

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DARBELİ ELEKTRİK ALAN TEKNİĞİ İLE ARITMA TESİSİ
ÇAMURUNDAN BÜTÜNLEŞİK AZOT VE FOSFOR GERİ KAZANIMI
VE ANAEROBİK ÇÜRÜMENİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Ekin EKE

**Danışman
Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2019**



© 2019 [Ekin EKE]

TEZ ONAYI

Ekin EKE tarafından hazırlanan "**Darbeli Elektrik Alan Tekniği ile Arıtma Tesisi Çamurundan Bütünleşik Azot ve Fosfor Geri Kazanımı ve Anaerobik Çürümenin İyileştirilmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayla UYSAL
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Gülbin ERDEN
Pamukkale Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mehmet BEYHAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ
Pamukkale Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR



TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ekin EKE



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Fosfor Kaynakları	4
2.2. Fosfor Giderimi	6
2.3. Atıksu Arıtma Tesislerinde Fosfor Geri Kazanımı	9
2.4. Fosfor Geri Kazanım Prosesleri	10
2.4.1. Kristalleştirme ve çökeltme	10
2.4.2. Islak kimyasal teknolojiler	11
2.4.3. Termo-kimyasal teknolojiler	11
2.4.4. Endüstriyel ölçekli geri kazanım teknolojileri	12
2.4.4.1. DHV kristalleştirme prosesi	12
2.4.4.2. AirPrex prosesi	13
2.4.4.3. OSTARA PEARL prosesi	14
2.4.5. Pilot ve laboratuvar ölçekli geri kazanım teknolojileri	15
2.4.5.1. P-ROC P prosesi	15
2.4.5.2. PRISA prosesi	16
2.4.5.3. SEPHOS prosesi	16
2.5. Fosfor Geri Çevrim Ürünleri	17
2.5.1. Strüvit	18
2.5.1.1. Tanımı ve morfolojik yapısı	18
2.5.1.2. Strüvit oluşumu	19
2.5.1.3. MAP oluşumuna etki eden faktörler	21
2.5.1.3.1. pH ve sıcaklık	21
2.5.1.3.2. Molar oranlar	23
2.5.1.3.3. Farklı magnezyum ve fosfat kaynakları	25
2.5.1.3.4. Karıştırma hızı ve reaksiyon süresi	27
2.5.1.3.5. Yabancı iyonlar	28
2.5.1.3.6. Dolgu malzemesi	29
2.5.1.4. Strüvitin gübre özelliği	31
2.5.2. Potasyum strüvit (K-Strüvit)	34
2.5.3. Hidroksiapatit	36
2.6. Strüvitin Gübre Özelliğinin Değerlendirilmesi	39
2.6.1. Fitotoksisite değerlendirmesi	39
2.6.1.1. Tohum çimlenme testi	39
2.6.1.2. Balık toksisite testi	40
2.7. Arıtma Çamurlarından Asit Çözündürme Yöntemi ile Nutrient Geri Kazanımı	41
2.8. Anaerobik Stabilizasyon	43
2.9. Çamur Dezentegrasyonu	46

2.9.1. Çamur dezentegrasyon yöntemleri.....	47
2.9.1.1. Termal dezentegrasyon.....	47
2.9.1.2. Biyolojik dezentegrasyon	48
2.9.1.3. Kimyasal dezentegrasyon yöntemleri	50
2.9.1.3.1. Ozon ile dezentegrasyon	50
2.9.1.3.2. Asidik ve alkali dezentegrasyon.....	51
2.9.1.3.3. Fenton prosesi ile dezentegrasyon	52
2.9.1.4. Mekanik dezentegrasyon	53
2.9.1.4.1. Karıştırıcı bilyeli değirmenler	53
2.9.1.4.2. Yüksek basınçlı homojenizasyon tekniği	54
2.9.1.4.3. Lysate santrifüj tekniği	55
2.9.1.4.4. Donma ve çözülme tekniği	56
2.9.1.4.5. Öğütme tekniği.....	56
2.9.1.4.6. Yüksek basınçlı jet ve çarpışma plakalar	56
2.9.1.5. Mikrodalga dezentegrasyon teknolojisi.....	57
2.9.1.6. Ultrasonik dezentegrasyon tekniği.....	58
2.9.1.7. Darbeli elektrik alan (PEF) dezentegrasyon tekniği	60
2.10. DeneySEL Modelin Oluşturulması	64
2.10.1. Yanıt yüzey metodolojisi	64
2.10.1.1. Box-Behnken tasarımı.....	66
2.10.1.2. Merkez esaslı kompozit tasarım (Box-Wilson)	67
2.10.2. Kimyasal denge modelleri.....	68
2.11. X Işını Kırınımı.....	69
3. MATERYAL VE YÖNTEM	74
3.1. Evsel Atık Çamurun Temini	74
3.2. PEF Sistemi	74
3.3. Strüvit Çöktürme Koşulları	76
3.4. Fosfor Çözündürme Koşulları	77
3.5. DeneySEL Tasarım ve Veri Analizi	77
3.6. Rietveld Analizi	78
3.7. Visual MINTEQ	80
3.8. Fitotoksisite Değerlendirmesi.....	81
3.9. Saksı Denemesi	82
3.10. Anaerobik Stabilizasyon	83
3.11. Kullanılan Cihazlar	84
3.11.1. Etüv	84
3.11.2. Kül fırını	84
3.11.3. İnkübatör	85
3.11.4. Su banyosu	86
3.11.5. Termoreaktör.....	86
3.11.6. Spektrofotometre	87
3.11.7. Orbital karıştırıcı	87
3.11.8. Santrifüj.....	88
3.11.9. Vakum filtrasyon seti	89
3.11.10. Hassas terazi.....	89
3.11.11. Osiloskop.....	90
3.12. Analitik Yöntemler	91
3.12.1. pH ve sıcaklık	91
3.12.2. İletkenlik	91

3.12.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	91
3.12.4. Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ).....	92
3.12.5. TKM, AKM, UAKM ve UKM ölçümü.....	92
3.12.6. Toplam azot	93
3.12.7. Toplam fosfor.....	93
3.12.8. Amonyum azotu (NH ₄ -N)	93
3.12.9. Orta fosfat (PO ₄ -P)	93
3.12.10. Magnezyum analizi.....	94
3.12.11. Bikarbonat alkalinitesi.....	94
3.12.12. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	94
3.12.13. Ağır metaller	95
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	96
4.1. Çalışmada Kullanılan Arıtma Çamuru.....	96
4.2. PEF Reaktörünün İşletim Şartlarının Belirlenmesi	98
4.2.1. Katı madde miktarının etkisi	98
4.2.2. Akış hızının etkisi.....	100
4.2.3. Voltaj şiddetinin etkisi	103
4.2.4. Çamurun iletkenlik değerinin etkisi	106
4.2.5. Arıtım sayısının etkisi.....	109
4.2.6. Sıcaklık değerinin etkisi.....	111
4.3. PEF Reaktöründe Çamur Arıtımı	114
4.4. PEF Sonrası Arıtma Çamurundan Strüvit Elde Edilmesi	117
4.4.1. pH değerinin strüvit oluşumuna etkisi	117
4.4.2. Sıcaklığın strüvit oluşumuna etkisi	120
4.4.3. Karıştırma hızının strüvit oluşumuna etkisi.....	122
4.4.4. Karıştırma süresinin etkisi	123
4.4.5. Çökeltim süresinin etkisi.....	124
4.4.6. Molar oranlarının strüvit oluşumuna etkisi	126
4.4.7. Box-Behnken tasarımı sonuçları.....	143
4.4.7.1. Proses optimizasyonu.....	154
4.4.7.2. Strüvit çökeltisindeki ağır metal içerikleri	158
4.5. Asit Yöntemi ile Fosfor Çözündürme İşlemi Sonuçları.....	159
4.6. Anaerobik Çürüme Çalışmasının Sonuçları	164
4.6.1. Anaerobik çürüme boyunca pH değişimleri	165
4.6.2. Anaerobik çürüme boyunca ÇKOİ değişimleri.....	166
4.6.3. Anaerobik çürüme boyunca AKM ve mL metan/ gr UAKM değişimleri.....	168
4.6.4. Anaerobik çürüme boyunca metan miktarı değişimleri	170
4.7. Fitotoksisite Değerlendirmesi Sonuçları.....	175
4.8. Saksı Denemesi Sonuçları	178
4.8.1. Çimlenen tohum sayıları	180
4.8.2. Saksılardaki ortalama yaş ağırlıklar	182
4.8.3. Saksılardaki ortalama kuru ağırlıklar	184
4.8.4. Saksılardaki ortalama yaş boylar	186
4.8.5. Saksılardaki ortalama kök uzunlukları.....	188
5. MALİYET ANALİZİ	191
5.1. PEF Sistemi İçin Elektrik Gereksinimi	191
5.2. Kimyasal Sarfıyatı	192
5.3. Enerji Üretimi	193

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	195
KAYNAKLAR.....	200
ÖZGEÇMİŞ.....	224



ÖZET

Doktora Tezi

DARBELİ ELEKTRİK ALAN TEKNİĞİ İLE ARITMA TESİSİ ÇAMURUNDAN BÜTÜNLEŞİK AZOT VE FOSFOR GERİ KAZANIMI VE ANAEROBİK ÇÜRÜMENİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Ekin EKE

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU

Bu tez çalışması kapsamında çamur arıtımında azot ve fosfor geri kazanımı içeren bütüncül bir çamur arıtım yaklaşımı önerilmiştir. Bu yaklaşım dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamasında darbeli elektrik alan (PEF) yöntemi ile arıtma çamurunun ön arıtımı gerçekleştirilmiştir. Ön arıtım işlemi ile hem çamur dezentegrasyonu gerçekleştirilmiş hem de çamurda bulunan azot ve fosfor sıvı faza aktarılmıştır. PEF ön arıtımı sonrası çamur katı ve sıvı faz olmak üzere iki faza ayrılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, bir önceki aşamada elde edilen sıvı fazdan magnezyum amonyum fosfat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP), yaygın olarak bilinen adı ile strüvit şeklinde azot ve fosfor geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Optimum strüvit çöktürme şartları, Yanıt Yüzey Metodolojisi olan Box-Behnken Tasarımı (BBT) kullanılarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler olarak $X_1=\text{pH}$, $X_2=\text{H}_3\text{PO}_4$ (mM), $X_3=\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mM) seçilmiştir ve amonyum ve fosfat giderim verimlerine olan etkisi test edilmiştir. Üçüncü aşamada PEF sonrası geriye kalan katı fazın anaerobik çürüme performansı araştırılmıştır. Anaerobik çürüme performansı 25 günlük işletme süresi boyunca ve 35 ± 1 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Son aşamada, strüvit çökeltisinin gübre özelliğini araştırmak için bir dizi laboratuvar ölçekli tarım deneyleri yürütülmüştür.

Çalışmada ön arıtım için kullanılan reaktör özellikle çamur dezentegrasyon işleminde son zamanlarda kullanım alanı bulan darbeli elektrik alan (PEF) tekniği ile geliştirilmiş PEF reaktörüdür. Çalışmada tasarlanan PEF reaktörü 35 cm³ toplam hacme sahip paslanmaz çelikten imal edilmiş silindirik yapıdadır. Çalışmada PEF reaktörünün optimum işletim şartları 36 kV voltaj şiddeti, 6 mL/dk akış hızı ve çamurun kendi iletkenlik değeri olan 1,6 mS/cm olarak belirlenmiştir. Çamur PEF reaktöründen sadece bir kez geçirilmiştir. PEF tekniği kullanılarak çamur ön arıtımı yapıldığında sıvı fazda KOİ, TN ve TP artışı sırasıyla % 222, % 202 ve % 242 olarak elde edilmiştir.

Strüvit çöktürmesi optimizasyonu BBT tarafından oluşturulan 17 teste dayalı denemeler ile yürütülmüştür. BBT ile proses optimizasyon işlemi yapılmış ve en iyi geri kazanım koşulları belirlenmiştir (1,2:1:1,2 $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ stokiyometrik oranında ve 8,5 pH değerinde). En iyi geri kazanım koşullarında en yüksek NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri sırasıyla % 89,83 ve % 80,3 olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, Visual MINTEQ kullanılarak BBT tarafından oluşturulan 17 deneme testi için doygunluk indeks değerleri ve oluşabilecek türler belirlenmiştir. Optimum şartlar altında elde edilen strüvit çökeltisinde, X-ışını toz kırınımı (XRD) tekniği ve Rietveld analizi kombinasyonları kullanılarak faz belirleme işlemi yapılmıştır. Strüvit çökeltisi % 61,7 Strüvit ve % 38,8 Nahpoite bileşiğinden oluşmaktadır. Bu eşleşme için, örtüşme düzeyi (GOF) olarak bilinen kalite göstergesi olan indeks parametresi 1,67 olarak bulunmuştur. PEF sistemi kullanıldığında arıtma çamurundan Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn gibi ağır metallerin sıvı faza geçişi sırasıyla % 25, % 6, % 15, % 8 ve % 6 şeklindedir. Oluşan strüvit ağır metal içerikleri Cr hariç limit değerinin altında ölçülmüştür. Cr ise 3 mg/kg olarak ölçülmüştür.

