geri kazanımında alternatif kaynak olarak kullanımı da (Franz 2008, Guedes ve ark. 2014, Herzel ve ark. 2016) külün yönetim seçeneği olarak değerlendirilebilmektedir.

2.7. Arıtma Çamuru Külünde Fosfor Varlığı ve Geri Kazanımı

2.7.1. Arıtma Çamurlarının Fosfor Kaynağı

Atıksuların içerdiği fosfatın giderilmesi için kullanılan teknolojiler, arıtma çamurunun fosfat içermesine sebep olmaktadır (Franz 2008). Atıksudaki fosforun biyolojik giderimi ve kimyasal çöktürme sonucu fosforun yaklaşık olarak % 90' ı arıtma çamurunda ortaya çıkmaktadır (Liang ve ark. 2019). Arıtma çamurları yüksek oranda fosfor içeriği ile bitkiler için gübre olarak kullanıma olanak sağlarlar (Liu ve ark. 2020).

Ham ve çürütülmüş çamurun fosfor içerik değerleri Çizelge 2.5' de verilmiştir (Tchobanoglous ve ark. 2004). Fosfor değeri ham ön çökeltim çamurunda % 0,8-2,8 aralığında, çürütülmüş ön çökeltim çamurunda % 1,5-4 aralığında, aktif çamurda ise % 2,8-11 aralığında değişmektedir.

Çizelge 2.5. Ham ve çürütülmüş çamurun fosfor içeriği (Tchobanoglous ve ark. 2004)

Çamur Tipi	**Fosfor Değeri (P_2O_5, %KM)**	
Ham Ön Çökeltim Çamuru	Aralık	0,8-2,8
	Tipik	1,6
Çürütülmüş Ön Çökeltim Çamuru	Aralık	1,5-4
	Tipik	2,5
Aktif Çamur	Aralık	2,8-11

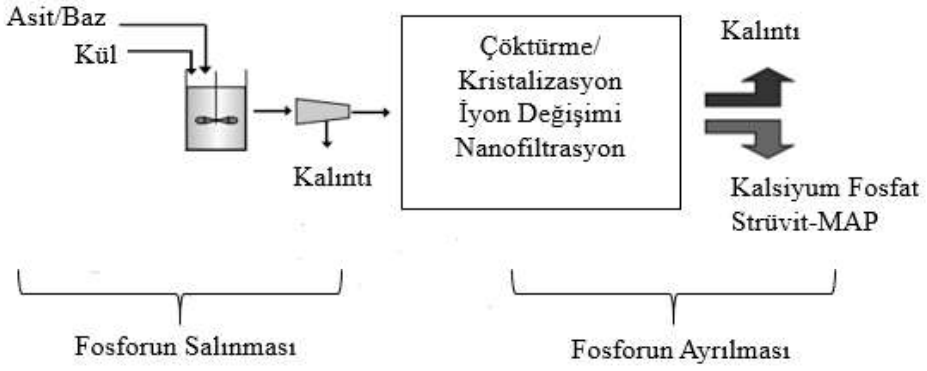
Arıtma çamurları yüksek oranda fosfor içermelerine (Peccia ve Westerhoff 2015) karşın, yüksek düzeyde ağır metal içermeleri (Adam ve ark. 2009, Lim ve Kim 2017), çamurun yüksek su ve organik madde içeriği çamurun tarım arazilerine uygulanmasında engel oluşturmaktadır (Schipper ve ark. 2004, Donatello ve Cheeseman 2013). Arıtma çamuru külü ise yüksek fosfor içeriği ve düşük nem içeriği ile fosfor geri kazanımı için umut vadeden bir kaynaktır (Atienza-Martínez ve ark. 2014). Literatürdeki çeşitli çalışmalardan elde edilen verilere göre arıtma çamuru külünün P_2O_5 içeriği % 8,9-25,7 aralığında rapor edilmektedir (Coutand ve ark. 2006, Stark ve ark. 2006, Franz 2008, Adam ve ark. 2009, Xu ve ark. 2012, Li ve ark. 2018, Wang ve ark. 2018). Küldeki fosfat içeriği atıksu karakteristiğine ve arıtma teknolojisine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Xu ve ark. 2012). Yüksek fosfor içeriğine rağmen arıtma çamuru külü yüksek seviyede ağır metal içermektedir (Adam ve ark. 2009, Donatello ve Cheeseman 2013, Nowak ve ark. 2013). Yasal sınır değerlerin üzerinde görülebilen ağır metal seviyesi, küllerin doğrudan gübre amaçlı kullanımına engel oluşturmaktadır (Franz 2008). Arıtma çamuru külündeki fosfor genellikle alüminyum, demir ve kalsiyum fosfat şeklinde bulunmaktadır (Rolewicz ve ark. 2018).

Arıtma çamuru külündeki fosfordan faydalanmak için fosfor geri kazanımıyla ilgili çeşitli yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Külden fosfor geri kazanımında kullanılan yöntemler ıslak kimyasal süreç (Biswas ve ark. 2009, Gorazda ve ark. 2016, Abis ve ark. 2018, Fang ve ark. 2018a) , termokimyasal ekstraksiyon (Adam ve ark. 2009, Herzel ve ark. 2016) ve elektrodiyalitik yöntem (Guedes ve ark. 2014) olarak sıralanabilmektedir.

2.7.2. Islak Kimyasal Yöntem

Islak kimyasal yöntem literatürde kimyasal ekstraksiyon olarak da geçmektedir. Islak kimyasal yöntemde kimyasalın seçilen konsantrasyonda çözeltisi hazırlanarak, belirlenen katı/sıvı oranında külle ekstrakte edilmektedir. Sıvıdaki fosfor miktarı incelenerek, fosfor geri kazanım olanakları araştırılmaktadır. Bu yöntemde kimyasal olarak asit, baz, şelat ajanı kullanılabilmektedir. Asit ile ekstraksiyon yönteminde H_2SO_4 (Fang ve ark. 2018a,b, Li ve ark. 2018), HCl (Stark ve ark. 2006, Biswas ve ark. 2009), HNO_3 (Fang ve ark. 2018a, Li ve ark. 2018) , $C_6H_8O_7$ (Fang ve ark. 2018a, Li ve ark. 2018), $H_2C_2O_4$ (Fang ve ark. 2018a, Li ve ark. 2018) kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur. Baz ile ekstraksiyonda NaOH kullanılmaktadır (Stark ve ark. 2006, Biswas ve ark. 2009). Fang ve ark. (2018a) tarafından şelat ajanı olarak EDTA ve EDTMP kullanılarak çalışma yapılmıştır. Li ve ark. (2018) şelat ajanlarının asitlere göre daha az (% 30' dan az) fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirdiğini belirtmiştir. Islak kimyasal yöntemde fosforun ekstrakte edilmesinin yanı sıra, ağır metallerin de ekstrakte edilmesi (Stark ve ark. 2006, Biswas ve ark. 2009, Fang ve ark. 2018a,b) dezavantaj oluşturmaktadır. Biswas ve ark. (2009) arıtma çamuru külüne H_2SO_4, HCl, NaOH ile 0,01 mol/L-2 mol/L konsantrasyonlarda dakikada 140 rpm ile ekstraksiyon işlemi uygulamıştır. Çalışmada H_2SO_4 ve HCl ile fosforun tamamına yakının külden süzüldüğünü, NaOH' da ise bu oranın % 40' a yakın olduğu belirtilmiştir.

Şekil 2.9' da arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanım mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.9. Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımı (Cornel ve Schaum 2009)

Şekil 2.9' da görüldüğü gibi arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımı için önce küldeki fosforun açığa çıkarılması gerekmektedir. Bunun için kül asit ya da bazla ekstrakte edilmektedir. Ekstraksiyon işleminden sonra kalıntı ve fosforca zengin sıvı oluşmaktadır. Fosforca zengin sıvıdaki fosforun elde edilmesi için iyon değişimi, nanofiltrasyon gibi işlemler uygulandıktan sonra çöktürme/kristalizasyon yöntemiyle fosfor kalsiyum fosfat ya da strüvit olarak elde edilmektedir (Cornel ve Schaum 2009).

2.7.3. Kristalizasyon/Çöktürme

Kimyasal ekstraksiyon işleminden sonra fosforca zengin sıvıya kristalizasyon/çöktürme uygulanarak fosfor, magnezyum amonyom fosfat ve kalsiyum fosfat formunda da elde edilmektedir. Strüvit yüksek fosfat ve amonyum içeren gübre türüdür (Cai ve ark. 2020). Strüvit üretiminde ekonomik kazanç sağlamak için alternatif hammadde kaynakları araştırılmaktadır ve arıtma çamuru külü alternatif bir hammaddedir (Thant Zin ve Kim 2019). Strüvitin kimyasal oluşumu denklem 2.4' deki gibidir (Thant Zin ve Kim 2019).

$$Mg^{+2} + NH^{4+} + HPO_4^{-2} + 6H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + H^+ \qquad (2.4)$$

Başlangıç pH değeri, Mg, N ve P molar oranı strüvit oluşumuna etki eden önemli parametrelerdir (Ariyanto ve ark. 2011). Arıtma çamuru külünden strüvit eldesi için öncelikle küle ıslak ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır. Xu ve ark. (2012) 500 mg arıtma çamuru külünü çeşitli konsantrasyonlarda (0,01 mol/L-0,8 mol/L) dakikada 120 rpm' de 2 saat süreyle HCl ile ekstrakte etmiştir. Ekstraksiyon işleminin ardından karışım süzülüp fosforca zengin sıvı elde edilmiştir. Ekstraksiyon işleminin ardından fosforca zengin sıvıdaki ağır metallerin giderilmesi için sıvıya reçine eklenip dakikada 230 rpm'de 30 dakika karıştırılmıştır. Ağır metalleri giderilen fosforca zengin sıvıya strüvit eldesi için magnezum kaynağı olarak magnezyum klorür ($MgCl_2.6H_2O$), azot kaynağı olarak amonyum klorür (NH_4Cl) ilave edilmiştir. Strüvit eldesi için Mg:N:P molar oranı $MgCl_{2.6}H_2O$ ve NH_4Cl ilavesi ile ayarlanmıştır. Çalışmada Mg:N:P molar oranının 1,05:0,98:1, pH' ın 10 olarak ayarlandığında strüvit eldesinin gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. pH değeri NaOH ile ayarlanıp, karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra strüvit çökeltisi elde etmek için süzülmüştür. Çökeltinin strüvit olduğunun belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi sonrası elde edilen çökeltinin strüvit olduğu

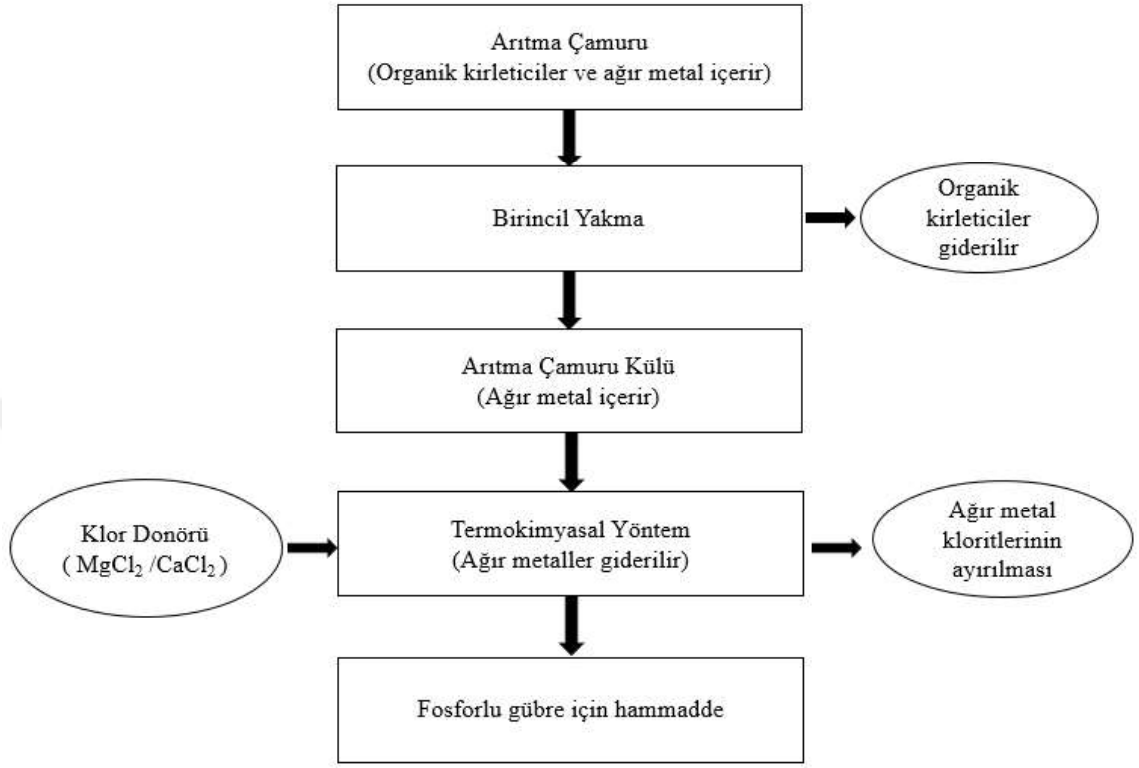
kanıtlanmıştır. Elde edilen strüvit çökeltisinin fosfor biyoyararlanımının yüksek olması ümit vadedici bir yöntem olduğunun göstergesidir.

Franz (2008) tarafından yapılan çalışmada 200 g kül 400 ml asit çözeltisiyle 1200 rpm/dk' da 10 dakika süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra iyon değiştirici reçineyle çözeltiden ağır metaller uzaklaştırılmıştır. 200 ml ağır metalden uzaklaştırılmış fosfor içeren çözeltiye % 20' lik CaO ilave edilerek 1200 rpm' de 15 dakika karıştırılmıştır. Çökelmenin gerçekleşmesi için pH denemeleri yapılmıştır ve çözelti filtre edilmiştir. Çöken kısım 105 °C' de 24 saat kurutulup öğütülerek kimyasal bileşimi ve ağır metal içeriği belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucu değerli bitki besin maddesi olan % 28 P_2O_5, % 5 MgO içeren, ağır metal içeriği düşük olan fosfat çökeltisi elde edildiği belirtilmiştir (Franz 2008). Arıtma çamuru külünden elde edilen fosfatlı gübrenin etkinliğini incelemek için bitkilerde 6 haftalık deneme çalışması yapılmıştır. Külden elde edilen gübrenin kullanıldığı bitki ağırlığının, gübre kullanılmayan bitki ağırlığına göre artış gösterdiği görülmüştür (Franz 2008).

2.7.4. Termokimyasal Yöntem

Zararlı organik maddelerin olmaması, arıtım ihtiyacının az olması ve yüksek verim sağlaması sebebiyle termokimyasal yöntem fosfor geri kazanımında kullanılabilecek bir yöntemdir (Rapf ve ark. 2012). Ancak ıslak kimyasal yönteme göre daha karmaşık bir prosestir. Şekil 2.10' da görüldüğü gibi ilk adımda organik kirleticiler ve ağır metal içeren arıtma çamuru yakılarak, çamurdaki organik kirleticiler giderilmekte ve geriye ağır metal içeren arıtma çamuru külü kalmaktadır (Adam ve ark. 2009). Termokimyaal yöntemde ağır metal içeren küle klor donörü eklenmektedir. Klor donörü olarak $MgCl_2$, $CaCl_2$ kullanılabilmektedir. Klor donörü eklenen küle 800-1000 °C sıcaklıkta termokimyasal işlem uygulanmaktadır. Bu sayede klor donöründeki klor ve ağır metaller ağır metal klorürleri oluşturmaktadırlar. Uçucu ağır metal klorürleri yüksek sıcaklıkta gaz fazına geçerek külden uzaklaştırılmaktadır. Düşük fosfor biyoyararlanımına sahip küle termokimyasal işlem uygulandığında ağır metal gideriminin yanı sıra yüksek fosfor biyoyararlanımı da sağlanmaktadır (Adam ve ark. 2009). Termokimyasal işlemden sonra geriye kalan kül ağır metallerden uzaklaştırıldığı (Herzel ve ark. 2016) ve fosfor

biyoyararlanımı da yüksek olduğundan tarımda gübre olarak kullanılabilecek hammadde elde edilmektedir (Adam ve ark. 2009).



Şekil 2.10. Termokimyasal yöntem prensibi (Adam ve ark. 2009)

AshDec, Mephrec, ATZ olarak isimlendirilen proseslerde termokimyasal yöntem kullanılmaktadır (Rapf ve ark. 2012). Termokimyasal yöntem kullanılan RecoPhos prosesi klasik fosfor üretim prensibine dayanarak, elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilmektedir (Rapf ve ark. 2012). Termokimyasal yöntemler kendi aralarında çeşitli farklılık gösterse dahi, ağır metalden arındırılmış, gübre amaçlı kullanılabilecek fosfor içerikli ürün oluşumunu sağlamaktadırlar (Rapf ve ark. 2012).

Çizelge 2.6' da arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımıyla ilgili yapılan çalışmalar, uygulanan metodun prensibi, sonrasında oluşan ürün veya metodun etkisine göre özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanım yöntemleri

Metod	Referans	Prensip	Etki/Ürün
Kimyasal Ekstraksiyon (Asit liçi)	Stark ve ark. 2006	HCl ile ekstraksiyon. Ekstrakte edilen fosfor miktarının incelenmesi.	1 M HCl' de % 80'den fazla fosfor salımı gerçekleşmiştir. Fosforun yanı sıra ağır metaller de ekstrakte edilmiştir.
Kimyasal Ekstraksiyon (Baz liçi)	Stark ve ark. 2006	NaOH ile ekstraksiyon. Ekstrakte edilen fosfor miktarının incelenmesi.	1 M NaOH'da % 50'den fazla fosfor salımı gerçekleşmiştir. Ekstrakte edilen ağır metal salımının da asit liçine göre daha az olduğu belirlenmiştir.
Kalsiyum Fosfat Çöktürme	Franz 2008	H_2SO_4 ile ekstraksiyon. İyon değişimi ile ağır metallerin çözeltiden uzaklaştırılması. Kireç suyu kullanılarak kalsiyum fosfatın çöktürülmesi.	Kalsiyum fosfat gübresi (yüksek fosfor, düşük ağır metal seviyesine sahip)
Strüvit Çöktürme	Xu ve ark. 2012	HCl ile ekstraksiyon. İyon değişimi ile ağır metallerin uzaklaştırılması. $MgCl_2.6H_2O$ ve NH_4Cl ilavesi. Mg:N:P oranı ve pH ayarlanması	Strüvit eldesi (Yüksek fosfor biyoyararlanımına, düşük ağır metal seviyesine sahip)
Kimyasal Ekstraksiyon (Şelat ajanı liçi)	Li ve ark. 2018	Şelat ajanları (EDTA and EDTMP) ile ekstraksiyon. Ekstrakte edilen fosfor miktarı incelenmiştir.	EDTA'da yaklaşık % 25, EDTMP'de %15 fosfor ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Ağır metal oranının da düşük olduğu belirlenmiştir.
Termokimyasal Proses	Adam ve ark. 2009	Külün klor donorüyle ($MgCl_2/CaCl_2$) karıştırılması. 1000 ^oC sıcaklıkta ağır metallerin, ağır metal klorürleri şeklinde uçucu forma dönüştürülerek külden uzaklaştırılması.	Gübre olarak kullanılabilecek kül (biyoyararlanımı yüksek, ağır metal içermeyen)
Elektrodiyalitik Proses	Guedes ve ark. 2014	H_2SO_4 ile ekstraksiyon. Çözeltideki fosforun anot elektrota, ağır metallerin katot elektrota taşınması.	Fosforca zengin çözelti (düşük ağır metal içeren)

Arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımında kullanılan çeşitli özel prosesler de mevcuttur. Bu prosesler Çizelge 2.7' de özetlenmiştir.

Çizelge 2.7. Külden fosfor geri kazanımında kullanılan prosesler

Proses	Kaynak	Prensip	Fosfor	Ürün
AshDEC	Nieminen 2010	Termokimyasal ($CaCl_2$ veya $MgCl_2$ ile)	>%95 (Kabbe 2015)	Gübre olarak kullanılabilecek kül
Sephos	Cornel ve Schaum 2009	Kimyasal ekstraksiyon(Asit ile) pH ayarı ile $AlPO_4$ çöktürülmesi	-	$AlPO_4$
Advanced Sephos	Cornel ve Schaum 2009	Kimyasal ekstraksiyon(Asit ile) Ca ilavesi ile kalsiyum fosfat çöktürülmesi	-	$Ca_3(PO_4)_2$
Bio-con	Nieminen 2010	Kimyasal ekstraksiyon (Asit ile) İyon değişimi	-	H_3PO_4
Pash	Nieminen 2010	Kimyasal ekstraksiyon (Asit ile) Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ağır metallerin ayrılması Fosfor bileşiklerinin çöktürülmesi	-	$Ca_3(PO_4)_2$ / $Mg_3(PO_4)_2$
EcoPhos	Egle ve ark. 2016	Kimyasal ekstraksiyon (Asit ile) İyon değişimi	95% (Egle ve ark. 2016)	H_3PO_4
LeachPhos	Egle ve ark. 2016	Kimyasal ekstraksiyon (Asit ile) CaO/NaOH ile fosfat çöktürülmesi	%70-80 (Egle ve ark. 2016)	$Ca_3(PO_4)_2$
Mephrec	Nieminen 2010	Metalürjik metod	%80 (Kabbe 2015)	Fosforca zengin kül
Thermphos	Schipper ve ark. 2004	Termoelektrik (elektrik ark fırın 1500 ^oC)	-	$P_4/FePO_4$

Çizelge 2.7' de külden fosfor geri kazanımında kullanılan özel prosesler verilmiştir. AshDEC prosesinde termokimyasal yöntem ile ağır metaller külden uzaklaştırılmaktadır. Proses ile yüksek fosfor biyoyararlanımına, düşük ağır metal seviyesine sahip kül elde edilmektedir (Nieminen 2010). Sephos prosesinde arıtma çamuru külü sülfürik asit ile 1,5 sabit pH' da karıştırılmaktadır. Sonraki adımda NaOH kullanılarak pH' ın 3,5' e getirilmesi ile $AlPO_4$ çöktürülmesi sağlanmaktadır (Cornel ve Schaum 2009). Advanced Sephos prosesinde NaOH ilavesi ile alüminyum fosfattaki hem alüminyum hem fosfor çözdürülmektedir. Ca ilavesi ile kalsiyum fosfat çöktürülmektedir (Cornel ve Schaum 2009). Biocon prosesinde küle H_2SO_4 ile ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır. Ardından iyon değişimi için kolonlardan geçirilmektedir. İlk olarak katyon değiştiricide HCl rejenerasyonu ile $FeCl_3$ elde edilmektedir. Anyon değiştiricide H_2SO_4 ve NaOH rejenerasyonu ile $KHSO_4$ elde edilmektedir. Son anyon değiştiricide ise H_2SO_4

rejenerasyonu ile fosforik asit elde edilmektedir (Nieminen 2010). Pash prosesinde küle HCl ile ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır. Ağır metallerin ayrılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmektedir. Son olarak fosfor bileşiklerinin çöktürülmesi sağlanır (Nieminen 2010). Thermphos prosesinde arıtma çamuru külü, fosfor üretiminde fosfat kayasına alternatif olarak kullanılmaktadır (Schipper ve ark. 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında, Bursa ilinde faaliyet gösteren Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi (BUSKİ) bünyesindeki çamur yakma tesisinden temin edilen arıtma çamuru külü kullanılmıştır.

Çamurun kaynağını oluşturan tesis olan BUSKİ Doğu Atıksu Arıtma Tesisinde azot ve fosfor giderimi 5 basamaklı BARDENPHO prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Proses sonucunda fosfor içeriği yüksek çamur oluşmaktadır. Tesise ait görüntü Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. BUSKİ doğu atıksu arıtma tesisi

BUSKİ çamur yakma tesisine ait görüntü Şekil 3.2' de verilmiştir.



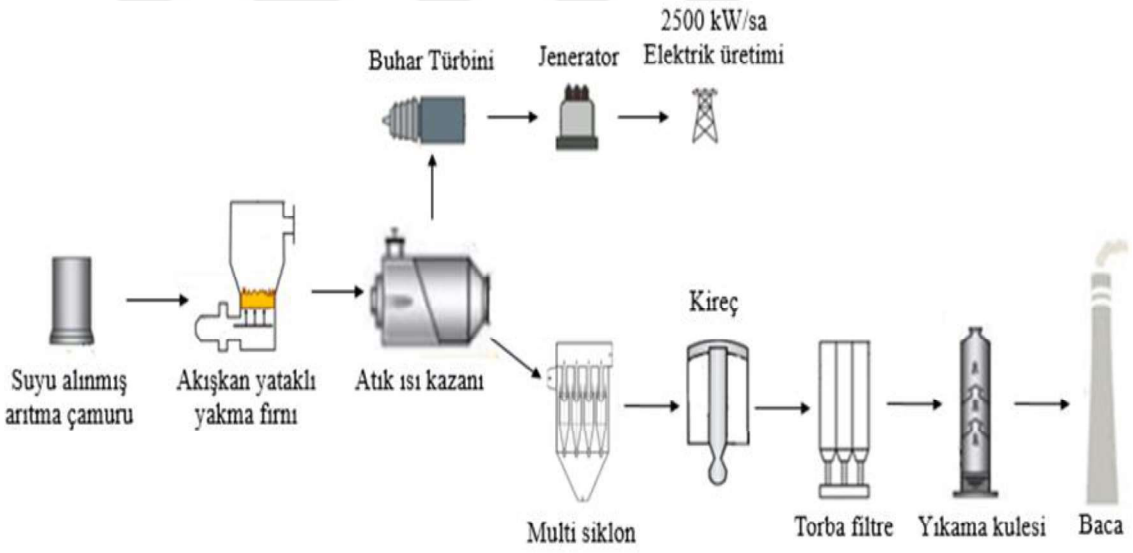
Şekil 3.2. BUSKİ akışkan yataklı çamur yakma ve enerji geri kazanım tesisi

BUSKİ atıksu arıtma tesisinde oluşan çamur dekantörde susuzlaştırılarak, % 22-26 kuruluğa ulaştırılmaktadır. Susuzlaştırılan çamur kantarlarla tartılıp, öncelikle 3000 m^3 hacimli yeraltı silolarına, ardından 118 m^3 hacimli yerüstü silolarına aktarılmaktadır. Silolarda çamurdan kaynaklanan kokunun giderimi biyofiltre ile gerçekleştirilmektedir. Silolardaki çamur akışkan yataklı fırına iletilmektedir. Çamurun kalorifik değeri 3600 kcal/kg' dır. Akışkan yataklı fırının altına, blower kullanılarak 588 °C' deki sıcak hava verilmektedir. Sıcak hava sayesinde fırın içerisindeki kum akışkan hale gelmektedir. Fırındaki sıcak kum ve yanma havasıyla karışan çamur 868 °C' de 5 saniye yanarak inert külü oluşturmaktadır.

Baca gazındaki ısıl enerjinin geri kazanımı ısı eşanjörleri kullanılarak 588 °C' ye ısıtılan havanın kazana geri beslenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Geri besleme sayesinde yanma işleminin sürekliliği sağlanmaktadır. Sıcaklığı 658 ^{0}C' ye düşen baca gazı, atık ısı kazanına iletilmektedir. Bu aşamada 41 bar basınç ve 450 °C' de 12 ton/saat buhar üretilmektedir. Üretilen buhar ile buhar türbininde 2500 kW/saat elektirik üretimi gerçekleştirilmektedir.

