



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



ANAEROBİK ÇÜRÜTÜCÜ ÇAMURUNDAN ASİDİK LIÇ YÖNTEMİ İLE FOSFOR
GERİ KAZANIMI VE ELEKTROKOAGÜLASYON İLE VİVİANİTE
MİNERALİNİN ÜRETİMİ

AVNİ KIYAK

EYLÜL 2024

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANAEROBİK ÇÜRÜTÜCÜ ÇAMURUNDAN ASİDİK LIÇ YÖNTEMİ İLE FOSFOR
GERİ KAZANIMI VE ELEKTROKOAGÜLASYON İLE VİVİANİTE
MİNERALİNİN ÜRETİMİ

AVNİ KIYAK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

EYLÜL, 2024

Avni KIYAK tarafından **Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ** danışmanlığında hazırlanan “**Anaerobik Çürütücü Çamurundan Asidik Liç Yöntemi ile Fosfor Geri Kazanımı ve Elektrokoagülasyon ile Vivianite Mineralinin Üretimi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Fatma Elçin ERKURT
Çukurova Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MURATÇOBANOĞLU
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza
Avni KIYAK

ÖZET

ANAEROBİK ÇÜRÜTÜCÜ ÇAMURUNDAN ASİDİK LIÇ YÖNTEMİ İLE FOSFOR GERİ KAZANIMI VE ELEKTROKOAGÜLASYON İLE VİVİANİTE MİNERALİNİN ÜRETİMİ

KIYAK, AVNİ

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

: Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Eylül 2024, 42 sayfa

Bu tez çalışmasında, digestat çamuru külünden organik asitlerle fosfor ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon (EC) yöntemi ile fosfor geri kazanımı araştırılmıştır. Sonuçlar, fosfat ekstraksiyonunda maleik asidin en yüksek etkinliği sağladığını ve fosfat konsantrasyonunun 2639,38 mg/L'ye ulaştığını göstermektedir. Maleik asitli ekstraksiyonda kül miktarının artırılması ve molaritenin düşürülmesi fosfat salınımını artırırken, reaksiyon süresi 1 saat ile sınırlıdır. Oksalik asit kullanımı sırasında fosfat konsantrasyonu, kül miktarının artırılması ve sürenin uzatılması ile yükselmiş, optimum sürenin 11 saat olduğu belirlenmiştir. Sitrik asit ile yapılan deneylerde ise benzer şekilde, reaksiyon süresinin uzatılması ve kül miktarının artırılması fosfat konsantrasyonunu artırmıştır, ancak yüksek molaritede fosfat konsantrasyonu azalmakta ve optimum süre 11 saat olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon aşamasında, en yüksek fosfat geri kazanımı maleik asit ekstraksiyonu sonrası elde edilmiş ve pH 4, akım yoğunluğu 60 mA/cm² ve 60 dakika sürede maksimum %89,73 fosfat geri kazanımı sağlanmıştır. Sonuçlar, FePO₄ bileşiklerinin oluşumunun ve vivianite minerali sentezinin potansiyelini ortaya koymaktadır.

Anahtar Sözcükler: Digestat külü, fosfor geri kazanımı, organik asit ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon

SUMMARY

PHOSPHORUS RECOVERY FROM ANAEROBIC DIGESTER SLUDGE WITH ACIDIC LEACHING AND PRODUCTION OF VIVIANITE BY ELECTROCOAGULATION

KIYAK, Avni

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

September 2024, 42 pages

This thesis investigates the extraction of phosphorus from digestate ash using organic acids and the recovery of phosphorus through electrocoagulation (EC) processes. The results indicate that maleic acid provides the highest efficiency in phosphate extraction, achieving a phosphate concentration of 2639.38 mg/L. In maleic acid extraction, increasing the ash amount and reducing the molarity enhanced phosphate release, while the reaction time was limited to 1 hour. During the use of oxalic acid, the phosphate concentration increased with the ash amount and extended reaction time, with an optimal duration of 11 hours identified. Similarly, in experiments using citric acid, extending the reaction time and increasing the ash amount also increased phosphate concentration; however, higher molarity led to decreased phosphate concentration, with an optimal duration of 11 hours. In the electrocoagulation phase, the highest phosphate recovery was achieved following maleic acid extraction, with a maximum phosphate recovery of 89.73% attained at a pH of 4, current density of 60 mA/cm², and a duration of 60 minutes. The findings highlight the potential for the formation of FePO₄ compounds and the synthesis of vivianite minerals

Keywords: Digestate ash, phosphorus recovery, organic acid extraction, electrocoagulation

ÖN SÖZ

Yaşadığımız dünyadaki çevre sorunlarını ele almak, gezegeni korumak ve sürdürülebilir bir toplum bilinci oluşturmak adına zevkle çalıştığım mesleki hayatımda bana yol gösterici olan ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilen yüksek lisans tezi sürecinde desteklerini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ' ye teşekkürlerimi en içten dileklerle sunarım. Ayrıca, laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü yardımı esirgemeyen Doktora Öğrencisi Özgecan MADENLİ'ye şükranlarımı iletiyorum. Hayatıma yön verici olarak her zaman örnek aldığım ve desteklerini hep üzerimde hissettiğim babam Hidayet KIYAK, annem Hanife KIYAK ve kardeşim Ali KIYAK' a, tüm bu zorlu süreçte yanımda olan evimin neşesi eşim Tuğba KIYAK' a teşekkür eder ve oğlum Ural Kaan KIYAK' a ilham kaynağı olmak dileğiyle...

İÇİNDEKİLER

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET | iv |
| SUMMARY | v |
| ÖN SÖZ | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| SİMGE VE KISALTMALAR | xi |
| BÖLÜM I | 1 |
| GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Amaç ve Kapsam | 1 |
| BÖLÜM II | 2 |
| GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI | 2 |
| 2.1 Fosfor | 2 |
| 2.2 Fosfor Döngüsü | 3 |
| 2.3 Dünyada Fosforun Varlığı ve Üretimi | 4 |
| 2.4 Fosforun Sürdürülebilirliği ve Çevresel Etkileri | 6 |
| 2.5 Fosfor Geri Kazanımı için Kullanılan Atık Türleri | 7 |
| 2.6 Fosfor Geri Kazanım Yöntemleri | 9 |
| 2.6.1 Kimyasal çökeltme ve kristalleştirme | 9 |
| 2.6.2 Membran teknolojileri | 14 |
| 2.6.3 Adsorpsiyon | 14 |
| 2.6.4 Elektrokimyasal yöntemler | 15 |
| 2.6.5 Literatür taraması | 15 |
| BÖLÜM III | 17 |
| MATERYAL VE YÖNTEM | 17 |
| 3.1 Anaerobik Çürütücü Çamuru (AÇÇ) Temini, Külünün Hazırlanması ve Karakterizasyonu | 17 |
| 3.2 Box-Behnken Yöntemi Kullanılarak Çürütücü Çamurunun Asit Liç Optimizasyonu | 17 |
| 3.3 Elektrokoagülasyon Deneyleri | 18 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4 Analitik Yöntemler | 19 |
| 3.4.1 P türlerinin belirlenmesi | 19 |
| 3.4.2 Vanadomolibdofosforik asit kolorimetrik metodu ile fosfor (P) tayini..... | 20 |
| BÖLÜM IV..... | 21 |
| ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 21 |
| 4.1 Külün Maleik Asitle Ekstraksiyonu..... | 21 |
| 4.1.1 ANOVA modeli ve istatistiksel analiz | 21 |
| 4.2 Külün Okzalik Asitle Ekstraksiyonu | 24 |
| 4.3 Külün Sitrik Asitle Ekstraksiyonu | 27 |
| 4.4 Elektrokoagülasyon (EC) ile Fosfor Geri Kazanımı..... | 30 |
| 4.4.1 EC deneyleri istatistiksel model ve ANOVA analizi | 30 |
| BÖLÜM V | 35 |
| SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 35 |
| KAYNAKLAR | 37 |
| ÖZ GEÇMİŞ..... | 42 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1. Vivianite formları | 13 |
| Çizelge 3.1. Asit liç parametre aralıkları | 17 |
| Çizelge 3.2. Asit liç deneyleri için Box-Behnhen Deney Deseni | 18 |
| Çizelge 3.3. Elektrokoagülasyon deneyleri parametre aralıkları | 18 |
| Çizelge 3.4. Elektrokoagülasyon için Box-Behnhen Deney Deseni | 19 |
| Çizelge 4.1. Fosfatın Maleik asit liğine ait ANOVA analizi | 22 |
| Çizelge 4.2. Fosfatın Okzalik asit liğine ait ANOVA analizi | 25 |
| Çizelge 4.3. Fosfatın sitrik asit liğine ait ANOVA analizi | 28 |
| Çizelge 4.4. Fosfat geri kazanımının EC prosesine ait ANOVA analizi | 31 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Doğal fosfor döngüsü | 4 |
| Şekil 2.2. Ülkelere göre fosfat kayaçlarının rezerv dağılımı | 5 |
| Şekil 4.1. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın Maleik asit liçi için öngörülen ve gerçek değerler. | 22 |
| Şekil 4.2. Maleik asit ile digestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi | 24 |
| Şekil 4.3. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın oksalik asit liçi için öngörülen ve gerçek değerler | 25 |
| Şekil 4.4. Oksalik asit ile digestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi | 27 |
| Şekil 4.5. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın sitrik asit liçi için öngörülen ve gerçek değerler | 29 |
| Şekil 4.6. Sitrik asit ile digestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi | 30 |
| Şekil 4.7. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) EC ile Fosfatın geri kazanımı için öngörülen ve gerçek değerler | 32 |
| Şekil 4.8. EC prosesi ile fosfat geri kazanımı (A) pH-akım etkisi, (B) zaman-akım etkisi, (C) pH-zaman etkisi..... | 34 |
| Şekil 4.9. EC prosesi çökeltisi | 34 |

SİMGE VE KISALTMALAR

| Simgeler | Açıklama |
|-------------------------------------------------|--------------------------------|
| Al | Alümiyum |
| AlPO ₄ | Alümiyum fosfat |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | Kalsiyum fosfat |
| CaCl ₂ | Kalsiyum klorür |
| CaSO ₄ | Kalsiyum sülfat |
| EDTA | Etilen diaminetetraasetik asit |
| Fe | Demir |
| FePO ₄ | Demirfosfat |
| H ₂ PO ₄ | Dihidrojen fosfat |
| H ₂ SO ₄ | Sülfürik asit |
| HCl | Hidroklorik asit |
| HNO ₃ | Nitrik asidin |
| mA/cm ² | Miliamper/santimetrekare |
| Mg | Magnezyum |
| mg/L | miligram/litre |
| MgSO ₄ | Magnezyum sülfat |
| Mn | Manganez |
| mol/L | Molarite/litre |
| N | Normalite |
| NH ₄ ⁺ | Amonyum |
| nm | Nanometre |
| P | Fosfor |
| µm | Mikrometre |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---------------------------|
| AÇÇ | Anaerobik çürütücü çamuru |
| ANOVA | Tek yönlü varyans analizi |
| ATP | Adenozin trifosfat |
| DNA | Deoksiriboz nükleik asit |

| | |
|-----|----------------------------|
| EC | Elektrokoagülasyon |
| RNA | Ribonükleik asit |
| SMT | Ölçüm ve Test Standartları |



BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Amaç ve Kapsam

Fosfor, tarımsal üretimden ekosistem sağlığına kadar birçok alanda kritik öneme sahip bir elementtir. Doğal fosfor kaynaklarının sınırlı olması ve bu kaynakların hızla tükenmesi, fosforun sürdürülebilir yönetimini ve geri kazanımını günümüzün en önemli çevresel ve ekonomik meselelerinden biri haline getirmiştir. Fosforun doğrudan ikamesi mümkün olmadığı için, özellikle tarımsal üretimde kullanılan fosforlu gübrelerin sürdürülebilir tedariki, dünya nüfusunun artmasıyla daha da önemli hale gelmiştir. Bu nedenle, atık yönetimi ve fosfor geri kazanımına yönelik yenilikçi yaklaşımlar, fosfor döngüsünün sürdürülebilirliğini sağlamak için kritik rol oynamaktadır.

Bu bağlamda, anaerobik çürütücü çamuru gibi organik atıkların değerlendirilmesi, fosfor geri kazanımı için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Anaerobik çürütücü süreçleri sırasında ortaya çıkan çamur, fosfor açısından zengin bir atık akışı olup, bu fosforun geri kazanılması çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkılar sağlayabilmektedir.

Bu tez çalışması, fosfor geri kazanımı konusunda literatüre yeni bir bakış açısı kazandırmayı hedeflemektedir. Anaerobik çürütücü çamurunun fosfor içeriği, asidik liç ve elektrokoagülasyon süreçlerinin verimliliği ve bu süreçlerin optimize edilmesi, hem teorik hem de uygulamalı açıdan ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlar, atık yönetimi ve kaynak geri kazanımı alanında yenilikçi çözümler sunarak, fosforun döngüsel ekonomi içerisindeki rolünü güçlendirmeyi amaçlamaktadır. Bu bağlamda, yapılan çalışma, sürdürülebilir fosfor yönetimi stratejilerinin geliştirilmesine katkı sağlayacak önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Fosfor

Fosfor (P), enerjetik ve genetik işlevlere sahip moleküllerde yer aldığı için tüm canlılar için hayati bir elementtir (Liu vd., 2021). Yaşam için ikamesi mümkün olmayan bu element, önemli biyolojik süreçlerde kritik bir rol oynar. Fosfor, DNA'nın bir parçası olarak hücre bölünmesi süreçlerinde, ATP'nin bir bileşeni olarak enerji transferinde ve dişler ile kemikler gibi yapısal öğelerde kullanılır (van Dijk vd., 2016). Bitkiler açısından bakıldığında, fosfor, azotun ardından en önemli ikinci makro besin maddesidir, ancak biyoyararlanabilir formda, yani ortofosfat iyonu olarak mevcut olmalıdır. Toprakta fosforun sorpsiyon ve kompleksleşme süreçleri nedeniyle biyoyararlanabilir fosforun eksikliği, gübreye olan talebi artırmaktadır. Mikroorganizmalar için ise fosfor, ATP'nin bir bileşeni olarak hücrel metabolizmada kritik bir rol oynar.

Fosforun ana kaynağı fosfat kayasıdır ve bu kaynak yenilenemez niteliktedir. 2035 yılı itibarıyla fosfat kayasına olan talebin arzı aşacağı öngörülmektedir (He vd., 2016). Fosfat kayası, yaklaşık 10-15 milyon yıl içinde oluşur, ancak bu kaynak bir yüzyıl içinde tükenebilir (Prot vd., 2019). Fosfat kayası tarım, hayvan yemi üretimi ve ilaç, yağ, deterjan ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cieślak ve Konieczka, 2017). Ancak, kaynakların sınırlı olması nedeniyle, Avrupa Komisyonu 2014 yılında fosfat kayasını 20 kritik hammadde arasında listelemiştir ve bu hammaddeler arasında fosfor, doğrudan tarım ve gıda güvenliği ile ilişkili olan tek madde olarak öne çıkmaktadır (Deng vd., 2021).