Biyolojik metan potansiyeli (BMP) testinin sonuçlarına göre katı faz çamurunda kontrol çamuruna göre % 150 metan artışı ve 2,19 kat mL metan/ gr UAKM artışı elde edilmiştir. Ayrıca BMP test sonuçlarına göre katı fazda KOİ ve AKM giderim verimi sırasıyla % 50, % 34 olarak bulunmuştur.

Tere (*Lepidium sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) olmak üzere iki çabuk büyüeyebilen sebze bahçe toprağına ekilmiş ve optimum şartlar altında elde edilen strüvit çökeltisinden farklı dozlarda gübre olarak uygulanmıştır. Seçilen bitkilerin strüvit eklenen saksılardaki çimlenmelerinin ve büyümelerinin strüvit eklenmeyen kontrol saksılarına göre büyüme oranları önemli ölçüde artış göstermiştir. Yapılan deneyler bahçe toprağına 3 gr ve 6 gr aşırı strüvit dozu uygulanması ile hem tere hem de roka bitkileri üzerinde strüvit çökeltisinde bulunan sodyum tuzlarından dolayı olumsuz etkilere sebep olduğunu göstermektedir. Saksı denemesinde strüvit eklenen topraktaki bitkilerin yaş ağırlıkları, kuru ağırlıkları, yaş boyları ve kök uzunlukları kontrol saksıları ile karşılaştırılmıştır. Artış oranları tere bitkisi için sırasıyla % 501, % 475, % 137, % 207 (0,5 gr strüvit miktarı için) olarak ve roka bitkisi için sırasıyla % 495, % 511, % 152, % 254 (1,5 gr strüvit miktarı için) olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, tere bitkisi kullanılarak strüvit çökeltisinin fitotoksisite testi yapılmıştır. Fitotoksisite test sonuçlarına göre strüvit çökeltisindeki sodyum tuzlarının yüksek seyrelme oranlarında bitkiye zarar vermediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik çürüme, arıtma çamuru, azot ve fosfor geri kazanımı, box-behnen tasarımı, fitotoksisite testi, PEF ön arıtımı, rietveld analizi, saksı denemesi, strüvit, visual minteq.

2019, 225 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INTEGRATED NITROGEN AND PHOSPHORUS RECOVERY FROM TREATMENT PLANT WASTE SLUDGE WITH PULSED ELECTRIC FIELD TECHNIQUE AND ANAEROBIC STABILIZATION IMPROVEMENT

Ekin EKE

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU

In this thesis, an integrated sludge treatment approach involving recovery of nitrogen and phosphorus was proposed. This approach consists of four stages. In the first stage, pretreatment of sludge was carry out by the pulsed electric field (PEF) method. Sludge disintegration was carried out by PEF pretreatment process and nitrogen and phosphorus in sludge were transferred to liquid phase. After PEF pretreatment sludge was separated into two phases as solid and liquid phase. In the second stage, nitrogen and phosphorus recovery was obtained in the form of magnesium ammonium phosphate hexahydrate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) commonly known as struvite from the liquid phase obtained in the previous step. Response surface methodology (RSM) based on Box–Behnken design (BBD) was applied to obtain the optimum struvite precipitation conditions. $X_1=\text{pH}$, $X_2=\text{H}_3\text{PO}_4$ (mM), $X_3=\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mM) were selected as independent variables and tested the effect on removal efficiency of ammonium and phosphate. In the third stage, anaerobic digestion performance of solid phase obtained after PEF pretreatment was investigated. Anaerobic digestion performance of solid phase was operated at 25 days and 35 ± 1 °C in temperature. In the last stage, a series of lab scale agriculture experiment tests were conducted to investigate the fertility of the struvite precipitate.

The reactor used in this study has been improved with pulsed electric field (PEF) technique. In recent years, PEF technique has been used especially for sludge disintegration process. The PEF reactor designed in the study has a cylindrical structure made of stainless steel with a total volume of 35 cm³. In this study, optimum operating conditions were determined as 36 kV voltage, 6 mL/min flow rate and own conductivity value of sludge 1.6 mS/cm. The sludge was passed through the reactor only once. Increase of yield for COD, TN and TP were obtained % 222, % 202 ve % 242, respectively in liquid phase after sludge pretreatment using PEF technique.

Optimization of struvite precipitation was conducted based upon 17 runs performed in BBD. The best recovery conditions were determined with BBD optimization (at stoichiometric ratio $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}=1.2:1:1.2$ for 8.5 pH value). Maximum NH_4 -N and PO_4 -P removal efficiency were as % 89.83 and % 80.3 respectively in optimum recovery conditions. Besides, saturation index values and species were determined by using Visual MINTEQ in BBD for 17 runs. Phase fraction was determined by using combinations X-ray powder diffraction (XRD) in the struvite precipitation obtained under the optimum conditions. Phase amounts were determined using Rietveld analysis. The struvite precipitation was consist of % 61.7 Struvite and % 38.8 Nahpoite. For this match, index parameter which is known goodness of fit (GOF) was found as 1.67. Transition heavy metals as Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from sludge to liquid phase were 25 %, 6 %, 15 %, 8 %, 6 %, respectively with PEF pretreatment. Heavy metals in the struvite precipitation were measured below detection limits except Cr. Cr also was measured quite low as 3 mg/kg.

According to results of the biological methane potential (BMP) test, 150 % methane increase and 2.19 fold mL methane/gr VSS increase were obtained in solid phase sludge compared to control sludge. In addition, according to results of the biological methane potential test, COD and SS removal efficiency in the solid phase was 50 % and 34 %, respectively.

Two quick growth vegetables, garden cress (*Lepidum sativum*) and rocket (*Eruca sativa*) were planted in garden soil and different doses the struvite precipitation obtained under the optimum conditions were applied as a fertilizer. The growth rate of germination and growth of selected plants in struvite added pots increased significantly compared to control strips without struvite added. The experiments also showed that over-dosing of 3 gr and 6 gr of struvite in the garden soil did cause negative problems with both garden cress and rocket due to sodium salts included in struvite precipitation. Wet weights, dry weights, wet heights and root lengths of plants in struvite added soil were compared with control pots. The increase rates of wet weights, dry weights, wet heights and root lengths of plants for garden cress were determined as 501 %, 475 %, 137 %, 207 % (for 0.5 gr struvite amount) respectively, and the increase rates for rocket % 495, % 511, % 152, % 254 (for 1.5 gr amount of struvite dose), respectively. Besides, phytotoxicity test was conducted for struvite precipitation using garden cress. Phytotoxicity test showed that sodium salts in struvite precipitation at high dilution rates did not harm the plant seed.

Keywords: Anaerobic digestion, box-behnken design, PEF pre-treatment, phytotoxicity test, pot trial, recovery of nitrogen and phosphorus, rietveld refinement, sewage sludge, struvite, visual minteq.

2019, 225 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, her konuda bana yardımcı olan, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan, hayata ve mesleğine bakış açısı ile her zaman bana örnek olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Özlem Selçuk KUŞÇU' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda reaktör sisteminde karşılaştığım elektriksel problemlerle başa çıkmamda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Selçuk ÇÖMLEKÇİ' ye teşekkür ederim. Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda analizlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Nevzat ÖZGÜR' e, Jeoloji Yüksek Mühendisi Ümit MEMİŞ' e ve değerli arkadaşım Mehmet ARICI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarda kullandığımız arıtma çamurunu tesislerinden temin etmemiz için izin veren ASAT Genel Müdürlüğü'ne teşekkür ederim. Arıtma çamurunun temin edilmesinde yardımcı olan Antalya Hurma İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi çalışanlarına, özellikle Kerim ve Burhan Ustaya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen, her türlü desteği gösteren ve sorularıma sabırla cevap veren aynı laboratuvarı kullandığımız çalışma arkadaşım ve meslektaşım Fevzi ŞEVİK' e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Son derece titiz ve büyük bir hassasiyetle tamamladığım deneysel çalışma aşamamda fikirleriyle tezime küçük dokunuşlarda bulunan, her türlü kaprisime katlanan ve bana sabırla yaklaşan yakın arkadaşım ve bölümümüz yüksek lisans öğrencisi Perihan KÜÇÜK' e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışma ve tezimi hazırlama aşamalarımında her zaman destek olan ve her türlü yardımda bulunan yakın arkadaşım Halime ŞİMŞEK'e teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım sırasında zamanlarını harcayarak yanımda olan ve tezime katkı sağlayan meslektaşlarım Merve GÜRDİNÇ' e ve Fadime YILDIRIM' a teşekkür ederim.

4959-D1-17 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana sabırla yaklaşan, her konuda maddi ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen, sevgilerini her an yüreğimde hissettiğim, her zaman yanımda olan ve bana yol gösteren annem Zuhale EKE' ye, babam Mustafa EKE' ye ve kardeşim Mertcan EKE' ye sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimi dedem İsmail ALBASAR' a ithaf ediyorum.

Ekin EKE
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Klasik bir atık su arıtma tesisindeki fosfor dengesi	6
Şekil 2.2. Kademelerde meydana gelen temel mekanizmalar	8
Şekil 2.3. Fosfor geri kazanım üniteleri	9
Şekil 2.4. (a) strüvit kristalleri ve (b) kalsiyum fosfat topakları	10
Şekil 2.5. Kristalleşme ve çökeltmenin akım şeması.....	11
Şekil 2.6. Islak kimyasal teknolojilerin akım şeması.....	11
Şekil 2.7. Termo-kimyasal teknolojilerin akım şeması	12
Şekil 2.8. DHV kristalleştirici.....	12
Şekil 2.9. AirPrex'in endüstriyel ölçekli görünümü.....	13
Şekil 2.10. Strüvitin korozyon etkisi	13
Şekil 2.11. Yeni AirPrex tasarımı ve akış diyagramı.....	14
Şekil 2.12. OSTARA Pearl prosesi akış diyagramı	15
Şekil 2.13. P-ROC prosesi akım şeması.....	15
Şekil 2.14. P-ROC prosesinden elde edilen ürün	16
Şekil 2.15. PRISA prosesi akım şeması	16
Şekil 2.16. SEPHOS prosesi akım şeması	17
Şekil 2.17. Strüvit kristallerinin oluşumunun akım şeması	21
Şekil 2.18. Anaerobik ayrışma basamakları	45
Şekil 2.19. Çamur dezentegrasyonu	47
Şekil 2.20. Geometrik gösterim ve kodlama sistemi	66
Şekil 2.21. Düzlemsel aralıktaki yansımalar	71
Şekil 3.1. Arıtma çamurlarının temin edildiği bölgeler.....	74
Şekil 3.2. PEF sistemi.....	75
Şekil 3.3. Güç kaynağı.....	76
Şekil 3.4. Saksı denemesi çalışma planı	83
Şekil 3.5. BMP testi ve metan gazı ölçümü.....	83
Şekil 3.6. Etüv	84
Şekil 3.7. Kül fırını	85
Şekil 3.8. İnkübatör	85
Şekil 3.9. Su banyosu	86
Şekil 3.10. Termoreaktörler	86
Şekil 3.11. Spektrometre.....	87
Şekil 3.12. Orbital karıştırıcı.....	88
Şekil 3.13. Santrifüj cihazı	88
Şekil 3.14. Diyafram pompası ve filtrasyon seti.....	89
Şekil 3.15. Hassas terazi	90
Şekil 3.16. Dijital osiloskop	90
Şekil 3.17. Dalga şekilleri.....	91
Şekil 3.18. PANalytical X'Pert Pro XRD cihazı.....	94
Şekil 4.1. Çamurun arıtım ve geri kazanım aşamaları	96
Şekil 4.2. Katı madde miktarının ÇKOİ parametresi üzerindeki etkisi	98
Şekil 4.3. Katı madde miktarının TN ve TP üzerindeki etkisi	99
Şekil 4.4. Akış hızının ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi.....	101
Şekil 4.5. Akış hızının TN ve TP konsantrasyonların etkisi	102
Şekil 4.6. Voltaj şiddetinin ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi	103
Şekil 4.7. Voltaj şiddetinin TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi	105