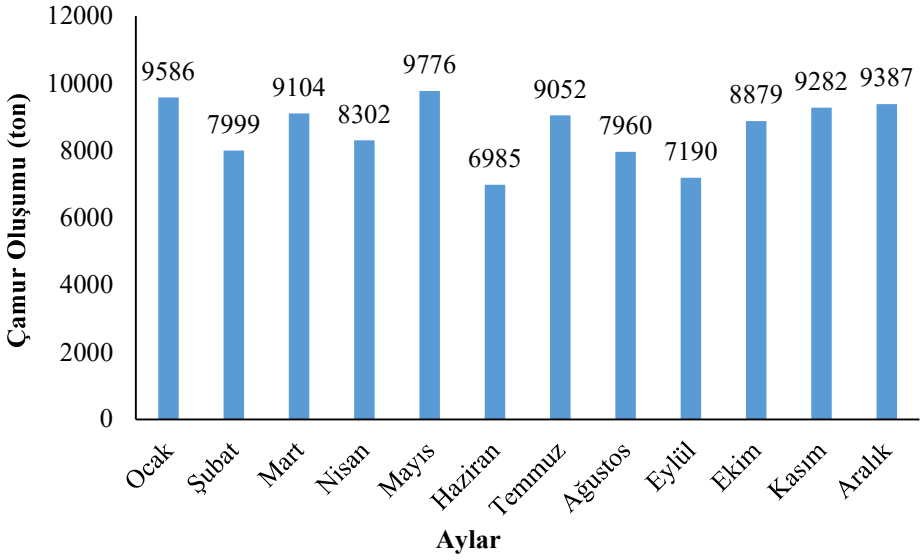
Atık ısı kazanında oluşan toz içeren baca gazı partikül giderimi için öncelikle 81 küçük siklondan oluşan multisiklona gönderilmektedir. Patikül giderim oranı % 75-85 olan multisiklonda boyutu 4 mikron üzerinde olan partiküller tutulmaktadır. Multisiklon çıkışında kireç dozajıyla SO_2 giderimi sağlanmaktadır. Ardından 352 tane torba içeren torba filtrede partikül giderimi gerçekleştirilmektedir. Torba filtrede tıkanma olması durumunda diğer filtre kopartmanları faaliyetlerine devam ederken tıkanan filtre hava jetiyle temizlenmektedir. Emisyon kontrolünde nihai partikül giderimi için baca gazı, dolgu yataklı yıkama kulesine iletilmektedir. Baca gazının atmosfere iletilmesi 40 m yüksekliğindeki bacayla sağlanmaktadır. Baca gazlarının yönetmelikteki değerlere uygunluğu sürekli emisyon kontrol sistemi ile incelenmektedir.

BUSKİ çamur yakma tesisinin akım şeması Şekil 3.3' de gösterilmiştir.

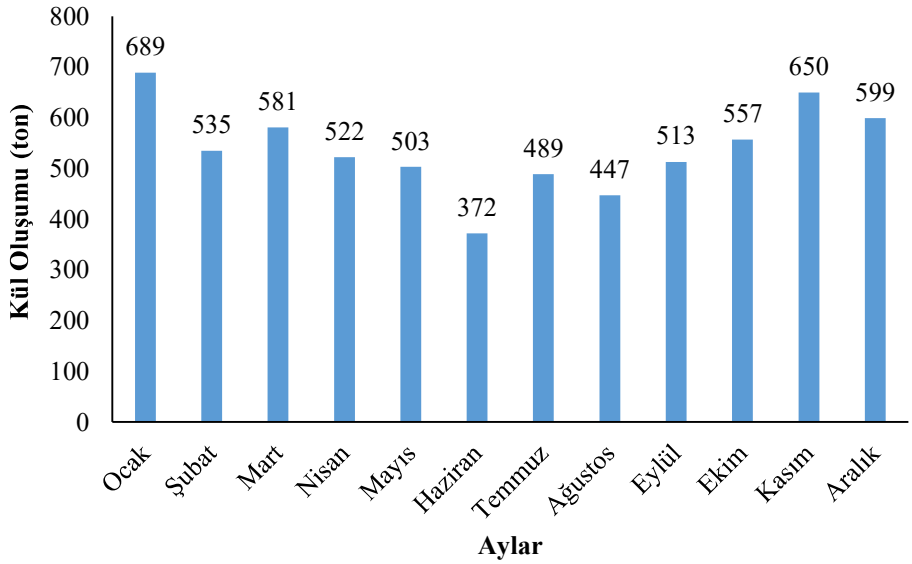


Şekil 3.3. BUSKİ çamur yakma tesisi akım şeması

2019 yılında BUSKİ doğu atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamuru miktarının aylara göre dağılımı Şekil 3.4' de, BUSKİ çamur yakma tesisinde oluşan küllerin aylara göre dağılımı ise Şekil 3.5'de görülmektedir.



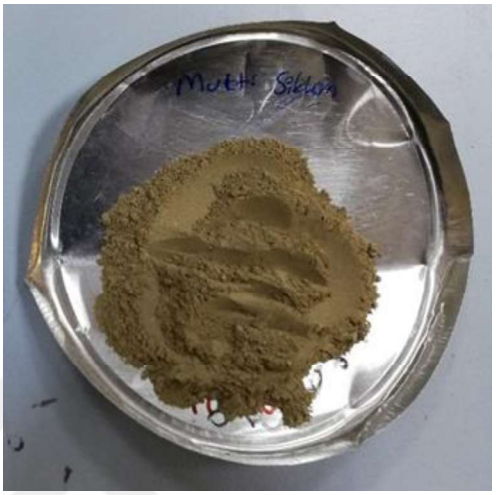
Şekil 3.4. BUSKİ atıksu arıtma tesisinde oluşan yıllık çamur miktarı



Şekil 3.5. BUSKİ çamur yakma tesisinde oluşan yıllık kül miktarı

Şekil 3.4' de 2019 yılı itibariyle BUSKİ doğu atıksu arıtma tesisinde 103502 ton/yıl çamur oluştuğu, Şekil 3.5' de 2019 yılı itibariyle BUSKİ çamur yakma tesisinde ise 6457 ton/yıl arıtma çamuru külü oluştuğu görülmektedir. Tesiste yakılan arıtma çamuru ve oluşan kül miktarı aylara göre değişiklik göstermektedir. Çamur yakma prosesi ile ağırlık olarak olarak % 94 azalma olmuştur.

BUSKİ çamur yakma tesisinde oluşan küllerin yönetimi için mevcut durumda düzenli depolama yöntemi kullanılmaktadır. Deneysel çalışmada kullanılan kül numuneleri baca gazı arıtımı gerçekleştirilen torba filtre ünitesi ve multisiklon ünitesi olmak üzere iki farklı kaynaktan temin edilmiştir. Kül numuneleri Şekil 3.6'da verilmiştir.

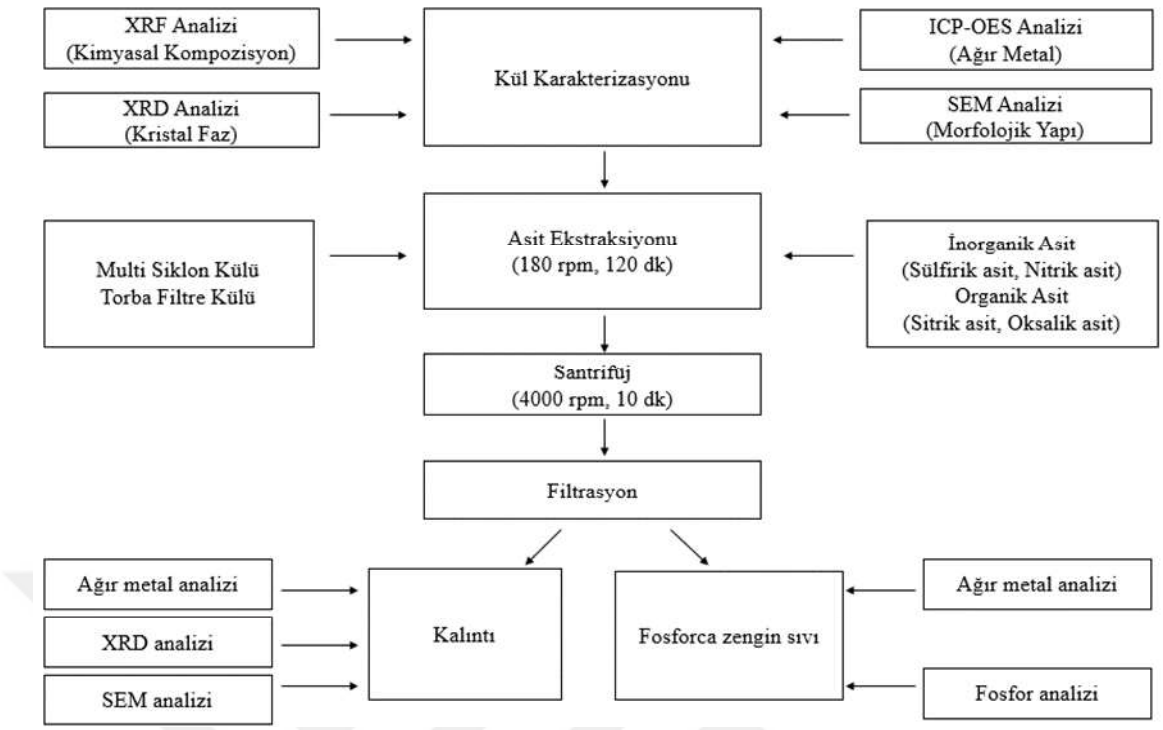
(a)  (b) 

Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan küller a) Torba filtre külü b) Multisiklon külü

Sülfürik asit, nitrik asit, oksalik asit, sitrik asit dahil olmak üzere çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Merck Grup firmasından temin edilmiştir.

3.2.Yöntem

Deneysel çalışmalar öncesinde çalışmada kullanılan külün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kül karakterizasyonu için XRF analizi, XRD analizi, ICP-OES analizi, SEM-EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Külden fosfor geri kazanımı için asit ekstraksiyonu uygulanmıştır. Asit ekstraksiyonu sonrası katı ve sıvı faz ayrımı yapılarak çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Asit ekstraksiyonu sonrasında sıvı fazda fosfor analizi ve ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı fazdan ayrılan kalıntı katı fazda ise XRD analizi, ICP-OES analizi, SEM-EDS analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan deneysel yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7. Deneysel prosedür

3.2.1. Kimyasal Kompozisyon

Külün kimyasal kompozisyonu XRF cihazı (ARL 8660 Termo elektron tipi X-ray ışını floresan spektroskopisi, İsviçre) ile analiz edilmiştir.

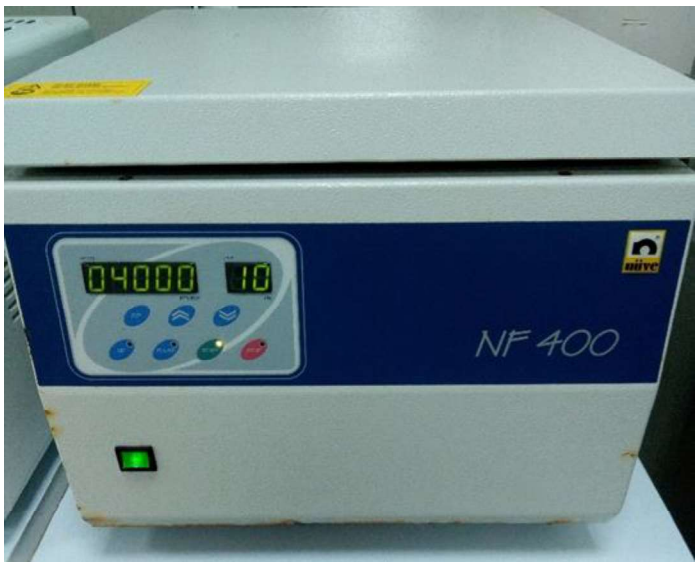
3.2.2. Asit Ekstraksiyonu

Çalışma kapsamında külden fosfor geri kazanımı için kimyasal ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. İnorganik asit olarak sülfürik asit ve nitrik asit, organik asit olarak sitrik asit ve oksalik asit seçilmiştir. Bu asitlerin, 0,1 Molar, 0,2 Molar, 0,5 Molar ve 1 Molar olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmıştır. Deneysel dizaynda katı/sıvı (mg/ml) oranı 1/20 olarak uygulanmıştır (Fang ve ark. 2018a). 2 gram kül tartılarak, 40 ml asit çözeltisi eklenmiştir. Asit ekstraksiyonu için kül ve asit çözeltisi orbital çalkalayıcıda 2 saat süreyle 180 rpm' de çalkalanmıştır. Çalışmada asit ekstraksiyonuna ek olarak saf su ile de aynı işlem gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yatay çalkalayıcı Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8. Stuart marka orbital çalkalayıcı

Asit ekstraksiyonun ardından karışım santrifüj tüplerine aktarılmış ve 10 dakika süre ile 4000 rpm' de santrifüj edilmiştir (Fang ve ark. 2018a). Kullanılan santrifüj cihazı Şekil 3.9' da verilmiştir. Santrifüj işlemi ile iki faz haline gelen karışım filtre kağıdı ile süzülerek katı ve sıvı faz olarak birbirinden ayrılmıştır. Asit ekstraksiyonu ile küldeki fosforun sıvı faza geçmesi sağlanmıştır.



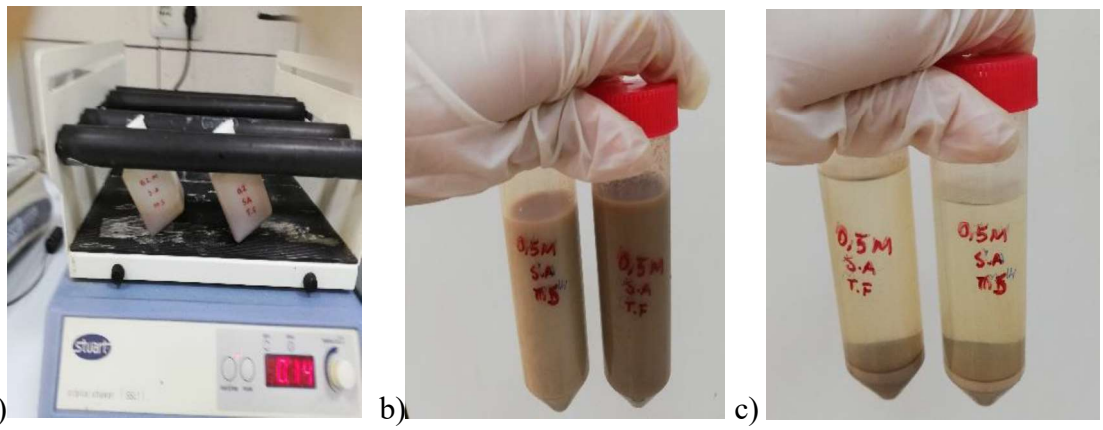
Şekil 3.9. NÜVE NF 400 model santrifüj cihazı

Asitle ekstraksiyon işlemi sırasında pH değişiminin incelenmesi amacıyla pH ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan HANNA marka pH metre Şekil 3.10' da verilmiştir.



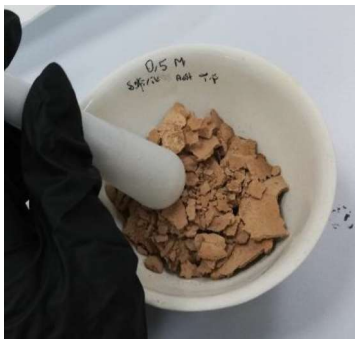
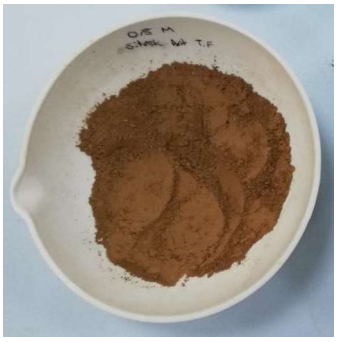
Şekil 3.10. HANNA marka pH metre

Şekil 3.11' de asit ekstraksiyon aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Asit ekstraksiyon işlemi a) Kül ve asidin karıştırılması b) Ekstraksiyon sonrası oluşan karışım c) Santrifüj ile katı ve sıvı fazın ayrılması

Ekstraksiyon sonrası oluşan kalıntı, yapılacak analizler öncesinde 105 °C' de etüvde kurutulmuş, ardından aglomerasyonu önlemek için öğütülmüştür (Li ve ark. 2018). Santrifüj işleminden sonra sıvı fazın süzülmesiyle oluşan kalıntının kurutulmuş ve öğütülmüş hali Şekil 3.12' de verilmiştir.

a)  b)  c) 

Şekil 3.12. Ekstraksiyon sonrası süzme sonucu oluşan kalıntı a) Süzme sonucu oluşan bulamaç kalıntı b) Kurutulmuş kalıntı c) Öğütülmüş kalıntı

3.2.3. Fosfor Analizi

Başlangıçtaki kül ve sıvı fazdaki fosfor (ortofosfat) miktarı askorbik asit metodu ile kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Bu metod amonyum molibdat ve potasyum antimonin tartaratın asidik ortamda fosfomolibdik asit teşkil etmesi ve oluşan molibden mavisi rengin 882 nm' de spektrofotometrede ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Murphy ve Riley 1962). Numunelerin fosfor analizi yapılmadan önce kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Sonrasında numunelerin fosfor ölçümü yapılmıştır. Oluşturulan kalibrasyon eğrisiyle hesaplamalar yapılarak sıvı faza geçen fosfor miktarı belirlenmiştir. Spektrofotometrik ölçümler HACH LANGE DR 5000 UV-Vis spektofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan spektrofotometre Şekil 3.13' de verilmiştir.



Şekil 3.13. UV-Vis spektrofotometre

Sıvı fazda geri kazanılan fosforun mg/g olarak hesabı denklem 3.1' e göre yapılmıştır (Fang ve ark. 2018b).

$$M\ (mg/g) = (\ CxSxV\ ) / M_o \qquad (3.1)$$

Burada,

M: Ekstrakte edilen miktar (mg/g)

C: Konsantrasyon (mg/L)

S: Seyreltme faktörü

V: Ekstrakt hacmi (L)

Mo: Ekstraksiyon öncesi kül miktarı (g) ifade etmektedir.

3.2.4. Ağır Metal Analizi

Ağır metal analizleri AGILENT 5100 tipi ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan ICP-OES cihazı Şekil 3.14' de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. ICP-OES cihazı

Ağır metal analizleri ICP-OES cihazında gerçekleştirilmeden önce mikrodalgada numune hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan Anton Paar Marka Multiwawe Pro model mikrodalga cihazı Şekil 3.15' de verilmiştir.



Şekil 3.15. Mikrodalga cihazı

Başlangıç külü ve ekstraksiyon sonrası oluşan katı faz mikrodalga işleminden önce 105 ^{o}C' de kurutulmuştur. Kurutulup öğütülen kalıntılar Şekil 3.16' da verilmiştir.



Şekil 3.16. Ağır metal analizi için kurutulup öğütülen kalıntılar

Katı numunelerin hazırlanması için yaklaşık 0,250-0,300 g numune tartılmıştır. Numunenin üzerine 9 ml konsantre nitrik asit ve 3 ml konsantre hidroklorik asit ilave edilmiştir. Numunelerin asitlendirme işlemi Şekil 3.17' de verilmiştir.



Şekil 3.17. Mikrodalga öncesi asitlendirme işlemi

Asit ilavesinden sonra mikrodalgada yaklaşık 30 dk yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin soğuması beklenerek, süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Katı numunelerin süzme işlemi Şekil 3.18' de verilmiştir. Ardından numuneler 100 ml' ye seyreltilmiştir.



Şekil 3.18. Katı numunelerin süzülmesi

Sıvı numunelerin hazırlanması için karıştırılan numuneden 45 ml alınarak üzerine 4 ml konsantre nitrik asit ve 1 ml konsantre hidroklorik asit ilave edilmiştir. Sonrasında

numuneler mikrodalgada yaklaşık 30 dk yakılmıştır ve soğuması beklenmiştir. ICP-OES cihazında ağır metal analizleri yapılmadan önce analiz edilecek her bir element için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri standart çözeltiler kullanılarak, uygun dalga boyunun seçilmesi ve gerekli ayarlamaların yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri ekler kısmında verilniştir. Kalibrasyon eğrileri oluşturulduktan sonra numunelerin numaraları bilgisayar sistemine girilip, okuma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sıvı fazda ekstrakte edilen ağır metalin hesaplanması denklem 3.2' ye göre yapılmıştır (Fang ve ark. 2018b).

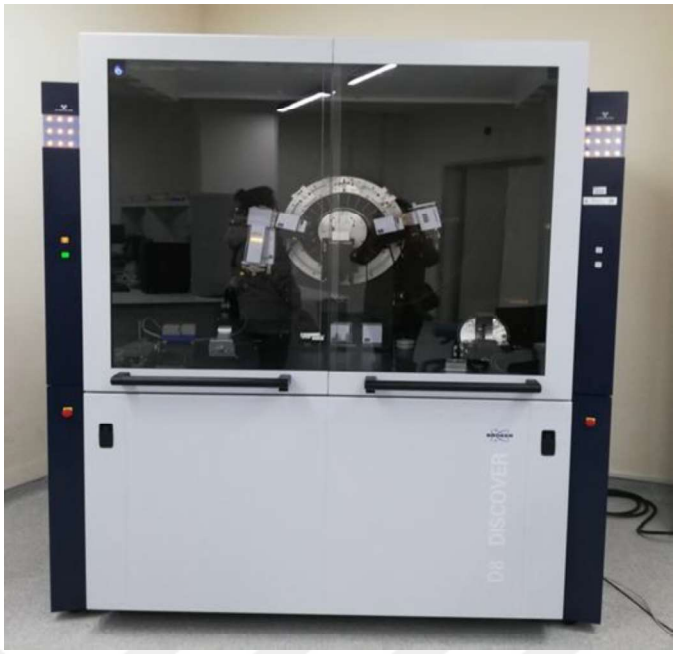
$$M\ (mg/g) = (\ CxV\ ) / M_o \qquad (3.2)$$

Burada,
M: Ekstrakte edilen miktar (mg/g)
C: Konsantrasyon (mg/L)
V: Ekstrakt hacmi (L)
Mo: Ekstraksiyon öncesi kül miktarı (g) ifade etmektedir.

ICP-OES cihazında mg/L olarak verilen sonuçlarda cihazda okuma yapılırken seyreltme faktörleri hesaplamalara dahil edildiği için ağır metal hesaplaması yapılırken seyreltme faktörü hesaba katılmamıştır. Katı fazdaki ağır metal analizleri ICP-OES cihazında mg/kg cinsinden yapıldığı için ayrıca hesap yapılmamıştır. Sadece mg/g olacak şekilde birim çevrilmesi yapılarak katı ve sıvı faz arasında oran oluşturulmuştur.

3.2.5. Kristal Faz Analizi

Külün ve ekstraksiyon sonrası oluşan kalıntının kristal faz mineralojisi XRD (Brüker AXS marka, Discover D8 model X-Işınları Difraktometresi) cihazı ile analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan XRD cihazı Şekil 3.19' da gösterilmiştir.

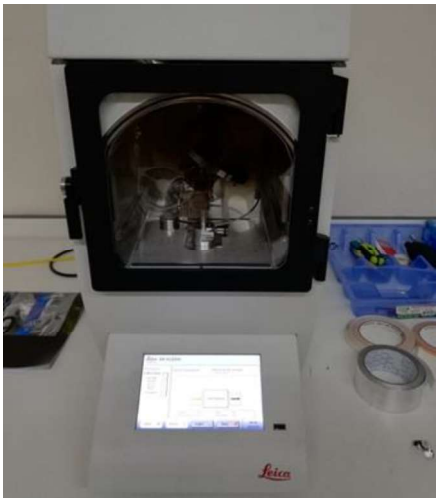


Şekil 3.19. XRD cihazı

Bakır tüp(λ=1,5418) kullanılan cihaz 2θ tarama yöntemi ile 5-80^0 arasında tarama yapmaktadır. XRD analizi öncesinde numune hazırlama işlemi için kalıntılar etüvde 24 saat süre ile kurutulup ardından öğütülerek toz hale getirilmiştir. Numune, numune tutucuya konularak üzeri düzleştirilmiştir. Ardından cihazın numune tutucu kısmına yerleştirilerek analizi yapılmıştır.

3.2.6. Morfolojik Analiz

Külün ve ekstraksiyon sonrası oluşan kalıntının şekil, boyut ve morfolojik yapısının analizi SEM (Carl Zeiss marka, Gemini 300 model taramalı elektron mikroskobu) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibine göre numunelerin iletken olması gerekmektedir. Bu sebeple kül numunesi ve kalıntı numuneleri altınla kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Altın kaplama işlemi için Leica marka, EM ACE600 model vakumlu kaplama cihazı kullanılmıştır. Kaplama cihazı Şekil 3.20’ de verilmiştir.



Şekil 3.20. Vakumlu kaplama cihazı

Numune hazırlama işlemi için diskin üzerine karbon bant yapıştırılıp numune bandın üzerine konularak Şekil 3.20' de verilen cihaza yerleştirilmiştir. Ardından cihaza vakumla argon gazı verilmiştir. Cihaz prensibine göre argon gazı cihaz içinde bulunan altın plakaya çarptıkça aşınan altının numunelerin üzerini kaplaması sağlanmıştır. Altınla kaplanarak iletken hale getirilen numuneler SEM cihazına yerleştirilmiştir. Numunelerin SEM görüntüsü ve belirli noktalardaki EDS (elementel) analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan SEM-EDS cihazı şekil 3.21' de verilmiştir.



Şekil 3.21. SEM-EDS cihazı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kül Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan torba filtre ve multisiklon küllerinin fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri literatür karşılaştırmasıyla birlikte Çizelge 4.1' de verilmiştir.