Gıda üretiminde fosforun ikame edilmesi mümkün değildir ve dünya nüfusunun 2050 yılı itibarıyla 9 milyara ulaşması beklendiğinden, fosforun gıda güvenliği üzerindeki önemi giderek artacaktır (Cordell vd., 2011). Nüfus artışı ve beslenme alışkanlıklarındaki değişiklikler, tarımda fosfor talebini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Fosfor kaynakları yetersiz olan ülkeler, ithalat yoluyla fosfor ihtiyacını karşılamak zorunda kalmakta ve bu durum fiyat dalgalanmalarına karşı hassasiyet yaratmaktadır.

Bu nedenle, fosfat arzı açısından coğrafi konum büyük önem taşır; zira fosfat kayası dünya genelinde eşit olarak dağılmamıştır ve başlıca fosfat kayası rezervleri Fas, Çin, Güney Afrika ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır (Cieşlik ve Konieczka, 2017).

2.2 Fosfor Döngüsü

Fosfor, doğada birbirine bağı çeşitli döngülerden geçerek hareket etmektedir. Fosfor döngüsü, ekosistemlerde fosforun farklı kimyasal formlar arasında nasıl dolaştığını açıklayan bir biyogeokimyasal döngüdür. Fosfor, canlılar için DNA, RNA, ATP gibi moleküllerin yapısında yer aldığı için hayati öneme sahiptir. Bu döngü, diğerelementlerin döngülerinden farklı olarak atmosferik bir bileşene sahip değildir, yani fosfor döngüsü büyük ölçüde kara ve su sistemlerinde gerçekleşmektedir. Bu döngülerden en önemlileri organik ve inorganik fosfor döngüleridir.

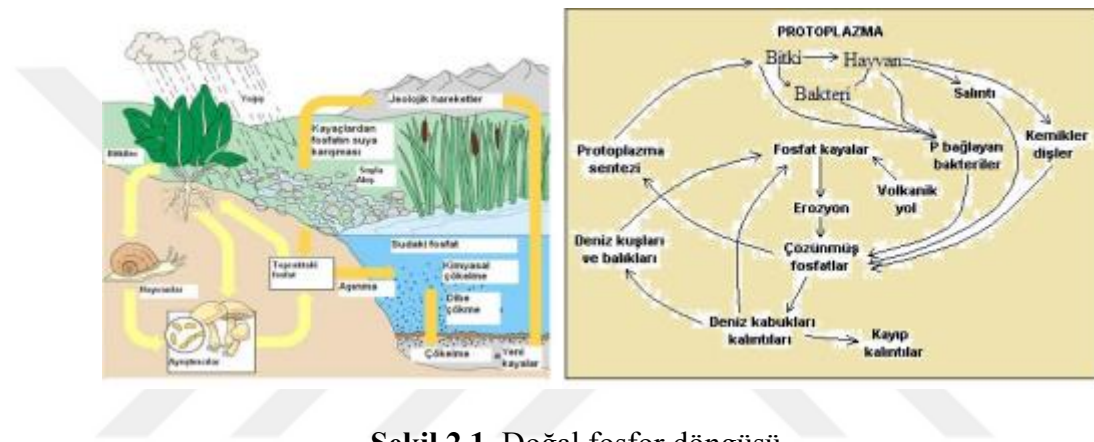
İnorganik fosfor döngüsü, dört temel aşamayı içeren küresel bir süreç olarak tanımlanmaktadır ve Bunlar;

- Fosfor taşıyan kayaçların tektonik hareketlerle yükselmesi ve bu kayaçların atmosferik etkilere maruz kalması,
- Kayaçların fiziksel erozyon ve kimyasal ayrışma süreçleriyle toprak haline gelmesi ve bu süreçte çözülmüş veya parçalanmış fosforun nehir sistemlerine karışması,
- Fosforun nehirler aracılığıyla göller ve okyanuslara taşınması,
- Fosforun organik ve mineral maddelerle birleşerek tortul tabakalarda birikmesi ve bu tortulların deniz dibi sedimentlerinde depolanmasıdır. (K.C. Ruttenberg, 2003).

Bu döngü, deniz diplerinde biriken tortulların tektonik hareketlerle tekrar yüzeye çıkarılması ve yeni bir döngünün başlamasıyla devam eder. Özetle, inorganik fosfor döngüsü (Şekil 2.1), fosforun erozyonla taşınması, okyanuslarda birikmesi, tortul tabakalar olarak çökmesi, ardından tektonik yükselme ve bitkiler için kullanılabilir fosfat formuna dönüşmesini kapsar (Emsley, 1980; Filipelli, 2002). Bu döngü, insan

ölçeğinde birkaç milyon yıl sürebilir ve okyanuslara taşınan fosfatlar tarımsal kullanım açısından "kaybolmuş" olarak kabul edilir (P. Cornel ve C. Shaum, 2009).

İki tür organik fosfor döngüsü ve bir inorganik fosfor döngüsü mevcuttur. Organik fosfor döngülerinden biri kara ekosistemlerinde (toprak-bitkiler-insanlar/hayvanlar-organik atık-toprak) gerçekleşirken, diğeri su ekosistemlerinde gerçekleşir. Bu döngülerin süreleri genellikle birkaç hafta ile bir yıl arasında değişiklik göstermektedir (Emsley 1980; Bennett & Carpenter 2002). Organik ve inorganik fosfor döngüleri Şekil 1'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

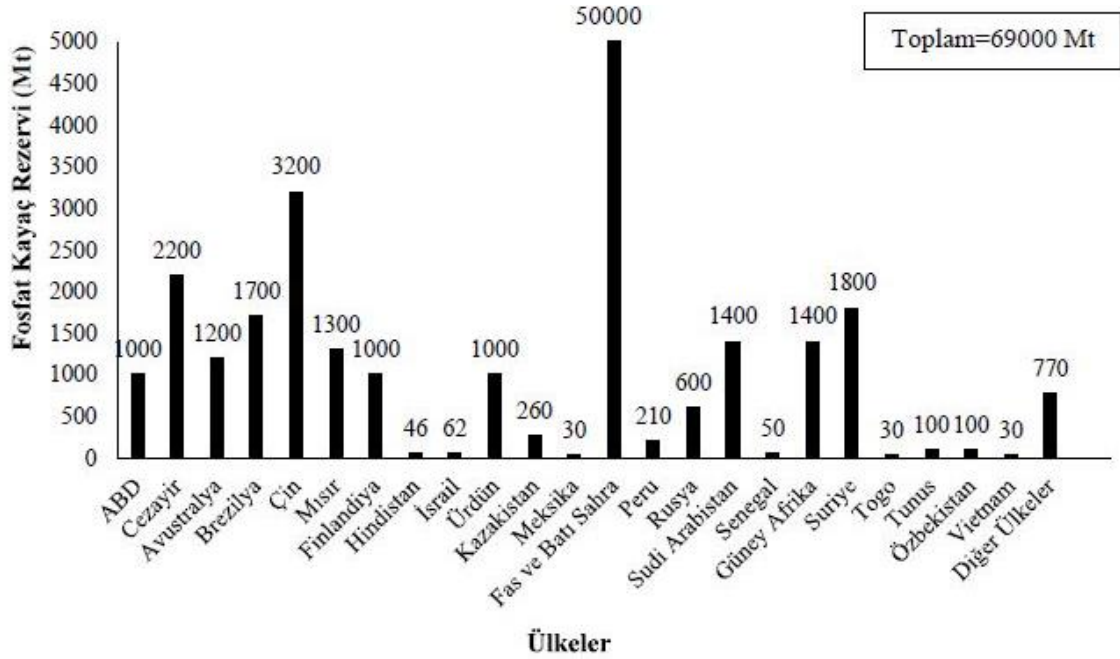


2.3 Dünyada Fosforun Varlığı ve Üretimi

Fosfor, dünya genelinde tarım, sanayi ve çeşitli diğer alanlarda kritik bir rol oynayan bir elementtir. Fosfor, doğada saf halde bulunmaz; bunun yerine fosfat mineralleri formunda yer almaktadır. Bu fosfat mineralleri, fosfat kayaları olarak bilinir ve fosfor üretiminin temel kaynağıdır. Fosfor, özellikle tarımsal alanda gübre üretimi için hayati bir bileşen olarak kullanılır ve bu da küresel tarımsal verimliliği artırmada önemli bir rol oynamaktadır.

Dünya fosfor üretimi büyük ölçüde fosfat kayalarının madenciliğiyle sağlanır. Fas, ABD, Çin ve Rusya, fosfor üretiminde öne çıkan ülkelerdir. Fas, dünyanın en büyük fosfat rezervlerine sahip olup, küresel fosfat piyasasında kilit bir oyuncudur. ABD ve Çin de önemli üreticilerdir, ancak bu ülkeler aynı zamanda fosforun en büyük

tüketicileri arasında yer almaktadır. Şekil 2.2’de ülkelere göre fosfor rezervuar dağılımları gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Ülkelere göre fosfat kayaçların rezerv dağılımı (USGS, 2020)

Fosfor yatakları, dünya genelinde farklı coğrafi bölgelerde değişen miktarlarda bulunmaktadır. Küresel fosfat rezervlerinin yaklaşık 69 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir ve bu rezervlerin büyük bir kısmı Fas, Batı Sahra, Çin ve Cezayir’de yer almaktadır (USGS 2020). Fosfat rezervlerinin %72’sinin Fas ve Batı Sahra’da bulunduğu bilinmektedir.

Fosfor, sanayi ve tarım başta olmak üzere birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tarımsal sektörde, fosforun en önemli kullanım alanı gübre üretimidir. Bitkilerin sağlıklı büyümesi ve gelişimi için temel bir besin maddesi olan fosfor, özellikle kök gelişimi ve enerji transferi süreçlerinde kritik bir rol oynar. Fosfor eksikliği, bitkilerde zayıf kök yapısı ve düşük verim gibi sorunlara yol açabilir, bu nedenle fosfor içeren gübreler tarımsal üretimde vazgeçilmezdir.

Fosfor, aynı zamanda hayvan yemi üretiminde de önemli bir bileşendir. Hayvanların kemik ve diş sağlığını destekleyen fosfor, onların genel sağlık durumları için de gereklidir. Yeterli fosfor alımı, özellikle süt ve et üretiminde verimliliği artırabilir.

Kimyasal ürünler açısından fosfor, deterjanlar, pestisitler ve alev geciktiriciler gibi birçok kimyasal maddenin üretiminde kullanılır. Fosfor bazlı bileşikler, bu ürünlerin etkinliğini ve dayanıklılığını artırır. Ayrıca, enerji depolama teknolojilerinde de fosforun önemi büyüktür. Lityum-iyon pillerde kullanılan fosfor bazlı bileşikler, pillerin enerji depolama kapasitesini artırmakta ve bu sayede daha uzun ömürlü ve verimli enerji depolama çözümleri sunmaktadır. Bu çok yönlü kullanım alanları, fosforun modern sanayi ve tarımda ne kadar hayati bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

2.4 Fosforun Sürdürülebilirliği ve Çevresel Etkileri

Fosfor, modern tarım ve sanayi için vazgeçilmez bir elementtir. Özellikle tarımda kullanılan gübrelerin temel bileşeni olması, fosforu küresel gıda üretiminde kritik bir hale getirmektedir. Ancak fosfor kaynakları sınırlıdır ve büyük ölçüde fosfat kayaları gibi doğal rezervlere dayanmaktadır. Bu rezervler belirli bölgelerde yoğunlaşmış olup, fosforun ticareti ve tedariki küresel anlamda bir dengesizlik yaratmaktadır. Fosforun büyük çoğunluğu sadece birkaç ülkede bulunmaktadır, bu da fosfor tedarik zincirinde jeopolitik sorunlara ve fiyat dalgalanmalarına yol açabilir. Ayrıca, mevcut fosfat rezervlerinin tükenme riski, fosforun sürdürülebilir kullanımını ve geri kazanımını zorunlu hale getirmektedir (Karunanithi vd., 2016).

Fosfor talebi artmaya devam ederken, bu kaynakların sürdürülebilir yönetimi kritik bir konu haline gelmiştir. Geleneksel fosfor kaynaklarının azalması ve gübre ihtiyacının artması, yeni fosfor geri kazanım teknolojilerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Bu bağlamda, atık yönetimi ve döngüsel ekonomi prensipleri çerçevesinde fosfor geri kazanımı büyük önem taşımaktadır. Özellikle, biyogaz tesislerinde elde edilen digestat çamur külünden fosfor geri kazanımı, fosfor kaynaklarını sürdürülebilir kılmak adına umut vadeden bir yaklaşımdır. Digestat çamuru, organik atıkların anaerobik sindirimi sonucu oluşan bir yan üründür ve fosfor açısından zengin bir kaynaktır. Bu kaynağın etkin kullanımı, doğal fosfat rezervlerine olan bağımlılığı azaltabilir. Fosfor geri kazanım teknolojileri ile bu çamurdan elde edilen fosforun tarımsal gübre olarak yeniden kullanılması, çevresel etkilerin azaltılmasına da katkıda bulunmaktadır (Karunanithi vd., 2016).

Fosfor kullanımının çevresel etkileri ise dikkate alınması gereken bir başka önemli konudur. Fazla fosfor kullanımı, su kaynaklarına karışarak ötrofikasyon denilen çevresel soruna yol açabilir. Ötrofikasyon, su ekosistemlerinde oksijen seviyelerinin düşmesine, balık ölümlerine ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına neden olur. Dolayısıyla, fosforun geri kazanımı sadece ekonomik ve kaynak sürdürülebilirliği açısından değil, aynı zamanda çevresel etkilerin azaltılması bakımından da büyük bir öneme sahiptir. Atıklardan fosfor geri kazanımı, bu elementin doğal çevreye olan olumsuz etkilerini minimize ederek, döngüsel ekonomiye katkı sağlayabilir. Sonuç olarak, fosfor kaynaklarının sürdürülebilirliği, kaynakların etkin yönetimi ve fosfor geri kazanımına dayalı stratejiler ile sağlanabileceği düşünülmektedir.

2.5 Fosfor Geri Kazanımı için Kullanılan Atık Türleri

Fosfor (P) geri kazanımı, fosfor kaynaklarının sınırlı olması ve bu elementin tarımsal üretimde oynadığı kritik rol nedeniyle büyük önem taşır. Fosfor geri kazanımı süreci, fosforun çevreye zarar vermeden yeniden kullanılmasını sağlarken, su kaynaklarının kirlenmesini önlemek ve çevresel sürdürülebilirliği artırmak için geliştirilmiştir. Fosfor geri kazanımı, çeşitli atık türlerinden sağlanabilir ve bu süreçler, fosforun doğal döngüsüne geri kazandırılmasını amaçlanmaktadır (Karunanithi vd., 2016).

Belediye atık suları, fosfor geri kazanımı için en yaygın kaynaklardan biridir. Evsel ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan bu atık sular, yüksek miktarda fosfor içermekte ve atık su arıtma tesislerinde farklı yöntemlerle geri kazanılabilmektedir. Atık su arıtma süreçlerinde fosforun geri kazanımı, biyolojik veya kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilir. Biyolojik yöntemler, mikroorganizmalar aracılığıyla fosforun çökeltmesini sağlarken, kimyasal yöntemler çökelti maddelerinin fosfatları bağlayarak geri kazanılmasına yardımcı olur. Bu süreçler, fosforun su döngüsüne karışmasını engelleyerek, çevre kirliliğini azaltmaya katkıda bulunur (Karunanithi vd., 2016; Witek-Krowiak vd., 2022).