Şekil 4.8. İletkenlik değerin ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi.....	107
Şekil 4.9. İletkenlik değerin TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi.....	108
Şekil 4.10. Arıtım sayısının ÇKOİ konsantrasyonuna etkisi.....	109
Şekil 4.11. Arıtım sayısının TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi.....	110
Şekil 4.12. Sıcaklık değerin ÇKOİ parametresine etkisi.....	111
Şekil 4.13. Sıcaklık değerin TN ve TP parametrelerine etkisi	112
Şekil 4.14. pH denemesi (Set 1).....	119
Şekil 4.15. pH denemesi (Set 2).....	119
Şekil 4.16. Kurutulan çökeltiler.....	120
Şekil 4.17. Sıcaklık denemesi	121
Şekil 4.18. 20 °C'de oluşan çökelti.....	121
Şekil 4.19. Karıştırma hızının strüvit oluşumuna etkisi	122
Şekil 4.20. Karıştırma hızı denemesinde oluşan çökeltiler	123
Şekil 4.21. Karıştırma süresinin strüvit oluşumuna etkisi	124
Şekil 4.22. Reaksiyon süresinin belirlenmesi çalışması	125
Şekil 4.23. Bekleme süresi denemesinde kurutulan çökelti formları.....	126
Şekil 4.24. Rietveld tarama deseni 1 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 2:1:0,6$)	130
Şekil 4.25. Rietveld tarama deseni 2 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 0,5:1:0,5$)	132
Şekil 4.26. Rietveld tarama deseni 3 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 1:1:0,5$)	134
Şekil 4.27. Rietveld tarama deseni 4 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 0,5:1:1$)	135
Şekil 4.28. Rietveld tarama deseni 5 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 1:1:1$)(pH=9,5).....	137
Şekil 4.29. Rietveld tarama deseni 6 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 1:1:1$) (pH=9,5).....	138
Şekil 4.30. PO_4 miktarına ve pH değerine bağlı NH_4 -N giderim verimi değişimi.....	150
Şekil 4.31. PO_4 miktarına ve pH değerine bağlı PO_4 -P giderim verimi değişimi.....	151
Şekil 4.32. Rietveld tarama deseni ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 1,2:1:1,2$).....	156
Şekil 4.33. Fosfor çözündürme işlemi.....	159
Şekil 4.34. Fosfor çözündürme işlemi sonrası çökelti oluşumları.....	160
Şekil 4.35. XRD kırınım deseni (Test No: 3 $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} / 1,5:1:1$)	162
Şekil 4.36. Anaerobik stabilizasyon için hazırlanan şişeler	164
Şekil 4.37. Anaerobik işletim süresince meydana gelen pH değişimleri.....	166
Şekil 4.38. Anaerobik işletim süresi boyunca ÇKOİ değişimleri.....	167
Şekil 4.39. Anaerobik arıtım boyunca AKM değişimleri.....	169
Şekil 4.40. Anaerobik arıtım boyunca ml metan/ gr UAKM değişimleri.....	170
Şekil 4.41. Anaerobik arıtım boyunca metan miktarı değişimleri.....	171
Şekil 4.42. Anaerobik çürüme düzeneği	173
Şekil 4.43. Anaerobik stabilizasyon boyunca pH değişimleri.....	173
Şekil 4.44. Kümülatif metan üretim miktarları	174
Şekil 4.45. Çökelti örneklerinin çimlenmeleri	175
Şekil 4.46. NaOH ile hazırlanan çözelti örneğinin çimlenmeye etkisi	176
Şekil 4.47. 20. günün sonunda saksılardaki bitkilerinin gelişimi	180
Şekil 4.48. Çimlenen tohum sayıları	181
Şekil 4.49. Saksılardaki ortalama yaş ağırlıklarının değişimi.....	182
Şekil 4.50. Saksılardaki ortalama kuru ağırlıklarının değişimi.....	185
Şekil 4.51. Saksılardaki ortalama yaş boylarının değişimi	187
Şekil 4.52. Saksılardaki bitkilerin kök uzunluklarının değişimi.....	189

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Fosforun geri kazanım olasılıkları	9
Çizelge 3.1. Rietveld analizinde kullanılan modellerin kristal yapıları	80
Çizelge 4.1. Ham çamur numunelerinin karakteristik özellikleri	97
Çizelge 4.2. PEF öncesi ve PEF sonrası çamurun karakteristik özellikleri	114
Çizelge 4.3. Ağır metal içerikleri	117
Çizelge 4.4. pH denemesinde kullanılan sıvı fazın kompozisyonu	118
Çizelge 4.5. pH denemesinde elde edilen giderim verimleri	119
Çizelge 4.6. Sıcaklık denemesinde elde edilen giderim verimleri	121
Çizelge 4.7. Karıştırma hızı denemesinde elde edilen giderim verimleri	123
Çizelge 4.8. Karıştırma süresi denemesinde elde edilen giderim verimleri	124
Çizelge 4.9. Reaksiyon süresi çalışmasında elde edilen giderim verimleri	125
Çizelge 4.10. Farklı molar oranlarında ve pH değerlerinde yapılan testlerdeki giderim verimleri	128
Çizelge 4.11. Test 2 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	130
Çizelge 4.12. Test 20 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	133
Çizelge 4.13. Test 21 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	134
Çizelge 4.14. Test 22 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	136
Çizelge 4.15. Test 23 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	137
Çizelge 4.16. Test 24 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	139
Çizelge 4.17. Çökeltilerin molar oranlarına göre faz içerikleri	139
Çizelge 4.18. Literatürde yer alan sıvı faz içerikleri	142
Çizelge 4.19. Sıvı faz kompozisyonu	143
Çizelge 4.20. Box-Behnken tasarımı deneysel veri aralığı	144
Çizelge 4.21. Box-Behnken tasarımında değişkenlerin kodlanmış değerleri	145
Çizelge 4.22. Gözlemlenen ve tahmin edilen sonuçlar	146
Çizelge 4.23. Azot ve fosfor giderimi için ANOVA sonuçları	147
Çizelge 4.24. ANOVA çizelgesi	149
Çizelge 4.25. Oluşabilecek muhtemel türler ve doygunluk indeksleri	153
Çizelge 4.26. Optimizasyon çalışmasında parametrelerin seçimi	155
Çizelge 4.27. 1,2:1:1,2 molar oranlarına ait çökeltilerin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu	157
Çizelge 4.28. Ağır metal içeriklerinin karşılaştırması	159
Çizelge 4.29. Fosforca çözündürme işlemi sonrası sıvı faz	160
Çizelge 4.30. Farklı molar oranlarda çöktürme sonrası elde edilen $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri	161
Çizelge 4.31. Çöktürme oluşabilecek türler ve doygunluk indeksleri	161
Çizelge 4.32. Fosfor çözündürme aşamalarındaki ağır metal içerikleri	163
Çizelge 4.33. Aşı çamurunun kompozisyonu	165
Çizelge 4.34. Saksılara ilave edilen strüvit miktarları	179
Çizelge 5.1. Harcanan kimyasal miktarları ve maliyeti	192
Çizelge 5.2. Çalışma sistemi işletim maliyet tablosu	194

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB	Avrupa Birliği
ABB	Avrupa Birliği Başkanlığı
BBT	Box-Behnken tasarımı
BFG	Biyolojik fosfor giderimi
ÇKOİ	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı
İBFG	İleri biyolojik fosfor giderimi
KM	Katı madde
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MAP	Magnezyum amonyum fosfat
PAO	Fosfor depolayan organizmalar
PEF	Pulsed electric field, darbeli elektrik alan
PHA	Karbon depolayan bileşikler
SKKY	Su kirliliği kontrol yönetmeliği
UWWTD	Kentsel atık su arıtma direktifi
TKOİ	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TN	Toplam azot
TP	Toplam fosfor
XRD	X-ray powder diffraction, X-ray toz kırınımı
YYM	Yanıt yüzey metodolojisi
Å	Angström
°C	Sıcaklık birimi, santigrat derece
€	Para birimi, euro
gr	Ağırlık birimi, gram
kcal	Isı birimi, kilokalori
kg	Ağırlık birimi, kilogram
kV	Gerilim birimi, kilovolt
kW	Enerji kapasitesi birimi, kilowatt
L	Hacim birimi, litre
m ³	Hacim birimi, metreküp
mg	Ağırlık birimi, miligram
mL	Hacim birimi, mililitre
V	Gerilim birimi, volt
W	Güç birimi, watt

1. GİRİŞ

Avrupa Birliği (AB) uyum süreci kapsamında Türkiye son yıllarda yeni yasal düzenlemeler konusunda oldukça önemli adımlar atmıştır. Bu doğrultuda çevre konusunda öncelikli alanlarını belirlemiştir (ABB, 2003). Belirlenen öncelikli alanlar listesinde çamur yönetimi konusunda yapılacak çalışmalar da mevcuttur. Atık yönetiminde "sürdürülebilir kalkınma" yaklaşımı tüm dünyada öncelikli bir politikadır. Sürdürülebilir kalkınmanın ise temelinde atıkların çevre ve insan sağlığı için bir tehdit oluşturmadan ekonomik açıdan bir girdiye ve değere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2014-2017' de atık yönetiminin en önemli ayaklarından olan geri dönüşüm; değerlendirilebilir atıkların çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal yöntemler ile ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dâhil edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda atık yönetiminde sürdürülebilir bir kalkınma için atıktan geri kazanımın sağlanması ve atığın çevreye ve insan sağlığına zarar vermeden bertarafı önemli bir stratejidir.

Çamurdan fosfor geri kazanımı için çeşitli kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılan yöntemler yüksek asidik ($\text{pH} < 2$) ya da yüksek bazik ($\text{pH} > 12$) şartlarda çamurun işlem görmesidir. Strüvit çökmesinde yaygın kullanılan yöntem yüksek asidik ($\text{pH} < 2$) şartlardır. Yüksek bazik şartlar strüvit oluşumunda hidroksit çökmesi nedeniyle istenmemektedir. Yüksek asidik şartlara getirilen çamurda 1-2 saatlik muameleden sonra fosfat çözünmesi gerçekleştirilmekte ve fosforca zengin sıvı faz elde edilmektedir. Bu işlemin en büyük dezavantajı fosfor çözünmesiyle birlikte ağır metallerin çözünerek sıvı faza geçmesidir. Bu durum strüvit çöktürmesinde ağır metallerin strüvit kristaline bağlanmasına neden olmaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak için strüvit şeklinde fosforun çökeltimi öncesi ağır metallerin sıvı fazdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla geri kazanım prosesine ek arıtım proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ek arıtım prosesleri geri kazanım sisteminin maliyetini artırmakta ve kullanımını oldukça sınırlandırmaktadır. Ayrıca yüksek asidik şartlar kullanılarak fosfor geri kazanımı için sıvı faza alınan fosfor geri kazanılsa bile düşük pH' a sahip katı faz yine bir problemdir ve bertarafı gerekmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde çamurdan fosfor geri

kazanımı yanında çamurun bütüncül bir yaklaşımla bertarafının yapıldığı çalışmalar yok denecek kadar azdır. Oysaki çamur yönetiminde geri kazanımı da içeren bütüncül bir çamur arıtım modeline ihtiyaç bulunmaktadır.

Çalışmada çamur arıtımında azot ve fosfor geri kazanımı içeren bütüncül bir çamur arıtım yaklaşımı önerilmektedir. Bu arıtım yaklaşımı biyolojik atık çamurdan yeni bir teknik ile azot ve fosfor geri kazanımı ve akabinde çamurun anaerobik stabilizasyonunu içermektedir. Bu arıtım yaklaşımı çamura herhangi bir asitleştirme işlemi yapılmadan azotun ve fosforun sıvı faza geçirilmesi ve sonrasında sıvı fazdan MAP çöktürmesi ile strüvit eldesi ve akabinde geriye kalan katı fazın yani çamurun anaerobik çürüme prosesine verilerek yüksek stabilizasyonu ve yüksek metan verimi elde edilmesi şeklindedir. Bu işlemde çamura asit uygulanmadığı için ağır metallerin de sıvı faza geçmesi engellenecektir. Bu durum ağır metal giderimi için ek arıtım ihtiyacını ortadan kaldıracak ve daha saf strüvit eldesi sağlayacaktır. Bu çalışmada çamur arıtımında yeni kullanım alanı bulan Darbeli Elektrik Alan (PEF) tekniği kullanılması hedeflenmiştir.

Bu tez kapsamında çamur arıtımında yeni kullanım alanına sahip yüksek elektrik alan etkisi yaratan PEF sistemi kullanılarak çamurdan azot ve fosfor geri kazanımı ve akabinde anaerobik stabilizasyon veriminin artırılması değerlendirilmiştir. Çalışma dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada; arıtma çamurunun PEF sistemiyle ön arıtımı yapılmış ve ön arıtım sonucunda çamurdaki azot ve fosfor sıvı faza geçirilmiştir. İkinci aşamada, kimyasal çöktürme işlemi ile sıvı fazdan azot ve fosforun MAP çöktürmesi ile geri kazanımı sağlanmıştır. MAP çöktürmesi strüvit çöktürmesi olarakta bilinmektedir. Strüvit gübre özelliği taşıyan değerli bir maddedir. Piyasadaki gübrelere göre daha yüksek azot ve fosfor içeriğine sahiptir. Çalışmanın üçüncü aşamasında azot ve fosforu alınmış çamurun kalan katı kısmı anaerobik olarak çürütülmüştür. Anaerobik çürütme işleminde PEF sisteminin çamuru dezentegre etme özelliği nedeniyle çamurun stabilizasyon performansı artmakta ve metan üretim verimi yükseltilmektedir. Çalışmanın son aşamasında strüvit şeklinde elde edilen çökeltinin gübre özelliğini araştırmak için laboratuvar ölçekli tarım denemeleri yapılmıştır. Çalışmada strüvit çöktürmesi ile nütrient geri kazanımının yanında

anaerobik stabilizasyon veriminde artırılarak çamur yönetimi konusunda sürdürülebilir bir yaklaşım gerçekleştirilmiştir.

Atık çamurun anaerobik stabilizasyon öncesi PEF sistemi ile dezentegrasyonu anaerobik arıtım performansını artırmaktadır. Yüksek organik madde miktarında elde edilen giderim verimi metan miktarında artışa neden olacaktır. Ayrıca anaerobik stabilizasyonda en önemli problemlerden birisi yüksek azot ve fosfor içeriğine sahip çamurun ayrışması sonucu sıvı faza geçen azot ve fosforun anaerobik çıkışında yüksek azot ve fosfor yükleri yaratmasıdır. Bu çalışmada anaerobik arıtım öncesi azot ve fosfor geri kazanımı amacı ile çamurdan azot ve fosfor geri alındığı için bu çamurun anaerobik stabilizasyonu süresince azot ve fosforun sıvı faza geçişi çok az olacaktır. Bu durum anaerobik çürütücü çıkışında ya da dekantör çıkışında daha düşük azot ve fosfor yükü sağlayacak ve anaerobik çıkış suyundan kaynaklı işletim problemleri minimize edilebilecektir. Ayrıca çıkış akışından N ve P arıtılması giderimi için ek arıtmaya ihtiyaç duyulmayacaktır.