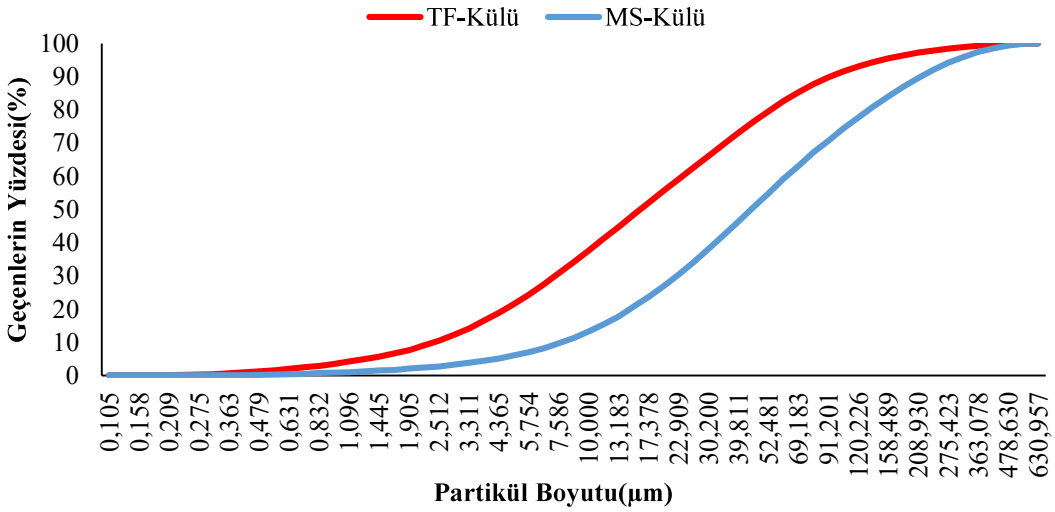
Çizelge 4.1. Küllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre		**Değer**								
		Torba Filtre Külü	**Multi Siklon Külü**	**Franz 2008**	**Li ve ark. 2018**	**Xu ve ark. 2012**	**Coutand ve ark. 2006**	**Stark ve ark. 2006**	**Wang ve ark. 2018**	**Adam ve ark. 2009**
Fiziksel Karakterizasyon	ÖA (g/cm^3)	2,64	2,68	-	2,49	-	2,64	-	2,49	-
	KK (%)	3,22	1,51	-	0,99	-	5,5	-	0,99	-
	Blaine (cm^2/g)	6090	2870	-	-	-	6400	-	-	-
	pH	12,3	11,9	-	8,45	-	-	-	8,45	-
Kimyasal Kompozisyon	P_2O_5	17,36	11,49	8,9	9,27	15,2	14,8	13,4	9,33	25,7
	SiO_2	27,59	38,5	18,2	31,15	49,1	34,2	-	33,9	19,6
	Al_2O_3	8,26	8,35	9,1	11,88	15,1	12,6	7,06	15,24	15,5
	Fe_2O_3	5,32	5,08	15,6	23,95	6,44	4,7	16,8	16,42	5,7
	CaO	19,6	16,86	22,8	9,73	7,77	20,6	6	7,45	18,5
	MgO	4,53	4,01	2,3	1,66	2,72	1,9	1,17	2,73	3,63
	SO_3	3,14	3,06	8,2	4,08	-	2,8	-	-	-
	Na_2O	1,67	1,63	5,5	2,42	1,52	1,0	-	6,96	0,98
	K_2O	3,7	3,16	0,5	3,53	2,83	1,7	-	2,74	2,05
	Cl	0,11	0,078	<0,1	0,24	-	-	-	-	-

KK: Kızdırma Kaybı ÖA:Özgül Ağırlık

Multisiklon külünün pH' ı 11,9, torba filtre külünün pH' ı 12,3 olarak ölçülmüştür. İki kül de alkali özelliktedir ancak torba filtre külünün pH değeri daha yüksektir. Bu durum multisiklon çıkışında küle kireç dozajı yapılması ile açıklanabilir. Kızdırma kaybı yanmamış karbon göstergesidir. Bu değer genellikle % 3' ün altındadır (Donatello ve Cheeseman 2013). Çalışmada kullanılan külün kızdırma kaybı multisiklon için % 1,51, torba filtre için % 3,22 olarak belirlenmiştir. Torba filtre külünün incelik(blaine) değeri

6090 cm^2/g, multisiklon külünün incelik(blaine) değeri ise 2870 cm^2/g olarak belirlenmiştir. Torba filtre külünün incelik değeri multisiklon külünden daha yüksektir. Torba filtre ve multisiklon küllerinin ana kimyasal bileşenleri SiO_2, CaO, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1' de torba filtre ve multisiklon küllerinin ana bileşenlerinin literatür çalışmalarıyla benzerlik gösterdiği görülmektedir. Lynn ve ark. (2015) küldeki ana oksit bileşenleri SiO_2, Al_2O_3, CaO olarak bildirmiştir. Torba filtre ve multisiklon küllerinin CaO oranı literatürdeki aralıktadır ve küldeki baskın olan üçüncü bileşen olarak dikkat çekmektedir. Torba filtre külü % 17,36, multisiklon külü % 11,49 P_2O_5 içermektedir. Literatürdeki P_2O_5 içeriği % 8,9-25,7 olarak belirlenmiştir (Coutand ve ark. 2006, Stark ve ark. 2006, Franz 2008, Adam ve ark. 2009, Xu ve ark. 2012, Li ve ark. 2018, Wang ve ark. 2018). Torba filtre ve multisiklon külünün P_2O_5 içeriği literatürdeki aralıktadır. Çalışmada kullanılan küller, Donatello ve ark. (2010b) tarafından fosfat kayaçların % 5-40 olarak belirtilen fosfat içerik aralığındadır. Torba filtre ve multisiklon küllerinin yüksek P_2O_5 içeriği sebebiyle küllerin fosfor geri kazanımında kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.1' de torba filtre (TF) ve multisiklon (MS) küllerinin partikül boyut dağılımlarının farklılık gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.1. Torba filtre ve multisiklon küllerinin partikül boyut dağılımı

Ortalama partikül boyutu, torba filtre külünde 16,093 µm , multisiklon külünde 44,701 µm olarak belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutları, torba filtre külünün multisiklon külüne göre daha ince olduğunu göstermektedir. Çalışmada kullanılan torba filtre ve

multisiklon küllerinin yüksek ağır metal içeriği, literatürle (Xu ve ark. 2012, Herzel ve ark. 2016, Wang ve ark. 2018) benzerlik göstermektedir. Çizelge 4.2' de deneysel çalışmada kullanılan külün ağır metal içeriği gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan külün ağır metal içeriği

Parametre	Torba Filtre	Multi Siklon	Wang ve ark. 2018	Xu ve ark. 2012	Herzel ve ark. 2016	Gübre kullanımı için sınır değer*
Cu (mg/kg)	708,954	469,949	839	787,4	767	450
Ni (mg/kg)	535,232	359,850	85	53,8	73,3	120
Pb (mg/kg)	183,980	97,402	93	199,4	122,6	150
Zn (mg/kg)	6637,075	4691,510	2198	3318	2330	1100
Cr (mg/kg)	606,810	456,808	-	89	159	350
Sn (mg/kg)	26,469	23,904	-	-	-	10
Cd (mg/kg)	4,116	3,102	-	-	2,1	3
B (mg/kg)	231,454	158,369	-	-	-	-
Fe (mg/kg)	33577,565	24419,283	-	-	58500	-
Mn (mg/kg)	872,533	657,484	-	-	1190	-
Sb (mg/kg)	21,491	21,603	-	-	-	-
Ag (mg/kg)	4,785	3,363	-	-	-	-
Al (mg/kg)	38419,93	27826,208	-	-	67200	-
As (mg/kg)	45,664	22,679	107	-	11,1	-
Se (mg/kg)	3,794	2,124	-	-	-	-

- : içerik belirtilmemiştir

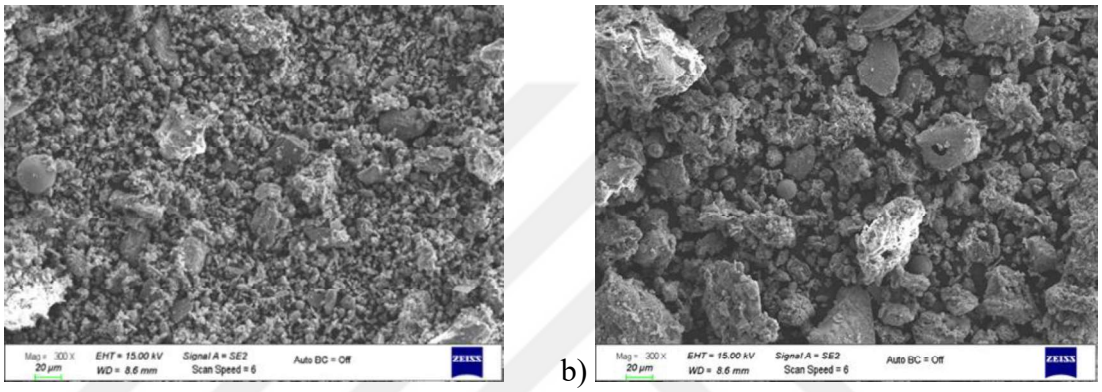
*: Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik

Tarımda kullanılan gübrelerin ağır metal sınır değeri 23 Şubat 2018 tarih ve 30341 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik' e göre belirlenmektedir (Anonim 2018). Ancak kalayın sadece hayvansal kaynaklı gübrelerde değerlendirildiği ve fosforlu gübrelerde kadmiyum sınır değerinin bulunmaması sebebiyle Cd ve Sn değerlendirilmeye alınmamaktadır. Multisiklon külünün Pb seviyesi hariç her iki külün de tarımda kullanılan gübrelere dair yönetmelikteki ağır metal sınırlarını aştığı görülmektedir (Çizelge 4.2). Bu sebeple yüksek fosfor içeriğine karşın arıtma çamuru külünün doğrudan kullanımı mümkün değildir. Torba filtre külünün ağır metal içeriğinin multisiklon külüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Torba filtre ve multisiklon külleri için, yönetmelikte sınır değeri yer alan en yüksek ağır metal içeriğinin Zn olduğu belirlenmiştir. Küldeki Zn seviyesi, Wang ve ark. (2018) tarafından küldeki en belirgin ağır metal olarak 2198

mg/kg, Xu ve ark. (2012) tarafından 3318 mg/kg, Herzel ve ark. (2016) tarafından 2330 mg/g olarak bildirilmiştir. Adam ve ark. (2009) tarafından 7 farklı külle yapılan çalışmada en yüksek ağır metal içeriği Zn 1540-2181 mg/kg' dır. Donatello ve ark. (2010a) küldeki Zn' nin 1226-2737 mg/kg aralığındaki miktarla küldeki en önemli ağır metal olduğunu bildirmiştir. Ağır metal içeriklerinin farklılık göstermesinin sebebinin atıksu karakteristiği olduğu düşünülmektedir.

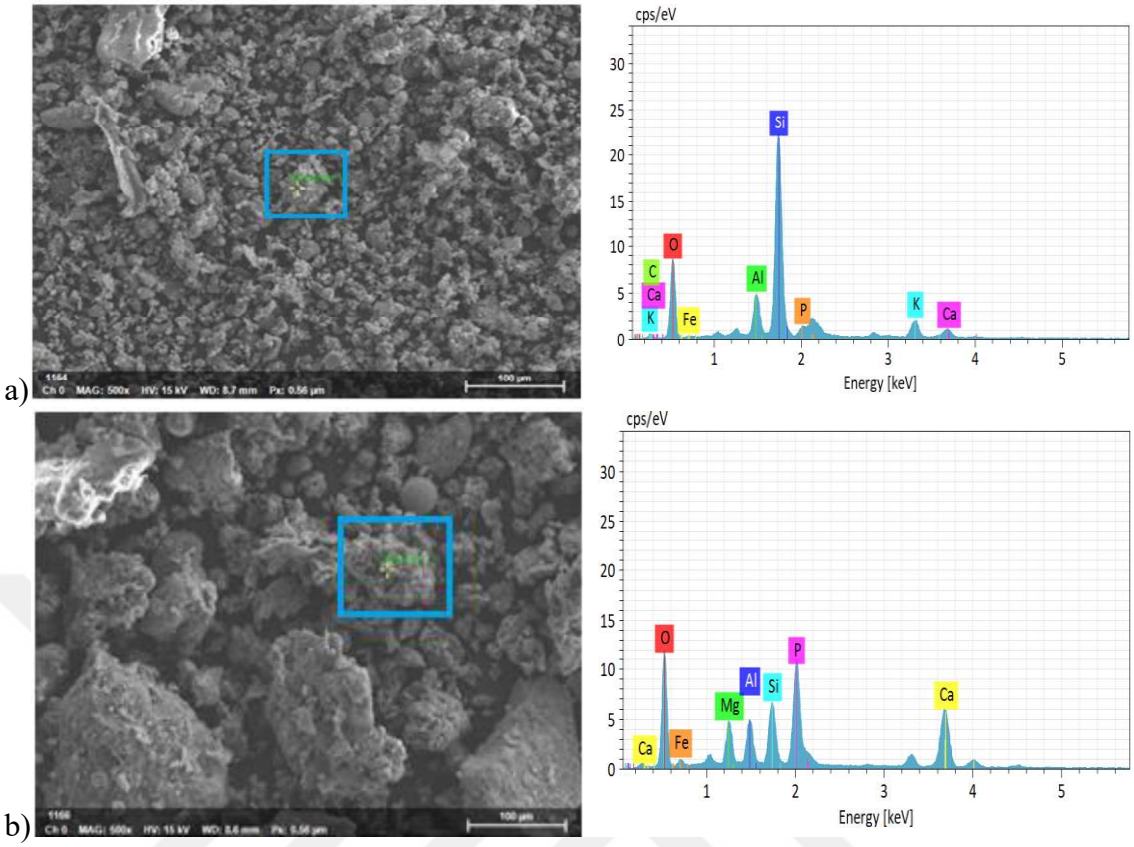
Şekil 4.2' de torba filtre ve multisiklon küllerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

a) b)



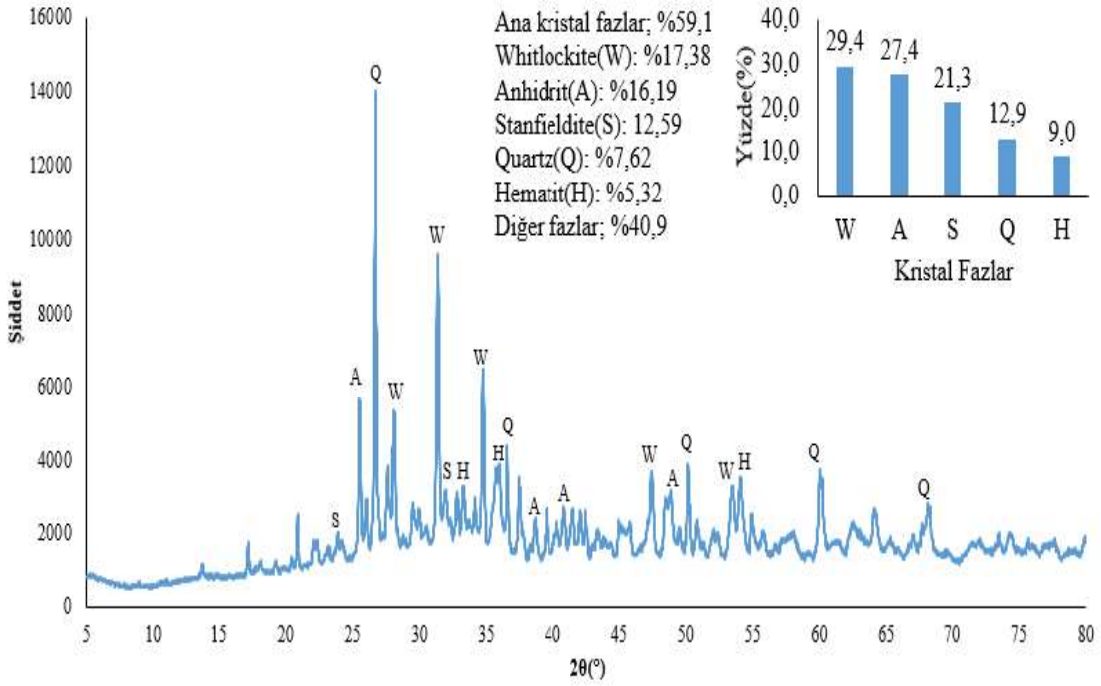
Şekil 4.2. Çalışmada kullanılan küllerin 300 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) Torba filtre külü b) Multisiklon külü

Küllerin SEM görüntülerinden torba filtre külünün taneciklerinin multisiklon külünden daha ince olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). SEM görüntüsü partikül boyut dağılımını desteklemektedir. TF ve MS külleri bir arada bulunan küçük parçacıkları ve gözenekli yapıları içermektedir. Coutand ve ark. (2006) arıtma çamuru külünü düzensiz, küçük parçacıkların oluşturduğunu belirtmiştir. Multisiklon külünün küre şeklinde, pürüzsüz tanecikleri içerdiği görülmektedir (Şekil 4.2 b). Multisiklon külünde aglomerasyon torba filtre külüne göre daha fazladır. İki külde de düzensiz, gözenekli şekiller bulunmaktadır. Li ve ark. (2018) arıtma çamuru külünün düzensiz yüzeylerden oluştuğunu desteklemiştir. Arıtma çamuru külünün genel olarak bu tarz şekiller içerdiği Biswas ve ark. (2009) tarafından belirtilmiştir. SEM görüntülerine göre arıtma çamuru külünün morfolojik yapısı literatürle uygunluk göstermektedir. Şekil 4.3' de torba filtre ve multisiklon küllerinin belirli spektrumdaki SEM-EDS analizleri verilmiştir.

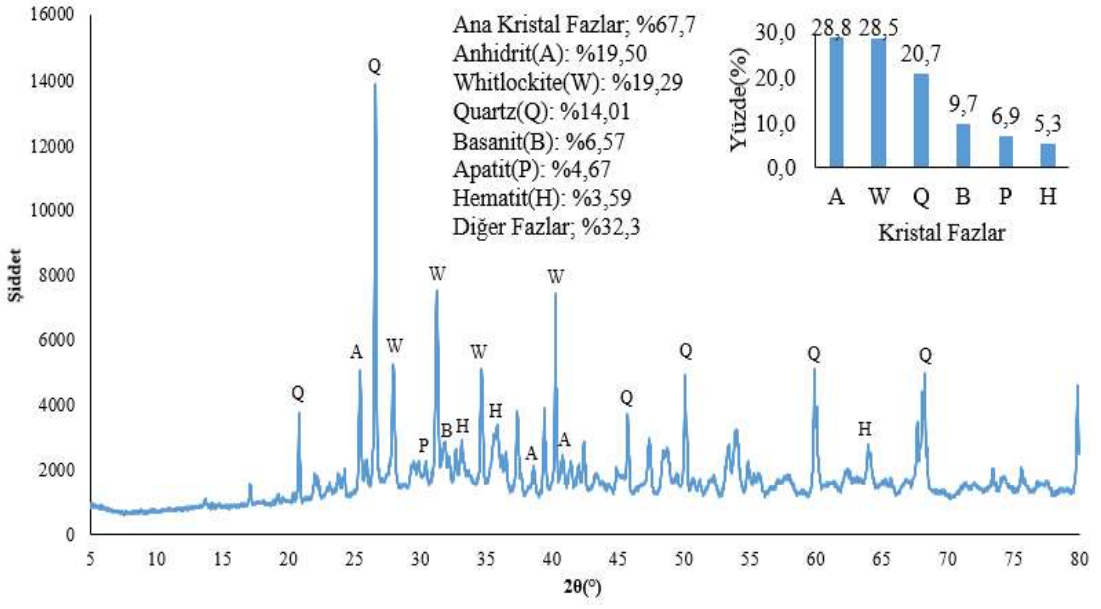


Şekil 4.3. Çalışmada kullanılan küllerin SEM-EDS analizi a) Torba filtre b) Multisiklon

TF SEM-EDS analizinde başlıca elementler % 41,22 oksijen ve % 32,83 silikon, diğer elementler % 5,93 karbon, % 5,66 potasyum, % 5,17 alüminyum, %4 kalsiyum, % 3,53 demir, % 1,66 fosfor olarak belirlenmiştir. TF külünde analizi yapılan bölgenin silikon oksit (SiO_2) olduğu görülmektedir (Şekil 4.3 a). SEM-EDS analizi torba filtre külünde % 27,59 SiO_2 sonucunu veren XRF analizi ile uyuşmaktadır (bkz. Çizelge 4.1). Li ve ark. (2018) arıtma çamuru külü SEM-EDS analizinde SiO_2 tespit etmiştir. MS SEM-EDS analizinde başlıca elementler % 44,11 oksijen, % 22,08 demir, % 17,04 kalsiyum, % 8,08 fosfor, % 5,14 silikon, % 2,25 potasyum, % 1,31 alüminyum olarak belirlenmiştir. Analiz sonucuna göre çekim yapılan bölgenin demir oksit veya kalsiyum oksit olma ihtimali vardır (Şekil 4.3 b). Multisiklon külünün kimyasal bileşiminde iki oksit form da bulunmaktadır (bkz. Çizelge 4.1). Çalışmada kullanılan küllerin XRD analizleri Şekil 4.4' de gösterilmektedir.



a)



b)

Şekil 4.4. Çalışmada kullanılan küllerin XRD analizi a) Torba filtre b) Multisiklon

Şekil 4.4 a' da torba filtre külünün kristal faz oranının % 59,1, amorf faz oranının % 40,9 olduğu görülmektedir. Kristal fazın ana bileşenleri ise % 17,38 whitlockite ($Ca_9(MgFe)(PO_4)_6PO_3OH$), % 16,19 anhidrit ($CaSO_4$), % 12,59 stanfieldite ($Mg_3C_3(PO_4)_4$), % 7,62 quartz (SiO_2) ve % 5,32 hematit (Fe_2O_3) olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4 b' de multisiklon külünde kristal faz oranının % 67,7, amorf faz oranının ise %

32,3 olduğu görülmektedir. Kristal fazın ana bileşenleri ise % 19,50 anhidrit ($CaSO_4$), % 19,29 whitlockite ($Ca_9(MgFe)(PO_4)_6PO_3OH$), % 14,01 quartz (SiO_2), % 6,57 basanit ($CaSO_4.0,5H_2O$), % 4,67 apatit ($Ca_5(PO_4)_3$) ve % 3,59 hematit (Fe_2O_3) olarak belirlenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde torba filtre (Şekil 4.4 a) ve multisiklon küllerinin (Şekil 4.4 b) krisal faz oranlarının amorf faz oranından daha yüksek olduğu görülmektedir. Multisiklon külünün kristal faz oranının torba filtre külüne göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Franz (2008) tarafından bildirildiğine göre; Anderson (2002) çamur külünün kristal faz oranını % 70 olarak belirlemiştir.

Literatürde arıtma çamuru külünün XRD analizine dair çeşitli çalışmalar mevcuttur. Franz (2008) külün ana kristal fazlarını quartz, kalsiyum oksit, hidroksi apatit, hematit, düşük miktarda demir oksit fosfat olarak belirtmiştir. Külün ana kristal fazlarını quartz, hematit ve whitlockite olarak saptayan çalışmalar mevcuttur (Donatello ve ark. 2010b, Wang ve ark. 2018). Fang ve ark. (2018a) tarafından külün ana kristal fazları anortit, quartz, hematit, whitlockite, kalsiyum silikat, albit olarak belirlenmiştir. Li ve ark. (2018) külün ana kristal fazlarını quartz, anortit, whitlockite, hematit, berlinite ($AlPO_4$) ve giniite (demirli fosfor fazı) olarak belirlemiştir. Mahieux ve ark. (2010) whitlockite, quartz ve gypsum ($CaSO_4.2H_2O$)' un külün ana kristal fazlarından olduğunu belirtmiştir.

Küllerin kimyasal kompozisyonunda Al_2O_3 olmasına rağmen XRD analizlerinde $AlPO_4$ fazı görülmemiştir. Bu durum küldeki alüminyum bileşiklerinin XRD analizinde algılanmayan amorf alüminosilikat içermesinden kaynaklanabilmektedir (Liang ve ark. 2019). Çalışmada kullanılan küllerin XRD analizinde bulunan minerallerin literatürle benzerlik gösterdiği görülmüştür. Gorazda ve ark. (2016) arıtma çamuru külündeki fosforun genellikle whitlockite (kalsiyum fosfat), berlinite (alüminyum fosfat), stanfieldite (magnezyum kalsiyum fosfat) şeklinde bulunduğunu bildirmiştir. Torba filtre külünde fosfor % 17,38 whitlockite, % 12,59 stanfieldite olarak bulunmaktadır. Multisiklon külünde fosfor % 19,50 whitlockite, % 4,67 apatit olarak bulunmaktadır. XRD analiz sonucu da torba filtre külündeki fosforun, multisiklon külündeki fosfordan fazla olduğunu desteklemektedir.

4.2. Fosfor Ekstraksiyonu

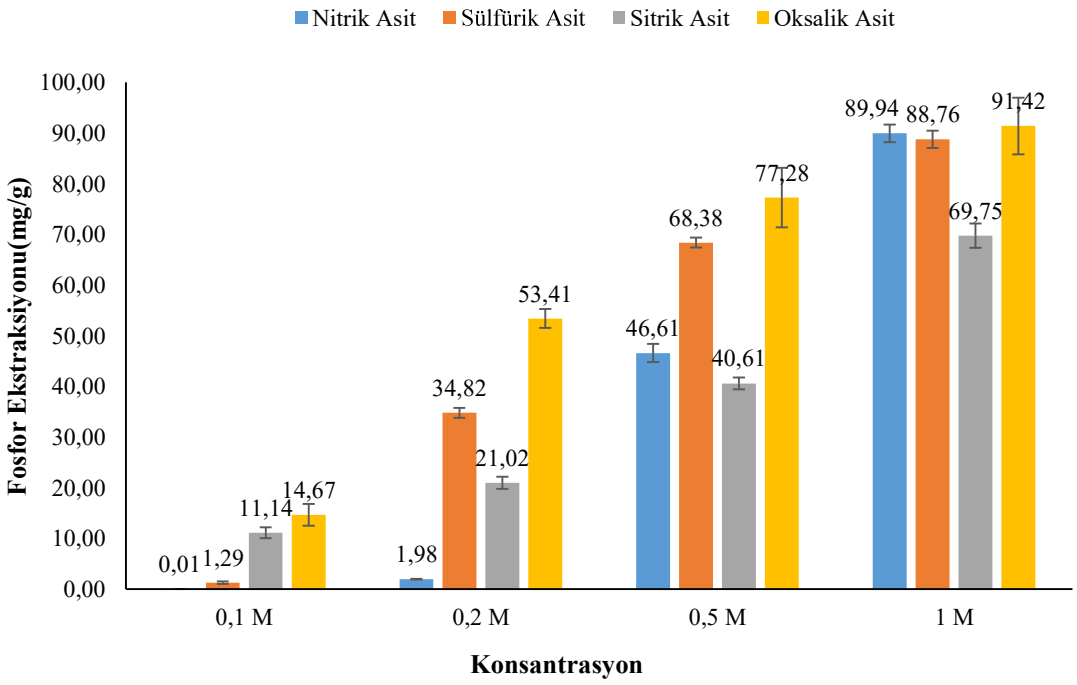
Çizelge 4.3' de çalışmada kullanılan asitler ve ekstraksiyon sonrası pH değişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan asitler ve pH değişimleri

Asit		Konsantrasyon (mol/L)	pH		
			Liç	Ekstraksiyon Sonrası	
				Torba Filtre	Multisiklon
İnorganik Asit	Sülfürik Asit (H_2SO_4)	0,1	1,2	6,5	8,6
		0,2	0,9	3,9	6
		0,5	0,7	1,2	1,1
		1,0	0,6	0,9	0,7
	Nitrik Asit (HNO_3)	0,1	1,2	8,5	11
		0,2	1	5,9	7,7
		0,5	0,8	2,5	4,4
		1	0,5	0,8	0,6
Organik Asit	Oksalik Asit ($C_2H_2O_4$)	0,1	1,5	6,1	7,1
		0,2	1,3	3,9	3,8
		0,5	1,3	1,5	1,4
		1	1,1	1,3	1,2
	Sitrik Asit ($C_6H_8O_7$)	0,1	2,2	4,5	4,1
		0,2	1,7	3,6	3,9
		0,5	1,7	2,9	3,1
		1	1,5	2,4	2,6

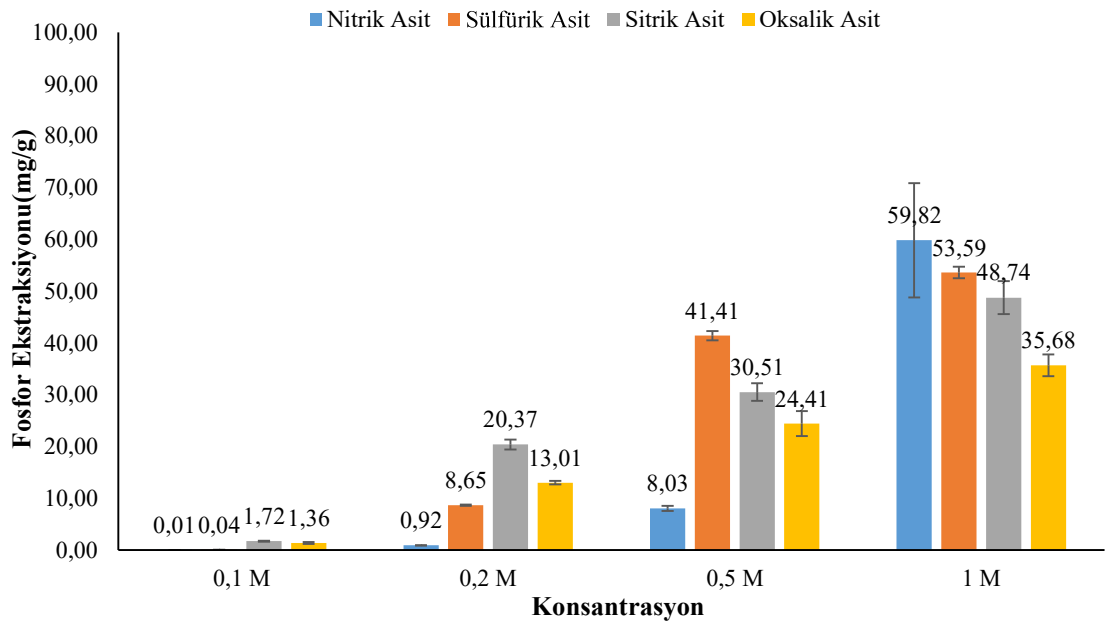
Çizelge 4.3 incelendiğinde liç asitlerinin konsantrasyonu arttıkça (0,1 mol/L-1 mol/L) liç pH' larının (ekstraksiyon öncesi) ve ekstraksiyon sonrası pH' ların ekstraksiyon öncesine göre azaldığı görülmektedir. Li ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada 0,5 mol/L konsantrasyonda ekstraksiyon öncesi pH değerinin sülfürik asit için 0,89, nitrik asit için 0,85, oksalik asit için 1,01, sitrik asit için 1,70 olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada ise sülfürik asit için 0,7, nitrik asit için 0,8, oksalik asit için 1,3, sitrik asit için 1,7 olduğu görülmektedir. Li ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada 0,5 mol/L konsantrasyon için ekstraksiyon sonrası pH değerlerinin sülfürik asitte 1,14, nitrik asitte 0,97, oksalik asitte 1,03, sitrik asitte 2,55 olduğu belirtilmiştir. Ekstraksiyon öncesi pH değerlerinin

literatürle benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ekstraksiyon işleminden sonra iki çalışmada da pH değerinin arttığı görülmüştür. Diğer çalışmada kullanılan külün pH değeri 8,45 olarak belirlenmiştir (Li ve ark. 2018). Torba filtre ve multisiklon külü kullanıldığında ekstraksiyon sonrası pH artışının Li ve ark. (2018)' ın kullandığı küle göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi torba filtre ve multisiklon küllerinin diğer küle göre alkali özelliğinin daha yüksek olmasıdır. Şekil 4.5' de torba filtre külü kullanıldığında gerçekleştirilen fosfor ekstraksiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Torba filtre külündeki fosfor ekstraksiyon miktarı

Şekil 4.5' de torba filtrede 0,1 M konsantrasyonda 0,01-14,67 mg/g, 0,2 M konsantrasyonda 1,98-53,41 mg/g, 0,5 M konsantrasyonda 46,61-77,28 mg/g, 1 M konsantrasyonda 69,75-91,42 mg/g fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirildiği görülmektedir. Şekil 4.6' da multisiklon külünde 0,1 M konsantrasyonda 0,01-1,72 mg/g, 0,2 M konsantrasyonda 0,92-20,37 mg/g, 0,5 M konsantrasyonda 8,03-41,41 mg/g, 1 M konsantrasyonda 35,68-59,82 mg/g fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirildiği görülmektedir.