Tarım atıkları da fosfor geri kazanımı için önemli bir kaynaktır. Tarımsal faaliyetlerden, özellikle gübreleme ve hayvancılıktan kaynaklanan atıklar fosfor açısından zengindir. Hayvansal gübreler, inek, tavuk ve domuz gibi çiftlik hayvanlarının dışkılarından elde edilen gübrelerdir ve fosfor içerikleri yüksektir. Bu gübreler, doğrudan tarım arazilerine

uygulanarak bitkilerin beslenmesinde kullanılabilir. Ayrıca kompostlama yoluyla, hayvansal gübrelerdeki fosfor, daha stabil ve bitkiler tarafından kolayca alınabilir bir form haline getirilebilir. Benzer şekilde, tarımsal üretim sırasında ortaya çıkan bitkisel kalıntılar da fosfor içermektedir ve kompostlama veya biyogaz üretimi gibi yöntemlerle geri kazanılabilir. Bu sayede, bitkisel atıkların değerlendirilmesi ve fosforun geri dönüşümü sağlanmış olur (Witek-Krowiak vd., 2022).

Endüstriyel süreçler de fosfor geri kazanımı için bir diğer önemli kaynaktır. Gıda ve kimya endüstrileri, fosfor içeren atıklar üretir. Örneğin, peynir altı suyu veya kemik unu gibi gıda endüstrisi atıkları, fosfor açısından zengin yan ürünlerdir ve fosfor geri kazanımı için kullanılabilir. Benzer şekilde, kimya endüstrisi fosfor içeren kimyasalların üretimi sırasında ortaya çıkan atık maddeler de geri kazanılabilir. Bu atıkların işlenmesi, fosforun yeniden kullanılmasını sağlayarak hem ekonomik hem de çevresel fayda sağlar.

Tarım arazilerinden yüzey akışı ile taşınan fosfor, fosfor geri kazanımı için özel önlemler alınması gereken bir diğer kaynaktır. Yağmur suları, tarım arazilerinde kullanılan gübrelerdeki fosforu nehir ve göllere taşıyarak su kaynaklarının kirlenmesine neden olabilir. Bu süreç, ötrofikasyon olarak bilinen, su ekosistemlerini olumsuz etkileyen bir duruma yol açar. Bu tür kirliliği önlemek amacıyla tarım alanlarında bitki tampon bölgeleri oluşturularak fosforun yüzey akışıyla taşınması engellenebilir. Ayrıca, yapay ıslak alanlar inşa edilerek, bu alanlarda fosfor biyolojik süreçlerle tutulabilir ve geri kazanılabilir.

Gübre atıkları, fosfor geri kazanımının bir başka kaynağını oluşturur. Fosfat madenciliği ve fosforik asit üretimi gibi süreçlerde fosforlu atıklar ortaya çıkar. Fosfat madenciliği sırasında çıkarılan düşük kaliteli fosfat kaya tozları, fosfor geri kazanımı için işlenebilir. Benzer şekilde, fosforik asit üretimi sırasında oluşan fosforlu çökeltiler, fosfor geri kazanımında kullanılabilir. Bu süreçler, doğal fosfor kaynaklarının korunmasına ve fosforun dögüsel ekonomiye entegrasyonuna katkıda bulunmaktadır (Karunanithi vd., 2016).

Fermentör atıkları, biyoteknoloji, gıda, ilaç ve kimya endüstrilerindeki fermantasyon süreçlerinden sonra geriye kalan maddelerdir ve fosfor geri kazanımı için önemli bir

kaynak teşkil eder. Bu atıklar, fermantasyon sürecinde kullanılan hammaddeler, besi ortamları, mikroorganizma hücreleri ve metabolitlerin kalıntılarında oluşur. Özellikle biyolojik arıtma tesislerinde ve biyogaz üretim süreçlerinde bu tür atıklar bol miktarda fosfor içerir. Fosfor geri kazanımı, bu atıkların işlenmesiyle çeşitli yöntemlerle sağlanabilir (Karunanithi vd., 2016; Witek-Krowiak vd., 2022).

Sonuç olarak, fosfor geri kazanımı, çevresel sürdürülebilirliği sağlamak ve tarımsal verimliliği artırmak için kritik bir süreçtir. Belediye atık suları, tarım atıkları, endüstriyel atıklar, tarım alanlarından yüzey akışı ve gübre atıkları gibi çeşitli kaynaklardan fosfor geri kazanılabilir. Her bir atık türü için geliştirilmiş özel teknolojiler sayesinde, fosfor etkin bir şekilde geri kazanılabilir ve çevreye olumsuz etkisi en aza indirilebilir. Bu sayede, fosfor kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı sağlanırken, doğal çevrenin korunmasına da katkı sağlanmış olacaktır.

2.6 Fosfor Geri Kazanım Yöntemleri

Fosfor geri kazanımı, fosfor kaynaklarının sürdürülebilirliğini sağlamak ve çevresel etkileri en aza indirmek için geliştirilen stratejilerden biridir. Bu yöntemler, fosforun atık sulardan, tarımsal atıklardan veya diğer fosfor içeren maddelerden yeniden kazanılmasını amaçlar. Aşağıda, fosfor geri kazanımı için kullanılan yaygın yöntemler açıklanmaktadır:

2.6.1 Kimyasal çöktürme ve kristalleştirme

Kimyasal çöktürme yöntemi, fosforun atık sulardan ayrıştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, fosfatları sudan çöktürmek için demir, alüminyum veya kalsiyum gibi kimyasal maddelerin eklenmesini içerir. Bu maddelerle reaksiyona giren fosfat, çözünmeyen bileşikler (örneğin, kalsiyum fosfat veya struvit) oluşturur. Bu bileşikler, suyun dışına çöktürülerek ayrıştırılmaktadır.

Alüminyum Fosfat

Alüminyum fosfat üretimi kullanılan alüminyum bileşenleri, fosfor ile etkileşime girerek alüminyum fosfat ($AlPO_4$) oluşumunu teşvik eder. Bu süreçte temel reaksiyon

reaksiyonu, $Al_2O_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2AlPO_4 + 3H_2O$ şeklinde özetlenebilir. Reaksiyon sonucunda alüminyum fosfat katı formda çökeler ve sıvı fazdan ayrılarak fosforun geri kazanılabilirliği sağlanır. Alüminyum fosfat genellikle beyaz veya açık gri renkte, kokusuz ve suda çözünmeyen bir toz halinde bulunur. Bu özellikler, alüminyum fosfatın endüstriyel uygulamalar açısından uygunluğunu arttırırken, yüksek sıcaklıklara karşı depolamada çeşitli bölümlerde kullanılması mümkündür. Fosforun geri kazanımı açısından önemli bir ürün olan alüminyum fosfat, atıksu arıtma tesislerinde fosforun azaltılmasına katkı sağlanmaktadır. Bu süreçte, fosforun azaltılmasını sağlayarak doğal dayanıklılığın korunmasına yardımcı olur ve alüminyum fosfatın düşük hacimli yapısı, taşıma ve saklama imkanı sunar. Çevresel açıdan bakıldığında, fosforun su kaynaklarından ve çamurlardan uzaklaştırılmasının engellenmesine katkıda bulunulurken, ekonomik olarak fosforun yeniden kullanılabilir hale gelmesi, doğal tüketim tüketimi tükenme maliyetleri azalır. Alüminyum fosfat, fosforlu geri kazanılabilir bileşenlerde merkezi bir rol oynar ve alüminyum tabanlı kimyasallar elde edilen bu ürün, fosforlu geri kazanılabilirinin gelişimini artıran büyüme ve ekonomik faydalar sağlar. Bu sürdürülebilir, sürdürülebilir atıksu yönetimi stratejilerinde alüminyum fosfatın önemli bir rol oynadığı, doğal korunmasının ve atıksu yönetiminin yapabileceğine büyük katkı sağlamaktadır (Monea vd., 2020; Zhu vd., 2023).

Kalsiyum Fosfat (Hidroksi Apatit)

Kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$), fosfor geri kazanım süreçlerinde sıklıkla elde edilen önemli bir nihai üründür. Fosfor, doğal ekosistemlerde ve tarımsal uygulamalarda kritik bir besin maddesi olup, atıksu arıtma ve çamur işleme süreçlerinde geri kazanılması büyük önem taşır. Kalsiyum fosfat, fosforun geri kazanımında etkili bir kimyasal bileşik olarak kullanılır ve üretim süreçleri kimyasal çöktürme ve biyolojik işlem gibi yöntemlerle gerçekleştirilir. Kimyasal çöktürme, fosforun sıvılardan katı formda ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir ve bu süreçte kalsiyum bazlı çökelticiler, fosforla reaksiyona girerek kalsiyum fosfat oluşturur. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) veya kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) gibi bileşikler, fosfor çöktürmede yaygın olarak kullanılan kalsiyum kaynaklarıdır. Kalsiyum fosfatın üretimi, kalsiyum ve fosfor bileşenlerinin kimyasal reaksiyona girmesiyle gerçekleşir; örneğin, $3CaCl_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6HCl$ reaksiyonu sonucunda kalsiyum fosfat katı formda çökeler ve sıvı fazdan ayrılarak fosforun etkin bir şekilde geri kazanılması sağlanır. Kalsiyum fosfat, genellikle beyaz

veya gri renkte, kokusuz ve suda çözünmeyen bir toz formunda olup, yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve çeşitli endüstriyel ve tarımsal uygulamalar için uygundur. Kimyasal stabilitesi, uzun süreli depolama ve taşıma süreçlerinde avantaj sağlar (Cheng vd., 2023; S. Y. Peng vd., 2024).

Kalsiyum fosfat, atıksu arıtma tesislerinde fosfor yükünün azaltılmasına katkıda bulunurken, tarımda gübre olarak kullanımı sayesinde fosfor döngüsünün tamamlanmasına ve doğal kaynakların korunmasına yardımcı olur. Ayrıca, hayvan yemleri ve gıda katkı maddelerinde de kullanım alanı bulur. Çevresel açıdan, fosforun su ve toprak kaynaklarından uzaklaştırılması, su kirliliğinin önlenmesine ve ekosistemlerin korunmasına katkı sağlarken, ekonomik olarak kalsiyum fosfatın geri kazanımı fosforun yeniden kullanımını mümkün kılarak doğal kaynak tüketimini azaltır ve maliyetleri düşürür. Kalsiyum fosfat, fosfor geri kazanım süreçlerinde önemli bir nihai ürün olarak sürecin etkinliğini artırır ve kalsiyum bazlı kimyasallar kullanılarak elde edilen bu ürün, hem çevresel hem de ekonomik açıdan birçok avantaj sunar. Kalsiyum fosfatın geri kazanımı, sürdürülebilir atıksu yönetimi stratejilerinin bir parçası olarak doğal kaynakların korunmasına ve fosfor döngüsünün tamamlanmasına katkıda bulunur (Cheng vd., 2023).

Strüvit

Strüvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), fosforlu geri dönüşümlü önemli bir nihai ürün ve fosforun atıksu arıtımı ile diğer geri dönüştürülebilir etkin bir şekilde yeniden ısıtılmasını sağlayan bir mineral soğutucudur. Fosfor geri kazanımı çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir ve bu şifreler arasında kimyasal dağıtma, biyolojik yöntemler ve bu yöntemlerin yöntemleri bulunur. Strüvit özellikle kimyasal dönüştürme yöntemlerinde kilit bir rol oynar; Fosfor içeren atıksulardan yapısal yapının çökeltmesi sağlanmıştır. Bu süreçte magnezyum (Mg) ve amonyum (NH_4^+) gibi çökeltici maddeler kullanılır. Bileşiklerin klorürlü ($MgCl_2$) veya magnezyum sülfat ($MgSO_4$) gibi magnezyum kaynakları, amonyum ise amonyum klorürlü (NH_4Cl) şeklindedir (Cieşlik ve Konieczka, 2017).

Strüvitin oluşumu, fosfor, magnezyum ve amonyum bileşenlerinin reaksiyona girmesiyle gerçekleşir ve fosfor çözültiden katı formda ayrılır. Tipik bir kimyasal

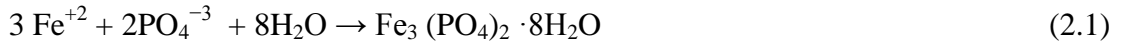
reaksiyon olarak $MgCl_2 + NH_4Cl + H_3PO_4 \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + 2HCl$ gerçekleşebilir; Bu süreç sonunda yapısal katı formda çökeler ve sıvı fazdan ayrılır. Strüvit genellikle beyaz veya açık gri renkte bir kristal halinde bulunur, suda çözünmez ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı, kimyasal olarak stabil bir yapıdadır. Bu özellikler, yapısal, çeşitli endüstriyel ve uygulamalar için uygun hale getirir ve kristal yapısı, uzun süreli depolama ve genişlemede taşıma avantajı sağlar (Barampouti vd., 2020; Tao vd., 2016).

Strüvit, fosforun geri sürdürülebilirliğinde kritik bir listelenmiş olup, atıksu arıtma tesislerinde fosforun saklanması azaltılmasına yardımcı olur. Ayrıca tarımda gübre olarak kullanılabilir, bu da fosforun korunmasına ve doğal korunmasına katkı sağlar. Strüvitin gübre olarak kullanımı, tarımda besin maddelerinin değişimi ve çeşitliliği artırır. Strüvitin geri getirisi, ekonomik açıdan pek çok avantajı vardır; Faktör olarak fosforun su ve toprak kaynaklarından uzaklaştırılması suyun korunmasını ve ekosistemlerin korunmasına yardımcı olur. Ekonomik açıdan ise fosforun yeniden beslenmesini sağlayarak doğal tüketimi azaltır ve giderleri azaltır. Strüvit, fosforlu geri verilebildiğinde önemli bir nihai ürün olup bu parçaların gelişimini artırırken, magnezyum ve amonyum bileşenleri sayesinde elde edilen bu fosforlu yapı özellikleri ve ekonomik açıdan birçok fayda sağlar. Strüvitin geri dönüştürülebilir, sürdürülebilir atıksu yönetimi modüllerinin bir parçası olarak fosforlu depolamanın kesilmesine ve doğal dayanıklılığın korunmasına önemli katkılar sunar (Melgaço vd., 2021; L. Peng vd., 2018).

Vivianite Minerali

Vivianite olarak P geri kazanımı diğer P mineral türlerine göre katma değeri yüksek olması (strüvit 500 €/ton iken vivianite 10.000 €/ton), pil teknolojisinde (lityum iyon pillerinin üretiminde) kullanılan hammadde olması, tarım uygulamasında aynı anda Fe ve P ihtiyacının karşılanması gibi geniş uygulama alanı dolayısıyla daha çekici kılmaktadır (Zhang vd., 2022). Dahası P geri kazanımı için vivianite kristalinin pH 5 ile 8 arasında çökeltme verimliliğinin ve vivianite mineralinin manyetik özelliklerinden dolayı manyetik ayırma yoluyla toplanmasını ile uygun proses işletimi sağlamaktadır (Prot vd., 2019). Vivianite mineralinin fiziksel özellikleri incelendiğinde renksiz, koyu mavi veya mavimsi yeşil renkte olup, 5–700 µm boyutunda ve 1,5–2 (Mohs)

sertliğindedir. Çamurdan P geri kazanımında vivianitin fizibilitesini ve etkinliğini analiz etmek için vivianite kimyası doğru bir şekilde tanımlanmalıdır. Bu bağlamda kimyasal özelliklerine bakıldığında ise vivianitin iki temel bileşeni Fe ve P'dir. Moleküler ağırlığı 501,61 g/mol olup kompozisyonunda %33,40 Fe, %12,35 P, %3,21 H ve %51,03 O₂ bulunmaktadır. Vivianite kristalleşmesi için optimum pH aralığının 6-8 aralığındadır (Wu vd., 2019). Vivianite mineralinin genel stokiyometrik denklemi (1) aşağıda verilmiştir.