Bu tez kapsamında azot ve fosfor geri kazanımı PEF tekniği ile azot ve fosforun sıvı faza geçirilmesi ve strüvit formunda çöktürülmesi şeklinde yapılmıştır. Gübre özelliği taşıyan strüvit, bitkilerle temas edeceği için gübre olarak kalitesinin araştırılması gerekmektedir. Bu sebeple tez kapsamında elde edilen strüvit gübresinin bitki büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun yanı sıra tarımsal amaçlar, peyzaj ve çevre uygulamaları için kullanıldığında gübrenin ortamda sağlayacağı olumlu veya olumsuz etkilerinin araştırılması amacıyla elde edilen strüvit gübresi için fitotoksisite etkisi incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fosfor Kaynakları

Fosfor kimyasalları üretmek için hammadde olarak kullanılan fosfat kayaçları yüzde ağırlıkça 2,2~17,5 % P içermektedir (Kwon vd., 2017). Fosfor, fosfat kayasından fosforik asidin nötralize edilmesiyle üretilen eşsiz bir element olmasıyla bilinmektedir (Kim vd., 2015). Dünyada 2006 yılında fosfat kayalarından elde edilen fosfor miktarı 142 milyon ton civarındadır (Güney vd., 2008). Fosfor kayalarına ait rezervlerinin 30 yıl ile 300 yıl arasında tükeneyeceği tahmin edilmektedir (Liu vd., 2016). Fosfor, mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri için gerekli olan yeri doldurulamayan bir elementtir ve aynı zamanda tarımda ve endüstrilerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır (Chen ve Graedel, 2015).

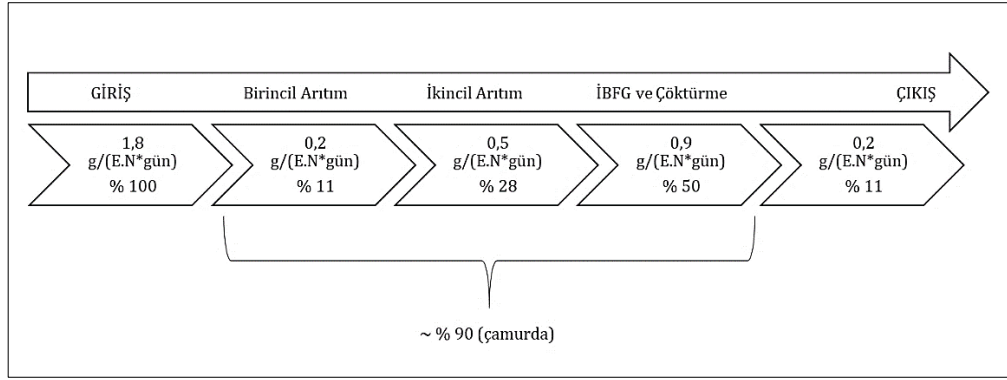
Arıtma çamurları özellikle fosfor (0,5-0,7 %KM) ve azot (2,4-5 %KM) bakımından önemli miktarda nütrient içermektedir. Bu nütrientler proteinli maddelerin yapısında var olan maddelerdir (Tyagi ve Lo, 2013). Yüzey sularında fosfor kirliliği ötrofikasyona neden olmaktadır. Bu problemle baş etmek için yeni mevzuatlar çıkartılmış, çeşitli deşarj standartları getirilmiştir. Bu yeni deşarj standartlarına ulaşmak için Kentsel Atık Su Arıtma Direktifinde (UWWTD 91/271) ikincil ve üçüncül atık su arıtımının gerekliliği ifade edilmektedir (Jaffer vd., 2002).

Fosfor, organizmaların büyümesi için gerekli bir besin maddesidir ve doğada başka herhangi bir elementle ikame edilemez. Fosfor aynı zamanda tarımda ve endüstrilerin gelişmesinde önemli rol oynamakla birlikte mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri için gerekli olan yeri doldurulamayan bir elementtir (Chen ve Graedel, 2015). Fosfor ekonomik değeri yüksek bir element olup daha çok gübre ve deterjan endüstrilerinde kullanılmaktadır, ayrıca ev temizleme ürünlerinde, günlük olarak kullandığımız diş macunlarında ve şampuanlarda kullanılmaktadır (Nieminen, 2010).

Fosfor elementi doğal şekilde meydana gelmektedir çünkü toprakta ve mineral birikintilerinde bol miktarda fosfat olarak bulunur. Fiziksel ve kimyasal arıtım ile

mineral fosfat çözünebilir fosfata dönüşmekte ve böylece bitkiler topraktaki sulu gözeneklerden kolaylıkla alabilmektedir. Bitkiler tarafından alınan ve besin zincirine daha fazla aktarılan fosfor, tüm canlı organizmalar için besin olarak önemli bir rol oynamaktadır. Gübreler yoğun tarım için gerekli olan fosforu içerir ve fosfor dünyanın besin kaynağı için sınırlayıcı bir faktördür. Fosfor kayaçları dünya çapında birkaç ülkede yoğunlaşmıştır. Günümüzde hala kullanılabilir birincil kaynak olan fosfor kayaçlarının % 74'ü sadece Fas ve Batı Sahra bölgesinde bulunmaktadır. Avrupa tamamen fosfor ithalatına dayanmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, maddenin fosfor döngülerini kapatarak daha sürdürülebilir bir fosfor yönetimine doğru artan bir eğilim vardır. Umut verici ikincil fosfor kaynağı ise insan tüketiminden kaynaklanan fosfor atığının ana bölümünü içeren atık sulardır. Son yıllarda fosforun atık sudan geri kazanımı için önemli teknolojiler araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu faaliyetler, arıtma çamurundan veya çamur sıvısından geri kazanım için çeşitli umut verici süreçlerle sonuçlanmıştır. Atık su arıtma tesislerinde arıtma çamurları, yüzeysel su kütlelerinde ötrofikasyonu engellemek ve fosfor salınımını azaltmak için önemli bir fosfor havuzu olarak görülmektedir (Remmen vd., 2017).

Atık su arıtımı boyunca gelen fosfor yüklemesinin % 40-95'i uygulanan teknolojiye bağlı olarak arıtma çamuruna geçmektedir (Berg vd., 2005). Arıtma tesisine gelen atıksuda bulunan fosforun yaklaşık % 11'i ön çökeltim çamurları ile % 28'i son çökeltim çamurları ile uzaklaştırılmaktadır. Atıksudaki fosforun yaklaşık % 50'si ise ileri biyolojik fosfor giderimi, çöktürme ya da fosfor giderim teknolojileri kullanılarak giderilmektedir. Birincil arıtım, ikincil arıtım ve ileri biyolojik fosfor giderimi ile toplam fosforun % 90'ı çamura geçmektedir (Şekil 2.1) (Schaum vd., 2007).



Şekil 2.1. Klasik bir atık su arıtma tesisindeki fosfor dengesi (İBFG: ileri biyolojik fosfor giderimi; E.N: eşdeğer nüfus) (Schaum vd., 2007)

Kentsel atık su arıtma tesislerine gelen atıksu 4-15 mg/L fosfor içermektedir. Sulu çözeltilerde bulunan fosfor formları genellikle ortafosfat, polifosfat ve organik fosfat şeklindedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Yüzeysel sularda aşırı miktarda nütrient birikimi ötrofikasyonun sebebi olarak değerlendirilmektedir. Şartlar uygun olduğunda ötrofikasyon hızla gerçekleşmektedir (Tong vd., 2003; Yang vd., 2008; Beyhan ve Kaçikoç, 2014; Lee vd., 2016). Ötrofikasyonu önlemek için fosforun atıksudan alınması gerekir (Morse vd., 1998).

2.2. Fosfor Giderimi

Atıksudan fosfor giderimi amacıyla kimyasal çöktürme, biyolojik fosfor giderimi, iyon değiştirme gibi çeşitli fosfor giderim teknolojileri geliştirilmiştir (Morse vd., 1998).

Bardenpho prosesi, biyolojik fosfor giderim mekanizmalarından birisidir. Biyolojik fosfor giderimi (BFG veya Biyo-P) veya biyolojik aşırı fosfor giderimi, atık su içerisinde bulunan fosforun hücre sentezi ve bakımı için gerekli miktardan daha fazla hücre içerisine alınarak depolanması olarak isimlendirilir. Fosfor giderimi biyokütlenin anaerobik ortamdan aerobik ortama aktarılması ile yapılır ve biyokütledeki fosfor sistemden çamur olarak uzaklaştırılır (Davis, 2015).

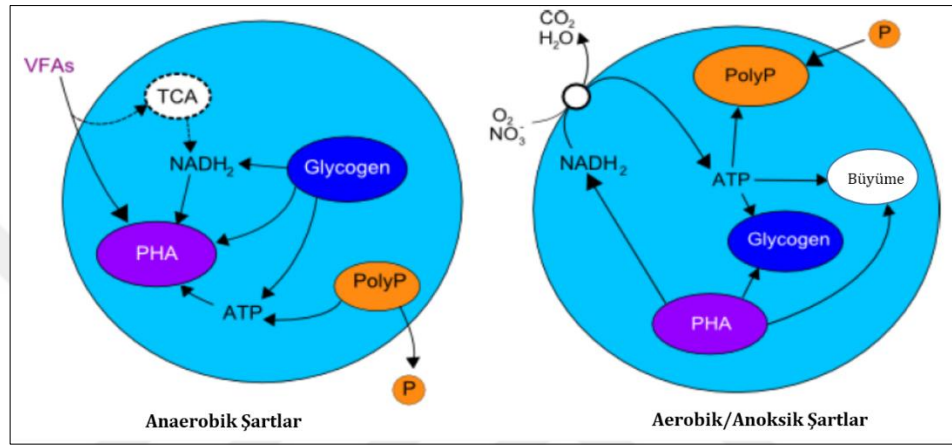
Fosfor giderimi, biyolojik, kimyasal ve bu iki yöntemin birlikte kullanılmasıyla da gerçekleştirilmektedir. Biyolojik fosfor giderim yöntemleri, sadece fosfor giderimi yapan ya da azotun ve fosforun ikisini de gideren proseslerden oluşmaktadır. Fosfor giderimi yapan proseslerden birisi A/O prosesidir. Azot ve

fosforu birlikte gideren prosesler ise A^2/O , Bardenpho (5 kademeli), UCT (University of Cape Town) ve AKR (Ardışık Kesikli Reaktör)'dir (Sathasivan, 2016).

A/O prosesi, anaerobik kademeyi takiben aerobik kademenin gelmesiyle oluşmaktadır. Bu proste anaerobik alıkonma süresi 30 dakika ile 60 dakika arasındadır. Aerobik bölgede çamur yaşı 2 ile 4 gün arasındadır. A^2/O prosesi, denitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için anoksik bölgenin ve içsel geri çevrimin sağlandığı A/O prosesinin bir modifikasyonudur. Anoksik bölgede alıkonma süresi yaklaşık 1 saattir. Bardenpho prosesi, hem denitrifikasyon hem fosfor gideriminin sağlanabilmesi için dört kademeli prosesin bir modifikasyonudur. Anaerobik kademeyi, sırasıyla anoksik, aerobik, anoksik ve aerobik kademeleri izlemektedir. UCT prosesi, Güney Afrika'da Cape Town Üniversitesi'nde geliştirilmiştir. Bu proste A^2/O prosesinden farklı olarak geri devir çamuru aerobik kademe yerine anoksik kademeye döndürülmektedir. Anoksik kademedan anaerobik kademeye içsel geri çevrim vardır. Bunun amacı, fosforun mikroorganizmalar tarafından kullanımını iyileştirmek ve içsel geri çevrim beslemesi ile anaerobik aşamada organiklerin kullanımının artmasını sağlamaktadır. AKR' de altı tane işletme aşaması bulunmaktadır. Birincisi doldurma ünitesi, ikincisi karıştırmalı anaerobik kademe, üçüncüsü aerobik kademe, dördüncüsü anoksik kademe ve çökeltim tankını izleyen boşaltma ünitesi bulunmaktadır. Burada amaç koşulların iyileştirilmesidir (Davis, 2015). Kimyasal yöntemlerde ise kireç ilavesi yapılarak ve metal tuzları kullanılarak fosfor giderimi yapılmaktadır. Hem biyolojik hem de kimyasal yöntemin birlikte kullanıldığı Phostrip prosesi de fosfor giderimi için kullanılan proseslerden biridir (Sathasivan, 2016).

Atık suların arıtılmasında fosfor giderimi yapılarak çamurun içeriğindeki fosfor miktarını arttırmak amacıyla iki yol geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi kalsiyum, demir ve alüminyum ekleyerek çamura katı minerallerin geçmesini sağlamaktır. İkincisi ise ileri biyolojik fosfor giderimi (İBFG) olarak bilinmektedir. İBFG, fosfat biriktiren organizmalara (PAO) dayanmaktadır. fosfat biriktiren organizmalar (PAO)'lar metabolizmalarına aşırı miktarda fosfor biriktirmektedirler (Braak vd., 2016).