Şekil 4.6. Multisiklon külündeki fosfor ekstraksiyon miktarı

İnorganik asitlerde 0,1 M konsantrasyonda torba filtre külünde nitrik asitte 0,01 mg/g, sülfürik asitte 1,29 mg/g, multisiklon külünde nitrik asitte 0,01 mg/g, sülfürik asitte 0,04 mg/g olarak düşük seviyede fosfor ekstraksiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir. Organik asitlerde 0,1 M asit çözeltisinde torba filtre külünde sitrik asitte 11,14 mg/g, oksalik asitte 14,67 mg/g, multisiklon külünde sitrik asitte 1,72 mg/g, oksalik asitte 1,36 mg/g fosfor ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Fang ve ark. (2018a) tarafından yapılan çalışmada fosfor ekstraksiyon seviyeleri yaklaşık olarak 0,1 M konsantrasyonda nitrik asitte 2 mg/g, sülfürik asitte 7 mg/g, oksalik asitte 12 mg/g, sitrik asitte 18 mg/g şeklinde gerçekleştirilmiştir. Düşük konsantrasyonda organik asitlerin daha verimli olduğu görülmektedir. 0,1 M konsantrasyonda multisiklon külünde bütün asitlerde fosfor ekstraksiyonunun sıfıra yakın olduğu, asitlerin etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 4.6). Konsantrasyon artırılmasının özellikle nitrik asitte iki külde de fosfor ekstraksiyonunu belirgin şekilde etkilediği görülmektedir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Fang ve ark. (2018a) da benzer şekilde nitrik asitin 0,1 M konsantrasyonda 2 mg/g fosfor ekstraksiyonu sağlarkan, 0,5 M konsantrasyonda 36 mg/g fosfor ekstraksiyonu sağladığını saptamıştır. Torba filtre külünde sülfürik asit 1,29-88,76 mg/g, nitrik asit ise 0,01-89,94 mg/g fosfor ekstraksiyonu sağlamıştır. Multisiklon külünde de 1 M konsantrasyon haricinde sülfürik asit nitrik asite göre daha fazla fosfor ekstraksiyonu sağlamıştır. İnorganik asitlerde sülfürik asitin nitrik

asite göre daha fazla fosfor ekstraksiyonu sağladığı görülmüştür. Fang ve ark. (2018a), Li ve ark. (2018) sülfürik asitin nitrik asite göre daha verimli olduğunu belirtmiştir. Bu durumun sebebi aynı konsantrasyonda sülfürik asitte 2 tane H^+ iyonu olmasının, sülfürik asitin nitrik asitten daha fazla fosfor salımı sağlamasıdır (Fang ve ark. 2018a).

Torba filtre külünde fosfor salımında organik asitlerde sülfürik asit daha etkili, inorganik asitlerde ise oksalik asit daha etkili olmuştur. Torba filtre külünde organik asitlerde 0,2 M konsantrasyonda sitrik asitte % 28, oksalik asitte % 70 fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Fang ve ark. (2018a) tarafından yapılan çalışmada benzer şekilde 0,2 M konsantrasyonda oksalik asitin (% 95'den fazla), sitrik asitten (% 80) daha verimli olduğu belirtilmiştir. Torba filtre külünde oksalik asitin, sülfürik asitten daha fazla fosfor salımı sağladığı görülmektedir (Şekil 4.5). Liang ve ark. (2019) arıtma çamuru külüne uyguladıkları asit ekstraksiyonunda oksalik asitin sülfürik asite göre daha fazla fosfor ekstraksiyonu sağladığını belirtmiştir. Liang ve ark. (2019) 850 °C yanma sıcaklığında 150 ml/g sıvı/katı oranı 0,05 M konsantrasyonla yaptıkları asit ekstraksiyonunda oksalik asitte fosforun tamamına yakınının ekstrakte edildiğini, sülfürik asitte ise yaklaşık % 80'inin ekstrakte edildiğini, oksalik asitin daha etkili olduğunu bildirmiştir.

Torba filtre külünde en etkili asitin oksalik asit olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Abis ve ark. (2018) 4 farklı külde 0,4 M konsantrasyonla oksalik asit, sülfürik asit, sitrik asit ve laktik asit kullanarak yaptıkları çalışmada en etkili asiti oksalik asit, oksalik asitten sonra da sülfürik asit olarak bildirmiştir. Torba filtre külündeki asit ekstraksiyon sonucu çalışmayla benzerlik göstermektedir. Oksalik asit ekstraksiyonunda kalsiyum oksalat çökelmesi sebebiyle sıvı fazdaki kalsiyum oranının düşük olması muhtemeldir (Abis ve ark. 2018). Bu çalışma kapsamında 0,5 M oksalik asitte torba filtre kalıntısında kalsiyum oksalat tespit edilmiştir (bkz. Şekil 4.16). Sızıntı suyunda kalsiyum oranının düşük olması, P/Ca oranının yüksek olmasına sebep olmaktadır. P/Ca oranının yükselmesi de fosfor ekstraksiyonunu artırmaktadır (Abis ve ark. 2018).

Multisiklon külündeki fosfor ekstraksiyonu torba filtre külündekine göre daha değişkendir. 0,2 M konsantrasyonda sitrik asit, 0,5 M konsantrasyonda sülfürik asit, 1 M konsantrasyonda nitrik asit daha etkilidir. Multisiklon külünde torba filtre külünün aksine

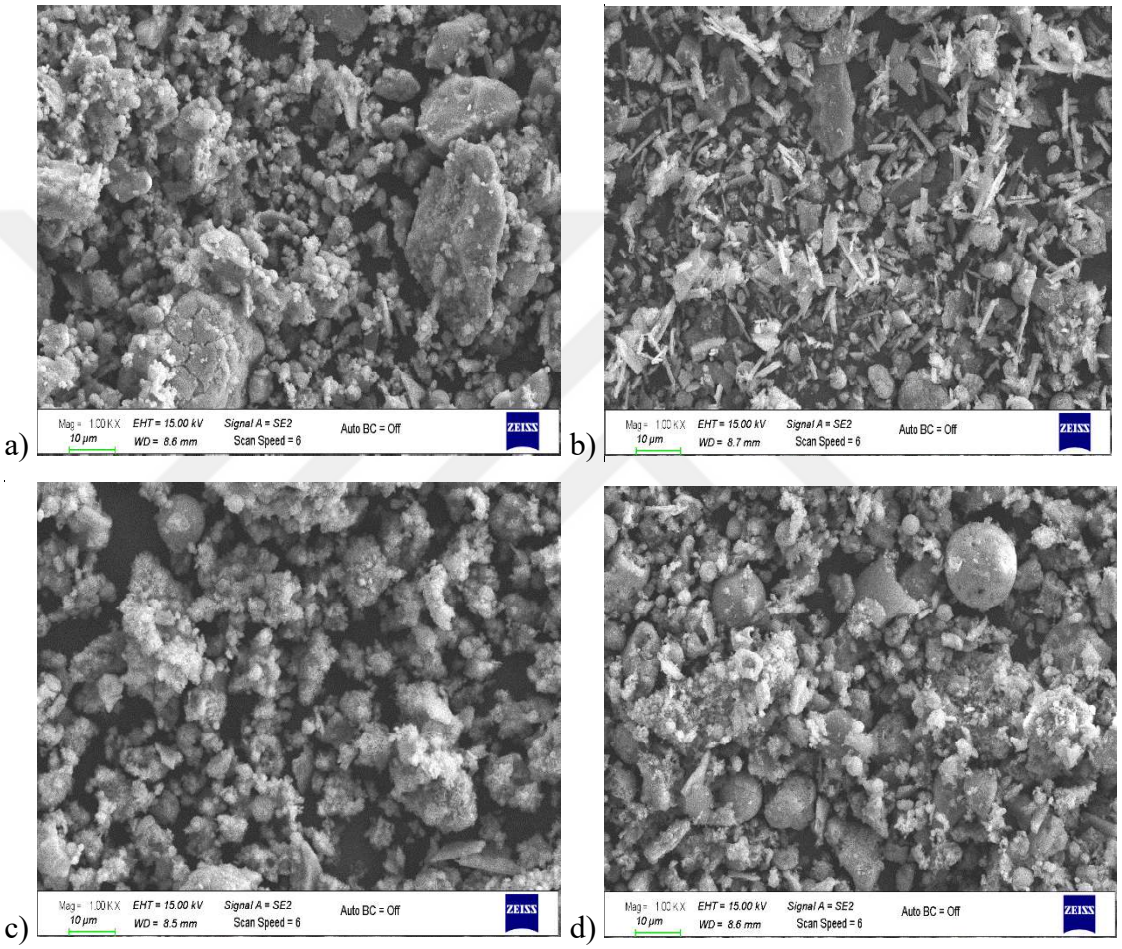
organik asitlerde sitrik asitin oksalik asitten daha etkili olduğu görülmektedir. Multisiklon külünde 1 M konsantrasyonda nitrik asitte 59,82 mg/g fosfor ekstraksiyonu, sülfürik asitte 53,59 mg/g fosfor ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. İnorganik asitlerde 1 M konsantrasyonda nitrik asit sülfürik asitten daha etkilidir. Ancak 0,2 M konsantrasyonda ve 0,5 M konsantrasyonda sülfürik asit belirgin farkla daha etkili olmuştur ve sülfürik asitin nitrik asite göre daha verimli olduğu söylenebilmektedir. Bu durum torba filtre külünde olduğu gibi sülfürik asitte H^+ iyonunun aynı konsantrasyonda iki tane olması sebebiyle daha verimli olmasıyla açıklanmaktadır. Hem torba filtre külünde, hem multisiklon külünde konsantrasyon arttıkça fosfor ekstraksiyonu da artmıştır. Çözelti konsantrasyonunun artırılması fosfor ekstraksiyonunu artıran bir faktördür (Biswas ve ark. 2009, Fang ve ark. 2018a)

Çalışma kapsamında ekstraksiyon işlemi torba filtre külü ve multisiklon külü için saf su ile de gerçekleştirilmiştir. Xu ve ark. (2012) saf su kullanıldığında ekstraksiyon oranının % 0,2' den düşük çıktığını belirtmiştir. Wang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada saf su kullanıldığında fosfor ekstraksiyonunun sıfıra yakın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kapsamında saf su kullanıldığında fosfor ekstraksiyonu gerçekleşmemiştir. Bu verilere dayanarak saf suyun, küldeki fosforu açığa çıkaramadığı sonucuna varılmıştır. Adam ve ark. (2009) arıtma çamuru külündeki fosforun suda çözünmeyen formlarda bulunduğunu bildirmiştir.

Torba filtre külünde, multisiklon külünden daha fazla fosfor salımı sağlanması torba filtre külünün fosfor içeriğinin yüksek olmasının sonucudur. Gorazda ve ark. (2016) 6 farklı külle yaptıkları çalışmada en iyi fosfor ekstraksiyonunun fosfat/kalsiyum oranı yüksek olan külde daha etkili olduğunu bildirmiştir. XRF sonuçlarına göre fosfat/kalsiyum oranı, torba filtre külünde 0,54, multisiklon külünde 0,42 olarak belirlenmiştir. Fosfat/kalsiyum oranının multisiklon külünden yüksek olması da torba filtre külündeki fosfor ekstraksiyon miktarını artırmaktadır. Torba filtre külünün multisiklon külünden daha ince olmasının fosfor ekstraksiyonunu kolaylaştırdığı, bu sebeple torba filtre külünde fosfor ekstraksiyonunun daha fazla olduğu düşünülmektedir.

4.3. Asit Ekstraksiyonu Sonrası Kalıntıların Faz Dağılımı ve Morfolojik Yapısı

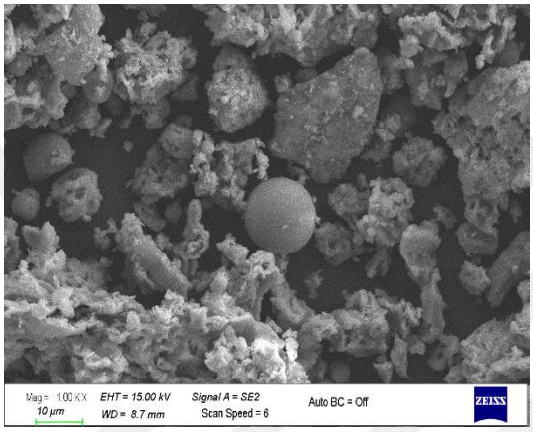
Asit ekstraksiyonunun etkilerinin incelenmesi kapsamında kalıntılarda 0,5 M konsantrasyonda yapılan morfolojik yapı için SEM-EDS, faz dağılımı için XRD analizleri aşağıda özetlenmiştir. Şekil 4.7' de torba filtre külüyle gerçekleştirilen ekstraksiyon sonrası kalıntıların SEM görüntüleri verilmiştir.

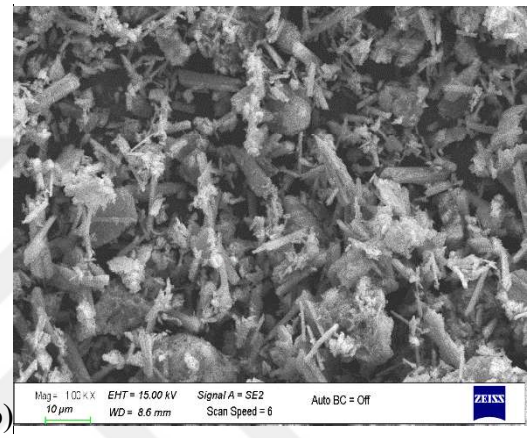


Şekil 4.7. Torba filtre külünün ve kalıntıların 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) Torba filtre külü b) Sülfürik asit kalıntısı c) Oksalik asit kalıntısı d) Sitrik asit kalıntısı

Torba filtre külündeki plakaya benzeyen büyük ve düzensiz parçalar (Şekil 4.7 a) asit ekstraksiyonu sonrası gözlemlenmemiştir. Asit ekstraksiyonu külde tahribata yol açmıştır. İnorganik asit olan sülfürik asit ekstraksiyonu sonrasında kalıntıda küçük parçacıklar, çubuksu parçalar, ayrıca küre şeklinde parçalar da oluşmuştur. (Şekil 4.7 b). Organik asit olan oksalik asitle (Şekil 4.7 c) ve sitrik asitle (Şekil 4.7 d) ekstraksiyon

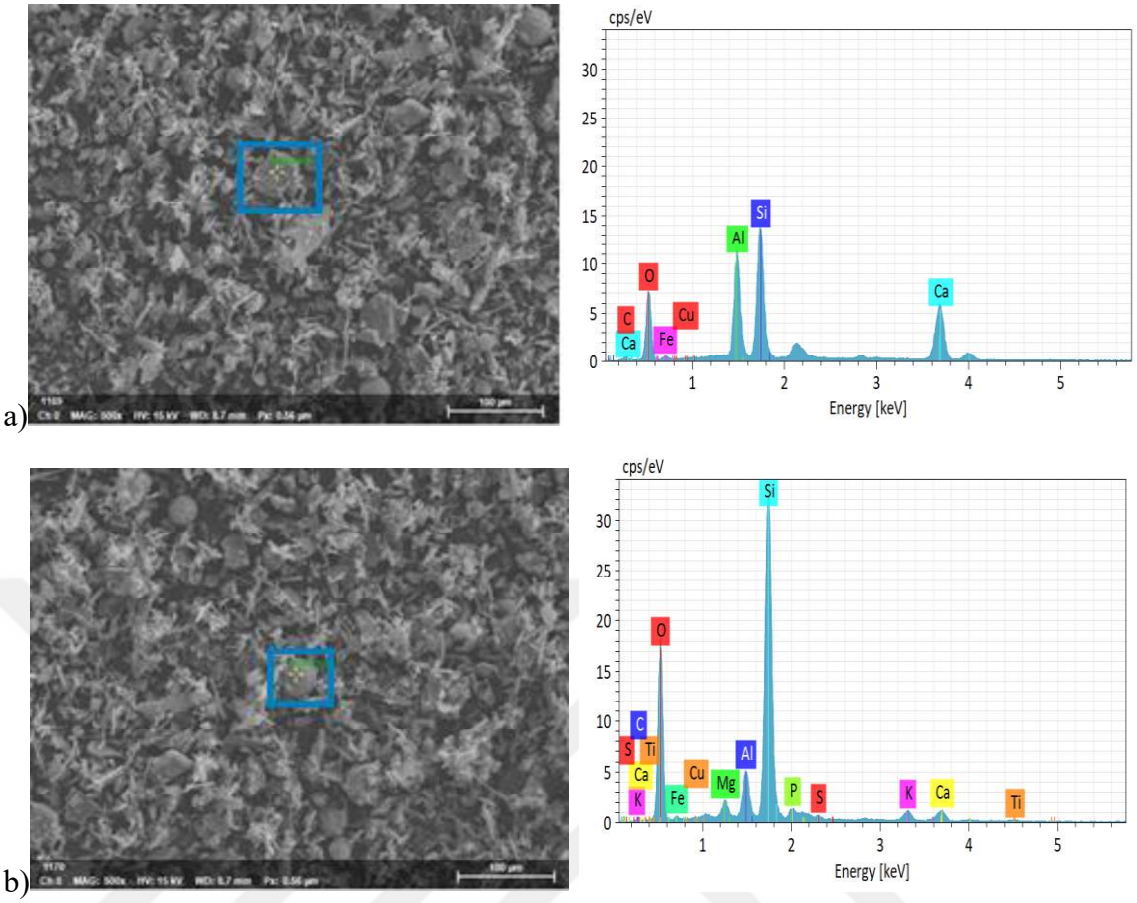
gerçekleştirildiğinde küldeki partiküllerin bir araya gelerek aglomerasyon oluşturduğu ve gevşek yapıların bulunduğu gözlemlenmiştir. Li ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada benzer şekilde oksalik asit ekstraksiyonu sonrası kalıntının SEM analizinde aglomerasyon görülmüştür. Sitrik asit ekstraksiyonu sonrası oluşan kalıntıda küre şeklinde pürüzsüz yüzey oluştuğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.7 d). Şekil 4.8' de multisiklon külünün ve 0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası oluşan kalıntının SEM görüntüsü verilmiştir.

a) 

b) 

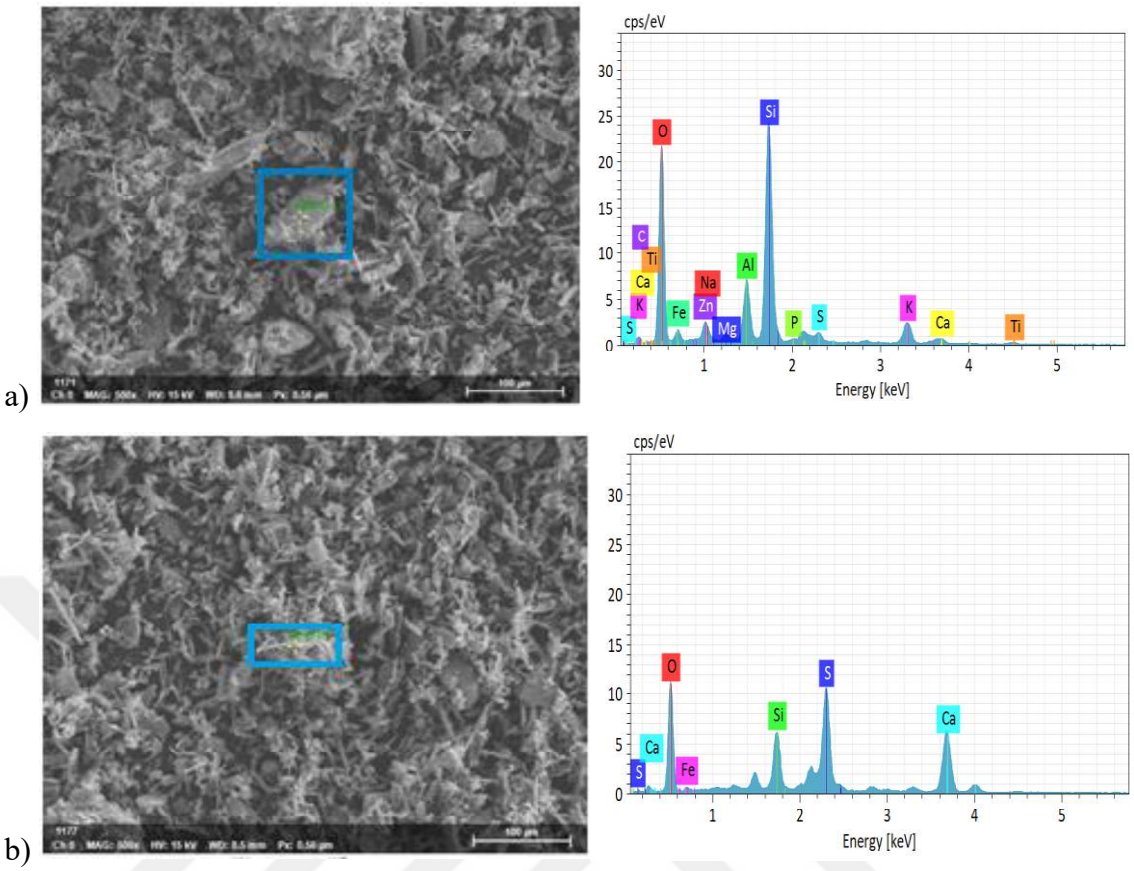
Şekil 4.8. Multisiklon külü ve kalıntısının 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü a) Multi siklon külü b) Sülfürik asit kalıntısı

Multisiklon külünde olan gözenekli parçacıklar (Şekil 4.8 a), multisiklon külüne uygulanan sülfürik asit ekstraksiyonu sonrasında kalıntıda görülmemiştir. Multisiklon külünde görülen gözenekli büyük parçaların, parçalanarak daha küçük taneciklere dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.8 b). Sülfürik asit ile ekstraksiyon sonrası oluşan kalıntıda çubuksu yapılar oluşmuştur. Multisiklon külü kalıntısında (Şekil 4.8 b), torba filtre külü kalıntısına (Şekil 4.7 b) göre kısmen aglomerasyon gözlemlenmiştir. Şekil 4.9' da sülfürik asit torba filtre kalıntısının SEM-EDS analizi verilmiştir.



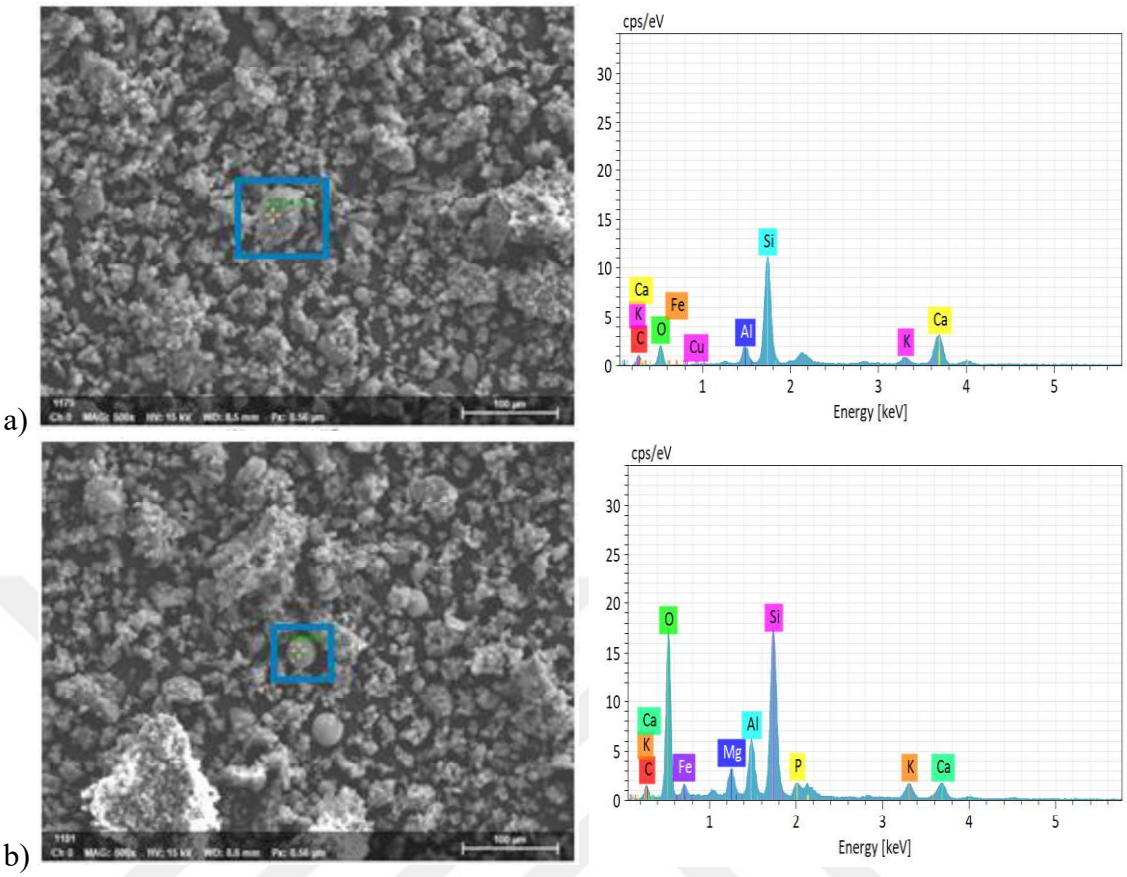
Şekil 4.9. 0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1. Çekim b) 2. Çekim

0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası torba filtre kalıntısının SEM-EDS analizinde yapılan 1. çekimde % 34,88 oksijen, % 16,84 demir, % 14,18 kalsiyum, % 14,36 silikon, % 10,28 alüminyum, % 8,32 bakır, % 1,15 karbon saptanmıştır (Şekil 4.9 a). Çekim yapılan 1. bölge hematit olarak belirlenmiştir. 2. çekimde % 47,56 oksijen, % 32,17 silikon, % 4,18 demir, % 4,07 alüminyum, % 3,27 karbon, % 2,93 kalsiyum, % 1,83 potasyum, % 1,59 magnezyum, % 1,34 fosfor, % 0,62 titanyum, % 0,15 bakır, % 0,29 sülfür saptanmıştır (Şekil 4.9 b). Çekimi yapılan bölgenin analiz sonucuna göre oksijen ve silikon harici elementlerin iz miktarda bulunması, bölgenin SiO_2 olduğunun göstergesidir. Ekstraksiyon öncesinde daha büyük formda olan SiO_2' nin ekstraksiyondan sonra küre şeklinde pürüzsüz yüzey haline geldiği görülmüştür (Şekil 4.9 b).