Vivianite mineralinin genel stokiyometrik denklemi çoğu çalışmada özellikle çamur, tortu ve topraklarda bulunan bozulmamış halde renksiz veya mavi rengindeki kristal yapıyı ifade ettiğini raporlamışlardır. Vivianite minerali oksijene maruz kaldığında okside olmakta ve ürünün saflığı bileşimi değişmektedir. Vivianite mineralinin Fe:P oranına bağlı olarak oksidasyon ürünleri Çizelge 2.1' de verilmektedir (Q. Wang vd., 2021).

Çizelge 2.1. Vivianite formları

| Ürün ismi | Kimyasal Formül | Fe:P Oranı |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Vivianite | $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 |
| Metavivianite | $\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, (\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 |
| Lipscombite | $(\text{Fe}^{+3})_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ | 1.5 |
| Santabarbarait | $(\text{Fe}_3)^{+3}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 |
| Strengite | $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 |

Çizelge 2.1'e göre vivianite sentezinde, ideal vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ile karşılaştırıldığında oksidasyon durumu, saflık veya kristallilik açısından kimyasal olarak farklılık gösterebileceği anlaşılmaktadır (Prot vd., 2020). Bilindiği kadarıyla vivianite sentezinde en önemli problem saflıktır. Atıklardan vivianite sentezinde saflık probleminde özellikle; 1) iyon dengesinin sağlanamaması, 2) kontaminasyon (atık içerisinde bulunan yabancı maddelerin kristal oluşumunu bozması ve istenmeyen bileşenlerin oluşması), 3) kimyasal reaktiflerin kalitesi (Kristalizatör kullanılarak yapılan sentezlemede kimyasal çöktürme sırasında yaşanması), 4) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vivianite mineralinin ana yapısıdır ve üretim sırasında yan reaksiyonlar oluşarak istenemeyen faz oluşum riski oluşması ve 5) üretim sürecindeki sıcaklık, pH, basınç

gibi işlem parametrelerinin kontrolsüzlüğü, vivianite kristal oluşumunu, saflığı ve kristal büyümesini etkileyebilir.

2.6.2 Membran teknolojileri

Membran teknolojileri, fosforun sudan geri kazanılmasında kullanılan modern tekniklerden biridir. Bu yöntemde, fosfat iyonları, seçici geçirgen membranlar aracılığıyla sudan ayrılır ve yoğunlaştırılmış fosfat çözeltisi olarak toplanır. Membran teknolojileri, yüksek verimliliği ile dikkat çekmektedir (Jiménez-Robles vd., 2023).

2.6.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, atık sulardan fosfor geri kazanımı için etkili ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, fosforun sıvı fazdan katı bir yüzeye bağlanarak ayrıştırılmasına dayanır. Fosfor içeren atık sular, genellikle düşük konsantrasyonlarda fosfor içerdiğinden, adsorpsiyon yöntemi fosforun bu sular içerisinden verimli bir şekilde geri kazanılmasını sağlar. Adsorban olarak kullanılan malzemeler, fosforu yüzeylerinde tutarak sudan ayrılmasına yardımcı olur. Aktif karbon, doğal mineraller, biyolojik materyaller ve endüstriyel yan ürünler adsorban olarak kullanılabilir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanına sahip olup fosforu kimyasal veya fiziksel olarak bağlanabilmektedir (Lin vd., 2024)

Adsorpsiyon yöntemi, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir bir çözüm sunar. Geri kazanılan fosfor, yeniden kullanılabilir hale getirilerek gübre üretimi gibi tarımsal uygulamalarda kullanılabilir. Bunun yanı sıra, adsorban malzemeler tekrar kullanılabilir ya da belirli işlemlerden geçerek yenilenebilir, bu da yöntemin maliyet etkinliğini artırır. Atık su arıtma tesislerinde fosfor kirliliğini azaltmak ve çevreye fosfor salınımını engellemek için adsorpsiyon yöntemi sıklıkla tercih edilmektedir. Bu süreç fosforun sınırlı bir kaynak olması ve sürdürülebilir kullanımının gerekliliği göz önüne alındığında büyük önem taşımaktadır (Jin vd., 2024)

2.6.4 Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, atıklardan fosfor geri kazanımında giderek daha fazla kullanılan çevre dostu ve verimli teknolojiler arasında yer almaktadır. Bu yöntemler, fosforun atık su ve çamurdan ayrıştırılmasını sağlamak için elektrik akımının kimyasal reaksiyonları tetiklemesi prensibine dayanmaktadır (Z. Wang ve He, 2022). En yaygın kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biri elektrokoagülasyon olup, bu süreçte metal elektrotlar (genellikle demir veya alüminyum) çözünerek fosforla reaksiyona girer ve fosfatın metal ile birleşip katı çökelti oluşturmaya olanak tanır. Elektrokoagülasyon, özellikle fosfor açısından zengin olan atıklarda hem yüksek verimlilik hem de düşük maliyet sağlamasıyla ön plana çıkar. Aynı zamanda bu yöntem, fosfor geri kazanımı sırasında organik maddeleri ve diğer kirleticileri de etkili bir şekilde uzaklaştırabilmektedir (Du vd., 2023).

Elektrodepozisyon yöntemi ise, elektrot yüzeyinde fosfor bileşiklerinin biriktirilmesine dayanır. Bu yöntem, özellikle yüksek saflıkta fosfor elde etmek için uygundur ve geri kazanılan fosforun doğrudan gübre olarak veya endüstriyel proseslerde kullanılabilmesine olanak tanır. Elektrodepozisyonun yanı sıra, elektrodializ yöntemi de atık suların arıtılmasında kullanılan önemli bir elektrokimyasal tekniktir. Elektrodializ, fosfat iyonlarının seçici geçirgen membranlar aracılığıyla ayrıştırılmasını sağlar ve bu şekilde fosfor, sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerin bu çeşitliliği, fosfor geri kazanımını daha esnek ve geniş bir uygulama alanına sahip hale getirmektedir. Yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi ve çevresel sürdürülebilirlik açısından bu yöntemler, fosfor yönetiminde önemli bir potansiyel sunmaktadır (Du vd., 2023).

2.6.5 Literatür taraması

(Belibagli vd., 2022) yaptıkları çalışmada atık balık kılçığı külünden fosfat (PO_4-3) ekstraksiyonu için üç farklı asidi (HCl, H_2SO_4 , HNO_3) test etmeyi amaçlamışlardır. Sonuçlar, nitrik asidin (HNO_3) hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile karşılaştırıldığında daha iyi fosfat ekstraksiyonu sağladığını bildirmişlerdir. Ayrıca PO_4-3 'ün yaklaşık %97,5'i, 6 M HNO_3 ve 13,7 kg asit/kg kül asit-kül oranı kullanılarak zengin bir PO_4-3 ekstraksiyon solüsyonu formunda geri kazanıldığı rapor edilmiştir.

(Monea vd., 2020) araştırmalarında, iki farklı atıksu arıtma tesisinden alınan alüminyum ve demir içeren tersiyer çamur ile liç testlerini incelemişlerdir. Ayrıca çamurlara bağlı fosforun yeniden çözümlenmesinin uygulanabilirliği, asidik veya alkali arıtma uygulanarak sistematik olarak araştırmışlardır. Sonuçlarında pH'daki değişim, fosforun çözümlenmesine neden olur ve bu da onu yüksek değerli bir gübre ürünü olarak daha fazla geri kazanım için hazır hale getirdiğini ve alüminyum içeren çamur için asidik liçten sonra fosforun yeniden çözümlenme verimliliği pH 2.0'da ~%95 olduğu raporlamışlardır. Demir içeren çamur için, yaklaşık %80 verim, yalnızca pH 1.5'e önemli ölçüde asitleştirmeden sonra elde edildiği bildirilmiştir. pH 13'te alkali liç, alüminyum içeren fosforun ~%70'i ve demir içeren üçüncül çamur için ~%40'ı ile önemli ölçüde daha düşük potansiyel gösterilmiştir.

(Fang vd., 2018) yaptıkları çalışmada P-sızıntı suyunu P gübre üretimi için yüksek saflıkta geri kazanmak üzere bir liç sürecini optimize etmişleridir. Sonuçlarında, hem organik hem de inorganik asitlerin P içeren fazları çıkardığını, ancak organik asitlerin özellikle Cu, Zn, Pb ve As olmak üzere daha fazla iz elementi süzdüğünü raporlamışlardır. Ayrıca sülfürik asit, P geri kazanımı için en verimli olanıdır ve 20:1 sıvı-katı oranında 0,2 mol/L H₂SO₄ ile 2 saatlik reaksiyon olan optimum koşullar altında toplam ekstraksiyonun %94'ünü elde edildiği ve EDTA ile mevcut P'nin yalnızca %20'sini çıkardığı bildirilmiştir.

(Z. Wang ve He, 2022) yaptıkları çalışmada sindirilmiş anaerobik çamuru işleyen bir elektrokimyasal besin geri kazanım hücresinde (ENRC) eř zamanlı fosfor liçi ve besin geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Su elektrolizinin anot reaksiyonu, 25 A m⁻²'lik bir akım yoğunluğunda çamur pH'ını 8,0'dan 2,0'a düşürdüğünü ve PO₄³⁻-P konsantrasyonunu 27,72'den 253,47 mg L⁻¹'e yükselttiğini raporlamışlardır yaptıkları çalışmaya göre PO₄³⁻-P geri kazanım verimliliği, 0.26 M HCl katolit asitleştirme ile %42.0'dan %90.3'e yükseltilmiştir.

(Liang vd., 2019) yaptıkları çalışmada Asidik bir koşulda (pH 2), toplam çamur fosforunun %30~34'ünün sulu faza salındığı ve fosfat (PO₄³⁻-P) konsantrasyonunu ~95 mg.L⁻¹'den 240~280 95 mg.L⁻¹'a yükselttiği bildirildi. Ayrıca atıkların kül içeriğinde fosfor oranının daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

BÖLÜM III

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Anaerobik Çürütücü Çamuru (AÇÇ) Temini, Külünün Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında kullanılacak olan anaerobik çürütücü çamuru Aksaray SÜTAŞ A.Ş.'ye ait biyogaz tesisinden temin edilmiştir. Temin edilen çamur +4°C'de deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklanmıştır. Çürütücü çamuru 105°C de önce kurutulup ardından 0.2 mesh boyutunda öğütülerek partikül boyutu homojen hale getirilmiştir. Çalışmada çürütücü çamuru 600°C sıcaklıklarda 2 saat yakma süresinde kül fırınında yakılarak hazırlanmıştır. Çürütücü çamuru ve farklı sıcaklıklarda elde edilen küllerin karakterizasyonu için TP (toplam fosfor), İP (inorganik fosfor), AP (apatit fosfor) ve NAİP (apatit olmayan inorganik fosfor) analizleri yapılmıştır. Ek olarak ICP-MS analizleri yapılmıştır.

3.2 Box-Behnken Yöntemi Kullanılarak Çürütücü Çamurunun Asit Liç Optimizasyonu

AÇÇ külünden fosfor ekstraksiyonunda maleik asit, okzalik asit ve sitrik asitler kullanılmıştır. Her bir asidin fosfor ekstrakte etme kapasitesi belirlenecektir. Box-Behnken tasarımı, AÇÇ külünün ekstraksiyonunu optimize etmek, parametreler arasındaki potansiyel etkileşimleri ortaya çıkarmak, deney sayısını azaltmak ve zamandan tasarruf etmek için kullanılmıştır. Box-Behnken, AÇÇ külünden optimum sonuç elde etmek için önemli olan solvent molaritesi, kül miktarı ve reaksiyon süresi parametreler seçilerek tasarlanmıştır. Çizelge 3.1'de Box-Behnken için seçilen bağımsız değişkenlerin aralıklarını Çizelge 3.2'de ise deney deseni verilmiştir. Asit liç deneylerinde fosfor vanadamolibdat yöntemiyle belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Asit liç parametre aralıkları

| Faktör | Değişken | Birim | Düşük | Orta | Yüksek |
|--------|----------|-------|-------|------|--------|
| A | Kül | g | 0,1 | 0,55 | 1 |
| B | Molarite | M | 0,5 | 1 | 1,5 |
| C | Zaman | Saat | 1 | 6 | 11 |

Çizelge 3.2. Asit liç deneyleri için Box-Behnhen Deney Deseni

| Std | Run | Kül (g) | Molarite (M) | Zaman (sa) |
|-----|-----|---------|--------------|------------|
| 8 | 1 | 1 | 1 | 11 |
| 16 | 2 | 0,55 | 1 | 6 |
| 3 | 3 | 0,1 | 1,5 | 6 |
| 9 | 4 | 0,55 | 0,5 | 1 |
| 6 | 5 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | 6 | 0,1 | 0,5 | 6 |
| 10 | 7 | 0,55 | 1,5 | 1 |
| 2 | 8 | 1 | 0,5 | 6 |
| 17 | 9 | 0,55 | 1 | 6 |
| 13 | 10 | 0,55 | 1 | 6 |
| 5 | 11 | 0,1 | 1 | 1 |
| 15 | 12 | 0,55 | 1 | 6 |
| 14 | 13 | 0,55 | 1 | 6 |
| 7 | 14 | 0,1 | 1 | 11 |
| 11 | 15 | 0,55 | 0,5 | 11 |
| 4 | 16 | 1 | 1,5 | 6 |
| 12 | 17 | 0,55 | 1,5 | 11 |

3.3 Elektrokoagülasyon Deneyleri

Asit liç deney sonuçlarında yüksek fosfor giderim verimi elde edilen asit ekstrasyonu sonuçları kullanılarak EC deneyleri gerçekleştirilmiştir. EC deneylerinde 2500 mg/L PO₄ sentetik çözeltisi hazırlanarak tüm deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri 500 mL hacimli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan anot ve katot demir plakaların boyutları 5 cm x 7 cm x 0,5 mm'dir. Dikey olarak düzenlenmiş anotlar ve katotlar arasındaki mesafe 2 cm olarak sabitlenmiştir. Tüm deneyler, güç kaynağı aracılığıyla sabit bir akımda gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerinde çizelge 3'teki parametreler optimize edilmiştir. Deneysel çalışma sırasında kullanılan Box-Behnken deney deseni Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Elektrokoagülasyon deneyleri parametre aralıkları

| Faktör | Değişken | Birim | Düşük | Orta | Yüksek |
|--------|----------|--------------------|-------|------|--------|
| A | Akım | mA/cm ² | 20 | 40 | 60 |
| B | pH | - | 4 | 7 | 10 |
| C | Zaman | dk | 30 | 60 | 90 |

Çizelge 3.4. Elektrokoagülasyon için Box-Behnhen Deney Deseni

| Std | Run | Akım (mA/cm ²) | pH | Zaman (dk) |
|-----|-----|----------------------------|----|------------|
| 4 | 1 | 60 | 10 | 60 |
| 11 | 2 | 40 | 4 | 90 |
| 17 | 3 | 40 | 7 | 60 |
| 2 | 4 | 60 | 4 | 60 |
| 3 | 5 | 20 | 10 | 60 |
| 12 | 6 | 40 | 10 | 90 |
| 15 | 7 | 40 | 7 | 60 |
| 6 | 8 | 60 | 7 | 30 |
| 5 | 9 | 20 | 7 | 30 |
| 14 | 10 | 40 | 7 | 60 |
| 7 | 11 | 20 | 7 | 90 |
| 13 | 12 | 40 | 7 | 60 |
| 10 | 13 | 40 | 10 | 30 |
| 8 | 14 | 60 | 7 | 90 |
| 1 | 15 | 20 | 4 | 60 |
| 16 | 16 | 40 | 7 | 60 |
| 9 | 17 | 40 | 4 | 30 |

3.4 Analitik Yöntemler

3.4.1 P türlerinin belirlenmesi

Çamurdaki ve küllerdeli fosfor türleri Toplam Fosfor (TP), İnorganik Fosfor (IP) ve Organik Fosfor (OP) olarak ayrılmaktadır. IP, Apatit Olmayan Fosforu (NAIP: Al/Mn/Fe) ve Apatit Fosforu (AP: Ca/Mg) içermektedir. Tez çalışması kapsamında IP, OP, AP ve NAIP türleri Ölçüm ve Test Standartları (SMT) ekstraksiyon yöntemine göre belirlenmiştir. Her P türü için deneysel yöntem aşağıda verilmiştir.