Aşırı biyolojik fosfor giderimi üzerine yapılan çalışmalarda *Acinetobacter* sorumlu bakteri cinsi olarak tanımlanmıştır. *Arthrobacter*, *Aeromonas*, *Nocardia* ve *Pseudomonas* gibi cinslere ait bakteriler ise biyolojik fosfor (Biyo-P) bakterileri olarak tanımlanmaktadır. Bu cinslere ait Biyo-P organizmaları fosfor depolayan organizmalar (PAO) olarak bilinir (Davis, 2015). Anaerobik ve Anoksik/Aerobik kademelerde PAO metabolizmasında meydana gelen temel mekanizmalar Şekil 2.2' de gösterilmektedir.

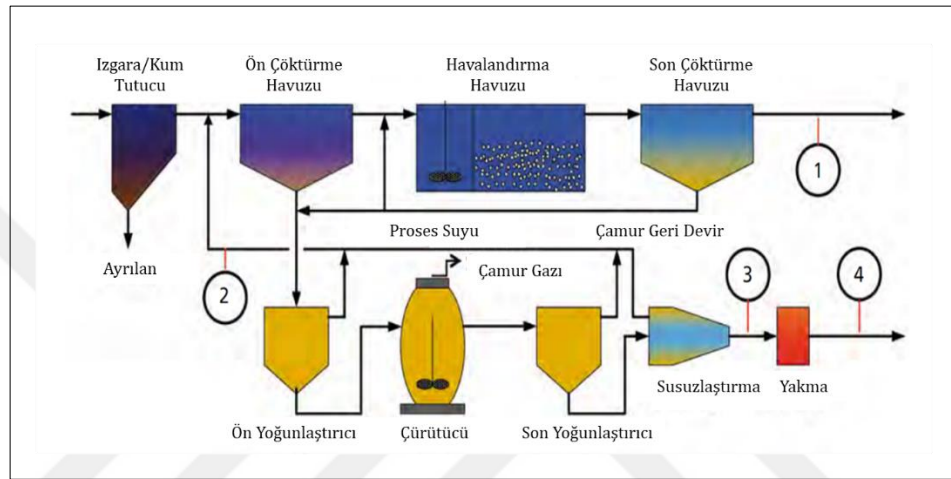


Şekil 2.2. Kademelerde meydana gelen temel mekanizmalar (Yuan vd., 2012)

Anaerobik kademede, PAO'lar asetat ve propiyonat gibi uçucu yağ asitlerinin karbon depolayan bileşikler olan PHA'lara dönüşümlerini sağlar. PHA'ların bu türü, PAO'lar tarafından kullanılan uçucu yağ asitlerinin bu türüne bağlı olarak dönüştürülür. Uçucu yağ asitleri, anaerobik kademede fermantasyon bakterileri tarafından dönüştürülür. PHA'ların sentezlenebilmesi için adenozintrifosfata (ATP) ihtiyaç vardır. ATP, glikojenin parçalanmasıyla ya da polifosfatların hidroliziyle meydana gelmektedir. Polifosfatlar hidroliz ile parçalandığında ortafosfatlara dönüşürler ve sıvı fazda salınımları gerçekleşir. PHA'ların sentezlenmesi için, indirgen kuvvet olan NADH_2 'ye ihtiyaç vardır. NADH_2 ise glikozun parçalanmasından sağlanmaktadır. Uçucu yağ asitlerinin tamamının ya da bir kısmının trikarboksilik asite (TCA) çevriminde indirgen kuvvet olarak kullanılabilir. Aerobik ve anoksik kademede, anaerobik fazda oluşan PHA'lar, elektron alıcısı olarak nitrat ya da oksijen kullanılarak CO_2 'ye oksidize edilirler. Serbest kalan enerji, polifosfatların, glikojenin ve yeni hücre sentezinin oluşumunda kullanılır (Urdalen, 2013).

2.3. Atıksu Arıtma Tesislerinde Fosfor Geri Kazanımı

Kentsel atık su arıtma tesislerinde azot ve fosfor geri kazanımı dört bölgeden olabilmektedir. Birincisi arıtma tesisi çıkış suyundan, ikincisi çamur susuzlaştırma ünitesi üst suyunun ön çökeltim tankına geri devir hattından, üçüncüsü susuzlaştırma ünitesi sonrası arıtma çamurundan ve dördüncü olarak çamur yakma ünitesi sonrası çamur küllerinden azot ve fosfor geri kazanımı mümkün olmaktadır (Şekil 2.3) (Mocker vd., 2011).



Şekil 2.3. Fosfor geri kazanım üniteleri (Pinnekamp vd., 2007)

Kentsel atık su arıtma tesislerinde bulunan bu dört bölgede gelen debiye bağlı olarak içeriğinde bulunan fosfor konsantrasyonları ve fosforun geri kazanım olasılıkları Çizelge 2.1' de gösterilmektedir (Pinnekamp vd., 2007). Şekil 2.3 üzerinde gösterilen birinci bölgeden %15-50 arasında, ikinci bölgeden yaklaşık olarak % 45 oranında, üçüncü ve dördüncü bölgeden yaklaşık % 85 oranında geri kazanım yapılabilmektedir (Mocker vd., 2011).

Çizelge 2.1. Fosforun geri kazanım olasılıkları (Pinnekamp vd., 2007)

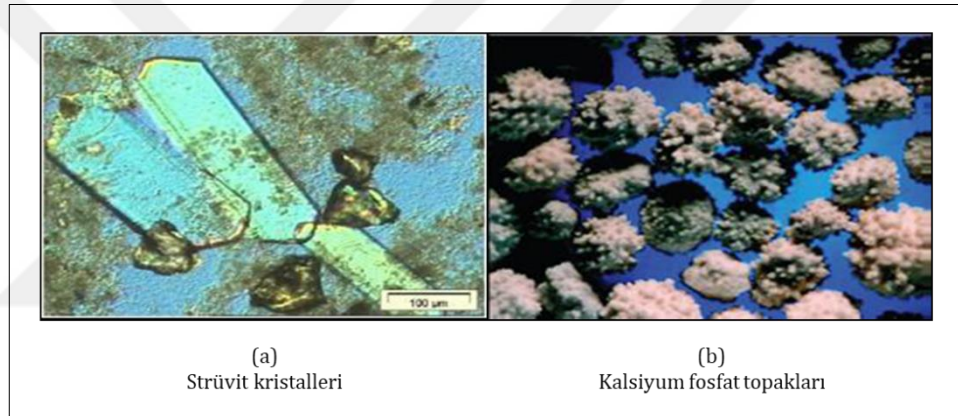
Bölge	Debi	Fosfor Konsantrasyonu	Fosfor Geri Kazanım Olasılığı
1	200 L/kişi gün	5-8 mg/L	% 15-50
2	1-10 L/kişi gün	20-100 mg/L	~ % 45
3	0,15 L/kişi.gün	~ 10 g/kg	~ % 85
4	0,03 kg/kişi gün	~ 50 g/kg	~ % 85

2.4. Fosfor Geri Kazanım Prosesleri

Fosfor geri kazanımında üç temel proses bulunmaktadır. Bunlar, kristalleştirme ve çökteltme, ısı kimyasal teknolojiler ve termal kimyasal teknolojilerdir (Nieminen, 2010).

2.4.1. Kristalleştirme ve çökteltme

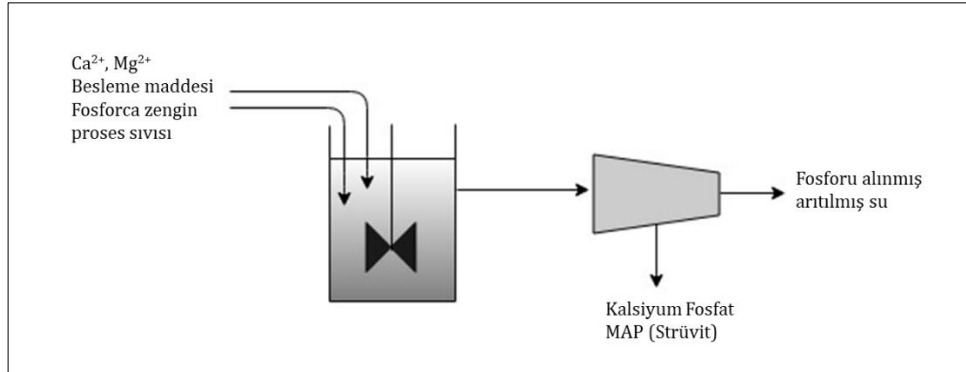
1970'lerde atık su arıtma tesislerindeki çıkış suyunda fosfor konsantrasyonunun fazlaşmasıyla katılaşması, kristalleştirme proseslerinin gelişmesini sağlamıştır (Morse vd., 1998). Kristalleştirme ve çöktürme teknolojileri, çözünebilir fosfatları sıvı prosesten katı forma dönüştürmektedir. Ana ürünler strüvit ve kalsiyum fosfat şeklinde tanımlanmaktadır (Şekil 2.4) (Nieminen, 2010).



Şekil 2.4. (a) strüvit kristalleri (Heinzmann, 2009) ve (b) kalsiyum fosfat topakları (Giesen, 2009a)

Kristalleştirme ve çökteltme arasındaki temel fark reaksiyon hızıdır. Çökteltme daha hızlı gerçekleşirken kristalleştirme daha fazla zaman almaktadır. Katı partiküllerin oluşması iki adımda gerçekleşmektedir. Birincisi çekirdekleşme ve ikincisi kristallerin büyümesi olarak bilinmektedir. Çekirdekleşme, çekirdeklerin kritik ebatlarını aşp belli bir büyüklüğe gelmesiyle kendiliğinden oluşmaktadır. Kristallerin büyümesi ise kristallerin yüzeyinin üzerine ve kafes içine iyonların taşınması olarak adlandırılmaktadır (Nieminen, 2010). Kristalleştirme ve çökteltme temel mekanizmasında fosforca zengin atık su kalsiyum veya magnezyum kaynağı ya da her ikisi kullanılarak beslenmektedir. Besleme işleminden sonra pH ayarlaması sodyum hidroksit (NaOH) vb. bazlar ile veya CO₂ sıyırıcıları ile ayarlanmaktadır. Daha sonra santrifüjden geçirilerek katı ve sıvı faz

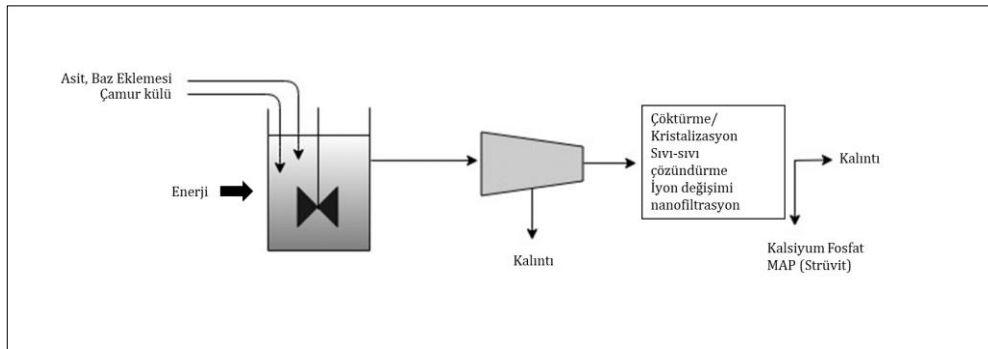
ayrılmaktadır. Ayrılan katı faz besleme maddesine göre strüvit ya da kalsiyum fosfat şeklinde elde edilmektedir (Şekil 2.5) (Cornel ve Schaum, 2009).



Şekil 2.5. Kristalleşme ve çöktürmenin akım şeması (Cornel ve Schaum, 2009)

2.4.2. Islak kimyasal teknolojiler

Islak kimyasal prosesler, kimyasal ve biyolojik olarak çamurdan ya da çamur küllerinden asit veya baz ile fosfor salınımının gerçekleşmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu teknolojiye çamur veya çamur külleri asit ve baz yardımıyla karıştırılmakta ve pH sabit tutulmaya çalışılmaktadır. Bir sonraki adım olan santrifüjden geçirilerek çöktürme ve kristalleştirme, iyon değişimi gibi metotlarla geri kazanım işlemi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.6) (Cornel ve Schaum, 2009).