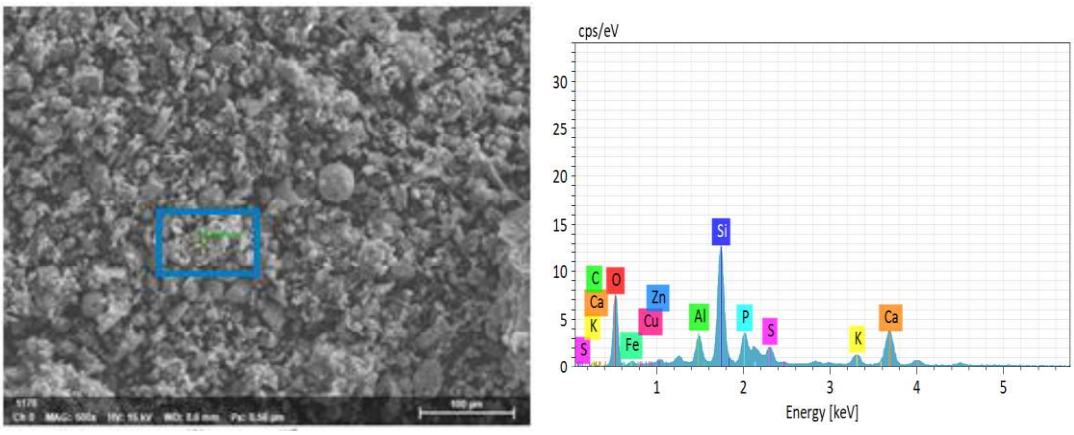
Şekil 4.10. 0,5 M sülfürik asit multisiklon kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1. Çekim b) 2. Çekim

0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası multisiklon kalıntısının SEM-EDS analizinde 1. çekimde % 49,35 oksijen, % 21,94 silikon, % 9 demir, % 5,45 alüminyum, % 3,95 potasyum, % 3,53 çinko, % 3,43 karbon, % 1,26 kalsiyum, % 0,62 sülfür, % 0,61 titanyum, % 0,57 sodyum, % 0,18 magnezyum, % 0,11 fosfor bulunmaktadır (Şekil 4.10 a). Çekim yapılan 1. bölge SiO_2' dir. 2. çekimde % 56,99 oksijen, % 17,13 kalsiyum, % 11,99 sülfür, % 9,53 demir, % 4,34 silikondan oluşmaktadır. Multisiklon sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası kalıntıda görülen çekimi yapılan çubuksu yapılar $CaSO_4$'dür (Şekil 4.10 b). Daha önce yapılan çalışmalarda da sülfürik asit ekstraksiyonu kalıntısında $CaSO_4$ saptanmıştır (Fang ve ark. 2018a, Li ve ark. 2018).



Şekil 4.11. 0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi a) 1.Çekim b) 2.Çekim

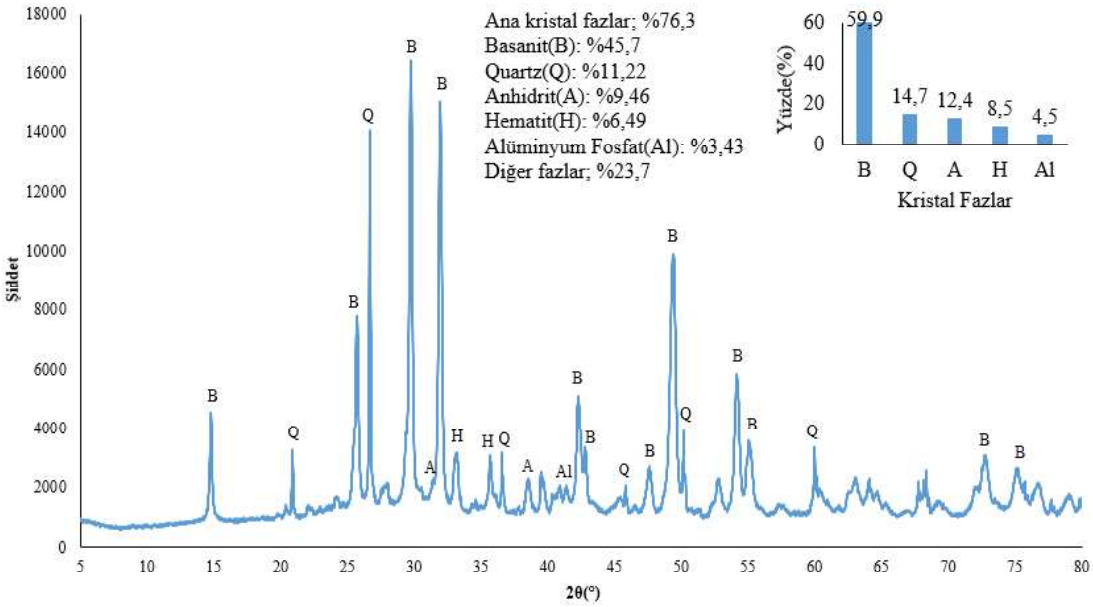
0,5 M oksalik asit ekstraksiyonu sonrası oluşan kalıntının SEM-EDS analizinde 1.çekimde % 22,42 oksijen, % 21 silikon, % 18,16 kalsiyum, % 15,61 karbon, % 11,21 bakır, % 8,84 demir, % 1,96 potasyum, % 0,79 alüminyum bulunmaktadır (Şekil 4.11 a). 1.bölge çekimindeki % 15,61 karbon içeriği kalıntılar arasındaki en yüksek karbon seviyesidir. Çekimi yapılan bölge oksalik asit kalıntısında kalsiyum oksalat varlığıyla ilişkilendirilebilir. SEM-EDS analizinde 2.çekimde % 48,36 oksijen, % 16,93 silikon, % 10,75 demir, % 8,44 karbon, % 5,09 alüminyum, % 4,14 kalsiyum, % 2,72 potasyum, % 2,08 magnezyum, % 1,50 fosfor bulunmuştur. 2. Çekim yapılan bölgenin SiO_2 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.11 b). Li ve ark. (2018) oksalik asit kalıntısının SEM-EDS analizinde silikon oksit bulunduğunu belirtmiştir. Şekil 4.12' de 0,5 M sitrik asit kalıntısının SEM-EDS analizi verilmiştir.



Şekil 4.12. 0,5 M sitrik asit torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizi

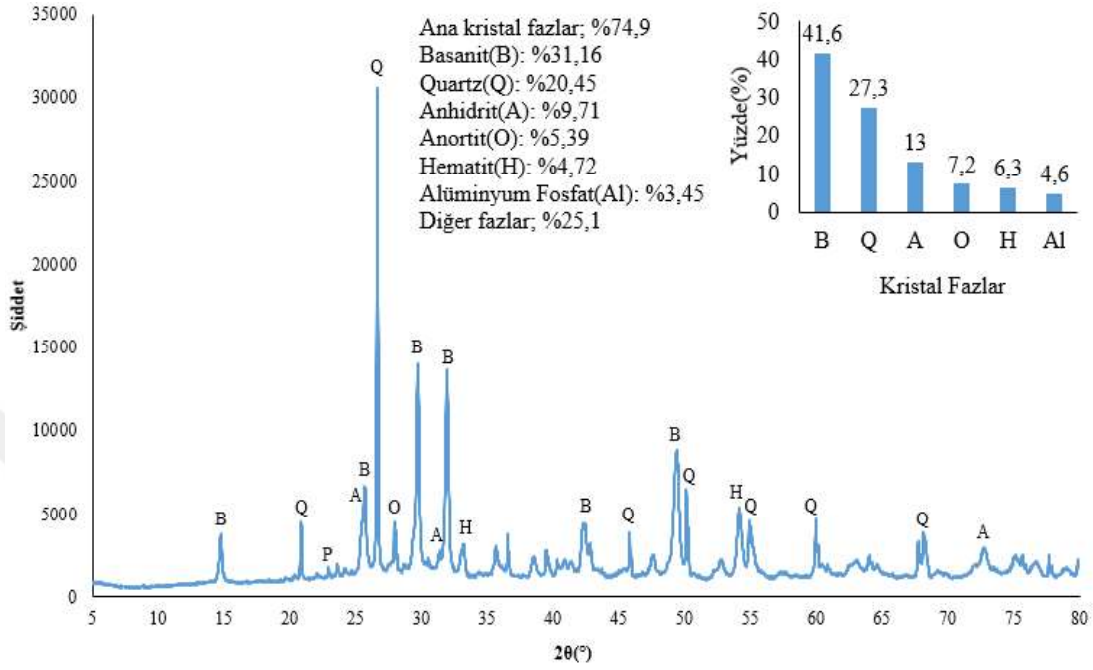
0,5 M sitrik asit ekstraksiyonu sonrası oluşan kalıntıda SEM-EDS analizine göre % 41,63 oksijen, % 21,06 demir, % 16,63 silikon, % 11,63 kalsiyum, % 3,84 fosfor, % 2,05 alüminyum, % 1,20 sülfür, % 0,65 potasyum, % 0,29 karbon, % 0,19 bakır bulunmaktadır. Çekimi yapılan bölge SiO_2' dir (Şekil 4.12) . Ekstraksiyon sonrası kalıntıların SEM-EDS analizinde genel olarak silikon oksit (SiO_2) tespit edilmiştir.

Şekil 4.13' de torba filtre külünün 0,5 M sülfürik asitle ekstrakte edildiğinde geriye kalan katı fazın XRD analizi verilmiştir.



Şekil 4.13. 0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi

Şekil 4.14’ de multisiklon külünün 0,5 M sülfürik asitle ekstrakte edildiğinde geriye kalan katı fazın XRD analizi verilmiştir.

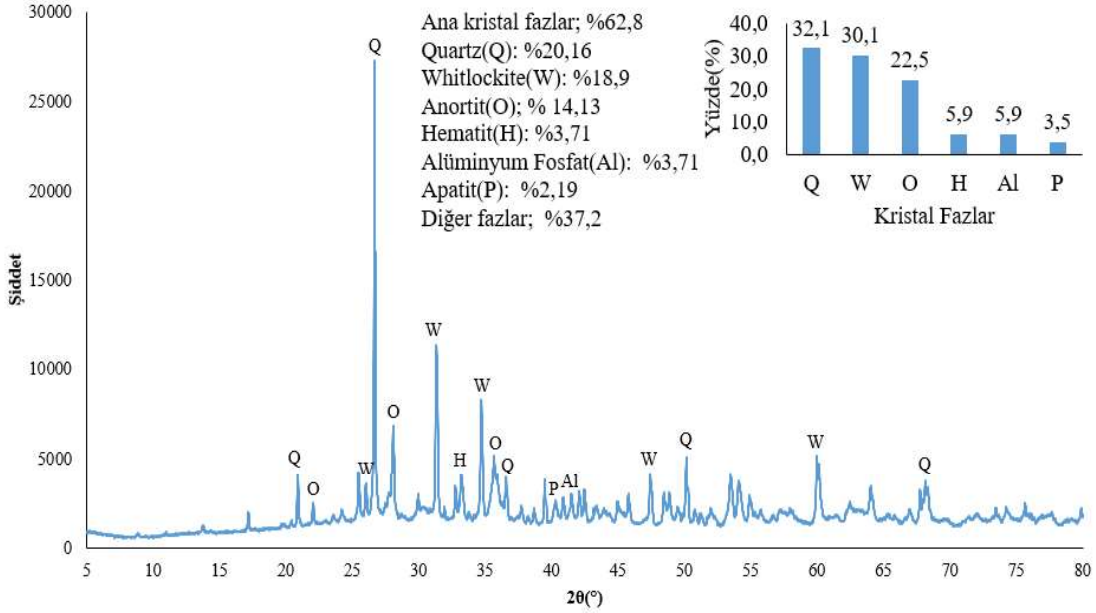


Şekil 4.14. 0,5 M sülfürik asit multisiklon kalıntısı XRD analizi

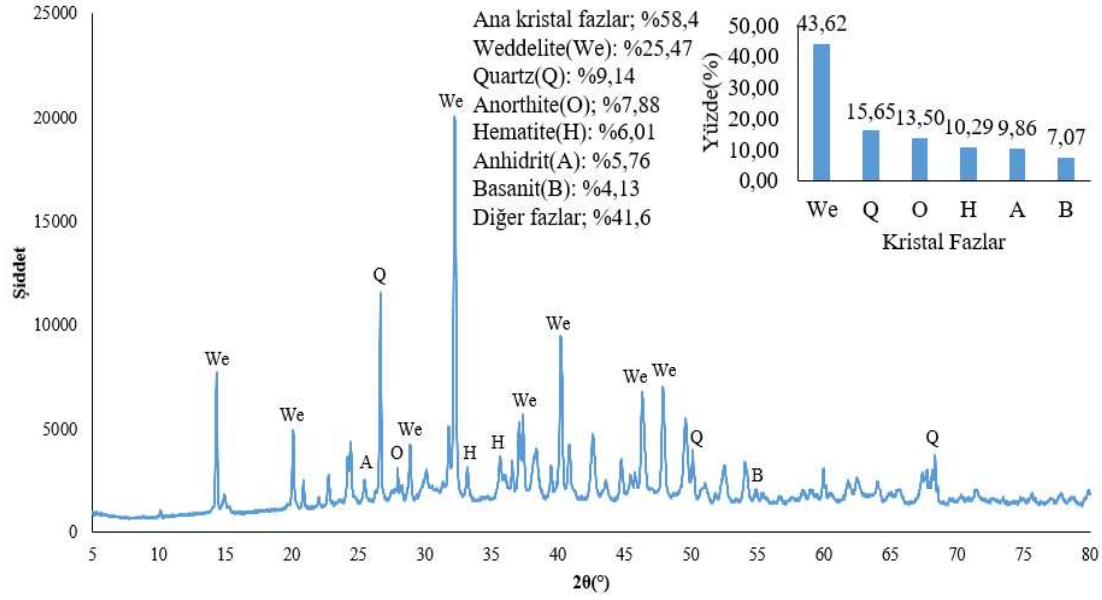
0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası torba filtre kalıntısında amorf faz oranın % 23,7, kristal faz oranın % 76,3 ve kristal fazın ana bileşenlerinin % 45,7 basanit ($CaSO4.0,5H_2O$), % 11,22 quartz (SiO_2), % 9,46 anhidrit ($CaSO_4$), % 6,49 hematit (Fe_2O_3) ve % 3,43 alüminyum fosfat ($AlPO_4$) olduğu Şekil 4.13’ de görülmektedir. % 11,22 quartz içeriği torba filtre kalıntısı SEM-EDS analizininde SiO_2 elde edilmesini desteklemektedir (bkz. Şekil 4.9 b). 0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası multisiklon kalıntısında amorf faz oranı % 25,1, kristal faz oranı % 74,9 ve kristal fazın ana bileşenleri ise % 31,16 basanit ($CaSO4.0,5H_2O$), % 20,45 quartz (SiO_2), % 9,71 anhidrit ($CaSO_4$), % 5,39 anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), % 4,72 hematit (Fe_2O_3) ve % 3,45 alüminyum fosfat ($AlPO_4$) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.14). Torba filtre ve multisiklon küllerinin kalıntılarında whitlockite (kalsiyum magnezyum fosfat) gözlenmemiştir. Liang ve ark. (2019), sülfürik asit sonrası kalıntının XRD faz analizinde fosfor içeren minerallerin çoğunun çözündüğünü, kalıntıda quartz ve hematit bulunduğunu belirtmiştir. Torba filtre ve multisiklon küllerinin sülfürik asit kalıntılarında da quartz ve hematit görülmektedir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Torba filtre külünde anhidrit formunda % 16,19 oranında

bulunan $CaSO_4$' ün sülfürik asit torba filtre kalıntısında % 9,46 anhidrit formunda, % 45,7 basanit formunda olmak üzere % 57,1 oranında bulunduğu Şekil 4.13' de görülmektedir. Torba fitre külünde sülfürik asit ekstraksiyonu ile küldeki $CaSO_4$, kalıntıda sulu form olan basanite dönüşmüştür. Multisiklon külünde sülfürik asitle ekstraksiyon uygulandığında $CaSO_4$' ün basanit formunda % 31,16, anhidrit formunda % 9,71 olarak bulunduğu Şekil 4.14' de görülmektedir. Multisiklon külündeki basanit oranı % 6,57' den kalıntıda % 31,16' ya yükselmiştir, sulu forma geçiş gözlemlenmiştir. Torba filtre külünde ekstraksiyon öncesi kristal fazda basanit bulunmamaktadır ancak kalıntısında basanitin kristal fazda kalma eğilimi multisiklona göre daha fazladır. Sülfürik asit kalıntılarının XRD analizinde $CaSO_4$ kristalleri yüksek oranda bulunmaktadır. Donatello ve ark. (2010c) sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası whitlockite içeriğindeki kalsiyum ve fosforun çözünmesi sonucu kalıntıda $CaSO_4$ çökelmesi gerçekleştiğini belirtmiştir. Li ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada da sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası kalıntıda basanit ($CaSO_4$) gözlenmiştir. Torba filtre külünde % 59,1 olan kristal faz oranının, 0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısında % 76,3 olduğu, multisiklon külünde % 67,7 olan kristal faz oranının 0,5 M multisiklon kalıntısında % 74,9 olduğu görülmektedir. İki kalıntıda da kristal faz oranı amorf fazdan daha yüksektir ve ekstraksiyon sonrası artmıştır. Ancak küllerin başlangıç fazları ele alındığında, sülfürik asit ekstraksiyonunda torba filtre kalıntısında kristal fazda yoğunlaşmanın multisiklon kalıntısına göre yoğun olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.15' de 0,5 M sitrik asit ekstraksiyon sonrası torba filtre kalıntısının XRD analizinde kristal faz oranının % 62,8, amorf faz oranının ise % 37,2 olduğu görülmektedir. Kristal fazın ana bileşenleri ise % 20,16 quartz (SiO_2), % 18,9 whitlockite ($Ca_2.71Mg0.29(PO_4)_2$), % 14,13 anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), % 3,71 hematit (Fe_2O_3), % 3,71 alüminyum fosfat ($AlPO_4$) ve % 2,19 apatit ($Ca_5(PO_4)_3$) olduğu görülmektedir. Şekil 4.16' da 0,5 M oksalik asit ekstraksiyon sonrası torba filtre kalıntısının kristal faz oranının % 58,4, amorf faz oranının ise % 41,6 olduğu görülmektedir. Kristal fazın ana bileşenleri ise % 25,47 weddelite ($CaC_2O_4.H_2O$), % 9,14 quartz (SiO_2), % 7,88 anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), % 6,01 hematit (Fe_2O_3), % 5,76 anhidrit ($CaSO_4$), % 4,13 basanit ($CaSO_4.0,5H_2O$) olduğu görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.15. 0,5 M sitrik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi



Şekil 4.16. 0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısı XRD analizi

Kalsiyum oksalat hidrat olarak adlandırılan weddellite % 25,47 oranıyla oksalik asit kalıntısının ana bileşeni olmasıyla dikkat çekmektedir (Şekil 4.16). Liang ve ark. (2019) oksalik asit ekstraksiyonu sonrası oluşan kalıntının morfolojik analizinde kalsiyum oksalat hidratı baskın olarak belirlemiş ve benzer sonuç bildirmiştir. Li ve ark. (2018) 0,5 M oksalik asit kalıntısının XRD analizinde kalsiyum bulunduğunu belirtmiştir.

Çalışmadaki XRD analizi literatürle benzerlik göstermektedir. Kalsiyum oksalatın (CaC_2O_4) oluşum reaksiyonu, denklem 4.1' de gösterilmektedir (Liang ve ark. 2019).

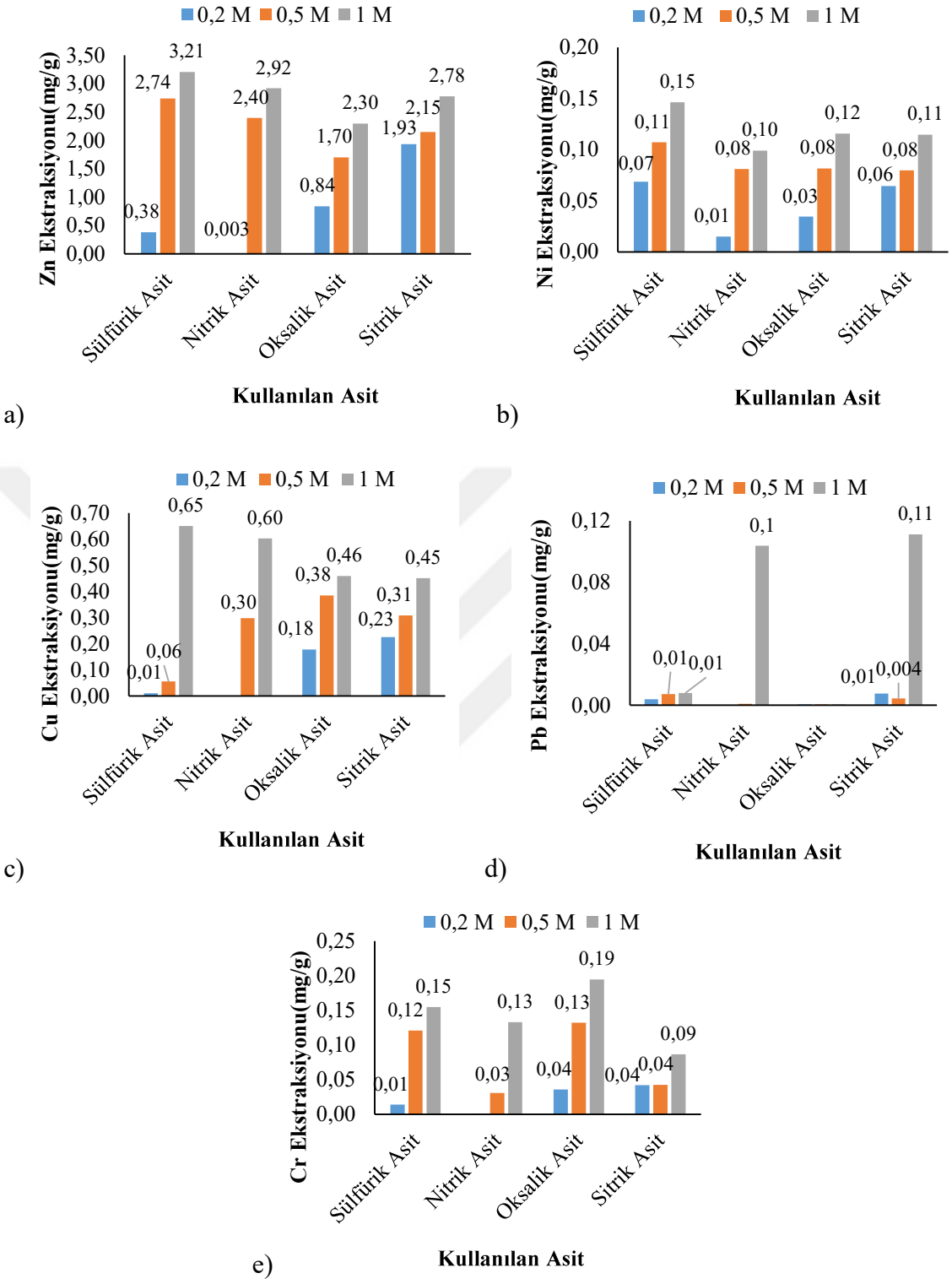
$$3H_2C_2O_4 + Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca(COO)_2 + 2H_3PO_4 \quad (4.1)$$

Torba filtre külündeki whitlockite'nin sülfürik asit (bkz. Şekil 4.13) ve oksalik asit (bkz. Şekil 4.16) kalıntılarında bulunmadığı, sitrik asit kalıntısında (Şekil 4.15) bulunduğu görülmüştür. Whitlockite sülfürik asitte ve oksalik asitte çözünüp, sitrik asitte çözünememiştir. 0,5 M konsantrasyonda sitrik asitten ekstrakte edilen fosfor miktarının sülfürik asitten ve oksalik asitten ekstrakte edilen fosfor miktarından düşük olması XRD sonucunu desteklemektedir (bkz. Şekil 4.5).

Torba filtre külünde % 59,1 olan kristal faz oranının inorganik asit (sülfürik asit) ile ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde % 76,3' e yükselerek artış gösterdiği, organik asit kalıntılarında ise oksalik asitte % 58,4, sitrik asitte % 62,8 olduğu, kristal faz oranında etkin fark gerçekleşmediği görülmüştür. Torba filtre külündeki % 5,32 olan hematit miktarı sitrik asit kalıntısında % 3,71' e düşmüş, sülfürik asit kalıntısında % 6,49' a, oksalik asit kalıntısında % 6,01' e yükselmiştir. Multisiklon külündeki % 3,59 olan hematit miktarı sülfürik asit kalıntısında % 4,72' ye yükselmiştir. Fang ve ark. (2018a) hematit miktarının organik asit ve inorganik asit kalıntılarında arttığını belirtmiştir.

4.4. Ağır Metal Ekstraksiyonu

Asit ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak külün fosfor geri kazanımında değerlendirilebilirliğinin incelenmesi için Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik' teki (Tarım.kul.güb.yön) ağır metal sınır değerlerine göre değerlendirilmesi yapılmıştır (Anonim 2018). Asit ekstraksiyonunda fosforun yanı sıra çeşitli ağır metaller de çözünmektedir (Xu ve ark. 2012). Çinko (Zn), nikel (Ni), bakır (Cu), kurşun (Pb) tarımsal uygulamalarda kısıtlamaya sebep olan ağır metallerdendir (Stylianou ve ark. 2007). Asit ekstraksiyonu sonrası torba filtre külünden sıvı faza ekstrakte edilen ağır metal değerleri Şekil 4.17' de gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Torba filtre külü ekstrakte edilen ağır metal miktarı a) Zn b) Ni C) Cu d) Pb e) Cr

Şekil 4.17 a' da torba filtre külünden ekstrakte edilen Zn miktarının sülfürik asitte 0,38-3,21 mg/g, nitrik asitte 0,003-2,92 mg/g, oksalik asitte 0,84-2,30 mg/g, sitrik asitte 1,93-2,78 mg/g olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça Zn ekstraksiyonu da artmıştır. Tarım.kul.güb.yön' ne göre gübrede maksimum Zn değeri 1,1 mg/g' dır. Ekstrakte edilen Zn miktarı 0,2 M sülfürik asit, nitrik asit ve oksalik asit ekstraksiyonu dışındaki konsantrasyonlarda yönetmelikteki sınır değeri aşmaktadır. En yüksek Zn ekstraksiyonunun 1 M sülfürik asitte gerçekleştiği, en düşük ekstraksiyonun ise 0,2 M nitrik asittte gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.17 a). Ancak 0,2 M nitrik asitte düşük fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirilmesi sebebiyle Zn içeriği düşük olsa dahi fosfor geri kazanımında değerlendirilmesi uygun değildir.