İP: 0,2 g kül numunesi oda sıcaklığında 20 mL 1 N HCl ile 16 saat sürekli karıştırma altında karıştırılmasıyla ekstrakte edilecektir.

OP: IP ekstraksiyonundan sonra kalıntı katının 450 °C'de 3 saat kalsinasyonu ve ardından küllerin 25 °C'de 16 saat sürekli karıştırma altında 20 mL 1 N HCl ile işlenmesi sonrası belirlenecektir.

NAIP: Al, Fe, Mg ve Mn oksitler ve hidroksitlerle ilişkili P, 0,2 g katı numunenin 20 mL 1 N NaOH ile oda sıcaklığında 16 saat sürekli karıştırılarak karıştırılmasıyla

ekstrakte edilecektir. Daha sonra 10 mL ekstrakt 4 mL 3,5 N HCl ile 16 saat 25°C'de karıştırılmadan bekletilecektir.

AP: Ca ile ilişkili P türleri, 0,2 g katı numune 20 mL 1 N NaOH ile 25 °C'de 16 saat sürekli karıştırma altında karıştırılarak ekstrakte edilecektir. Daha sonra katı tortu, 25 °C'de 16 saat boyunca sürekli karıştırma altında 20 mL 1 N HCl ile işlenecektir.

3.4.2 Vanadomolibdofosforik asit kolorimetrik metodu ile fosfor (P) tayini

Vanadomolibdat reaktifi (Renk Geliştirici) (A Çözeltisi + B çözeltisi + 70 mL safsu): A çözeltisi:25 gr amonyum molibdat 300 mL suda çözülür. B çözeltisi:1,25 gr amonyum metavanadat 300 mL suda ısıtılarak çözülür soğuduktan sonra 330 mL derişik hidroklorik asit eklenir.

Standart çözeltilerin hazırlanması: Stok çözeltiden 10 mL lik tüplere içerisinde 1, 2, 4 ,8, 10 mg/L fosfor olacak şekilde seyreltmeler yapılır üzerine 2 mL renk geliştirici eklenir. Geri kalan kısım saf su ile tamamlanır.

Örneklerin Hazırlanması: Numunelerden 7 mL alınarak üzerlerine 2 mL renk geliştirici 1 mL safsu eklenir. Hazırlanan örnekler 10 dakika bekletildikten sonra UV-VIS spektrofotometrede 430 nm dalga boyunda ölçülecektir. Tüm deneyler 3 paralel olacak şekilde yapılmıştır.

BÖLÜM IV

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Külün Maleik Asitle Ekstraksiyonu

4.1.1 ANOVA modeli ve istatistiksel analiz

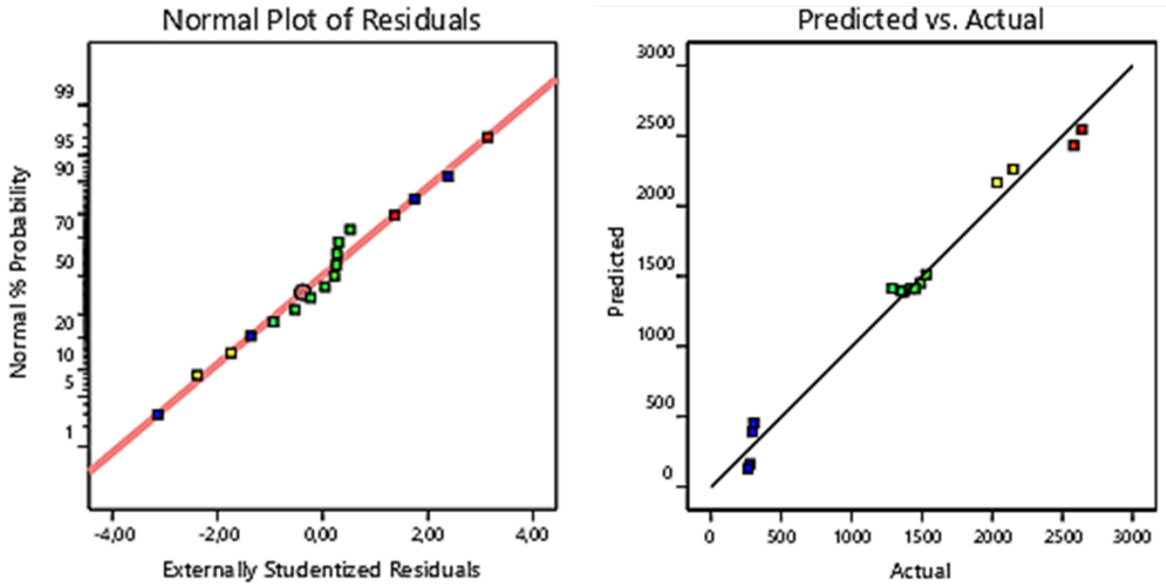
Deneysel verilerin regresyon analizini incelemek ve yanıt yüzeyi grafiğini çizmek için 'Design-Expert 8.0 istatistiksel yazılımı kullanılmıştır. İstatistiksel parametreler ANOVA kullanılarak tahmin edilmiştir. Maleik asit ile fosfor ekstraksiyonu çalışması için gerekli deney deseni ve kodlanmış değişken seviyeleri Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te verilmiştir. Design-Expert yazılımı tarafından önerilen model kuadratik modeldir.

Uygun bir model oluşturmak amacıyla regresyon modelinin ve bireysel model katsayılarının anlamlılığı için testler ile uyumsuzluk testi yapılmıştır. Genellikle, anlamlı faktörler %95 güven seviyesinde F-değeri veya P-değerine (olasılık değeri) göre sıralanır. Çizelge 5, maleik asit kullanarak fosfor ekstraksiyonu için elde edilen veriler üzerinde yapılan ANOVA sonuçlarını göstermektedir. Daha büyük bir F-değeri ve daha küçük bir P-değeri (Prob.>F), ilgili katsayıların daha anlamlı olduğunu gösterir. 46,88'lik F-değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar büyük bir F-değerinin gürültü nedeniyle oluşma olasılığı yalnızca %0,01'dir. Model terimleri, 'Prob.>F' değerleri 0.05'ten küçük olduğunda anlamlıdır. Bu durumda, A anlamlı bir model terimidir. 0.1000'den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. Eğer hiyerarşiyi desteklemek için gereken terimler haricinde birçok anlamsız model terimi varsa, modelin sadeleştirilmesi, modelin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. 8,65'lik 'Uyumsuzluk F-değeri', uyumsuzluğun anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü nedeniyle oluşma olasılığı yalnızca %3,19'dur. Anlamlı bir uyumsuzluk istenmeyen bir durumdur, çünkü modelin verilere daha iyi uyum sağlaması beklenmektedir.

Çizelge 4.1. Fosfatın Maleik asit liğine ait ANOVA analizi

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|------------------|----------------|----|-------------|---------|----------|-------------|
| Model | 8,763E+06 | 9 | 9,736E+05 | 46,88 | < 0.0001 | significant |
| A-Kül | 8,540E+06 | 1 | 8,540E+06 | 411,19 | < 0.0001 | |
| B-Molarite | 1979,97 | 1 | 1979,97 | 0,0953 | 0,7665 | |
| C-Zaman | 16487,91 | 1 | 16487,91 | 0,7938 | 0,4025 | |
| AB | 4189,46 | 1 | 4189,46 | 0,2017 | 0,6669 | |
| AC | 695,37 | 1 | 695,37 | 0,0335 | 0,8600 | |
| BC | 862,39 | 1 | 862,39 | 0,0415 | 0,8443 | |
| A ² | 47674,72 | 1 | 47674,72 | 2,30 | 0,1735 | |
| B ² | 65460,94 | 1 | 65460,94 | 3,15 | 0,1191 | |
| C ² | 93728,37 | 1 | 93728,37 | 4,51 | 0,0713 | |
| Residual | 1,454E+05 | 7 | 20769,97 | | | |
| Lack of Fit | 1,260E+05 | 3 | 41990,97 | 8,65 | 0,0319 | significant |
| Pure Error | 19416,91 | 4 | 4854,23 | | | |
| Cor Total | 8,908E+06 | 16 | | | | |

Maleik asit kullanılarak külden fosfor ekstraksiyonu için Design Expert Software 8.0 tarafından önerilen deney tasarımları, dışarıdan studentize edilmiş artıklar-normal % olasılık ve gerçek-tahmin edilen değerler Figure 1A ve 1B'de sunulmuştur. Şekil 4.1'de, gerçek ve tahmin edilen değerler arasında güçlü bir korelasyon olduğu açıkça görülmektedir.

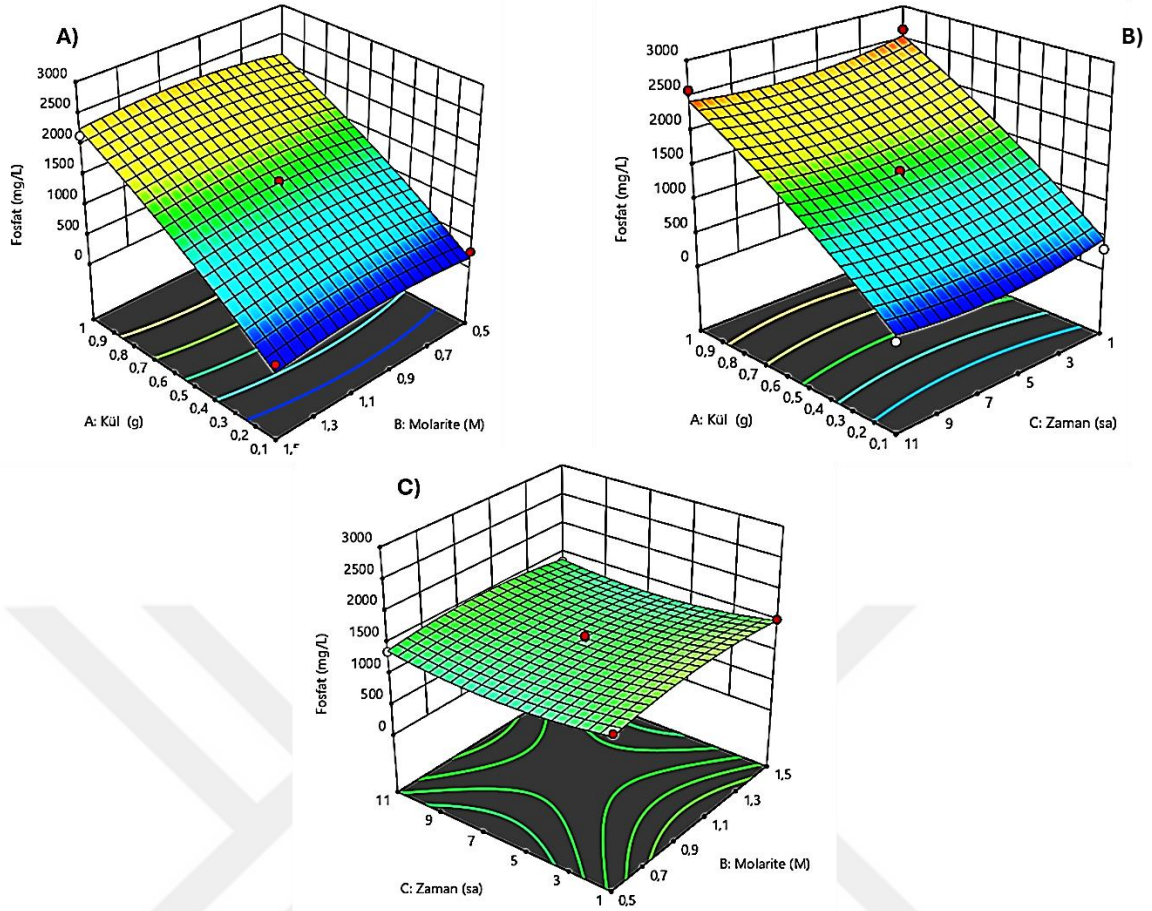


Şekil 4.1. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın Maleik asit liği için öngörülen ve gerçek değerler.

Maleik asit molaritesinin, çamur külünün miktarının ve reaksiyon süresi fosfat ekstraksiyonu üzerindeki etkisine ait 3 boyutlu grafikleri şekil 4.2 (A-C)'de verilmiştir. Şekil 4.2A'da kül miktarının ve maleik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimini ve bireysel etkilerini göstermektedir. Sonuçlar kül miktarı arttıkça ve maleik asit molaritesi azaldıkça fosfat konsantrasyonunun (2032,88 mg/L) arttığını göstermektedir. Kül miktarı ve maleik asit konsantrasyonu orta nokta değerlerinde iken fosfat konsantrasyonu 1449,14 mg/L'ye ulaşmıştır. Sonuçlar gösteriyor ki kül miktarının artması fosfat salınma miktarını önemli derecede etkilemektedir.

Şekil 4.2B'de ise kül miktarının ve zamanın fosfat konsantrasyonu üzerine etkisi görülmektedir. Maleik asit konsantrasyonu 1 M, ve kül miktarı 0,1 g iken 1. Saatte fosfat konsantrasyonu 303,25 iken 11. Saatte ise 300 mg/L'dir. Aynı şekilde maleik asit konsantrasyonu 1 M, ve kül miktarı 1 g iken ekstraksiyonun 1. Saatinde fosfat miktarı 2639,38 mg/L'ye ulaşmış ve reaksiyon süresi arttıkça değişmemiştir. Bu durum maleik asit ile çamur külünden fosfat ekstraksiyonu için optimum sürenin 1 saat olduğunu işaret etmektedir.