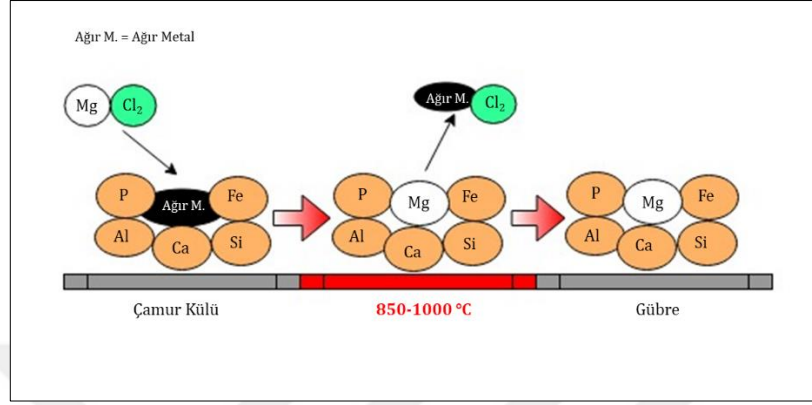


Şekil 2.6. Islak kimyasal teknolojilerin akım şeması (Cornel ve Schaum, 2009)

2.4.3. Termo-kimyasal teknolojiler

Bu teknolojiadaki amaç çamur külünden ağır metallerin geri kazanımını içermektedir (Petzet ve Cornel, 2009). Bu bir Avrupa Birliği projesi olup SUSAN (Sustainable and safe reuse of municipal sewage sludge for nutrient recovery)

projesi olarak bilinmektedir (Şekil 2.7). Çamur külündeki ağır metali ayırmak için öncelikle $MgCl_2$ ilave edilmekte ve $850-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ısıtılarak işlem görmektedir. Bu ısıtma işlemi Cl_2 ile bağlanan ağır metali buharlaştırarak ayırması için yapılmaktadır. Geriye kalan çamur külü ise gübre özelliği taşımaktadır (SUSAN, 2008).

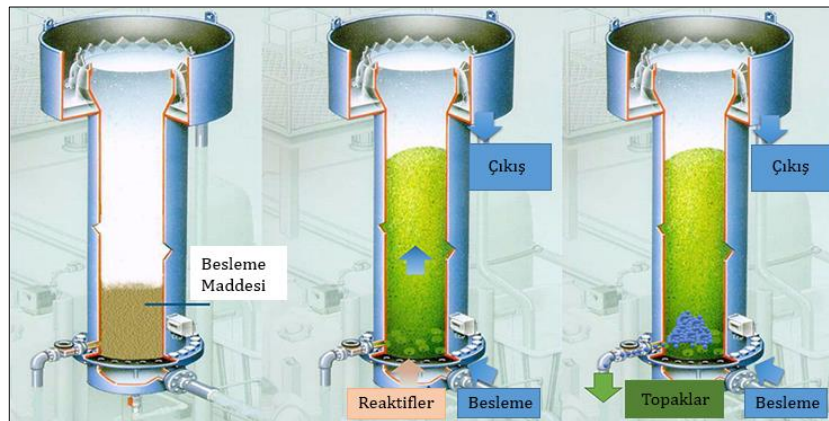


Şekil 2.7. Termo-kimyasal teknolojilerin akım şeması (Hermann, 2009b)

2.4.4. Endüstriyel ölçekli geri kazanım teknolojileri

2.4.4.1. DHV kristalleştirme prosesi

DHV kristalleştirme, endüstriyel ölçekli geri kazanım prosesidir (Şekil 2.8). 1970'lerde Hollandalı şirket DHV Water B.V. Tarafından geliştirilmiştir. Su arıtımında uygulanmaya başlamadan önce çinko, nikel, alüminyum geri kazanımı gibi kimya endüstrisinde kullanılmaktaydı (Giesen ve van der Molen, 1996).



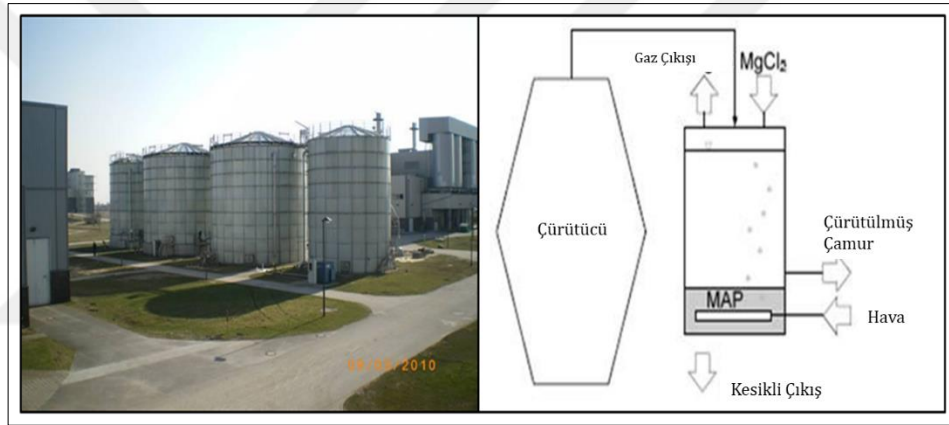
Şekil 2.8. DHV kristalleştirici (www.royalhaskoningdhv.com)

Bu proseste fosfor, kalsiyum fosfat olarak geri kazanılmaktadır. Proses silindirik akışkan yataklı reaktörden oluşmaktadır (Giesen, 2009a). Aşı maddesi olarak

kum kullanılmaktadır. Besleme ise biyolojik arıtmadan sonra gelen çökeltim tankından alınan fosfatça zengin (60-80 mg/L PO₄-P) atık su ile yapılmaktadır. pH ayarlamasında NaOH kullanıldıktan sonra reaksiyon başlamaktadır ve aşımaddesi üzerinde biriken kalsiyum fosfat kristalleri büyüyüp kütle oluşturduğunda reaktörün alt tarafından periyodik olarak günde bir sefer alınmaktadır (Cornel ve Schaum, 2009).

2.4.4.2. AirPrex prosesi

AirPrex prosesi de endüstriyel ölçekli bir geri kazanım prosesi olarak bilinmektedir (Şekil 2.9). Almanya'da Berlin'de Berliner Wasserbetriebe (BWB) şirketi tarafından geliştirilmiştir (Nieminen, 2010).



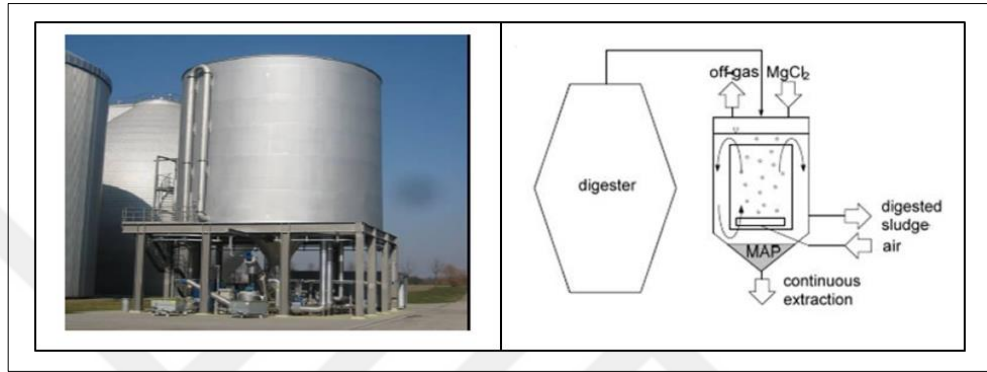
Şekil 2.9. AirPrex'in endüstriyel ölçekli görünümü (Nieminen, 2010)

Bu proses Almanya'da bir havaalanını yakınlarında bulunan atık su arıtma tesisinde uygulanmaya başlanmıştır. Fakat işleme alındıktan bir süre sonra arıtma ekipmanlarında korozyona sebep olduğu fark edilmiştir (Şekil 2.10) (Nieminen, 2010).



Şekil 2.10. Strüvitin korozyon etkisi (Heinzmann, 2009)

Şirket problemin çözümü için Berlin Teknik Üniversitesi işbirliği ile çözüm yolu arayışına girmiş 2010 yılında kullanılan metot artık 'eski metot' olarak adlandırmışlardır. Çökeltim tankında bir takım değişiklikler yapmışlar. Bu yeni tanktaki fosfor geri kazanımının eski tanka göre daha fazla olduğunu vurgulamışlardır (Şekil 2.11) (Nieminen, 2010). Ayrıca Münch ve Barr (2000), laboratuvar ölçekli çalışmalarında konik taban yapısına sahip strüvit reaktörü kullanmışlardır.

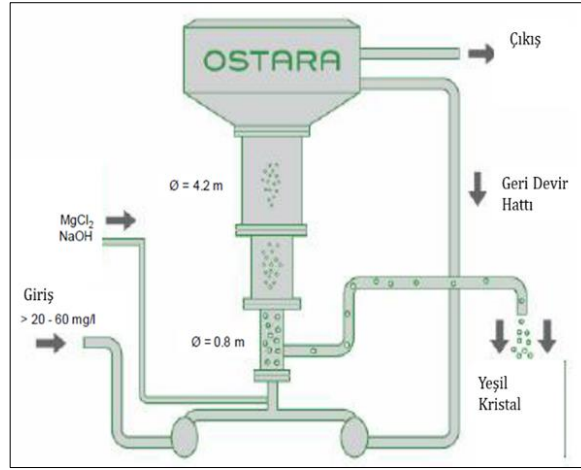


Şekil 2.11. Yeni AirPrex tasarımı ve akış diyagramı (Heinzmann, 2009)

2.4.4.3. OSTARA PEARL prosesi

Kanada'daki British Columbia Üniversitesi tarafından geliştirilmiştir ve patentini almışlardır. Susuzlaştırma ünitesi sonrası çamurun üst suyundan strüvit olarak geri kazanım yapılmakta olup reaktör ise akışkan yataklı olarak tasarlanmıştır (Nieminen, 2010).

Kanada'da ve Amerika'da kullanılmaktadır. Bu proseste boru çapının aşağıdan yukarıya doğru artış göstermektedir. En altta 0,8 m olup giderek artarak 4.2 m'ye kadar boru çapı giderek artmaktadır. Bu prosesten günde 500 kg strüvit üretimi elde edilmekte olup 'Yeşil Kristal' adı altında piyasada satmaktadırlar (Şekil 2.12) (Nieminen, 2010).

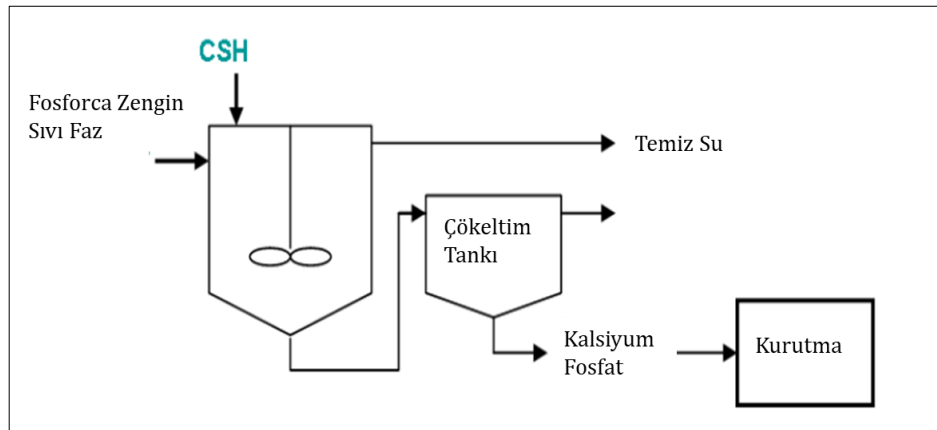


Şekil 2.12. OSTARA Pearl prosesi akış diyagramı (Nieminen, 2010)

2.4.5. Pilot ve laboratuvar ölçekli geri kazanım teknolojileri

2.4.5.1. P-ROC P prosesi

P-ROC prosesi, atık sudan kalsiyum fosfat şeklinde fosforun geri kazanımı şeklinde tasarlanmıştır (Şekil 2.13). Almanya’da, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH’de, ITCWGT (the Institute of Technical Chemistry – Waterand Geotechnology Division) ile Karlsruhe, Darmstadt ve Leibniz Üniversiteleri işbirliği ile geliştirilmiştir. Aşı maddesi olarak kalsiyum silikat hidrat (CSH) kullanılmaktadır. En yüksek toplam fosfor geri kazanım olasılığı % 45’tir (Hermann, 2009a).



Şekil 2.13. P-ROC prosesi akım şeması (Berg ve Schaum, 2005)

CSH, yani tobermorit, yapı gereçleri endüstrisinde yan ürün olarak bilinmektedir. Kalsiyum içerdiğinden dolayı proste kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır. Aşı maddesi CSH, pH ayarlamasını da sağladığı için dışarıdan başka bir kimyasal

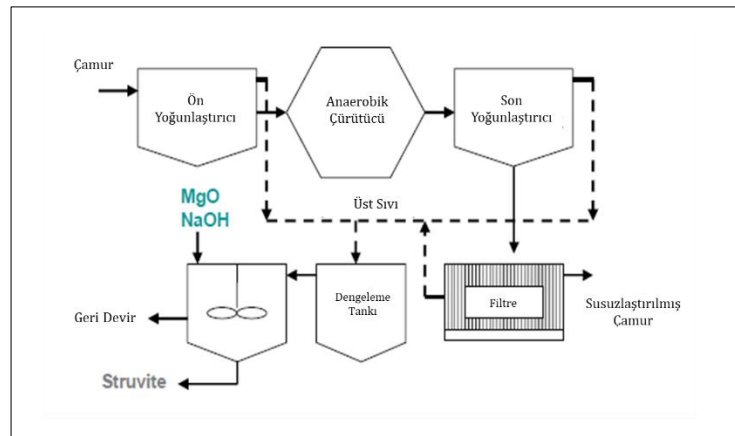
eklenmesine gerek yoktur. İki saat boyunca aşı maddesi ve fosforca zengin atık su karıştırılmaktadır. Daha sonra ürün ayrılarak kurutmaya tabi tutulmaktadır. Ayırma çökeltme işlemiyle gerçekleştirilmektedir. Kurutmada ise güneş enerjisinden faydalanılmaktadır (Hermann, 2009a). P-ROC prosesinden elde edilen ürün Şekil 2.14'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14. P-ROC prosesinden elde edilen ürün (Petzet ve Cornel, 2009)

2.4.5.2. PRISA prosesi

The PRISA (Phosphorus Recovery by ISA) prosesi, ISA'da (Institute of Environmental Engineering) RWTH Aachen Üniversitesi'nde (Almanya) geliştirilmiştir. Bu proses, ön çökeltim ya da anaerobik çürütücü sonrası çamurdan ayrılan üst suyundan azot ve fosfor geri kazanımını amaçlamaktadır. Burada kullanılan Mg:N:P oranı 1,5:6:1 şeklindedir. pH 9,2'dir ve % 90'ın üzerinde PO₄-P çökeltmiştir (Şekil 2.15) (Montag vd., 2007).