Şekil 4.17 b' de torba filtre külünden ekstrakte edilen Ni miktarının sülfürik asitte 0,07-0,15 mg/g, nitrik asitte 0,01-0,10, oksalik asitte 0,03-0,12 mg/g, sitrik asitte 0,06-0,11 mg/g olduğu görülmektedir. En fazla Ni ekstraksiyonu 1 M sülfürik asitte gerçekleştirmiştir. Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Ni değeri 0,12 mg/g'dır. Ekstrakte edilen Ni miktarı, sadece 1 M sülfürik asitte yönetmelikteki sınır değeri aşmıştır.

Şekil 4.17 c' de torba filtre külünden ekstrakte edilen Cu miktarının sülfürik asitte 0,01-0,65 mg/g, nitrik asitte 0,2 M' da çok düşük miktarda (0,0004 mg/g) olduğu, konsantrasyon arttıkça 0,30-0,60 mg/g, oksalik asitte 0,18-0,46 mg/g, sitrik asitte 0,23-0,45 mg/g olduğu görülmektedir. Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Cu değeri 0,45 mg/g'dır. Ekstrakte edilen Cu değerleri 1 M konsantrasyonda sınır değeri aşmıştır.

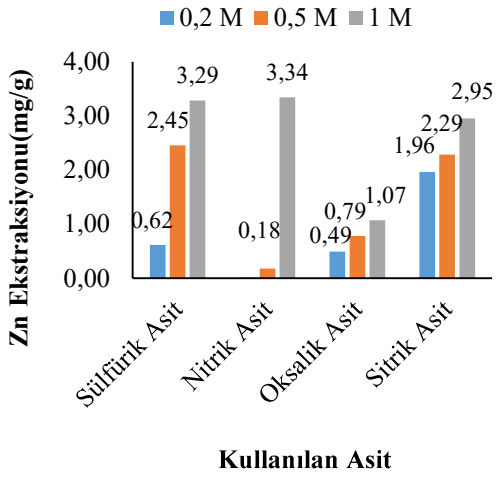
Şekil 4.17 d' de torba filtre külünden oksalik asit kullanıldığında Pb ekstrakte edilmediği gözlemlenmiştir. Sülfürik asitte 0,004 mg/g-0,01 mg/g, nitrik asitte 0,002-0,1 mg/g, sitrik asitte 0,01-0,11 mg/g ekstraksiyon gerçekleşmiştir. Asit ekstraksiyonu ile küldeki Pb' nin çözülmesi belirgin olarak 1 M konsantrasyonda nitrik asitte 0,1 mg/g, sitrik asitte 0,11 mg/g olarak gerçekleşmiştir. Diğer asit ve konsantrasyonlarda ekstraksiyon miktarının düşük olduğu olduğu görülmüştür (Şekil 4.17 d). Tarım.kul.güb.yön' e göre maksimum Pb değeri 0,15 mg/g' dır. Torba filtre külünde Pb' nin sıvı fazda ekstrakte oranının az olduğu ve yönetmelikteki değerlerin aşılmadığı görülmektedir (Şekil 4.17 d). Fang ve ark.

(2018a) en yüksek Pb ekstraksiyonunun nitrik asit kullanıldığında yaklaşık olarak 0,08 mg/g olarak gerçekleştirildiğini belirtmiştir ve yapılan çalışmada genel olarak külden Pb ekstraksiyonunun düşük seviyede gerçekleştiği görülmüştür.

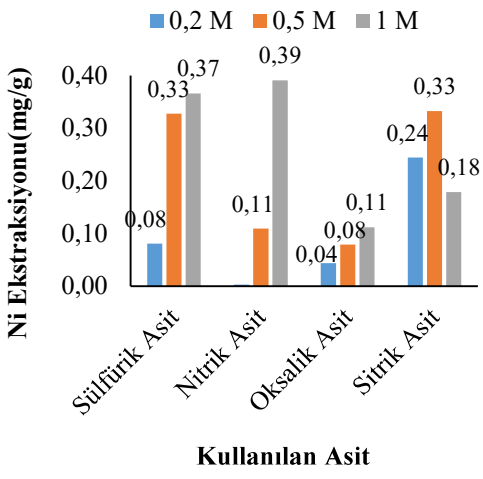
Torba filtre külünden ekstrakte edilen Cr miktarının sülfürik asitte 0,01-0,15 mg/g, nitrik asitte 0,0003-0,13 mg/g, oksalik asitte 0,04-0,19 mg/g, sitrik asitte 0,04-0,09 mg/g olduğu görülmüştür (bkz. Şekil 4.17 e). Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Cr değeri 0,35 mg/g'dır. Ekstrakte edilen Cr miktarlarının yönetmelikteki sınır değeri aşmadığı, en yüksek ekstraksiyonun oksalik asitte gerçekleştiği belirlenmiştir (bkz. Şekil 4.17 e).

Torba filtre külünde 0,2 M konsantrasyonda genel olarak nitrik asitte ağır metal ekstraksiyonunun düşük olduğu görülmüştür. Ancak 0,2 M konsantrasyonda fosfor ekstraksiyonu 1,98 mg/g olarak gerçekleşmiştir. Fosfor geri kazanım olanağının düşük olması sebebiyle ağır metal seviyesi düşük olsa dahi nitrik asitin 0,2 M konsantrasyonla gerçekleştirilen ekstraksiyonda fosfor geri kazanım potansiyeli olmadığı görülmektedir. Torba filtre külünden ekstrakte edilen ağır metal miktarlarının çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür. (bkz. Şekil 4.17).

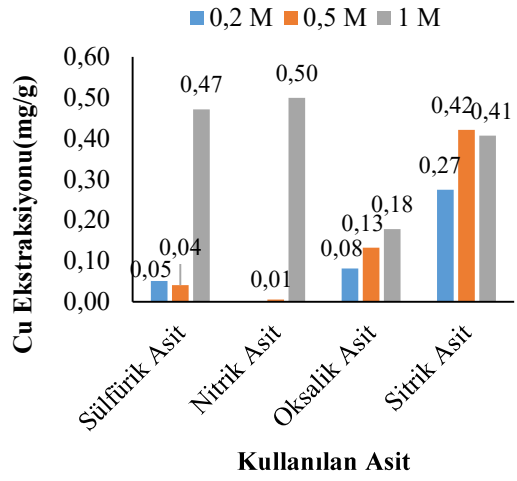
Şekil 4.18' de multisiklon külünden ekstrakte edilen ağır miktarları verilmiştir. Multisiklon külünden ekstrakte edilen ağır metal miktarları sitrik asit haricinde, torba filtre külünde olduğu gibi konsantrasyon arttıkça artış göstermiştir. Şekil 4.18 a' da multisiklon külünden ekstrakte edilen Zn miktarının sülfürik asitte 0,62-3,29 mg/g, nitrik asitte 0,001-3,34 mg/g, oksalik asitte 0,49-1,07 mg/g, sitrik asitte 1,96-2,95 mg/g olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça Zn ekstraksiyonu da artmıştır. Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Zn değeri 1,1 mg/g' dır. Ekstrakte edilen Zn değerleri 0,2 M' da sülfürik asit, nitrik asit, oksalik asit, 0,5 M' da oksalik asit ekstraksiyonu dışındaki konsantrasyonlarda yönetmelikteki sınır değeri aşmaktadır. Oksalik asit kullanıldığında torba filtre külünde (0,84-2,30 mg/g) multisiklon külünden (0,49-1,07 mg/g) daha fazla, sitrik asit kullanıldığında ise multisiklon külünde (1,96-2,95 mg/g) torba filtre külünden (1,93-2,78 mg/g) daha faza Zn ekstraksiyonu gerçekleşmiştir.



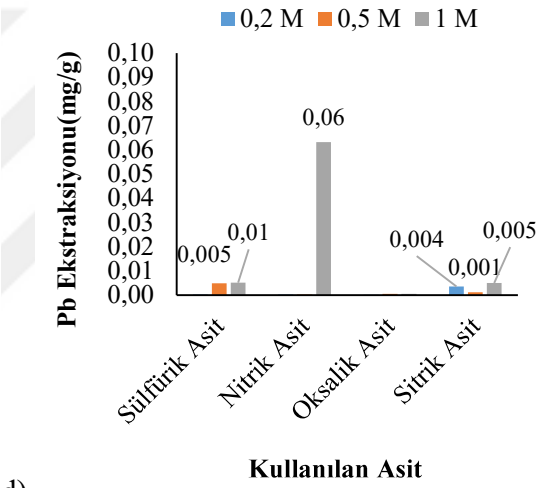
a)



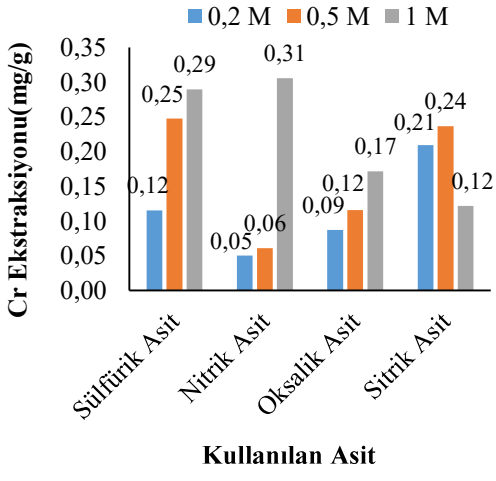
b)



c)



d)



e)

Şekil 4.18. Multisiklon külü ekstrakte edilen ağır metal miktarı a) Zn b) Ni c) Cu d) Pb e) Cr

Şekil 4.18 b' de multisiklon külünden ekstrakte edilen Ni miktarının sülfürik asitte 0,08-0,37 mg/g, nitrik asitte 0,003-0,39 mg/g, oksalit asitte 0,04-0,11 mg/g, sitrik asitte 0,18-0,34 mg/g ekstrakte görülmektedir. Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Ni değeri 0,12 mg/g'dır. Oksalik asit kullanıldığında yönetmelikteki sınır değer aşılmamıştır. Nitrik asitin 0,2 M ve 0,5 M konsantrasyonlarında, sülfürik asitin 0,2 M konsantrasyonunda sınır değer aşılmamıştır. Diğer asit çözeltilerinde Ni için sınır değer aşılmıştır. Oksalik asit kullanıldığında torba filtre (bkz. Şekil 4.17 b) ve multisiklon (Şekil 4.18 b) külünden ekstrakte edilen Ni miktarında belirgin farklılık olmamıştır. Sülfürik asit, nitrik asit ve sitrik asitte ise multisiklon külünde başlangıçtaki Ni seviyesi torba filtre külüne göre daha düşük olmasına rağmen ekstrakte edilen Ni miktarı multisiklon külünde daha fazladır.

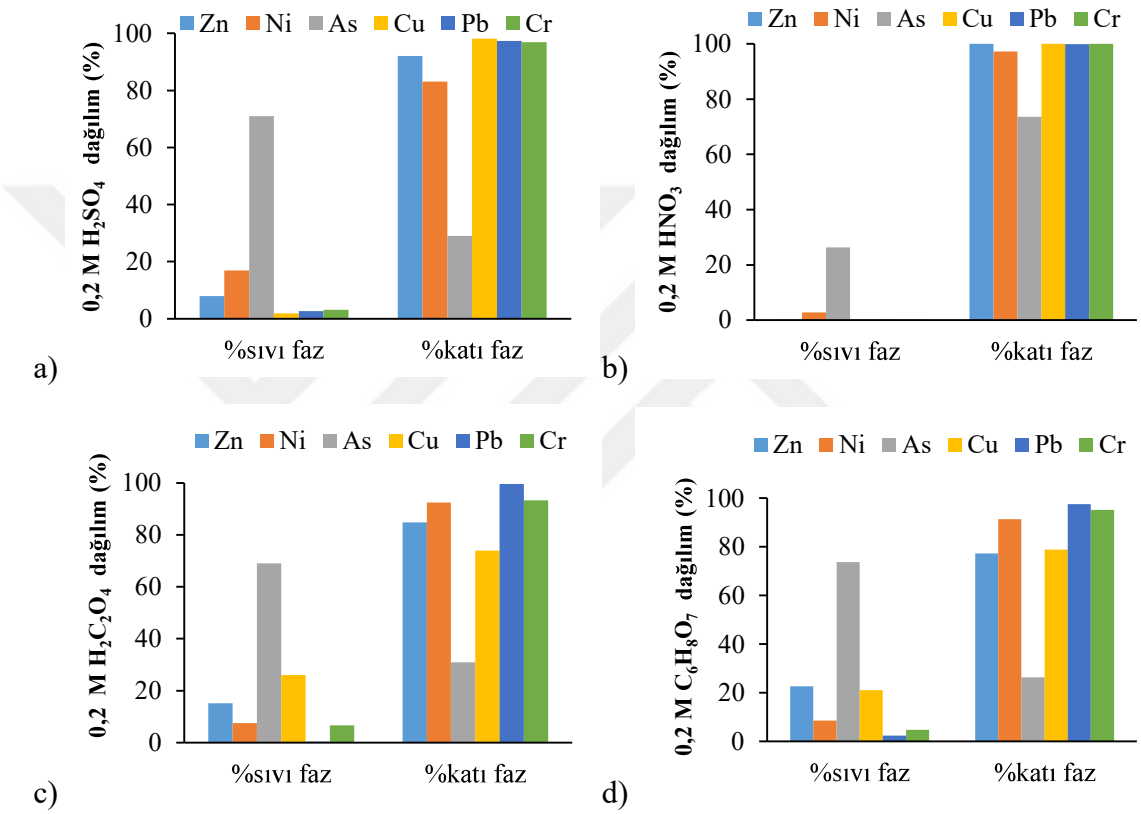
Şekil 4.18 c' de multisiklon külünden ekstrakte edilen Cu miktarının sülfürik asitte 0,05-0,47 mg/g, nitrik asitte 0,0002 mg/g-0,50 mg/g, oksalik asitte 0,08-0,18 mg/g, sitrik asitte 0,27-0,42 mg/g olduğu görülmektedir. Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Cu değeri 0,45 mg/g' dır. Ekstrakte edilen Cu değerleri 1 M konsantrasyonda sülfürik asit ve nitrik asit hariç sınır değeri aşmamaktadır. Torba filtre külünden ekstrakte edilen Cu miktarı, multisiklon külünden ekstrakte edilen Cu miktarından fazladır.

Multisiklon külünden ekstrakte edilen Pb miktarının sülfürik asitte 0,003-0,01 mg/g, nitrik asitte 0,002-0,06 mg/g, oksalik asitte 0,0001-0,0005 mg/g, sitrik asitte 0,004-0,005 mg/g olduğu görülmektedir (Şekil 4.18 d). Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Pb değeri 0,15 mg/g' dır. Multisiklon külü ile gerçekleştirilen asit ekstraksiyonunda Pb için sınır değer aşılmamıştır. En yüksek Pb konsantrasyonunun 1 M nitrik asitte 0,06 mg/g olduğu görülmüştür (Şekil 4.18 d). Hem torba filtre külünde hem multisiklon külünde Pb ekstraksiyonu etkili değildir.

Multisiklon külünden ekstrakte edilen Cr miktarı sülfürik asitte 0,12-0,29 mg/g, nitrik asitte 0,05-0,31 mg/g, oksalik asitte 0,09-0,17 mg/g, sitrik asitte 0,12-0,24 mg/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.18 e). Tarım.kul.güb.yön' ne göre maksimum Cr değeri 0,35 mg/g'dır. Multisiklon külünde, asit ekstraksiyonu sonrasında Cr sınır değeri aşılmamıştır. Multisiklon külünden ekstrakte edilen Cr miktarı, torba filtre külünden ekstrakte edilen Cr miktarından daha fazladır.

Multisiklon külünde nitrik asit ile ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde 0,2 M konsantrasyonda ağır metal seviyeleri fosfor ekstraksiyonunda olduğu gibi düşük seviyede belirlenmiştir.

Şekil 4.19' da torba filtre külünde 0,2 M ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazlar arasındaki dağılım verilmiştir.

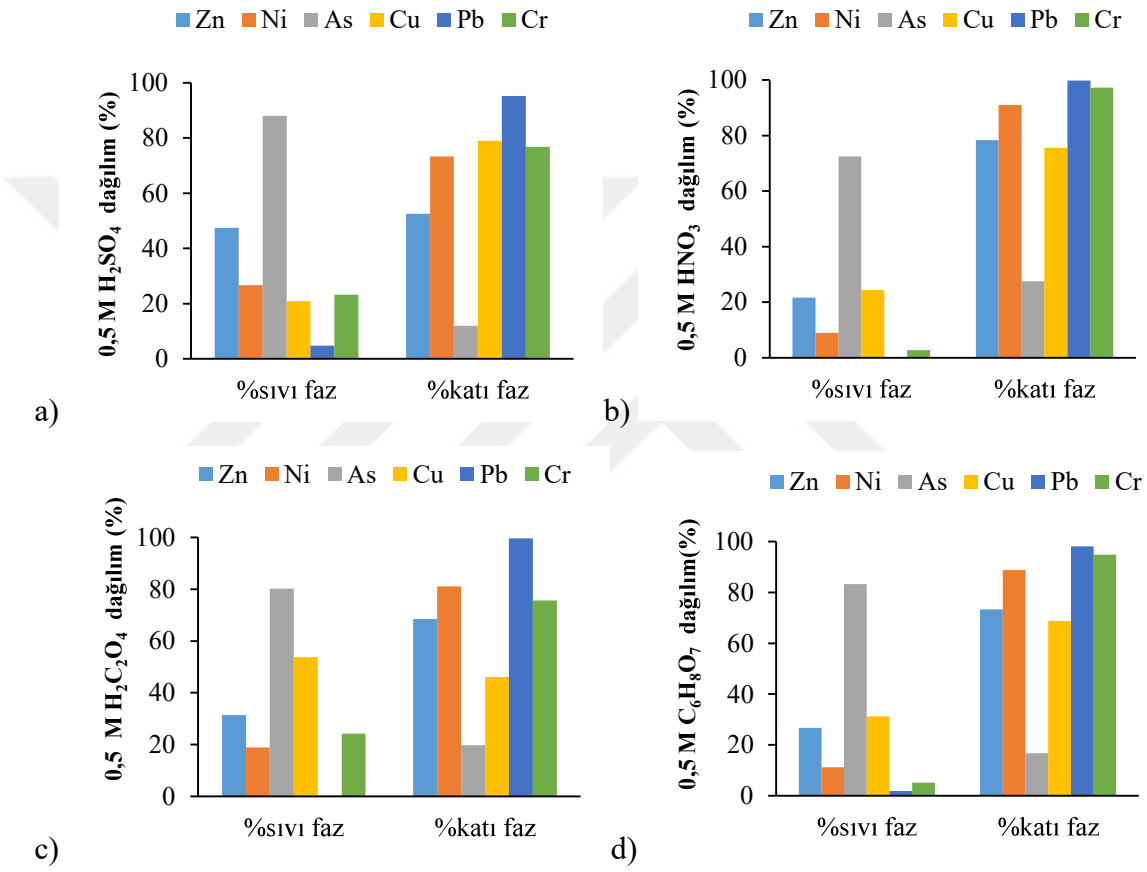


Şekil 4.19. 0,2 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

Torba filtre külünde 0,2 M konsantrasyonla yapılan ekstraksiyonda nitrik asit (Şekil 4.19 b) hariç arseniğin % 70 çözündüğü ve sıvı faza geçtiği görülmüştür. Arsenik düşük konsantrasyonda dahi yüksek oranda sıvı fazda ekstrakte olmasıyla dikkat çekmektedir. 0,2 M' da sıvı fazdaki Pb ekstraksiyonu % 0,32-2,62 oranında gerçekleşmiştir. Torba filtre külünde 0,2 M konsantrasyonda Pb ve Cr ekstraksiyonunun düşük olduğu, katı fazdaki oranın sıvı faza göre fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.19). 0,2 M konsantrasyonda torba filtre külünden özellikle nitrik asitte As hariç ağır metallerin

çözünmesinin düşük olduğu, ağır metallerin katı fazda kaldığı görülmektedir (Şekil 4.19 b). Sıvı fazdaki Cu ekstraksiyonunun organik asitlerde (Şekil 4.19 c ve Şekil 4.19 d) inorganik asitlere (Şekil 4.19 a ve Şekil 4.19 b) göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.20' de torba filtre külünde 0,5 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazdaki ağır metal dağılımları verilmiştir.

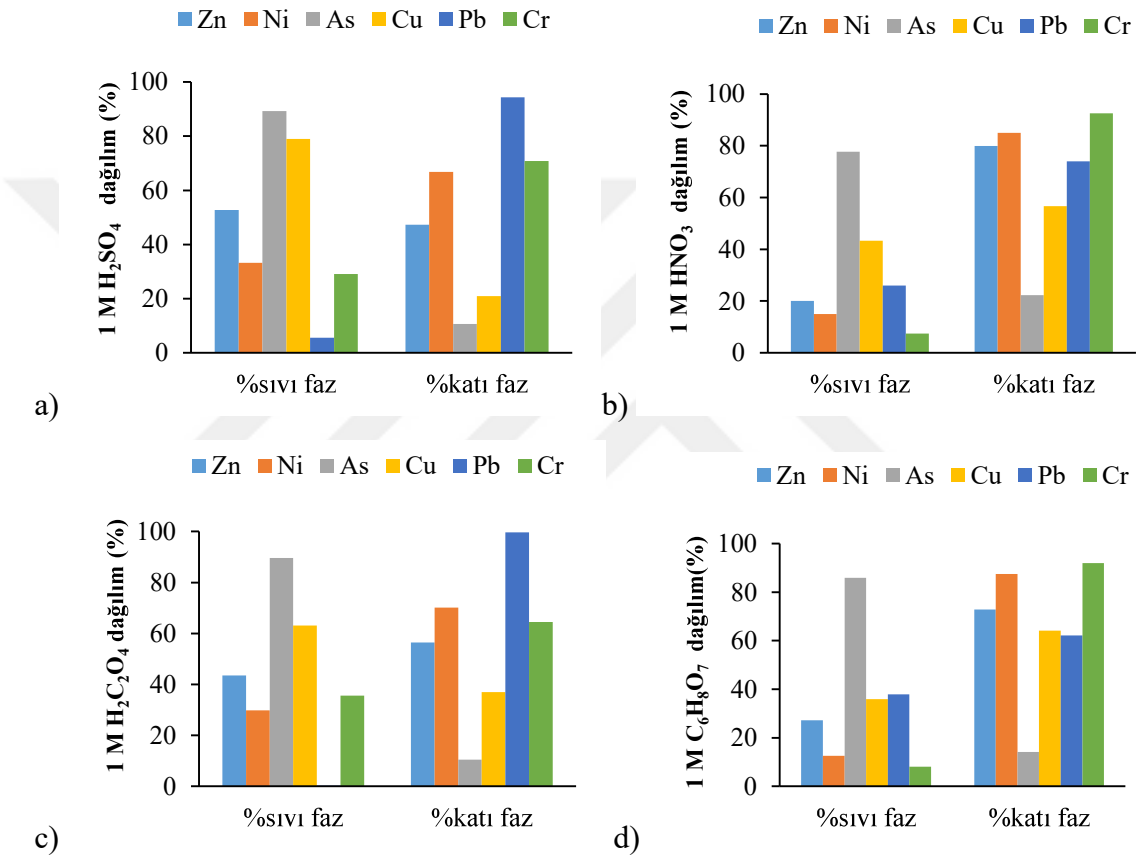


Şekil 4.20. 0,5 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

Torba filtre külü 0,5 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası As' nin oksalik asit ve sitrik asitte % 80 sıvı fazda bulunduğu, sülfürik asitte sıvı fazda % 71' den (bkz. Şekil 4.19 a) % 88' e (Şekil 4.20 a) çıktığı, nitrik asitte ise konsantrasyon artışıyla beraber % 72' ye (Şekil 4.20 b) çıktığı görülmüştür. Torba filtre külü 0,5 M konsantrasyonda ekstraksiyon oranı en yüksek olup, sıvı fazda bulunan ağır metal arseniktir. Torba filtre külünde 0,5 M konsantrasyonda sıvı fazda bulunma oranı en düşük olan ağır metal Pb' dir. 0,5 M oksalik

asitte sıvı fazda bulunan Pb oranı % 0,32 katı fazda bulunan Pb oranı % 99,72' dir. Oksalik asit 0,2 M konsantrasyonda olduğu gibi 0,5 M konsantrasyonda da küldeki Pb' nin çözünmesini sağlayamamıştır.

Şekil 4.21' de torba filtre külünde 1 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazdaki ağır metal dağılımı gösterilmektedir.



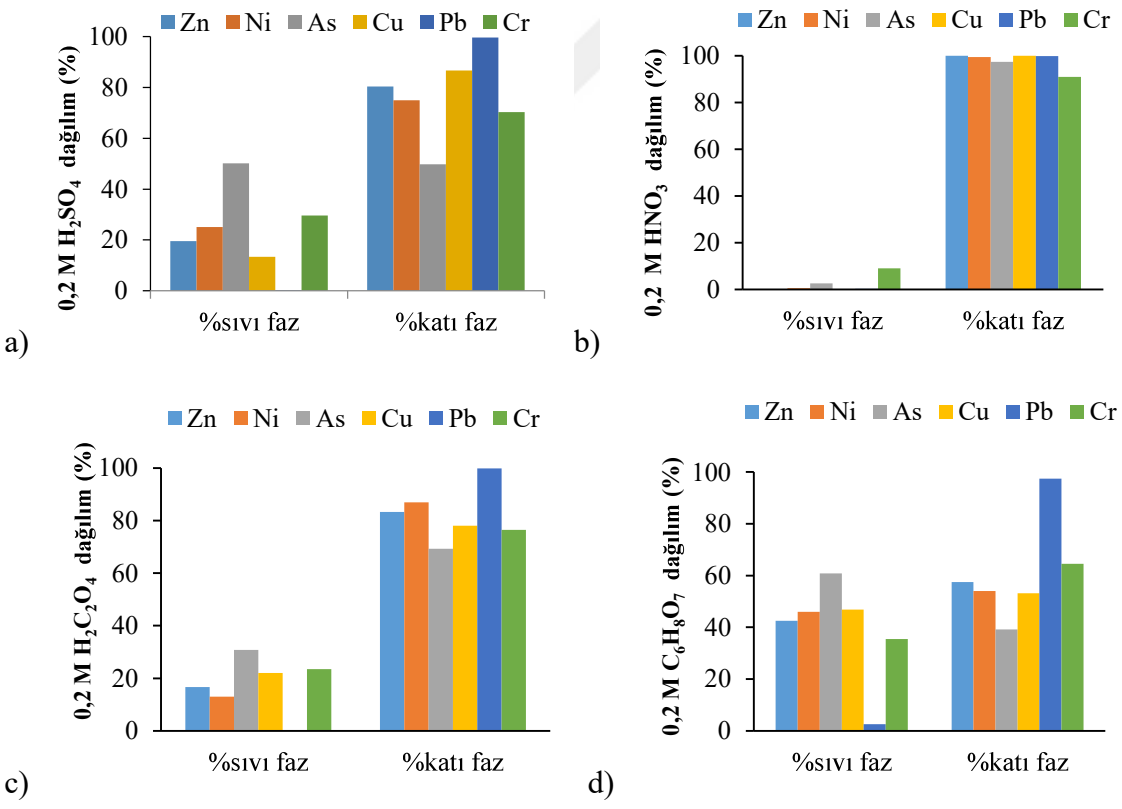
Şekil 4.21. 1 M torba filtre külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

1 M konsantrasyonda sıvı fazda sülfürik asitte (Şekil 4.21 a) ve oksalik asitte % 90 (Şekil 4.21 c), sitrik asit asitte % 86 (Şekil 4.21 d), nitrik asitte (Şekil 4.21 b) % 78 As bulunmaktadır. Torba filtre külünde 0,2 M konsantrasyonda dahi As ekstraksiyonunun etkili olduğu, konsantrasyonlar arasındaki ekstraksiyon farkının diğer ağır metallere göre daha az olduğu görülmüştür. Fang ve ark. (2018a) nitrik asit hariç arseniğin neredeyse tamamının sıvı fazda ekstrakte edildiğini bildirmiştir. Yüksek miktarda As ekstrakte

edilmesinin sebebi As' nin külde yüksek çözünürlüğe sahip, silikat olmayan faz şeklinde bulunmasından kaynaklı olabilmektedir (Fang ve ark. 2018a).