Şekil 4.2C'de ise molarite ve zamanın etkisi görülmektedir. Şekil 4.2A ve 4.2B'nin de sonuçları ele alındığından molarite ve reaksiyon süresi minimumda ve kül miktarı maksimum seviyede iken (2639,38 mg/L) maksimum fosfat konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Sonuçlar kül miktarının çözücü konsantrasyonunda ve zamandan daha önemli olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 4.2. Maleik asit ile diğestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi

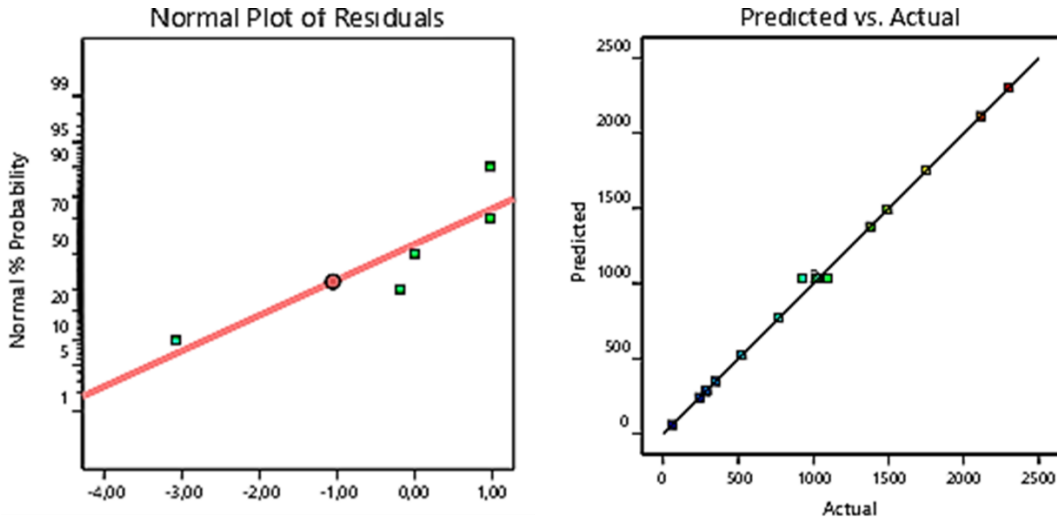
4.2 Külün Okzalik Asitle Ekstraksiyonu

Doğru bir model elde edebilmek için regresyon modelinin ve modeldeki bireysel katsayıların anlamlılığını değerlendiren testler, ayrıca uyumsuzluk testi yapılmıştır. Genellikle, %95 güven aralığında faktörlerin anlamlılığı F-değeri veya P-değerine (olasılık değeri) göre belirlenir. Çizelge 4.2, oksalik asit kullanarak fosfor ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen veriler için ANOVA sonuçlarını sunmaktadır. Daha büyük bir F-değeri ve daha küçük bir P-değeri (Prob. > F), ilgili katsayıların daha önemli olduğunu ifade eder. 125,75'lik F-değeri, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar yüksek bir F-değerinin rastgele sapmalar nedeniyle oluşma olasılığı yalnızca %0,01'dir. P-değerleri 0,05'ten küçük olduğunda, model terimlerinin anlamlı olduğu kabul edilir. Bu durumda A, B, AB, B² ve AB² anlamlı model terimleridir. 0,1000'den büyük değerler, model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir.

Çizelge 4.2. Fosfatın Okzalik asit liğine ait ANOVA analizi

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|------------------|----------------|----|-------------|---------|----------|-------------|
| Model | 7,069E+06 | 12 | 5,891E+05 | 125,75 | 0,0001 | significant |
| A-Kül | 2,776E+06 | 1 | 2,776E+06 | 592,58 | < 0,0001 | |
| B-Molarite | 9,993E+05 | 1 | 9,993E+05 | 213,33 | 0,0001 | |
| C-Zaman | 971,22 | 1 | 971,22 | 0,2073 | 0,6725 | |
| AB | 4,283E+05 | 1 | 4,283E+05 | 91,43 | 0,0007 | |
| AC | 24280,47 | 1 | 24280,47 | 5,18 | 0,0851 | |
| BC | 21034,93 | 1 | 21034,93 | 4,49 | 0,1014 | |
| A ² | 363,34 | 1 | 363,34 | 0,0776 | 0,7944 | |
| B ² | 1,250E+05 | 1 | 1,250E+05 | 26,69 | 0,0067 | |
| C ² | 22694,41 | 1 | 22694,41 | 4,84 | 0,0925 | |
| ABC | 0,0000 | 0 | | | | |
| A ² B | 7473,79 | 1 | 7473,79 | 1,60 | 0,2752 | |
| A ² C | 27878,72 | 1 | 27878,72 | 5,95 | 0,0712 | |
| AB ² | 45257,22 | 1 | 45257,22 | 9,66 | 0,0359 | |
| Pure Error | 18737,63 | 4 | 4684,41 | | | |
| Cor Total | 7,088E+06 | 16 | | | | |

Oksalik asit ile külden fosfor ekstraksiyonu deneyleri kapsamında Design Expert Software 8.0 kullanılarak oluşturulan deney tasarımları, dışarıdan studentize edilmiş artıklar-normal % olasılık ve gerçek-tahmin edilen değerler Şekil 4.3A ve 4.3B'de sunulmuştur. Şekil 4.3, gerçek ve tahmin edilen değerler arasında belirgin bir ilişki olduğunu göstermektedir.

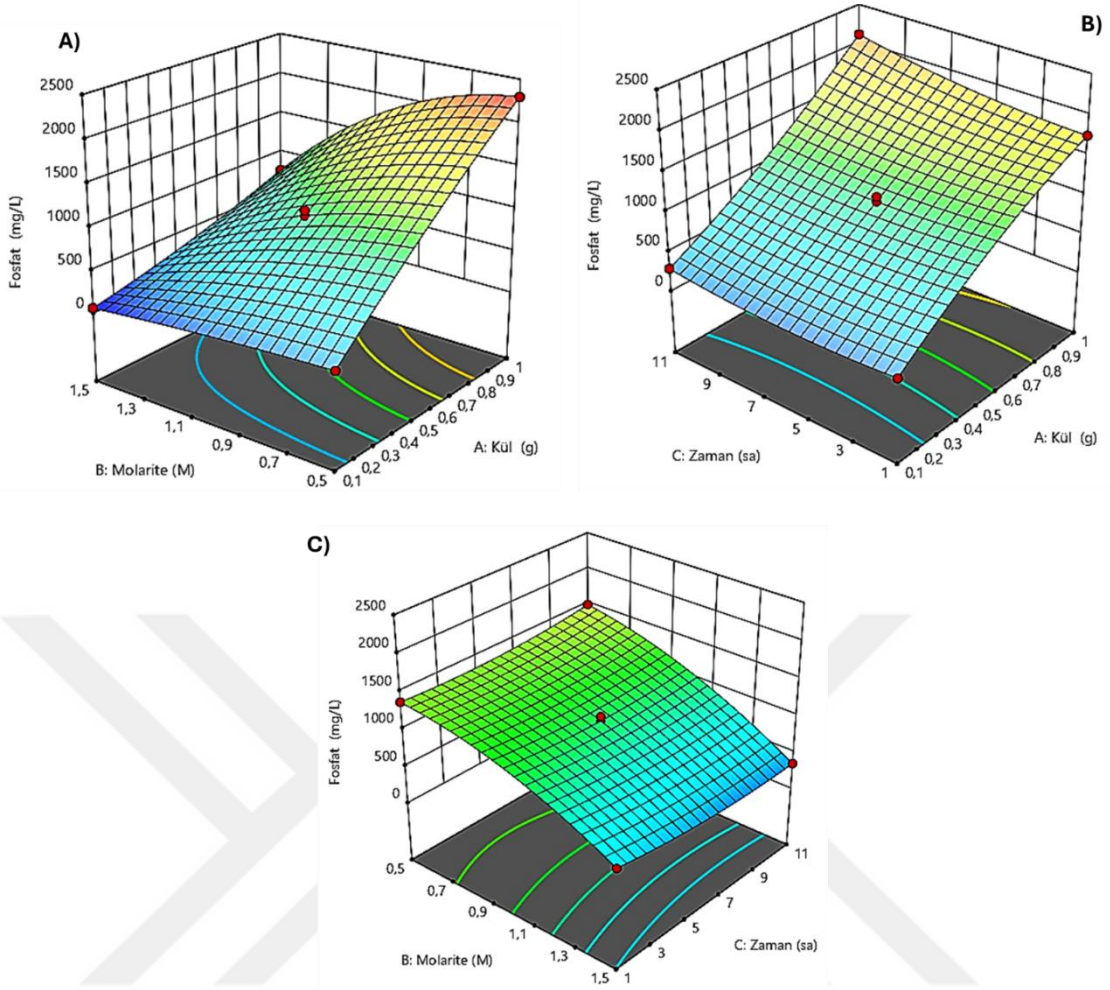


Şekil 4.3. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın oksalik asit liği için öngörülen ve gerçek değerler

Oksalik asit molaritesinin, çamur külünün miktarının ve reaksiyon süresi fosfat ekstraksiyonu üzerindeki etkisine ait 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.4 (A-C)'de verilmiştir. Şekil 4.4A'da kül miktarının ve oksalik asit konsantrasyonunun etkilerini göstermektedir. Sonuçlar 6. Saatte kül miktarı arttıkça ve oksalik asit molaritesi azaldıkça fosfat konsantrasyonunun 2301,37 mg/L ulaştığı görülmektedir. Kül miktarı ve oksalik asit konsantrasyonu maksimum seviyede iken fosfat konsantrasyonu 769,52 mg/L'dir. Oksalik asit konsantrasyonu arttıkça fosfat konsantrasyonu azalmıştır.

Şekil 4.4B'de ise kül miktarının ve zamanın fosfat konsantrasyonu üzerine etkisi görülmektedir. Oksalik asit konsantrasyonu 1 M, ve kül miktarı 1 g iken 1. Saatte fosfat konsantrasyonu 1751,2 mg/L iken 11. Saatte fosfat konsantrasyonu 2111 mg/L'ye ulaşmıştır. Burada maleik asitten farklı olarak reaksiyon süresi arttıkça fosfat konsantrasyonu artmaktadır. Diğer yandan kül miktarı arttıkça da fosfat konsantrasyonu artmaktadır.

Şekil 4.4C'de ise molarite ve zamanın etkisi görülmektedir. Oksalik asit konsantrasyonu arttıkça fosfat konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Ayrıca kül miktarı 0,55 g ve 0,5 M oksalik asit konsantrasyonunda reaksiyon süresi 11. saatte fosfat konsantrasyonu 1492 mg/L'dir. Bu durum Şekil 4.4B'de de olduğu gibi zamanın oksalik asit liç deneylerinde önemli olduğu ve optimum liçleme süresinin 11 saat olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Oksalik asit ile digestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi

4.3 Külün Sitrik Asitle Ekstraksiyonu

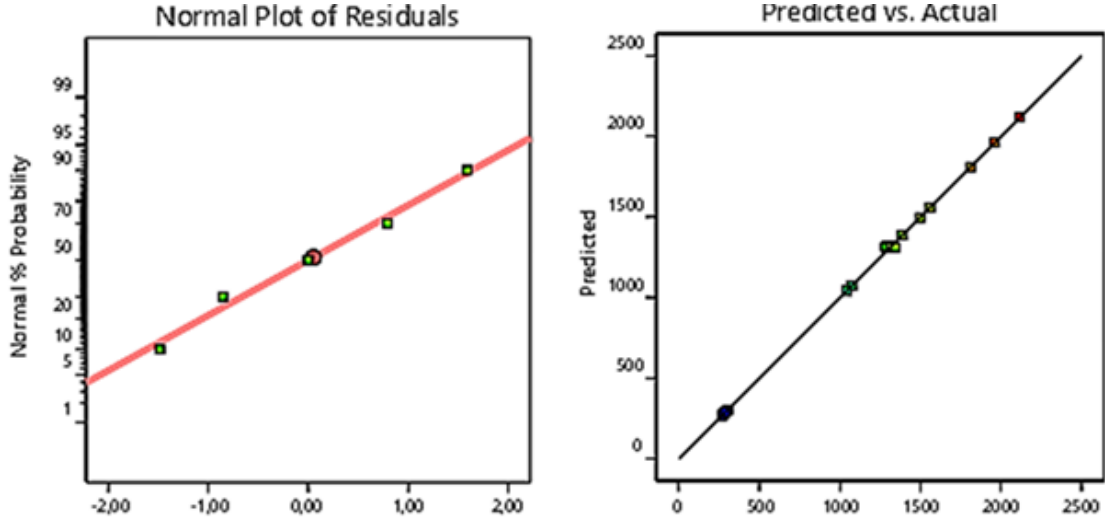
Bir modelin doğruluğunu sağlamak için regresyon analizi ve bireysel model katsayılarının anlamlılığını değerlendiren testler yapılmış ve uyumsuzluk analizi gerçekleştirilmiştir. Anlamlı faktörler genellikle %95 güven aralığında F-değeri veya P-değerine (olasılık değeri) göre belirlenir. Çizelge 4.3, sitrik asit ile fosfor ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen verilerin ANOVA sonuçlarını göstermektedir. Modelin F-değeri 690,63 olup, bu, modelin anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu kadar yüksek bir F-değerinin rastgele varyasyonlardan kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,01'dir. P-değerlerinin 0,0500'den düşük olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda, A, B, AB, A², B² ve A²B terimleri anlamlıdır. 0,1000'den büyük P-değerleri ise model terimlerinin anlamlı olmadığını belirtir. Hiyerarşiyi desteklemek için gerekli

olanlar dışında birçok anlamsız model terimi bulunuyorsa, modelin sadeleştirilmesi, modelin performansını artırabilir. Ayrıca, 8,65'lik 'Uyumsuzluk F-değeri', modeldeki uyumsuzluğun anlamlı olduğunu göstermektedir. Uyumsuzluk F-değerinin rastgele varyasyonlardan kaynaklanma olasılığı sadece %3,19'dur. Anlamlı bir uyumsuzluk, modelin verilere daha iyi uyum sağlamasını engelleyebileceği için istenmeyen bir durumdur.

Çizelge 4.3. Fosfatın sitrik asit liçine ait ANOVA analizi

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|-------------------|----------------|----|-------------|---------|----------|-------------|
| Model | 5,495E+06 | 12 | 4,579E+05 | 690,63 | < 0.0001 | significant |
| A-Kül | 2,584E+06 | 1 | 2,584E+06 | 3896,60 | < 0.0001 | |
| B-Molarite | 1,471E+05 | 1 | 1,471E+05 | 221,89 | 0,0001 | |
| C-Zaman | 1380,68 | 1 | 1380,68 | 2,08 | 0,2225 | |
| AB | 84836,54 | 1 | 84836,54 | 127,95 | 0,0003 | |
| AC | 4189,46 | 1 | 4189,46 | 6,32 | 0,0658 | |
| BC | 5001,20 | 1 | 5001,20 | 7,54 | 0,0516 | |
| A ² | 1,826E+05 | 1 | 1,826E+05 | 275,43 | < 0.0001 | |
| B ² | 6890,56 | 1 | 6890,56 | 10,39 | 0,0322 | |
| C ² | 2241,65 | 1 | 2241,65 | 3,38 | 0,1398 | |
| ABC | 0,0000 | 0 | | | | |
| A ² B | 6899,10 | 1 | 6899,10 | 10,41 | 0,0321 | |
| A ² C | 1267,18 | 1 | 1267,18 | 1,91 | 0,2390 | |
| AB ² | 1868,45 | 1 | 1868,45 | 2,82 | 0,1685 | |
| Pure Error | 2652,17 | 4 | 663,04 | | | |
| Cor Total | 5,498E+06 | 16 | | | | |

Geliştirilen modelin yeterliliği, fosfat konsantrasyonunun analizinin temel kısmını oluşturmuştur. Fosfat konsantrasyonuna ilişkin normal olasılık ve studentize edilmiş artıklar grafiği Şekil 5'te sunulmuştur. Şekil 4.5A'dan, yanıt dönüşümüne gerek olmadığı ve normalite ile ilgili belirgin bir sorun bulunmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.5B, Gerçek ve tahmin edilen fosfat konsantrasyonları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. R² ve ayarlanmış R² (Radj) değerlerinin sırasıyla %99,95 ve %99,81 olduğu bulunmuştur. R² değeri, modelin deneysel veri noktalarını ne kadar iyi tahmin edebildiğini belirtirken, ayarlanmış R², model tarafından açıklanan ortalama varyasyonu ölçmektedir. Sitrik asit ile digestat çamur külünden fosfat ekstraksiyonu için deneysel verilerin modelin tahmin ettiği değerlerle oldukça iyi uyum sağladığı ortaya konmuştur. Modelin standart sapması 25,75'tir. Standart sapmanın küçük bir değere sahip olması, modelin tahmin edilen ve gerçek değerler arasındaki farkın az olduğunu ve dolayısıyla modelin yüksek doğrulukta olduğunu göstermektedir.