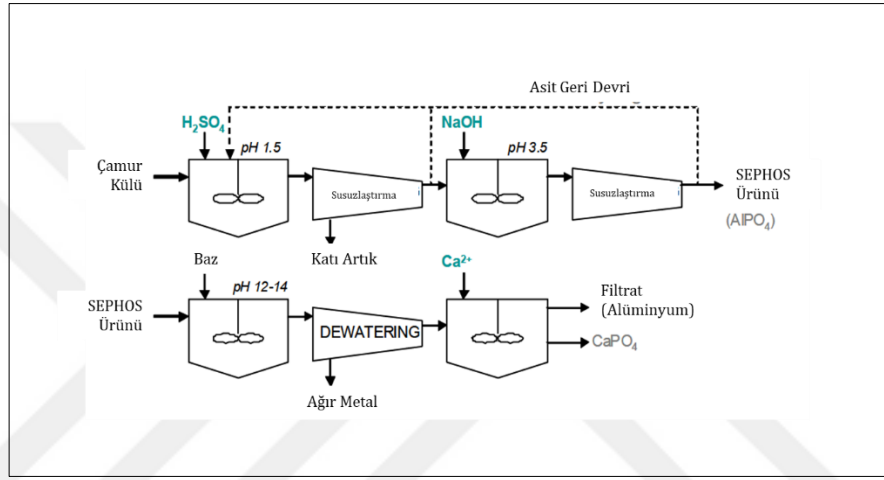


Şekil 2.15. PRISA prosesi akım şeması (Montag vd., 2007)

2.4.5.3. SEPHOS prosesi

SEPHOS prosesi laboratuvar ölçekli bir proses olarak bilinmektedir. SEPHOS (Sequential Precipitation of Phosphorus) Almanya'da Darmstadt Teknik Üniversitesi ve WAR (the Institute of Water Technology) tarafından

geliştirilmiştir. Bu prosesin akım şeması Şekil 2.16' da gösterilmektedir. Akım şemasına göre çamur veya çamur külünün H_2SO_4 kullanılarak pH değeri 1,5'te sabitlenerek karıştırılmaktadır. Akabinde susuzlaştırılma ünitesi kullanılmış daha sonra kostik tanka aktarılıp pH değeri 3,5'ta sabitlemiştir. Ardından gelen susuzlaştırma ünitesi çıkışında SEPHOS ürünü olarak adlandırılan $AlPO_4$ açığa çıkmaktadır. $AlPO_4$ gübre niteliği taşımadığından ayrıca bir ünite daha eklenip $CaPO_4$ olarak kazanılmaya çalışılmaktadır. Böylece elde edilen ürün gübre niteliği taşımakta olup kullanılabilir (Schaum vd., 2005).



Şekil 2.16. SEPHOS prosesi akım şeması (Schaum vd., 2005)

Azot ve fosforun strüvit olarak geri kazanımı pilot ölçekli tesislerde denenmektedir. Strüvitin içeriği teorik olarak Mg , $N(NH_4)$, $P(PO_4)$ ve $6 H_2O$ sırasıyla % 9,9, % 5,7, % 12,6 şeklinde hesaplanmaktadır (Liu vd., 2016). Japonya'da Phosnix reaktörü kullanarak Nawa (2009), azot ve fosfor geri kazanımını bu oranları göz önünde bulundurarak yakın oranlarda geri kazanım yapmış ve sonuç olarak sırasıyla % 9,9, % 5,9, % 12,6 değerlerini bulmuştur. Aynı şekilde Münch ve Barr (2000), Oxley Creek pilot ölçekli atık su arıtma tesisinde strüvit geri kazanımı gerçekleştirmişler ve strüvitin içeriğinde olması gereken aynı oranları bulmaya çalışmışlar ve sırasıyla % 9,1, % 5,1, % 12,4, % 39 değerlerini elde etmişlerdir.

2.5. Fosfor Geri Çevrim Ürünleri

Yüzey sularında fosfor kirliliği ötrofikasyona neden olmaktadır (Jaffer vd., 2002). Ötrofikasyonu önlemek için fosforun atık sudan alınması gerekmektedir (Morse

vd., 1998). Atık su arıtma tesislerinde fosfor giderimi yapıldığı zaman giderilen fosfor arıtma çamurlarında birikmektedir. Bu sebeple, arıtma çamurları hem ötrofikasyonu engellemek hem de fosfor salınımını azaltmak için fosfor kaynağı olarak görülmektedir (Remmen vd., 2017).

1950'lerde ötrofikasyon probleminin kontrolü için çöktürme işlemleri ilk kez kullanılmıştır (Morse vd., 1998). En yaygın çöktürme işlemleri fosfor geri kazanım teknolojilerini içermektedir. Magnezyuma ya da kalsiyuma dayalı çöktürme ürünleri geri kazanım ürünleri olarak tercih edilmektedir çünkü bu ürünler gübre olarak kullanılarak geri dönüşüme katkı sağlamaktadır (Rittmann vd., 2011).

Fosfor geri kazanımı yaygın olarak magnezyum amonyum fosfat (MAP, strüvit) ya da kalsiyum fosfat şeklinde yapılmaktadır (Rittmann vd., 2011; Melia vd., 2017; Lee vd., 2018). Kalsiyum fosfat çöktürmesi için genellikle hidroksi apatit (HAP, Hydroxyapatite) formu tercih edilmektedir. Son ürün olarak oluşan diğer kalsiyum fosfat çökelti türleri ise pH değerine bağlı olarak değişmektedir ve hidroksi apatit formunun termodinamik olarak dönüşümü ile oluşmaktadır (Desmidt vd., 2015; Melia vd., 2017). Strüvit şeklinde fosfor geri kazanımı kalsiyum fosfat şeklinde geri kazanıma göre daha pratik olması sebebiyle daha fazla tercih edilmektedir (Rittmann vd., 2011). Bu geri kazanım ürünlerinin yanı sıra bazı durumlarda son ürünlerle birlikte kalsiyum fosfat tuzları ya da K-strüvit gibi çökelti formları elde edilebilmektedir. Kalsiyum fosfat tuzları ve K-strüvit çökeltileri, strüvit ve hidroksiapatit çökeltilerine benzer şekilde gübre özelliği taşımaktadır (Shih ve Yan, 2016; Lee vd., 2018).

2.5.1. Strüvit

2.5.1.1. Tanımı ve morfolojik yapısı

Strüvit (MAP) ortafosfat grubunun fosfat mineralidir. Strüvit ilk olarak 1845 yılında ortaçağ kanalizasyon sistemlerinde bulunduğu tanımlanmıştır. Adını coğrafyacı ve jeolog olan Von Struve' den almıştır. Strüvit, altı su molekülü ile çevrelenmiş 1:1:1 oranında bir molar magnezyum, amonyum ve fosfattan oluşmaktadır. Strüvit, PO_4^{3-} , oktahedral $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ve NH_4^+ gruplarının hidrojen

bağlarıyla çevrili ortorombik yani baklava dilimi şeklinde yapıya sahip kristallerden oluşmaktadır. Fiziksel olarak strüvit, suda zayıf çözünen ince beyaz bir tozdan oluşur (Ronteltap, 2009).

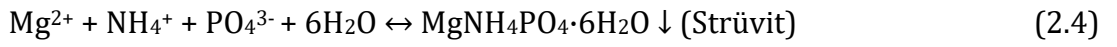
Strüvit minerallerinin genel formül yapısı $AMPO_4 \cdot 6H_2O$ şeklindedir, burada A ile gösterilen bileşik yerine potasyum (K) ya da amonyum (NH_4) olabilirken M ile gösterilen bileşik yerine ise magnezyum (Mg), kobalt (Co) ya da nikel (Ni) gelebilmektedir (Bassett ve Bedwell, 1933). Strüvit, amonyum (NH_4^+) yerine potasyum (K^+) iyonundan oluştuğunda Potasyum-Strüvit adını almaktadır. Kimyasal formülü ise ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) olup yine gübre niteliği taşımaktadır (Yi vd., 2005). Strüvitin moleküler ağırlığı ise 245,43 g/mol'dür (Le Corre vd., 2009). Strüvitin çözünürlük sabiti ise $10^{-13,26}$ olarak bulunmuştur (Ohlinger vd., 1998). Beyaz parlayan kristal şeklinde ve ortorombik yapıya sahiptir (Basset ve Bedwell, 1933).

2.5.1.2. Strüvit oluşumu

Strüvit kristalleri farklı biyolojik ortamlarda eş zamanlı olarak meydana gelebilmektedir. Ortamda mevcut bulunan Mg ve P olduğu bakteriyel metabolizmalardan elde edilen iyonların mikrobiyolojik kombinasyonu ile martı ve inek gübresi gibi çürüyen organik malzemelerde bulunmuştur (Ben Omar vd., 1994). Ayrıca tıp alanında sıklıkla karşılaşılan bir durum olarak insan böbreklerinde taş olarak rastlanılmaktadır (Coe vd., 2005).

MAP prosesinde magnezyum, amonyum ve fosfat konsantrasyonları, pH, sıcaklık değerleri önemli olmakla birlikte strüvit oluşumunun doygunluk derecesi ve çözeltinin iyonik değeri ve yabancı iyonların etkisi önemli rol oynamaktadır. pH değeri arttığında, ortofosfat konsantrasyonu artmaktadır ve Mg^{+2} ve NH_4^+ iyonlarının konsantrasyonları ise azalmaktadır. Bu olay, strüvit kristallerinin oluşması için optimum pH değerini sağlamaktadır. Strüvitin çökelebilmesi için pH değeri aralığı yaklaşık olarak 7-11 arasındadır. Strüvit için minimum çözünürlük pH değerinin 9 civarında olduğu bulunmuştur (Buchanan vd., 1994).

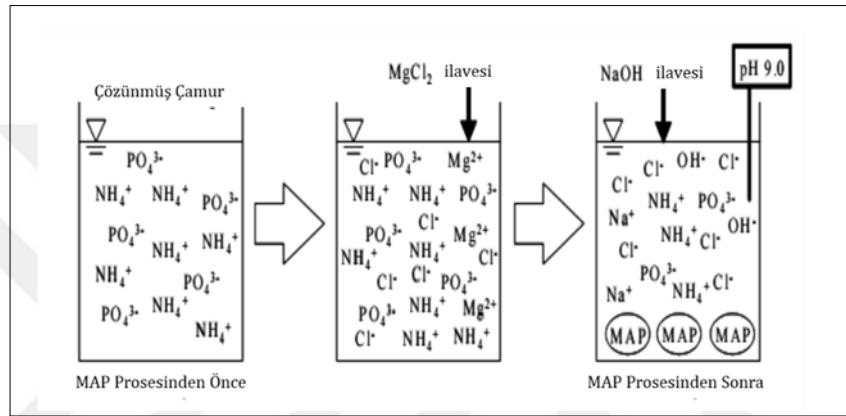
Strüvit oluşumu farklı pH değerleri altında Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} molar oranlarının eşit olması durumunda (1:1:1) meydana gelmektedir ve strüvit oluşumu için 27 mg/L Mg^{2+} , 20 mg/L NH_4^+ ve 106 mg/L PO_4^{3-} başlangıç konsantrasyonları olması gerekmektedir (Stratful vd., 2001). Strüvit oluşumu için ana reaksiyonlar Eşitlik 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4' te gösterilmektedir (Zhang vd., 2012).



Çözeltideki pH şartlarının ve iyonik konsantrasyonların değişmesi, birkaç karmaşık reaksiyonun ortama hâkim olmasını sağlamaktadır. Düşük pH altında ve yüksek PO_4^{3-} konsantrasyonlarında ana ürün $Mg(H_2PO_4)_2$ olabilmektedir. Eğer pH hafif alkali şartlardaysa ortamda $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (strüvit) ana ürün olarak kalmaktadır. Ancak pH değerinin artması ile birlikte iki farklı ürün olarak $Mg_3(PO_4)_2$ ve $Mg(OH)_2$ ürünlerine dönüşebilmektedir. Strüvit oluşumunu etkileyen reaksiyonlar Eşitlik 2.5, 2.6, 2.7 ve 2.8 'de gösterilmektedir. Ayrıca pH değerleri çok yükselirse NH_4 , NH_3 ' e dönüşür bu da strüvit verimini düşürmektedir. Böylece pH değeri, MAP çöktürmesinde en kritik faktörlerden birisi olmaktadır. Çoğu araştırmacının yaptığı çalışmalar gösteriyor ki çalışmalarda pH değeri 9-10 arasında kalmaktadır fakat atık sularda bulunan farklı türdeki kirleticiler pH değerini etkilemektedir (Zhang vd., 2012).