Torba filtre külünde Pb' nin 0,2 ve 0,5 M konsantrasyonda sıvı fazda neredeyse bulunmadığı görülmüştür. Pb 1 M konsantrasyonda nitrik asitte % 26, sitrik asitte % 38 oranla sıvı fazda bulunmaktadır. Bütün konsantrasyonlarda Pb' nin katı fazda kalma eğiliminin fazla olduğu, küldeki Pb' nin düşük oranda çözündüğü dikkat çekmektedir. Fang ve ark. (2018a) tarafından yapılan çalışmada 0,5 M nitrik asit asitte yaklaşık % 50 Pb ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Çalışma kapsamında asit ekstraksiyonunun küldeki Pb' yi çözmede yeterli olmadığı görülmüştür.

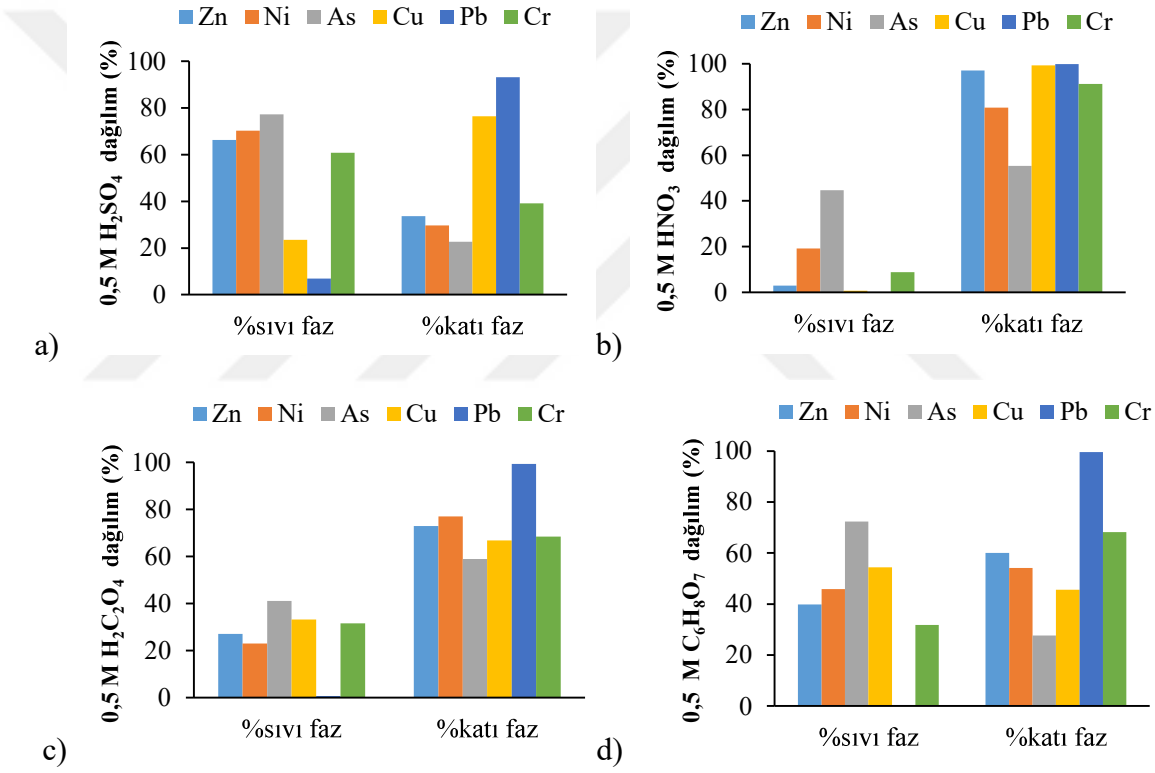
Şekil 4.22' de multisiklon külünde 0,2 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazdaki ağır metal dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 4.22. 0,2 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

Multisiklon külünde sıvı fazda As ekstraksiyonunun 0,2 M konsantrasyonda sülfürik asitte % 50, sitrik asitte % 60 ekstrakte edildiği, nitrik asitin ve oksalik asitin yeterli çözünmeyi sağlayamadığı için arseniğin katı fazda kalma eğilimi gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.22). 0,2 M konsantrasyonda nitrik asitin genel olarak ağır metalleri çözemediği bu sebeple ağır metallerin multisiklon kalıntısında katı fazda kalma eğilimi gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.22 b).

Şekil 4.23' de multisiklon külünde 0,5 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazdaki ağır metal dağılımı gösterilmektedir.

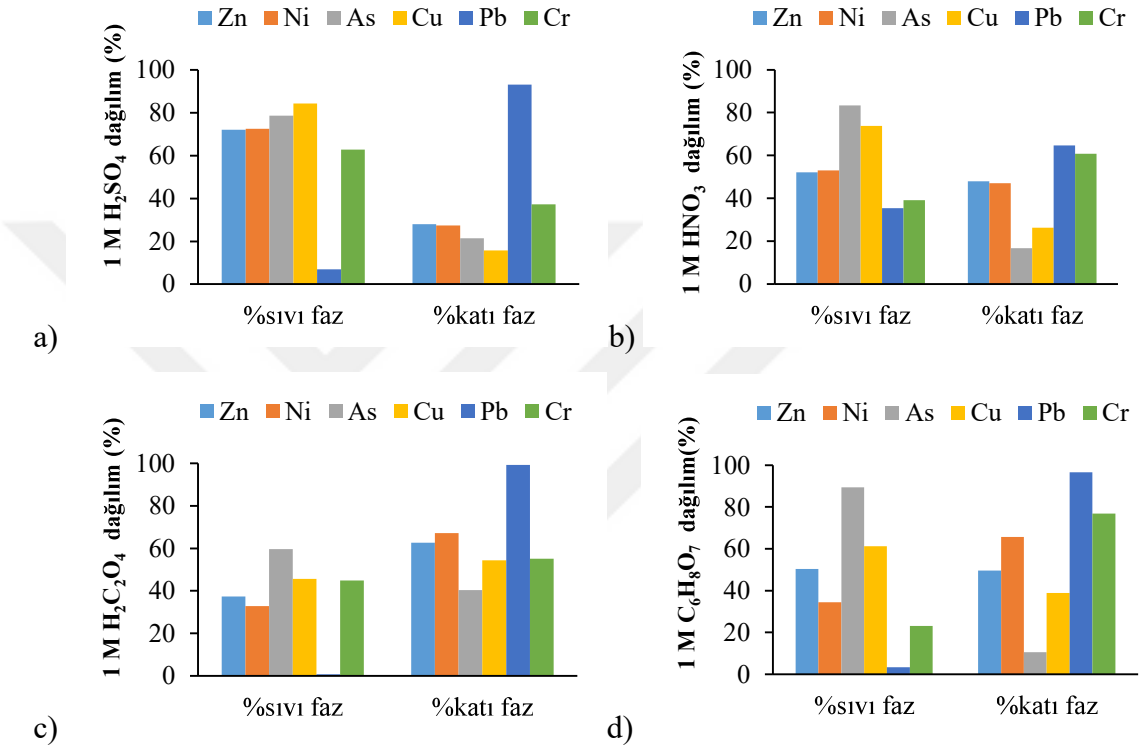


Şekil 4.23. 0,5 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

Multisiklon külünde ekstraksiyon sonrası As, 0,5 M nitrik asit kullanıldığında sıvı fazda % 45, katı fazda % 55 oranında, 0,5 M oksalik asit kullanıldığında sıvı fazda % 41, katı fazda % 59, 0,2 M nitrik asitte sıvı fazda % 2,6, katı fazda %97,4, 0,2 M oksalik asitte sıvı fazda % 31, katı fazda % 69 oranında bulunmaktadır. Multisiklon külünde oksalik asit ve nitrik asit, sülfürik asit ve sitrik asite göre daha düşük As ekstraksiyonu

sağlamıştır. 0,5 M multisiklon külünde sıvı fazda en fazla ağır metal ekstraksiyonunu sülfürik asit ve sitrik asit gerçekleştirmiştir.

Şekil 4.24' de multisiklon külünde 1 M konsantrasyonda ekstraksiyon sonrası katı ve sıvı fazdaki ağır metal dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 4.24. 1 M multisiklon külü ağır metal dağılımı a) Sülfürik asit b) Nitrik asit c) Oksalik asit d) Sitrik asit

Asit ekstraksiyonu sonrası multisiklon külünde 1 M sülfürik asitte % 63 (Şekil 4.24 a), 0,5 M sülfürik asitte % 61 Cr (Şekil 4.23 a) ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir ve sıvı fazdaki Cr miktarı katı fazdaki Cr miktarından fazladır. Ancak diğer konsantrasyonlarda ve asitlerde hem torba filtre külünde hem multisiklon külünde katı fazdaki Cr miktarının sıvı fazdakinden fazla olduğu görülmüştür. Asit ekstraksiyonunun küldeki Cr' un çözülmesinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Ekstrakte edilen miktarlar yönetmelikteki sınır değerleri de aşmamıştır. Gorazda ve ark. (2016) 2,7 mol/dm^3 nitrik asit ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyon sonucu 3 farklı arıtma çamuru külünde sıvı fazdaki Cr

ekstraksiyonunu % 20' den az bulmuştur. Ekstraksiyon sonrası Cr' un katı fazda kalma eğiliminin yüksek olduğu, asitle yeterince çözülemediği belirlenmiştir.

Sıvı fazdaki Zn ekstraksiyonu 0,2 M konsantrasyonda multisiklon külünde % 0,02-43 (bkz. Şekil 4.22), torba filtre külünde % 0,04-23 (bkz. Şekil 4.19) oranında gerçekleşmiştir. Zn' nin düşük konsantrasyonda multisiklon külünde sıvı fazda kalma eğilimi daha fazladır. Sülfürik asit kullanıldığında multisiklon külünden ekstrakte edilen Zn 1 M' da % 72, 0,5 M' da % 66, 1 M nitrik asit kullanıldığında % 52 oranla sıvı fazda bulunmaktadır. Torba filtre külünde sıvı fazdaki en yüksek Zn ekstraksiyonu 1 M sülfürik asit kullanıldığında % 53 oranında gerçekleşmiştir (bkz. Şekil 4.21 a). Wang ve ark. (2018) 0,2 N sülfürik asitle yaptıkları çalışmada Zn ekstraksiyonunun % 30 oranında gerçekleştiğini bildirmiştir. % 30 ekstraksiyon gerçekleşmesi Zn' nin % 70 katı fazda kaldığının göstergesidir. Li ve ark. (2018) 0,5 M konsantrasyonda yaklaşık olarak nitrik asitte % 37, sülfürik asitte % 40, oksalik asitte % 56,89, sitrik asitte % 25 Zn ekstraksiyonu gerçekleştiğini bildirmiştir. Genel olarak Zn' nin külden ekstraksiyon oranının düşük olduğu, katı fazda kalma eğiliminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak küldeki başlangıç Zn seviyesinin yüksek olması, ekstraksiyon oranı düşük olsa dahi yönetmelikteki sınır değerlerin aşılmasına engel olamamaktadır.

Ni oranı 0,2 M konsantrasyonda torba filtre külü kalıntısında % 83-97 oranında (bkz. Şekil 4.19), 0,5 M konsantrasyonda % 73-91 oranında (bkz. Şekil 4.20), 1 M konsantrasyonda % 67-87 oranında (bkz. Şekil 4.21) katı fazda bulunmaktadır. Torba filtre külünde nikelin katı fazda kalma eğilimi fazladır, asit ekstraksiyonu nikelin külden çözünmesinde oran olarak etkili değildir. Ancak konsantrasyon arttıkça sıvı fazda ekstrakte edilen Ni miktarının artması sebebiyle katı fazdaki oran azalmıştır. Multisiklon kalıntısında ise Ni 0,2 M konsantrasyonda % 54-99,5 oranla (bkz. Şekil 4.22) katı fazda bulunmaktadır. 0,2 M konsantrasyon multisiklon külündeki Ni ektraksiyonunda etkili olmamıştır. Sülfürik asit kullanıldığında 0,5 M konsantrasyonda % 70 (bkz. Şekil 4.23 a), 1 M konsantrasyonda % 72,5 oranla (Şekil 4.24 a) Ni sıvı fazda ekstrakte edilmiştir. Genel olarak Ni katı fazda kalma eğilimi gösterse dahi özellikle multisiklon külünde yönetmelikteki sınır değerleri aşmaktadır. Gorazda ve ark. (2016) üç farklı külde nitrik asitle ekstraksiyon gerçekleştirerek ekstraksiyon sonrası sıvı fazda Ni oranını yaklaşık

olarak % 10-30 olarak belirlemiştir. Fang ve ark. (2018a) külden Ni ekstraksiyonunun düşük seviyede gerçekleştiğini belirtmiştir.

Torba filtre külünden ekstrakte edilen Cu, 1 M sülfürik asitte % 79 (bkz. Şekil 4.21 a), 1 M oksalik asitte % 63 (bkz. Şekil 4.21 c), 0,5 M oksalik asitte % 54 (bkz. Şekil 4.20 c) oranla sıvı fazda bulunmuştur. Multisiklon külünde 1 M sülfürik asitte % 84 (bkz. Şekil 4.24 a), 1 M nitrik asitte % 74 (bkz. Şekil 4.24 b), 1 M sitrik asitte % 61 (bkz. Şekil 4.24 d), 0,5 M sitrik asitte % 54 (bkz. Şekil 4.23 d) oranında sıvı faza ekstrakte edilmiştir. Multisiklon külünden Cu' nun ekstrakte oranının torba filtre külüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Wang ve ark. (2018) 0,2 N sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası Cu miktarının % 57,5 ekstrakte edildiğini ve sıvı fazda bulunduğunu bildirmiştir. Li ve ark. (2018) 0,5 M konsantrasyonda yaptıkları çalışmada sıvı fazda gerçekleştirilen Cu ekstraksiyon oranlarını yaklaşık olarak sülfürik asitte % 40, nitrik asitte % 37, oksalik asitte % 65, sitrik asitte % 17 olarak belirtmiştir. Gorazda ve ark. (2016) nitrik asit ekstraksiyonu sonrası sıvı fazda gerçekleşen Cu ekstraksiyon oranını yaklaşık olarak, birinci külde % 63, ikinci külde % 40, üçüncü külde % 42 olarak bildirmiştir.

Cu, multisiklon külünde sülfürik asit ekstraksiyonu ile sıvı fazda 0,2 M' da % 13,37 oranında bulunurken 1 M' da bu oran % 84' e yükselmiştir. Torba filtre külünde ise % 1,9' dan % 79' a yükselmiştir. Düşük konsantrasyonda katı fazda daha yüksek oranda bulunan Cu' nun konsantrasyon arttıkça ekstraksiyon oranının artmasıyla sıvı faza geçiş yaptığı belirlenmiştir. Xu ve ark. (2012) HCl kullanıldığında Cu' nun 0,1 M konsantrasyonda % 50 oranında ekstrakte edilirken 0,8 M konsantrasyonda bu oranın % 80' e çıktığını bildirmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Cu' nun ekstraksiyon oranının küle göre değiştiği, yeterli ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde sıvı fazda fazla bulunduğu, gerçekleştirilemediğinde katı fazda kalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Çizelge 4.4' de ekstraksiyon sonrası sıvı fazdaki demir oranı verilmiştir.

Çizelge 4.4. Külden ekstrakte edilen Fe oranı

Kül	M	Sülfürik Asit	Nitrik Asit	Oksalik Asit	Sitrik Asit
TF (%)	0,2	0,01	0,01	3,6	5,3
	0,5	23,09	3,09	29,7	14
	1	30,46	25,34	43,2	19,8
MS (%)	0,2	0,01	0,01	12,5	25,05
	0,5	49,2	0,01	24,69	10,7
	1	64,84	73,31	38,29	34,63

Çizelge 4.4' de asit ekstraksiyonu sonrası külden sıvıya geçen Fe (demir) oranlarının konsantrasyon arttıkça arttığı, 1 M sülfürik asit ve 1 M nitrik asit hariç Fe ekstraksiyon oranının % 50' den düşük olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon oranının % 50' den düşük olması demirin katı fazda kaldığı, külden ekstrakte edilmediği anlamına gelmektedir. Stark ve ark. (2006) HCl (hidroklorik asit) ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyonda 0,25 M konsantrasyonda % 0,3, 0,5 M konsantrasyonda % 5,4, 1 M konsantrasyonda % 6 Fe ekstraksiyonu gerçekleştiğini bildirmiştir. Liang ve ark. (2019) 0,25 M konsantrasyonda sülfürik asitte % 2,7, oksalik asitte % 4,7 demir ekstraksiyonu gerçekleştiğini bildirmiştir. Gorazda ve ark. (2016) tarafından 2,7 mol/dm^3 HNO_3 kullanıldığında Fe ekstraksiyon oranı yaklaşık olarak ilk külde % 14, ikinci külde % 8, üçüncü külde % 9 olarak belirlenmiştir. Donatello ve ark.(2010b) asit ekstraksiyonunda demirin sınırlı çözünürlüğe sahip olduğunu bildirmiştir. Demir ekstraksiyon oranının düşük olmasının sebebi demirin yakma işlemi sırasında demir oksite dönüşmesi (Stark ve ark. 2006) ve güçlü asitlerin dahi hematiti çözmede yeterli olmamasıdır (Gorazda ve ark. 2016).

5. SONUÇ

Çalışma kapsamında arıtma çamuru küllerinin fosfor geri kazanım potansiyeli araştırılmıştır. Torba filtre ve multisiklon küllerinin karşılaştırılması yapılarak fosfor geri kazanımında alternatif hammadde olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan torba filtre külü % 17, 36 ve multisiklon külü % 11,49 oranla yüksek P_2O_5 içermeleri sebebiyle fosfor geri kazanımında kaynak olarak değerlendirilebilecekleri belirlenmiştir. Torba filtre külünün fosfor içeriğinin multisiklon külünden daha yüksek olduğu, torba filtre külünde fosfor ekstraksiyon miktarının da daha fazla olduğu görülmüştür. Fosfat/kalsiyum oranı torba filtre külünde 0,54, multisiklon külünde 0,52 olarak belirlenmiştir. Fosfat/kalsiyum oranının torba filtre külünde daha yüksek olması torba filtre külünde daha fazla fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirilmesini sağlamıştır. Torba filtre külünün multisiklon külünden daha ince olması da fosfor ekstraksiyonunu artırmıştır. Torba filtre külünün fosfor geri kazanım potansiyeli multisiklon külünden daha yüksektir.

Asit çözeltisinin konsantrasyonunun artırılması fosfor ekstraksiyon miktarını artırmıştır.

İnorganik asitlerde sülfürik asit, nitrik asitten daha fazla fosfor salımı gerçekleştirmiştir. Aynı konsantrasyonda sülfürik asitte 2 tane H^+ iyonunun olması fosfor ekstraksiyonunun fazla olmasının sebebidir. Organik asitlerde ise torba filtre külünde oksalik asit, multisiklon külünde sitrik asit daha fazla fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirmiştir. Torba filtre külünde oksalik asit en etkili asit olarak belirlenmiştir ve ekstrakte edilen fosfor 1 M konsantrasyonda 91,42 mg/g olmuştur.

0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısının XRD analizindeki kalsiyum oksalat sıvı fazdaki kalsiyum oranının düşük olduğunun göstergesidir. Bunun sonucu olarak da sıvı fazdaki fosfor miktarı artmıştır.

Torba filtre külünün kristal faz oranı % 59,1, amorf faz oranı % 40,9, multisiklon külünün kristal faz oranı % 67,7, amorf faz oranı % 32,3 olarak belirlenmiştir. İki külde de kristal faz oranının baskın olduğu belirlenmiştir.

0,5 M sülfürik asit torba filtre kalıntısında kristal faz oranı % 76,3, amorf faz oranı % 23,7, 0,5 M sülfürik asit multisiklon kalıntısında kristal faz oranı % 74,9, amorf faz oranı % 25,1 olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit ekstraksiyonu kalıntıdaki kristal faz oranını yükseltmiştir. 0,5 M sülfürik asit ekstraksiyonu sonrasında torba filtre külü kalıntısındaki kristal faz oranı artışı, multisiklon külündeki kristal faz oranı artışına göre daha fazladır. Multisiklon külüne sülfürik asitle ekstraksiyon yapıldığında $CaSO_4$' ün basanit formunda % 31, 16, anhidrit formunda % 9,71 olarak bulunduğu ve sulu forma geçiş olduğu görülmüştür. Torba filtre külünde ekstraksiyon öncesi kristal fazda basanit bulunmamaktadır ancak sülfürik asit ekstraksiyonu gerçekleştirildiğinde basanitin kristal fazda kalma eğilimi torba filtre kalıntısında (% 45,7), multisiklon kalıntısına göre (% 31,16) daha fazladır.

Sülfürik asit ekstraksiyonu sonrası whitlockite içeriğindeki kalsiyum ve fosforun çözünmesi sonucu kalıntıda $CaSO_4$ çökelmesi sebebiyle sülfürik asit kalıntılarının XRD analizinde $CaSO_4$ tespit edilmiştir.

0,5 M oksalik asit torba filtre kalıntısında kristal faz oranı % 58,4 , amorf faz oranı % 41,6, 0,5 M sitrik asit torba filtre kalıntısında kristal faz oranı % 62,8, amorf faz oranı % 37,2 olarak belirlenmiştir. Organik asitle ekstraksiyon sonrası elde edilen kalıntıların kristal faz baskınlığı sülfürik asitle ekstraksiyona göre daha düşüktür. Organik asitler külün kristal faz oranını yüksek miktarda değiştirmemiştir.

Arıtma çamuru külündeki demirin asitte çözünmeyen, kararlı hematit fazında bulunması sebebiyle kalıntıların XRD analizinde hematit büyük bir değişiklik göstermemiştir.

Torba filtre ve multisiklon küllerinin SEM görüntülerinde küllerin bir arada bulunan küçük parçacıkları, düzensiz yapıları ve gözenekli yapıları içerdiği tespit edilmiştir. SEM

görüntülerinde torba filtre külünün multisiklon külünden daha ince parçacıklar içerdiği görülmüştür.

Asit ekstraksiyonu sonrası bütün kalıntıların SEM-EDS analizinde külün kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak SiO_2 tespit edilmiştir.

Küllerin fosforlu gübre kullanımında değerlendirilebilirliğinin incelenmesi için asit ekstraksiyonu sonrası ağır metal seviyeleri yönetmelik kapsamında değerlendirilmiştir.

Kurşun ve kromun torba filtre külünde ve multisiklon külünde sınır değerleri aşmadığı belirlenmiştir.

Nikel için sınır değer torba filtre külünde sadece 1 M konsantrasyonda sülfürik asit kullanıldığında aşılmıştır. Multisiklon külünde ise sülfürik asit kullanıldığında (0,5 ve 1 M' da), nitrik asit kullanıldığında (1 M' da), sitrik asit kullanıldığında (bütün konsantrasyonlarda) sınır değer aşılmıştır. Multisiklon külünde oksalik asit kullanıldığında ise nikel seviyesi sınır değerin altında kalmıştır.

Multisiklon külünün krom ve nikel içeriği torba filtre külünden daha az olmasına rağmen asit ekstraksiyonu gerçekleştirildiğinde multisiklon külünde torba filtre külüne göre daha fazla nikel ve krom ekstrakte edildiği görülmüştür.

Torba filtre külünde 0,2 M konsantrasyonda sülfürik asit, nitrik asit ve oksalik asit kullanıldığında çinko için sınır değer aşılmamıştır. Konsantrasyon artırıldıkça ekstrakte edilen çinko seviyesinin artmasına bağlı olarak sınır değer aşılmıştır.

Multisiklon külünde sitrik asit kullanıldığında (bütün konsantrasyonlarda), sülfürik asit kullanıldığında (0,5 ve 1 M' da) ve nitrik asit kullanıldığında (1 M' da) çinko için sınır değer aşılmıştır. Oksalik asit kullanıldığında ise çinko seviyesi sınır değerin altında kalmıştır.

Torba filtre külünde ve multisiklon külünde bakır için sınır değer sadece 1 M konsantrasyonla yapılan ekstraksiyon sonrası aşılmıştır.

Yapılan analizler sonucunda torba filtre ve multisiklon küllerinin fosfor geri kazanımı için ümit vadettiği ancak ağır metallerin de küldeki fosforla ekstrakte edilmesi ve yönetmelikteki sınır değerleri aşması sebebiyle ağır metallerin giderilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Torba filtre külünde fosfor ekstraksiyonunun daha fazla olduğu, multisiklon külünün ağır metal içeriğinin torba filtre külünden daha düşük seviyede olmasına rağmen multisiklon külünde ağır metal ekstraksiyon seviyesinin daha fazla olabildiğinin belirlenmesi sebebiye fosfor geri kazanımında torba filtre külünün kullanılması önerilmektedir.

Arıtma çamuru küllerinin yönetiminde düzenli depolama yöntemi tercih edilirse küldeki değerli hammadde olan fosforun geri kazanım potansiyeli kaybedilmektedir. Sürdürülebilir yönetim yaklaşımı için külden fosfor geri kazanımı teşvik edilmelidir. Ağır metal giderimi gerçekleştirildiği takdirde küllerin fosfor geri kazanımında değerlendirilebileceği ve fosforlu gübre üretiminde kullanımının mümkün olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Abis, M., Calmano, W., Kuchta, K. 2018. Innovative Technologies For Phosphorus Recovery From Sewage Sludge Ash. *Detritus*, 1: 23-29.

Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., Simon, F.G. 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 29(3): 1122–1128.

Anderson, 2002. Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(3): 352-360.

Andreoli, C.V., Sperling, M., Fernandes, F. 2007. Sludge Treatment and Disposal. IWA Publishing, London, UK, 241 pp.

Anonim, 1986. The Sewage Sludge Directive. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31986L0278-(Erişim tarihi: 02.10.2020).

Anonim, 1991a. Council Directive of Concerning Urban Waste-Water Treatment. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31991L0271- (Erişim tarihi: 02.10.2020).

Anonim, 1991b. Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği. https://www.cevko.org.tr/images/stories/mevzuat/kati_atiklarin_kontrolu_yonetmeligi.pdf-(Erişim tarihi:05.02.2020).

Anonim, 2000. Waste Incineration Directive. https://www.eea.europa.eu/themes/waste/links/waste-incineration-directive-2000-76-ec-(Erişim tarihi:02.10.2020).

Anonim, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi:05.02.2020).

Anonim, 2005a. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/03/20050314-1.htm-(Erişim tarihi: 09.02.2020).

Anonim, 2005b. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği. http://www.cmo.org.tr/mevzuat/mevzuat_detay.php?kod=370-(Erişim tarihi: 08.11.2020).

Anonim, 2006. Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=9844&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 08.11.2020).

Anonim, 2010a. Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=13887&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 09.11.2020).

Anonim, 2010b. Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=14344&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 09.11.2020).

Anonim, 2010c. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik.https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=14167&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 10.11.2020).

Anonim, 2014. Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt Ve Alternatif Hammadde Tebliği. https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=19804&mevzuatTur=Teblig&mevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 10.11.2020).