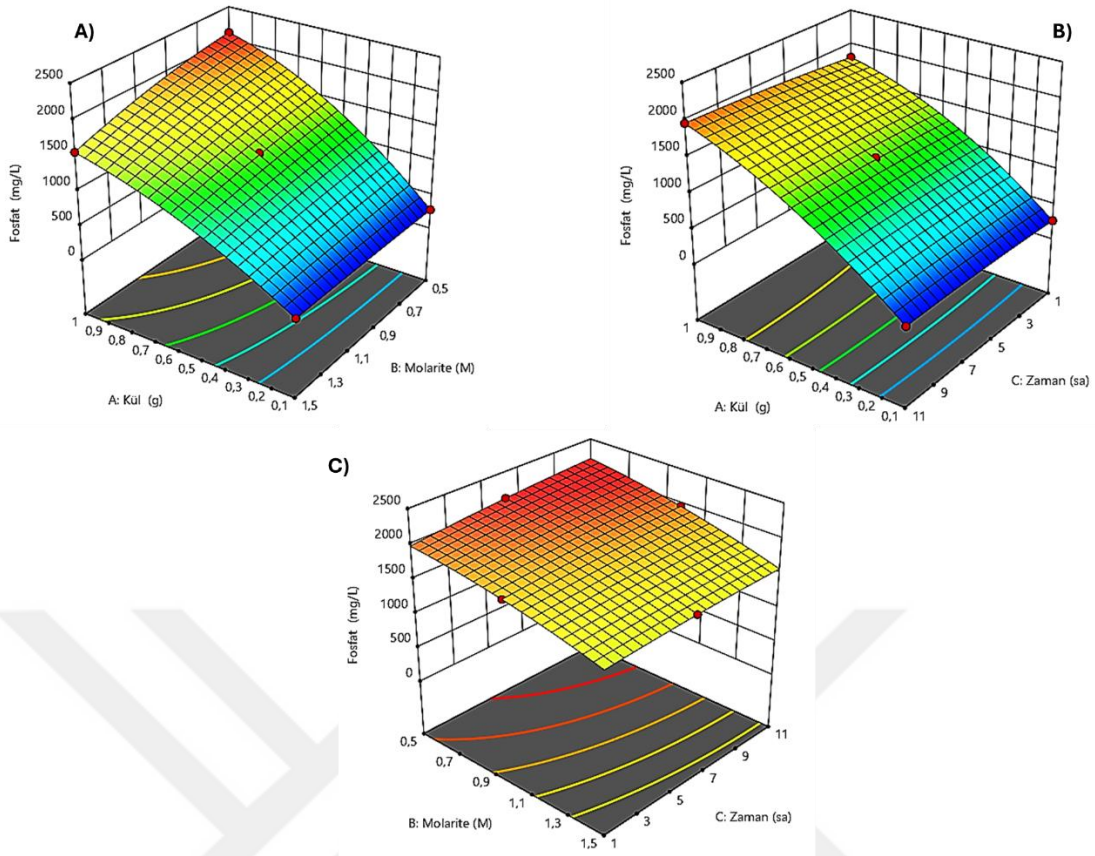


Şekil 4.5. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) Fosfatın sitrik asit liçi için öngörülen ve gerçek değerler

Sitrik asit molaritesinin, çamur külünün miktarının ve reaksiyon süresi fosfat ekstraksiyonu üzerindeki etkisine ait 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.6 (A-C)'de verilmiştir. Şekil 4.6A'da kül miktarının ve sitrik asit konsantrasyonun etkilerini göstermektedir. Sonuçlar 6. Saatte kül miktarı 1 g ve sitrik asit molaritesi 0.5 M iken fosfat konsantrasyonunun 2116,78 mg/L ulaştığı görülmektedir. Kül miktarı ve sitrik asit konsantrasyonu maksimum seviyede iken fosfat konsantrasyonu 1559,42 mg/L'dir. Kül miktarı arttıkça fosfat konsantrasyonu artarken, sitrik asit konsantrasyonu arttıkça fosfat konsantrasyonu azalmıştır.

Şekil 4.6B'de ise kül miktarının ve zamanın fosfat konsantrasyonu üzerine etkisi görülmektedir. Sitrik asit konsantrasyonu 1 M, ve kül miktarı 1 g iken 1. Saatte fosfat konsantrasyonu 1809 mg/L iken 11. Saatte fosfat konsantrasyonu 1962 mg/L'ye ulaşmıştır. Burada oksalik asit ile benzerlik gösteren sitrik asit reaksiyon süresi arttıkça fosfat konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca kül miktarı arttıkça da fosfat konsantrasyonu artmaktadır.

Şekil 4.6C'de ise molarite ve zamanın etkisi görülmektedir. Sitrik asit konsantrasyonu arttıkça fosfat konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Ayrıca kül miktarı 1 g ve 0,5 M sitrik asit konsantrasyonunda reaksiyon süresi 11. saatte fosfat konsantrasyonu 2116,78 mg/L'dir. Bu durum Şekil 6B'de de olduğu gibi zamanın sitrik asit liçi deneylerinde önemli olduğu ve optimum liçleme süresinin 11 saat olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Sitrik asit ile diğestat çamuru külünden fosfat ekstraksiyonu (A) Kül miktarı-molaritenin etkisi, (B) Kül-zamanın etkisi, (C) Molarite-zamanın etkisi

4.4 Elektrokoagülasyon (EC) ile Fosfor Geri Kazanımı

4.4.1 EC deneyleri istatistiksel model ve ANOVA analizi

EC prosesi ile fosfat geri kazanımı deneylerinde kullanılan kübik modelin doğruluğunu değerlendirmek amacıyla yapılan regresyon analizi ve anlamlılık testlerine göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de sunulmuştur. Modelin F-değeri 29,57 olup, bu değer modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar yüksek bir F-değerinin rastlantısal varyasyonlardan kaynaklanma olasılığı yalnızca %0,25 olarak hesaplanmıştır, bu da modelin güvenilirliğini desteklemektedir. P-değerlerinin 0,0500’den küçük olduğu durumlarda, model terimlerinin anlamlı olduğu kabul edilmiştir. Bu bağlamda, A, B, A², B², C² ve AB² terimlerinin modelde anlamlı olduğu görülmektedir.

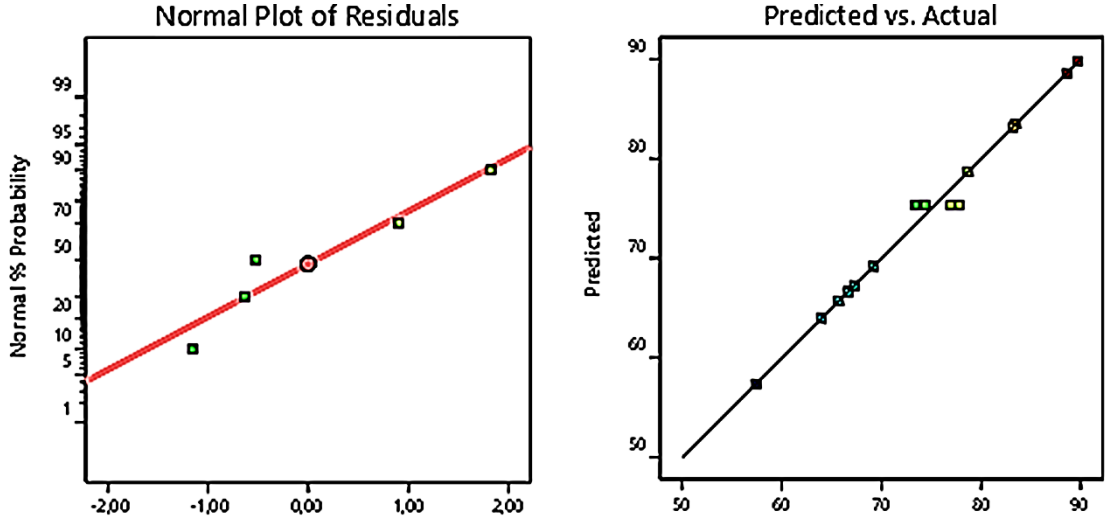
P-değerlerinin 0,1000’den büyük olduğu durumlar ise model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. Hiyerarşik yapıyı desteklemek için gerekli olanlar dışında,

modelde anlamlı olmayan terimlerin bulunması, modelin karmaşıklığını artırabilir ve performansını olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, modelin daha basit hale getirilmesi, modelin genel uyumunu ve performansını iyileştirebilir. Ayrıca tahmin edilen regresyon katsayılarının (R^2 : 0,9889) değeri, düzeltilmiş korelasyon katsayılarının (R^2 : 0,9554) değeri ile makul bir uyum göstermektedir ve aralarındaki fark 0,2'den küçüktür. Ayrıca, Adeq Precision değerinin 4'ten büyük olması beklenir ve bu çalışmada elde edilen Adeq Precision sinyal değeri 19,41 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Fosfat geri kazanımının EC prosesine ait ANOVA analizi

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|-------------------|----------------|----|-------------|---------|---------|-------------|
| Model | 1288,07 | 12 | 107,34 | 29,57 | 0,0025 | significant |
| A-Akım | 142,36 | 1 | 142,36 | 39,21 | 0,0033 | |
| B-pH | 398,77 | 1 | 398,77 | 109,84 | 0,0005 | |
| C-zaman | 6,34 | 1 | 6,34 | 1,75 | 0,2570 | |
| AB | 15,46 | 1 | 15,46 | 4,26 | 0,1080 | |
| AC | 0,0248 | 1 | 0,0248 | 0,0068 | 0,9381 | |
| BC | 16,41 | 1 | 16,41 | 4,52 | 0,1006 | |
| A ² | 70,30 | 1 | 70,30 | 19,36 | 0,0117 | |
| B ² | 82,22 | 1 | 82,22 | 22,65 | 0,0089 | |
| C ² | 46,05 | 1 | 46,05 | 12,68 | 0,0236 | |
| ABC | 0,0000 | 0 | | | | |
| A ² B | 0,2761 | 1 | 0,2761 | 0,0761 | 0,7964 | |
| A ² C | 23,43 | 1 | 23,43 | 6,45 | 0,0639 | |
| AB ² | 58,11 | 1 | 58,11 | 16,01 | 0,0161 | |
| Pure Error | 14,52 | 4 | 3,63 | | | |
| Cor Total | 1302,60 | 16 | | | | |

EC prosesi ile fosfat geri kazanımı için Design Expert Software 8.0 tarafından önerilen deney tasarımları, dışarıdan studentize edilmiş artıklar-normal % olasılık ve gerçek-tahmin edilen değerler Şekil 4.7A ve 4.7B'de sunulmuştur. Şekil 4.7'de, gerçek ve tahmin edilen değerler arasında güçlü bir korelasyon olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. (A) Harici olarak öğrencileştirilmiş artıklar ve normal % olasılık, (B) EC ile Fosfatın geri kazanımı için öngörülen ve gerçek değerler

Organik asit ekstraksiyonu sonrası yüksek fosfat konsantrasyonlu ekstraksiyon sıvısından EC prosesi ile fosforun geri kazanımı hedeflenilmiştir. En yüksek fosfat konsantrasyonu maleik asitte elde edilmiştir. Maleik asit sonuçlarına göre 2500 mg/L sentetik fosfat çözeltisi hazırlanarak EC prosesinde pH, zaman ve akım yoğunluğunun fosfat geri kazanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır ve Şekil 8’de verilmiştir.

Şekil 4.8A-C’de pH’ın akım ve zamana bağlı etkileri görülmektedir. Fosfat iyonları, Fe^{3+} gibi metal iyonlarına yüksek bir çekim gücüne sahiptir ve sulu ortamlarda Fe oksitlerinin yüzeylerinde OH grupları bulunur. Çözeltideki fosfat iyonları, OH^- iyonları ile ligand değişimi yapar. EC sürecinde kullanılan Fe elektrotlarının elektrokoagülasyonu sonucu üretilen demir iyonları (Fe^{3+}), sulu ortamın pH’ına bağlı olarak monomerik veya polimerik formasyonlar oluşturabilir ve nihayetinde $Fe(OH)_3(s)$ olarak çöker. Ayrıca, EC sürecinde yeni oluşan amorf $Fe(OH)_3(s)$ 'sweep floccs', büyük yüzey alanlarına sahip olup çözünür organik bileşiklerin, fosfat iyonlarının hızla adsorbe edilmesi ve koloidal parçacıkların tutulmasında etkili olabilir (Omwene vd., 2018). pH’a bağlı fosfatın türleri incelendiğinde H_3PO_4 asidik ortamda daha baskınken, PO_4^{3-} bazik ortamda daha yaygındır. Ayrıca, pH 7'nin altındaki değerlerde $H_2PO_4^-$ konsantrasyonu yüksektir ve pH 7 ile 10 arasında HPO_4^{2-} türleri daha belirgindir.

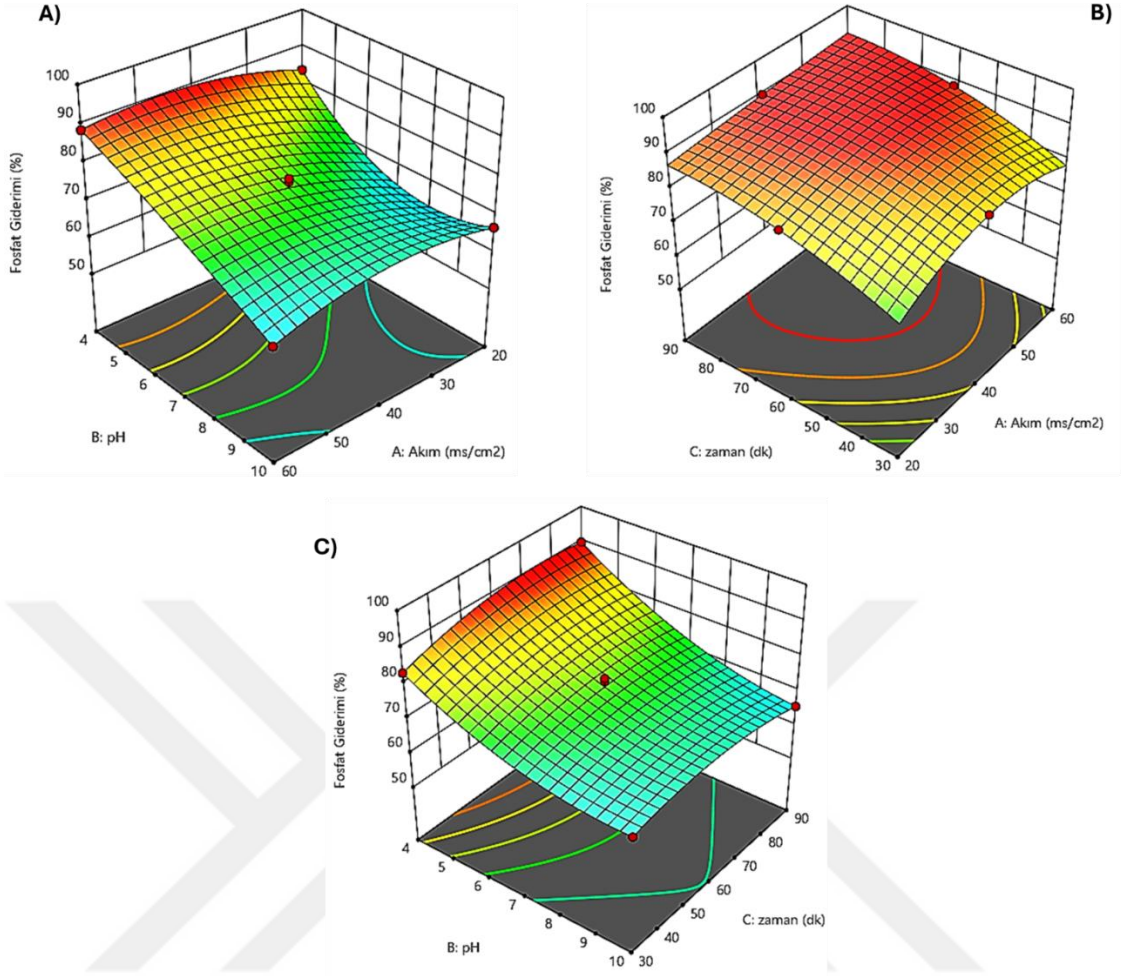
Şekil 4.8A’da pH 4 ve akım 60 mA/cm² iken %88 fosfat geri kazanımı görülmektedir. pH düştükçe fosfat geri kazanımı artmıştır. Burada pH 4’te $H_2PO_4^-$ türlerinin baskın

olduğu düşünölmektedir. Öte yandan ortamdaki çözeltinin asidikliği, pozitif yüklü metal türleri yük nötralizasyonu yoluyla kirleticileri etkili bir şekilde dengesizleştirmektedir. Bu yüzden ortamın pH'ı EC reaksiyonu sırasında artmaktadır. Bu şekilde OH⁻ iyonları daha yüksek pH'ta PO₄ ile rekabet eder, bu nedenle daha az FePO₄ çökeltisi oluşturma eğilimindedir.

FePO₄ bileşiklerinin oluşmasında bir diğer etkili faktör akım yoğunluğudur. Şekil 4.8A ve B'de akım yoğunluğunun etkileri görölmektedir. Akım yoğunluğu fosfat geri kazanımında koagölant dozajı, flok boyutu ve kabarcık oluşumunda etkili bir parametredir. Temel olarak, EC işleminde bir elektrik akımı uygulandığında, Fe⁺³ ve Fe⁺² iyonlarının oksidasyonu anotta meydana gelirken, katottaki su molekülleri aynı anda H₂ (g) ve hidroksil iyonları (OH⁻) olarak çözeltiye indirgenmektedir.

Fosfat geri kazanımı, EC işleminde oluşan pıhtılaştırıcı miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Anot olarak kullanılan Fe elektrotu, fosfat iyonlarıyla güçlü bir adsorpsiyon sağlayan hidratlı demir (III) veya sulu demir(III) bileşenlerini üretmektedir. Akım yoğunluğu 60 mA/cm² iken maksimum fosfat giderimi sağlanmışır. Bu durum muhtemelen akım yoğunluğuna bağlı olarak Fe⁺² ve Fe⁺³ bileşiklerinin çözünme miktarındandır. Ayrıca reaksiyon süresi arttıka (90 dk) ve akımyoğunluğu 40 mA/cm² iken fosfat giderimi %89,73'ulaşmışır. zaman ve akım yoğunluğu parametreleri birbirleri ile doğru oranlıyken pH ters orantılıdır.

EC ile fosfat geri kazanımında akım yoğunluğu 40 mA/cm², pH = 4 ve 60 dk'lık bir zaman dilimi optimum koşullar olarak belirlenmişır ve maksimum %89, 73'lük bir fosfat geri kazanımı sonucu elde edilmişır. Burada FePO₄ bileşikleri oluşumu gözlemlenmişır. Burada vivianite mineralinin oluşma potansiyeli ve fosfatın EC ile geri kazanımı potansiyeli çok yüksektir.



Şekil 4.8. EC prosesi ile fosfat geri kazanımı (A) pH-akım etkisi, (B) zaman-akım etkisi, (C) pH-zaman etkisi



Şekil 4.9. EC prosesi çökteltisi

BÖLÜM V

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, çeşitli organik asitlerin (maleik asit, oksalik asit ve sitrik asit) fosfat ekstraksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve elektrokimyasal (EC) süreçle fosfat geri kazanımı araştırılmıştır. Maleik asidin fosfat ekstraksiyonu üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde, maleik asidin ve çamur külünün konsantrasyonlarının fosfat konsantrasyonunu artırdığı görülmüştür. Özellikle, maleik asidin etkisiyle fosfat konsantrasyonu maksimum 2639,38 mg/L'ye ulaşmıştır. Bu bulgu, maleik asidin fosfat ekstraksiyonu için etkin bir asit olduğunu göstermektedir. Oksalik asidin etkisi değerlendirildiğinde, oksalik asidin fosfat konsantrasyonunu artırma potansiyeline sahip olduğu ve optimal liçleme süresinin 11 saat olduğu belirlenmiştir. Sitrik asidin etkileri de benzer şekilde değerlendirilmiş ve sitrik asidin artırdığı fosfat konsantrasyonunun, optimal sürenin 11 saat olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada ekstraksiyon sıvısındaki yüksek fosfat konsantrasyonunu elektrokimyasal (EC) süreç ile fosfatın vivianite minerali olarak geri kazanım potansiyeli detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. EC sürecinde fosfat geri kazanımında önemli parametreler arasında pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi yer almaktadır. Çalışma sonuçları, optimum koşullarda fosfat geri kazanımının etkin bir şekilde gerçekleştirilebileceğini ve vivianite minerali oluşum potansiyelinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle, pH'nın 4 ve akım yoğunluğunun 60 mA/cm² olduğu koşullarda, fosfat geri kazanımı %88 oranında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, pH ve akım yoğunluğunun fosfat geri kazanımında kritik rol oynadığını ve vivianite minerali oluşumunun teşvik edilebileceğini göstermektedir.

Vivianite minerali, fosfatın elektrokimyasal süreçlerde geri kazanımında etkili bir ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Çalışmanın bulguları, vivianite minerali oluşumunun fosfat geri kazanımında önemli bir potansiyel sunduğunu ve bu minerallerin elde edilmesinin fosfat geri kazanım sürecini optimize edebileceğini işaret etmektedir. Reaksiyon süresinin 90 dakika olması durumunda, fosfat gideriminin en yüksek seviyeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu, vivianite minerali üretiminde optimal sürenin belirlenmesinin önemini vurgulamaktadır.

Gelecek alışmalar, fosfatın vivianite minerali olarak geri kazanımını daha da geliştirmek için pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon suresi gibi parametrelerin sistematik bir şekilde optimize edilmesini gerektirmektedir. Ayrıca, vivianite minerali etimi ve fosfat geri kazanımı üzerindeki etkiyi artırmak amacıyla farklı elektrokimyasal koşulların ve işlem parametrelerinin araştırılması önerilmektedir. Ekonomik ve çevresel açıdan daha verimli süreçlerin geliştirilmesi, fosfat geri kazanımının sürdürülebilirliğini artıracak ve endüstriyel uygulamalarda daha geniş bir kullanıma olanak sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

Barampouti, E. M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., Loizidou, M. "Exploring technological alternatives of nutrient recovery from digestate as a secondary resource". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110379, 2020.

Bennet, E. and Carpenter, R. P Soup. *World Watch*. pp. 24-32, 2002.

Belibagli, P., Isik, Z., Mazmanci, M. A., Dizge, N. "Phosphate recovery from waste fish bones ash by acidic leaching method and iron phosphate production using electrocoagulation method". *Journal of Cleaner Production*, 373, 133499, 2022.

Cheng, H., Qin, H., Liang, L., Li, Y. Y., Liu, J. "Towards advanced simultaneous nitrogen removal and phosphorus recovery from digestion effluent based on anammox-hydroxyapatite (HAP) process: Focusing on a solution perspective". *Bioresource Technology*, 381, 129117, 2023.

Cieşlik, B., Konieczka, P. "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, 2017.

Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., Smit, A. L. "Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options". *Chemosphere*, 84(6), 747–758, 2011.

Cornel, P. and Schaum, C. Phosphorus Recovery From Wastewater: Needs, Technologies and Costs. *Water Science & Technology*. Vol. 59, no. 6, pp. 1069-1076, 2009.

Deng, W., Zhang, D., Zheng, X., Ye, X., Niu, X., Lin, Z., ... Zhou, S. "Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble

waste, calcium-rich sepiolite and bagasse". *Journal of Cleaner Production*, 288, 125638, 2021.

Du, J., Waite, T. D., Feng, J., Lei, Y., Tang, W. "Coupled electrochemical methods for nitrogen and phosphorus recovery from wastewater: a review". *Environmental Chemistry Letters*, 21(2), 885–909, 2023.

Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., Fletcher, L. A. Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, 214 (2016), 637-644, 2016.

Emsley, J. The phosphorus cycle. In *The handbook of environmental chemistry: The natural environment and the biogeochemical cycles*, edited by O. Hutzinger, pp. 147–167. New York: *SpringerVerlag Berlin Heidelberg*, 1980.

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

He, Z. W., Liu, W. Z., Wang, L., Tang, C. C., Guo, Z. C., Yang, C. X., Wang, A. J. "Clarification of phosphorus fractions and phosphorus release enhancement mechanism related to pH during waste activated sludge treatment". *Bioresource Technology*, 222, 217–225, 2016.

Jiménez-Robles, R., Martínez-Soria, V., Izquierdo, M., Chen, L. I., Le Corre Pidou, K., McAdam, E. J. "Membrane-assisted reactive crystallisation for the recovery of dissolved phosphorus in vivianite form from liquid effluents". *Separation and Purification Technology*, 326, 124712, 2023.

Jin, X., Guo, J., Hossain, M. F., Lu, J., Lu, Q., Zhou, Y., Zhou, Y. "Recent advances in the removal and recovery of phosphorus from aqueous solution by metal-based adsorbents: A review". *Resources, Conservation and Recycling*, 204, 107464, 2024.

Karunanithi, R., Szogi, A., Bolan, N. S., Naidu, R., Ok, Y. S., Krishnamurthy, S., Seshadri, B. "Phosphorus Recovery From Wastes". *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*, 687–705, 2016.

Liang, S., Chen, H., Zeng, X., Li, Z., Yu, W., Xiao, K., ... Yang, J. "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, 2019.

Lin, H., Wang, Y., Dong, Y. "A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111657, 2024.

Liu, H., Hu, G., Basar, I. A., Li, J., Lyczko, N., Nzihou, A., Eskicioglu, C. "Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management". *Chemical Engineering Journal*, 417(March), 129300, 2021.

Melgaço, L., Robles-Aguilar, A., Meers, E., Mota, C. "Phosphorus recovery from liquid digestate by chemical precipitation using low-cost ion sources". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 96(10), 2891–2900, 2021.

Monea, M. C., Löhr, D. K., Meyer, C., Preyl, V., Xiao, J., Steinmetz, H., ... Drenkova-Tuhtan, A. "Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery". *Journal of Cleaner Production*, 247, 119129, 2020.

Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., Lu, X. "A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes". *Chemosphere*, 197, 768–781, 2018.

Peng, S. Y., Lin, Y. W., Lin, Y. Y., Lin, K. L. "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanocrystals from calcium-rich limestone sludge waste: Preparation, characterization, and application for Pb²⁺ adsorption in aqueous solution". *Inorganic*

Chemistry Communications, 160, 111943, 2024.

Petzet, S. and Cornel, P. Phosphorus Recovery from Wastewater. In R. E. Hester & R. M. Harrison (eds.), *Waste as a Resource*. Royal Society of Chemistry, 2013.

Petzet, S. P., B ;Cornel,P. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research*, 46, 3769-3780, 2012.

Prot, T., Nguyen, V. H., Wilfert, P., Dugulan, A. I., Goubitz, K., De Ridder, D. J., ... van Loosdrecht, M. C. M. "Magnetic separation and characterization of vivianite from digested sewage sludge". *Separation and Purification Technology*, 224(May), 564–579, 2019.

Prot, T., Wijdeveld, W., Eshun, L. E., Dugulan, A. I., Goubitz, K., Korving, L., Van Loosdrecht, M. C. M. "Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge". *Water Research*, 182, 115911, 2020.

Ruttenberg, K.C. The Global Phosphorus Cycles. *Treatise on Geochemistry*. 8, 585-643, 2003.

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

Tao, W., Fattah, K. P., Huchzermeier, M. P. "Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances". *Journal of Environmental Management*, 169, 46–57, 2016.

USGS. Mineral commodity summaries: 2020: U.S. Geological Survey. U.S, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>, 2020.

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

van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., Oenema, O. "Phosphorus flows and balances of the European Union Member States". *Science of The Total Environment*, 542, 1078–1093, 2016.

Wang, Q., Kim, T. H., Reitzel, K., Almind-Jørgensen, N., Nielsen, U. G. "Quantitative determination of vivianite in sewage sludge by a phosphate extraction protocol validated by PXRD, SEM-EDS, and ³¹P NMR spectroscopy towards efficient vivianite recovery". *Water Research*, 202(June), 1–9, 2021.

Wang, Z., He, Z. "Electrochemical phosphorus leaching from digested anaerobic sludge and subsequent nutrient recovery". *Water Research*, 223, 118996, 2022.

Witek-Krowiak, A., Gorazda, K., Szopa, D., Trzaska, K., Moustakas, K., Chojnacka, K. "Phosphorus recovery from wastewater and bio-based waste: an overview". *Bioengineered*, 13(5), 13474–13506, 2022.

Wu, Y., Luo, J., Zhang, Q., Aleem, M., Fang, F., Xue, Z., Cao, J. "Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review". *Chemosphere*, 226, 246–258, 2019.

Zhang, J., Chen, Z., Liu, Y., Wei, W., Ni, B. J. "Phosphorus recovery from wastewater and sewage sludge as vivianite". *Journal of Cleaner Production*, 370(June), 133439, 2022.

Zhu, F., Cakmak, E. K., Cetecioglu, Z. "Phosphorus recovery for circular Economy: Application potential of feasible resources and engineering processes in Europe". *Chemical Engineering Journal*, 454, 140153, 2023.

ÖZ GEÇMİŞ

tarihinde ' de doğdu. İlk ve orta öğrenimini ' de tamamladı. yılında girdiği Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden yılında mezun oldu. yılında atandığı Niğde İl Özel İdaresinde Çevre Mühendisi kadrosundaki kamu görevine halen devam etmektedir. 2015 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.