Anonim, 2015a. Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. https://cygm.csb.gov.tr/evsel-kentsel-aritma-camurlarinin-yonetimi-projesi-duyuru-33959-(Erişim tarihi: 02.02.2019).

Anonim, 2015b. Atık Yönetimi Yönetmeliği. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=20644&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5-(Erişim tarihi: 15.11.2020).

Anonim, 2018. Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/02/20180223-4.htm-(Erişim tarihi: 10.05.2020).

Anonim, 2019. Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/12/20191226-16.htm-(Erişim tarihi: 28.12.2020).

Anonim, 2020. Critical raw materials. European Commission. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en- (Erişim tarihi: 10.12.2020).

Appels, L., Assche, A.V., Willems, K., Degrève, J., Impe, J.V., Dewil, R. 2011. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5): 4124-4130.

Ariyanto, E., Ang, H.M., Sen, T. 2011. Effect of initial solution pH on solubility and morphology of struvice crystals. Chemeca Conference, 18-21 September 2011, NSW, Australia.

Atienza-Martínez, M., Gea, G., Arauzo, J., Kersten, S.R.A., Kootstra, A.M.J. 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. *Biomass and Bioenergy*, 65: 42-50.

Azuara, M., Kersten, S.R.A., Kootstra, A.M.J. 2013. Recycling phosphorus by fast pyrolysis of pig manure: Concentration and extraction of phosphorus combined with formation of value-added pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*, 49: 171-180.

Barbieri, M. 2016. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*, 5(1): 1-4.

Bindraban, P.S., Dimkpa, C, O., Pandey, R. 2020. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. *Biology and Fertility of Soils*, 56: 299-317.

Biswas, B.K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H. 2009. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences*, 21: 1753-1760.

Bougrier, C., Carrère, H., Delgenès, J.P. 2005. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 106(2): 163-169.

Bouwman, L., Goldewijk, K.K., Van Der Hoek, K.W., Beusen, A.H.W., Van Vuuren, D.P., Willems, J., Rufino, M.C., Stehfest, E. 2013. Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900–2050 period. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(52): 20882-20887.

Brunner, P.H. 2010. Substance Flow Analysis as a Decision Support Tool for Phosphorus Management. *Journal of Industrial Ecology*, 14(6): 870-873.

Buonocore, E., Mellinoa, S., Angelis, G.S., Liub, G., Ulgiati, S. 2018. Life cycle assessment indicators of urban wastewater and sewage sludge treatment. *Ecological Indicators*, 94: 13-23.

Cai, J., Ye, Z.L., Ye, C., Ye, X., Chen, S. 2020. Struvite crystallization induced the discrepant transports of antibiotics and antibiotic resistance genes in phosphorus recovery from swine wastewater. *Environmental Pollution*, 266: 115361.

Chen, X.X., Liu, Y.M., Zhao, Q.Y., Cao, W.Q., Chen, X.P., Zou, C.Q. 2020. Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. *Environmental Pollution*, 262: 114348.

Cheng, W.D., Zhang, G.P., Yao, H.G., Wu, W., Xu, M. 2006. Genotypic and environmental variation in cadmium, chromium, arsenic, nickel, and lead concentrations in rice grains. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 7: 565-571.

Cieślik, B.M., Namieśnik, J., Konieczka, P. 2015. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 90: 1-15.

Cieślik, B., Konieczka, P. 2017. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of "no solid waste generation" and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142: 1728-1740.

Clay, D.E., Reitsma, K.D. 2009. Best Management Practices for Corn Production in South Dakota: Soil Fertility. Extension Circulars 497. https://openprairie.sdstate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1496&context=extension_circ-(Erişim tarihi: 05.12.2020).

Cong, X., Lu, S., Gao, Y., Yao, Y., Elchalakani, M., Shi, X. 2020. Effects of microwave, thermomechanical and chemical treatments of sewage sludge ash on its early-age behavior as supplementary cementitious material. *Journal of Cleaner Production*, 258: DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120647.

Cooper, J., Reed, E.Y., Hörtenhuber, S., Lindenthal, T., Loes, A.K., Mäder, P., Magid, J., Oberson, A., Kolbe, H., Möller, K. 2018. Phosphorus availability on many organically managed farms in Europe. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 110(2): 227-239.

Cornel, P., Schaum, C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science & Technology*, 59(6): 1069-1076.

Coutand, M., Cyr, M., Clastres, P. 2006. Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *Construction Materials*, 159(4): 153-162.

Di Fraia, S, Macalusoa, A., Massarottia, N., Vanolia, L. 2019. Energy, exergy and economic analysis of a novel geothermal energy system for wastewater and sludge treatment. *Energy Conversion and Management*, 195: 533-547.

Donatello, S, Tyrer, M., Cheeseman, C.R. 2010a. EU landfill waste acceptance criteria and EU Hazardous Waste Directive compliance testing of incinerated sewage sludge ash. *Waste Management*, 30: 63-71.

Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C.R. 2010b. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management*, 30: 1634-1642.

Donatello, S., Freeman-Pask, A., Tyrer, M., Cheeseman, C.R. 2010c. Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. *Cement & Concrete Composites*, 32: 54-61.

Donatello, S., Cheeseman, C.R. 2013. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA):A review. *Waste Management*, 33: 2328-2340.

Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., Zessner, M. 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and

economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 571: 522-542.

Eid, E.M. Shaltout, K.M., Alamri, S.A.M., Sewelam, N.A., Galal, T.M. 2020. Uptake prediction of ten heavy metals by Corchorus olitorius L. cultivated in soil mixed with sewage sludge. *Food and Energy Security*, 9(3): 1-13.

Eurostat, 2017. Sewage sludge production and disposal. https://ec.europa.eu/eurostat/home?-(Erişim tarihi: 11.10.2019).

Fang, L, Li, J.-S., Guo, M.Z., Cheeseman, C.R., Tsang, D.C.W., Donatello, S., Poon, C.S. 2018a. Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). *Chemosphere*, 193: 278-287.

Fang, L., Li, J.S., Donatello, S., Cheeseman, C.R., Wang, Q., Poon, C.S., Tsang, D.C.W. 2018b. Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 348: 74-83.

Filibeli, A. 2013. Arıtma Çamurlarının İşlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları No:255, İzmir, 289 s.

Filippelli, G.M. 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective. *Chemosphere*, 84(6): 759-766.

Franz, M. 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, 28: 1809–1818.

Gerba, C.P., Smith, J.E. 2005. Sources of pathogenic microorganisms and their fate during land application of wastes. *Journal of Environmental Quality*, 34: 42–48.

Giusti, L. 2009. A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management*, 29: 2227-2239.

Gorazda, K., Wzorek, Z., Tarko, B., Nowak, A.K., Kulczycka, J., Henclik, A. 2013. Phosphorus cycle - possibilities for its rebuilding. *Acta Biochim Pol.*, 60(4): 725-730.

Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Nowak, A.K., Kulczycka, J., Henclik, A. 2016. Characteristic of wet method of phosphorus recovery from polish sewage sludge ash with nitric acid. *Open Chemistry*, 14: 37-45.

Gorazda, K., Tarko, B., Kominko, H., Worek, Z., Nowak, A.K. 2019. Phosphate industry in the balance of sustainable development and circular economy. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Heraklion, Crete Island, Greece.

Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Management*, 34: 886-892.

Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L., Adam, C. 2016. Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment*, 542: 1136-1143.

Hong, K.J., Tokunaga, S., Ishigami, Y., Kajiuchi, T. 2000. Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins. *Chemosphere*, 41: 345-352.

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. 2012. What a waste: a global review of solid waste management. Urban development series knowledge papers no:15. World Bank. Washington.

Hossain, M.A., Piyatida, P., Silva, J.A.T.da., Fujita, M. 2012. Molecular Mechanism of Heavy Metal Toxicity and Tolerance in Plants: Central Role of Glutathione in Detoxification of Reactive Oxygen Species and Methylglyoxal and in Heavy Metal Chelation. *Journal of Botany*, 2012: 37.

Ji, B., Yang, K., Chen, W., Wang, J., Zhu, L. 2016. Impacts of Dissolved Oxygen and Initial Sludge Concentrations on Aerobic Stabilization of Sewage Sludge. *Pol. J. Environ. Stud.*, 25(1): 153-157.

Jin, Y., Hu, Z., Wen, Z. 2009. Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research*, 43(14): 3493-3502.

Kabbe, C. 2015. P-REX: Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. Project Final Report. Kompetenzzentrum Wasser, Berlin, Germany.

Kalmykova, Y., Karlfeldt Fedje, K. 2013. Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management*, 33: 1403-1410.

Kestioğlu, K. 2011. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler. ULUÇEV.

Koottatep, T., Fakkaew, K., Tajai, N., Pradeep, S.V., Polprasert, C. 2016. Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. *Renewable Energy*, 99: 978-985.

Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Eighmy, T.T. 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *Journal of Hazardous Materials*, 47(1-3): 43-75.

Kroiss, H. 2004. What is the potential for utilizing the resources in sludge?. *Water Science and Technology*, 49(10): 1-10.

Li, R., Zhao, W., Li, Y., Wang, W., Zhu, X. 2015. Heavy metal removal and speciation transformation through the calcination treatment of phosphorus-enriched sewage sludge ash. *Journal of Hazardous Materials*, 283: 423-431.

Li, J.S., Chen, Z., Wang, Q.M., Fang, L., Xue, Q., Cheeseman, C.R., Donatello, S., Liu, L., Poon, C.S. 2018. Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus. *Waste Management*, 74: 404-412.

Liang, S., Chen, H., Zeng, X., Li, Z., Yu, W., Xiao, K., Hu, J., Hou, H., Liu, B., Tao, S., Yang, J. 2019. A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash. *Water Research*, 159: 242-251.

Lim, B.H., Kim, D.J. 2017. Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46: 62-67.

Lin, D.F., Weng, C.H. 2001. Use of Sewage Sludge Ash as Brick Material. *Journal of Environmental Engineering*, 127(10): 922-927.

Liu, S., Zhu, N., Li, L.Y. 2012. The one-stage autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge treatment: Stabilization process and mechanism. *Bioresource Technology*, 104: 266-273.

Liu, W., Iordan, C.M., Cherubini, F., Hu, X., Fu, D. 2020. Environmental impacts assessment of wastewater treatment and sludge disposal systems under two sewage discharge standards: A case study in Kunshan, China. *Journal of Cleaner Production*, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125046.

Lo, I.M.C., Zhou, W.W., Lee, K.M. 2002. Geotechnical characterization of dewatered sewage sludge for landfill disposal. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(5): 1139–1149.

Luukkonen, T., Prokkola, H., Pehkonen, S.O. 2020. Peracetic acid for conditioning of municipal wastewater sludge: Hygienization, odor control, and fertilizing properties. *Waste Management*, 102: 371-379.

Lynn, C.J., Dhir, R.K., Ghataora, G.S., West, R.P. 2015. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98: 767-779.

Mahieux, P.Y., Aubert, J.Y., Cyr, M., Coutand, M., Husson, B. 2010. Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes - Contribution of the Rietveld method. *Waste Management*, 30(3): 378-388.

Mantovi P., Baldoni G., Toderi G. 2005. Reuse of liquid, dewatered and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop. *Water Research*, 39(2/3): 289–296.

Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. 2015. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of the Total Environment*, 503-504: 97-104.

Murphy, J., Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36.

Neyens, E., Baeyens, J., Dewil, R., De heyder, B. 2004. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2-3): 83-92.

Nieminen, J. 2010. Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge. *M.Sc. Thesis*, Department of Civil and Environmental Engineering, Aalto University, Finland.

Nieober, E., Richardson, D.H.S. 1980. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution*, 1(1): 3-26.

Nowak, B., Aschenbrenner, P., Winter, F. 2013. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash - A comparison. *Fuel Processing Technology*, 105: 195-201.

Oelkers, E.H., Valsami-Jones, E. 2008. Phosphate Mineral Reactivity and Global Sustainability. *Elements*, 4(2): 83-87.

O'Kelly, B.C. 2005. Sewage Sludge to Landfill: Some Pertinent Engineering Properties. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(6): 765–771.

Ødegaard, H. 2004. Sludge Minimization Technologies - An Overview. *Water Science & Technology*, 49(10): 31-40.

Öztürk, İ., Çallı, B., Arıkan, O., Altınbaş, M. 2015. Atıksu Arıtma Çamurlarının İşlenmesi ve Bertarafı(El Kitabı). Türkiye Belediyeler Birliği, Ankara, 218s.

Peccia, J., Westerhoff, P. 2015. We Should Expect More out of Our Sewage Sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 49:8271-8276.

Pérez-Elvira, S.I., Nieto Diez, P., Fdz-Polanco, F. 2006. Sludge minimisation technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5: 375-398.

Rapf, M., Raupenstrauch, H., Cimatoribus, C., Kranert, M. 2012. A New Thermo-Chemical Approach for the Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge. International Recycling and Recovery Conference, September 2012, Berlin.

Rogers, H.R. 1996. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 185(1-3): 3–26.

Rolewicz, M., Rusek, P., Borowik, K. 2018. Obtaining of granular fertilizers based on ashes from combustion of waste residues and ground bones using phosphorous solubilization by bacteria Bacillus megaterium. *Journal of Environmental Management*, 216: 128–132.

Sayed, M.H.A., Madany, I.M., Buali, A.R.M. 1995. Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions. *Construction and Building Material*, 9(1): 19-23.

Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G., Lijmbach, A.C.M. 2004. Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry. *Phosphorus Research Bulletin*, 15: 47-51.

Schowanek, D., Carr, R., David, H., Douben, P., Hall, J., Kirchmann, H., Patria, L., Sequi, P., Smith, S., Webb, S. 2004. A risk-based methodology for deriving quality standards for organic contaminants in sewage sludge for use in agriculture—Conceptual Framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40: 227–251.

Scott, D.S. 1980. Removal and recovery of metals and phosphates from municipal sewage sludge. EPA-600/2-80-037. Cincinnati, Ohio.

Selçuk Kuşçu, Ö., Çelik, V.E. 2019. Biyolojik atık çamurdaki azot ve fosforun darbeli elektrik alan tekniği ile geri kazanımı ve strüvit eldesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(6): 700-704.

Shiba, N.C., Ntuli, F. 2017. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60: 191-200.

Smil, V. 2000. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25(1): 53-88.

Smit, A.L., Bindraban, P.S., Schröder, J.J., Conjin, J.G., Meer, H.G. V.D. 2009. Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments: report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministery of Agriculture, Nature and Food Quality. Plant Research International Report 282. Plant Research International. The Netherlands.

Song, X.D., Xue, X.Y., Chen, D.Z., He, P.J., Dai, X.H. 2014. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere*, 109: 213-220.

Stark, K., Plaza, E., Hultman, B. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*, 62: 827–832.

Steen, P. 1998. Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium*, 217: 25-31.

Stylianou, M.A., Kollia, D., Haralambous, K.J., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G., Loizidou, M.D. 2007. Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge. *Desalination*, 215(1-3): 73-81.

Szögi, A.A., Vanotti, M.B., Hunt, P.G. 2015. Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management*, 157: 1-7.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. 2004. Wastewater Engineering Treatmen and Reuse. Metcalf&Eddy Inc., 4th Edition, McGraw-Hill, New York, 1819 pp.

Thant Zin, M.M., Kim, D.-J. 2019. Struvite production from food processing wastewater and incinerated sewage sludge ash as an alternative N and P source: Optimization of multiple resources recovery by response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 126: 242-249.

USGS, 2020. Mineral commodity summaries: 2020: U.S. Geological Survey. U.S, https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf-(Erişim tarihi: 15.05.2020).

Vaccari, D.A. 2009. Phosphorus: a looming crisis. *Scientific American*, 300(6): 54-59.

Van Vuuren, D.P., Bouwman, A.F., Beusen, A.H.W. 2010. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 20(3): 428-439.

Wang, K.-S., Tseng, C.-J., Chiou, I.-J., Shih, M.-H. 2005. The thermal conductivity mechanism of sewage sludge ash lightweight materials. *Cement and Concrete Research*, 35: 803-809.

Wang, Y., Wei, Y., Liu, J. 2009. Effect of H_2O_2 dosing strategy on sludge pretreatment by microwave-H_2O_2 advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 680–684.

Wang, Q., Li, J.S., Tang, P., Fang, L., Poon, C.S. 2018. Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization. *Journal of Cleaner Production*, 181: 717-725.

Wiśniowska, E., Włodarczyk-Makuła, M. 2018. The effect of selected acidic or alkaline chemical agents amendment on leachability of selected heavy metals from sewage sludge. *Science of the Total Environment*, 633: 463-469.

Wong, J.W.C., Fang, M. 2000. Effects of lime addition on sewage sludge composting process. *Water Research*, 34(15): 3691-3698.

Xiao, K., Chen Y., Jiang, X., Yang, Q., Seow, W.Y., Zhu, W., Zhou, Y. 2017. Variations in physical, chemical and biological properties in relation to sludge dewaterability under Fe (II) - Oxone conditioning. *Water Research*, 109: 13-23.

Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G., Shao, L. 2012. Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal Of Environmental Sciences*, 24(8): 1533-1538.

Zhang, Z., Zhang, L., Yin, Y., Liang, X., Li, A. 2015. The recycling of incinerated sewage sludge ash as a raw material for $CaO–Al_2O_3–SiO_2–P_2O_5$ glassceramic production. *Environmental Technology*, 36(9-12): 1098–1103.

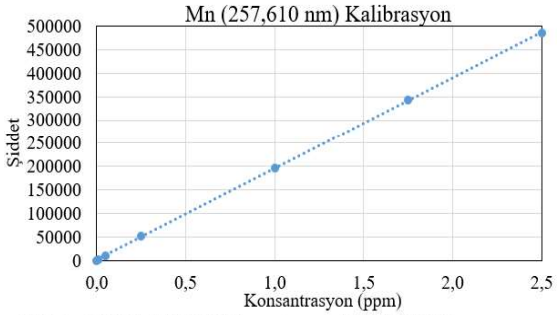
Zhao, Y., Ren, Q., Na, Y. 2018. Influence of operating parameters on arsenic transformation during municipal sewage sludge incineration with cotton stalk. *Chemosphere*, 193: 951-957.

Zhu, H., Zhang, L., Wen, X., Huang, X. 2012. Feasibility of applying forward osmosis to the simultaneous thickening, digestion, and direct dewatering of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 113: 207-213.

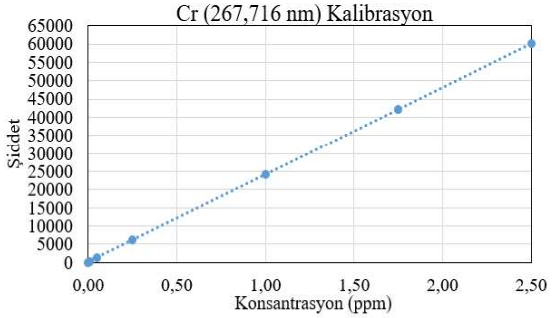
EKLER

EK 1 ICP-OES Kalibrasyon Grafikleri

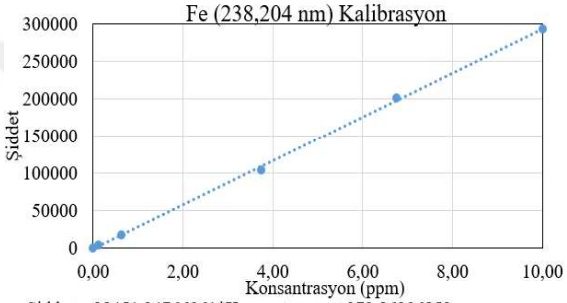
EK 1 ICP-OES Kalibrasyon Grafikleri



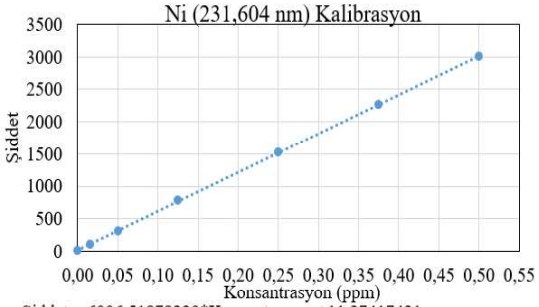
Şiddet = 198460,69273799*Konsantrasyon+130,52271926
Korelasyon katsayısı = 0,99998



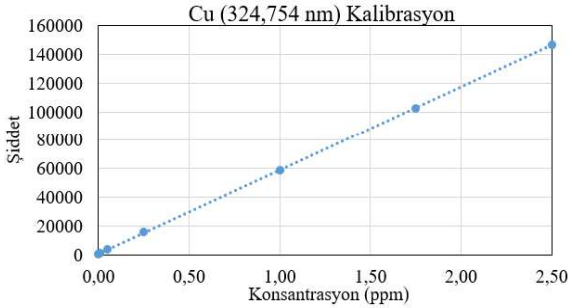
Şiddet = 242999,25176518*Konsantrasyon+15,96328597
Korelasyon katsayısı = 0,99999



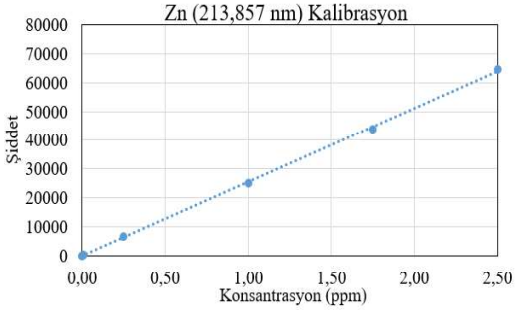
Şiddet = 28451,24766061*Konsantrasyon+373,86206853
Korelasyon katsayısı = 0,99969



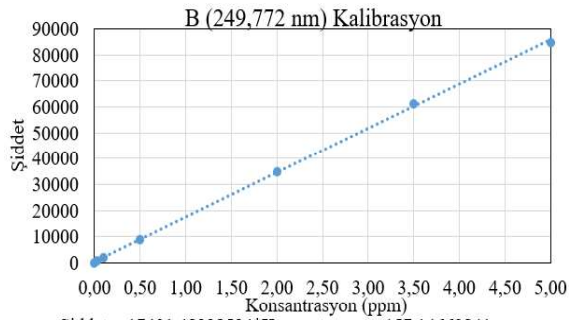
Şiddet = 6006,51878220*Konsantrasyon+11,27417421
Korelasyon katsayısı = 0,99997



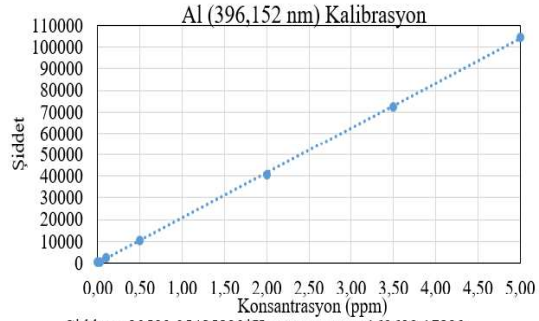
Şiddet = 59321,35839356*Konsantrasyon+455,77235363
Korelasyon katsayısı = 0,99999



Şiddet = 25728,74855635*Konsantrasyon+59,57626498
Korelasyon katsayısı = 0,99981

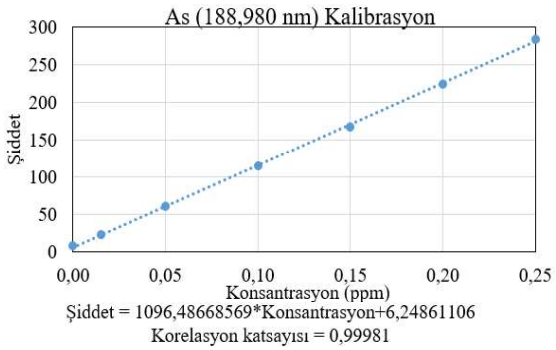


Şiddet = 17401,48228594*Konsantrasyon+157,14663841
Korelasyon katsayısı = 0,99983

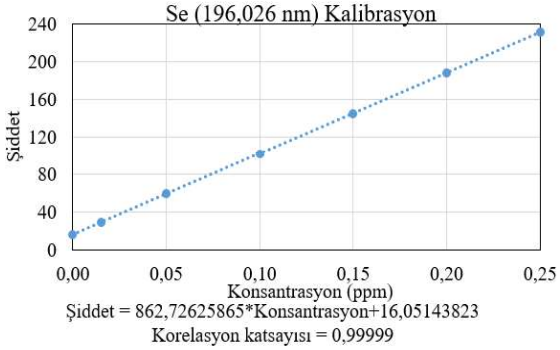


Şiddet = 20593,05485820*Konsantrasyon+160690,17820
Korelasyon katsayısı = 0,99990

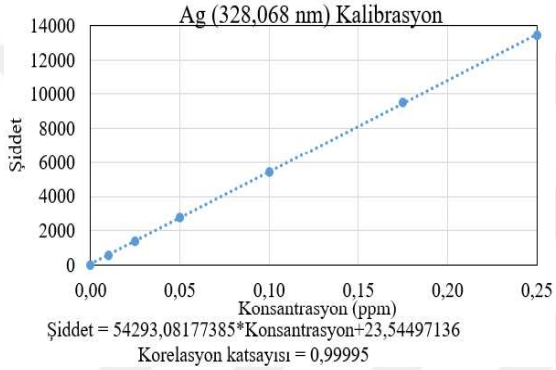
EK 1 ICP-OES Kalibrasyon Grafikleri (devam)



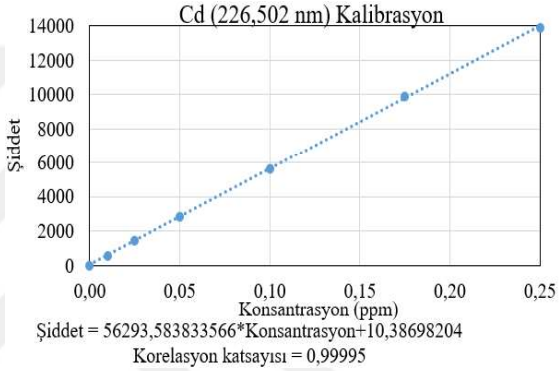
Şiddet = 1096,48668569*Konsantrasyon+6,24861106
Korelasyon katsayısı = 0,99981



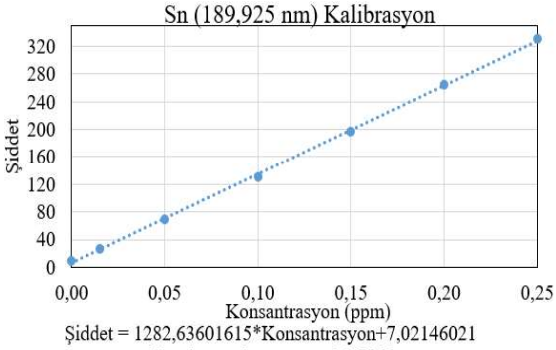
Şiddet = 862,72625865*Konsantrasyon+16,05143823
Korelasyon katsayısı = 0,99999



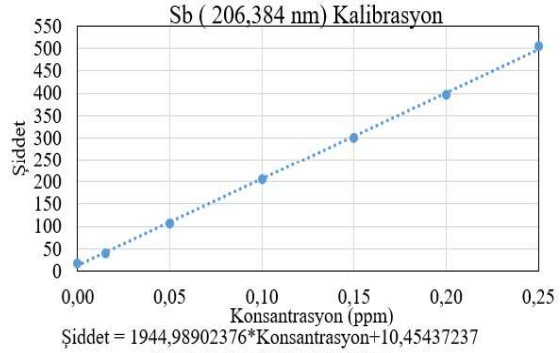
Şiddet = 54293,08177385*Konsantrasyon+23,54497136
Korelasyon katsayısı = 0,99995



Şiddet = 56293,583833566*Konsantrasyon+10,38698204
Korelasyon katsayısı = 0,99995



Şiddet = 1282,63601615*Konsantrasyon+7,02146021
Korelasyon katsayısı = 0,99977



Şiddet = 1944,98902376*Konsantrasyon+10,45437237
Korelasyon katsayısı = 0,99975