Sulu türlerden kristal oluşumu iki kimyasal aşamayı takip etmektedir. Birincisi çekirdeklenmenin meydana gelmesi ve ikincisi ise kristallerin büyümesi şeklinde bilinmektedir. Bu mekanizmaların ön görülmesi ve kontrolü farklı faktörlere dayanmakta olduğu için karmaşık bir hal almaktadır (Le Corre vd., 2009). Çekirdeklenme kendiliğinden olabileceği gibi sıcaklık veya çalkalama gibi dış etkenler tarafından indüklenebilmektedir (Rontelap, 2009). Strüvit kristallerinin klasik oluşum akım şeması Şekil 2.17’de gösterilmektedir (Arakane vd., 2007).



Şekil 2.17. Strüvit kristallerinin oluşumunun akım şeması (Arakane vd., 2007)

Strüvit çöktürmesinde yabancı iyonların etkisi ile diğer minerallerin (hidroksiapatit, newberyite vb.) oluşumu gözlemlense de olası tüm türler incelendiğinde yapısında $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren tek ürünün strüvit olduğunu görülmektedir (Uludağ-Demirer ve Othman, 2009).

2.5.1.3. MAP oluşumuna etki eden faktörler

2.5.1.3.1. pH ve sıcaklık

Çözeltideki pH şartlarının değişmesi, karmaşık reaksiyonların ortama hâkim olmasını sağlamak ve yan ürün oluşumunu etkilemektedir. Bu pH değerini, strüvit oluşumunda en kritik faktörlerden biri haline getirmektedir (Zhang vd., 2012). Strüvitin çözünürlüğü pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Çökelmenin oluşabilmesi için ortamın alkali koşullarda olması gerekmektedir. Asidik koşullar altında strüvit çözünmektedir. Strüvit oluşumu için minimum pH değerinin 7 olması gerekmektedir (Burns ve Finlayson, 1982; Münch ve Barr, 2000). pH değeri arttığında, ortofosfat konsantrasyonu artmaktadır ve Mg^{+2} ve

NH_4^+ iyonlarının konsantrasyonları ise azalmaktadır. Bu olay, strüvit kristallerinin oluşması için optimum pH değerini sağlamaktadır (Buchanan vd., 1994). Strüvit çöktürmesinde pH değerini sabit tutmak amacıyla pH ayarlaması için genellikle NaOH ve HCl gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Gadekar ve Pullammanappallil, 2010).

Sıcaklık ise çözünürlük sabitlerini, reaksiyon sabitlerini ve pH değerini etkileyerek strüvit çökmesinin verimini etkilemektedir (Durrant vd., 1999). Strüvit çözünürlüğü, sıcaklığın düşmesiyle birlikte azalmaktadır. Sıcaklık 0 °C' den 20 °C' ye yükseldiğinde ise strüvit çözünürlüğü de maksimum seviyeye ulaşmaktadır (Schulze-Rettmer, 1991).

Strüvit çöktürmesi ile literatürde yapılan çalışmalarda sıcaklık genellikle 25 °C olarak verilmektedir (Maekawa vd., 1995). Hanhoun vd. (2011), yaptıkları strüvitin çözünürlüğüne termodinamiksel açıdan yaklaştıkları çalışmalarında 15-35 °C sıcaklık aralığında çalışmışlardır. Mg/ NH_4 / PO_4 molar oranlarını ise 1:1:1 olarak ayarlamışlar ve magnezyum kaynağı olarak ise MgCl_2 kullanmışlardır. Sadece başlangıç pH değerlerini kontrol ederek pH düzenlemesi için NaOH tercih etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda pH 8,5-10 iken ve 25 °C 'de strüvit oluşumunun en fazla olduğunu gözlemlemişlerdir.

Shin ve Lee (1998), magnezyum tuzları kullanarak atık sudan besi maddelerinin giderimi çalışmalarında MAP şeklinde çöktürer elde ederek besi maddelerini gidermişlerdir. pH 10,5' tan daha yukarı çıktığında amonyum ve fosfor giderimlerini sırasıyla % 82,6 ve % 97 olarak bulmuşlardır.

Çelen ve Türker (2001), anaerobik çürütücü çıkış suyundan strüvit elde ederek amonyum geri kazanımı üzerine yaptıkları çalışmada amonyak geri kazanımı için en uygun pH aralığının 8,5 ile 9 arasında olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında pH 6 gibi düşük pH değerlerinde strüvit çökmesinin olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalarında reaksiyon sıcaklığının 25-40 °C aralığında amonyum konsantrasyon dengesinin etkilenmediğini gözlemlemişlerdir.

Yılmaz vd. (2011), tavuk gübresi ve arıtma çamurunun anaerobik arıtımı sonrası çıkış suyundan strüvit şeklinde geri kazanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada Mg/N/P oranını 1:1:1 tutarak farklı pH değerlerinde (8; 8,5; 9) çalışmışlardır. Farklı pH değerlerinde tüm analizlerde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin pH arttıkça arttığını gözlemlemişlerdir ve %77-84 arasında $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde etmişlerdir.

Ren vd. (2015), çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma ünitesinin geri devir hattından alınan atık su ile strüvit optimizasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında pH değerinin fosfat giderimine olan etkilerini incelemişlerdir. 1,2 Mg:P molar oranında ve 150 rpm karıştırma hızında farklı pH değerlerini kullanmışlardır. pH 6'da % 2,3 fosfat giderimi elde ederken pH 10'da % 92,3 elde etmişler ancak pH değeri bu değerden (pH=10) yüksek olduğunda fosfat giderim veriminin azaldığını belirtmişlerdir. pH 8'in altında çökeltme meydana gelmediğini gözlemlemişlerdir. Bunun sebebinin ise ortamda artan H^+ iyonu konsantrasyonu olduğunu ve strüvit kristallerini inhibe etmesi olarak değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında farklı pH değerlerinde elde ettikleri çökeltileri değerlendirdikleri X-ray ışık kırınımı sonuçlarında pH 10,5'te strüvit kristallerinin yanında magnezyum fosfat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) piklerini gözlemlemişler ancak pH 9,5 veya pH 8,5 değerlerinde sadece strüvit oluşumu olduğunu belirtmişlerdir.

2.5.1.3.2. Molar oranlar

Amonyum, magnezyum ve fosfor arasındaki oranlar strüvit oluşumunda kritik rol oynamaktadır. Farklı oranlar kullanılarak ürün verimini arttırmak ve işletme maliyetini düşürme şansı olmaktadır. Atık sularda PO_4^{3-} ve Mg^{+2} konsantrasyonları farklılık gösterebilmektedir bu nedenle eklenen değerler farklı olabilmektedir. Bu şekilde en iyi geri kazanım oranları araştırılmaktadır (Buchynska vd., 2017).

Shin ve Lee (1998), magnezyum tuzları kullanarak atık sudan amonyum ve fosfor giderimi üzerinde yaptıkları çalışmada N/P oranı üzerinden molar oranların etkisini incelemişlerdir. N/P oranı 2'nin üzerine çıktığı zaman giderim oranlarının lineer olarak azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca eşit molariteden başka

molar oranlarda strüvit çöktürmesinin önemsiz görülebileceğini söylemişlerdir. Magnezyum 1-2 mol aralığında olduğu zaman ise amonyum gideriminin çok etkili olduğunu gözlemlemişler ama en etkili mol değerinin 1,5 olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang vd. (2012), strüvit kristallerinin oluşumu için yaptıkları optimizasyon çalışmasında 1:1:1,2; 1:1:1,7; 1:1:2,2; 1:1:2,7; 1:1:4; 1:1:5 gibi farklı P:Mg:N molar oranlarda ve 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5 farklı pH değerlerinde ham domuz atık suyu ile çalışmışlardır. pH ayarlaması için ise 10M ve 1M'lık NaOH çözeltisi kullanmışlardır. 1:1:1,2 molar oranında en yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde etmişlerdir.

Gadekar ve Pullammanappallil (2010), strüvit çöktürmesi ile ilgili yaptıkları çalışmalarında $\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ oranının pH değerini etkilediğini göstererek molar oran 1:1:1 olduğunda optimum pH değerinin 8,5 olduğunu belirtmişlerdir.

Uysal vd. (2011), anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında strüvit çöktürmesi üzerine farklı Mg:N:P molar oranlarının etkisini incelemişlerdir pH 8,5'te Mg:N:P oranı 1:1:1 olduğunda % 99,7 $\text{PO}_4\text{-P}$ ve % 11,9 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde etmişlerdir. Mg molar oranını artırarak pH 8,5'te Mg:N:P molar oranı 1,5: 1:1 iken $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin % 20,9'a çıktığını ve pH 8,5'te Mg:N:P molar oranı 2: 1:1 olduğunda ise $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimini % 26,7 olarak gözlemlemişlerdir. Ayrıca pH 8,5'te Mg:N:P oranı 2:1:1,3 olduğunda % 99,8 $\text{PO}_4\text{-P}$ ve % 40,2 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde etmişlerdir.

Ren vd. (2015), çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma ünitesinin geri devir hattından alınan atık su ile strüvit optimizasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmalarında pH 9'da çalışmışlar ve 150 rpm karıştırma hızı kullanmışlardır. Mg:P molar oranı 2 olduğunda % 92,8 fosfat giderim verimi elde etmişlerdir.

2.5.1.3.3. Farklı magnezyum ve fosfat kaynakları

Strüvitin üç bileşeni arasındaki gerekli molar oranın karşılanması için çok miktarda fosfat ve magnezyum iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır, bu da atık sudan strüvit üretimi için harcamaların artmasına neden olmaktadır. Bu zor durumu çözmek için araştırmacılar, strüvit üretimi için düşük maliyetli malzemeler kullanılmasını önermektedirler. Örneğin düşük maliyetli magnezyum kaynağı olarak magnezit, bittern, deniz suyu kullanılabilir (Kwon vd., 2017). Bittern, deniz tuzundan sodyum klorürün kristalleştirilmesinden sonra kalan acı tuzların çözeltisidir. Bittern genellikle soya peynirinin yapımında kullanılır (Shin ve Lee, 1998).

Strüvit birincil nütrient olan azotun yanında ikincil nütrient olan magnezyum da içermektedir (Schipper vd. 2001). Magnezyum genelde suda bulunmadığı için dışarıdan Mg^{+2} eklenmesi gerekmektedir (Münch ve Barr, 2000; Jaffer vd. 2002; Ren vd., 2015). Magnezyum kaynağı olarak genellikle $MgCl_2$ ve $Mg(OH)_2$ kullanılmaktadır. $MgCl_2$ daha yaygın kullanılmaktadır çünkü daha kısa bekleme süresi vardır ve daha hızlı kimyasal reaksiyon göstermektedir. $Mg(OH)_2$ ise magnezyum kaynağı olmasının yanında eş zamanlı olarak pH'ın düzenlemesini de sağlamaktadır ve daha ucuzdur (Jaffer vd., 2002; Münch ve Barr, 2000).

Strüvit oluşumu azot giderimi üzerine odaklandığında çok büyük miktarlarda fosfat gerekmektedir. Araştırmacılar genellikle fosfatın saf kimyasal reaktifleri olarak H_3PO_4 , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ve K_2HPO_4 dâhil olmak üzere çeşitli fosfat kaynakları kullanmaktadırlar (Zhang vd., 2012; Kwon vd., 2017).

Magnezyum tuzları ile besi maddelerinin giderimi üzerine bir çalışmada magnezyum kaynağı olarak bittern, deniz suyu ve $MgCl_2$ kullanıldığında, amonyum giderimi sırasıyla % 72, % 62 ve % 83 olarak elde edilmiş ve fosfor giderimi ise sırasıyla % 99, % 95 ve % 97 olarak bulunmuştur. Bu çalışma bittern ve deniz suyunun $MgCl_2$ kadar amonyum gideriminde benzer şekilde etki edebileceğini ortaya koymuştur. Fosfor gideriminde ise bittern ve deniz suyu daha etkili olmuştur. Araştırmacılar bittern ve deniz suyunun içinde bulunan kalsiyum gibi diğer metal iyonlarının varlığından dolayı giderim verimlerinin yüksek olabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışma bittern ve deniz suyunun iyi bir

magnezyum kaynağı olabileceğini göstermiştir. Deniz suyunun taşıma maliyetleri göz önüne alındığında bittern, deniz suyuna göre daha fazla bölgede rahatlıkla kullanılabilir bir magnezyum kaynağı olarak öne çıkmaktadır (Shin ve Lee, 1998).

Çelen ve Türker (2001), anaerobik çürütücü çıkış suyundan strüvit elde ederek amonyum geri kazanımı üzerinde çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada atık suyun kompozisyonunun önemli olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında Mg kaynağı olarak $MgCl_2$ ve MgO , fosfor kaynağı olarak ise H_3PO_4 (fosforik asit) kullanmışlardır. Mg kaynağı olarak MgO kullandıklarında N:P oranını 1:1,2 olarak sabit tutup Mg oranını 1,2 ile 1,6 arasında değiştirmişler ve çalışmalarının sonucunda Mg oranı arttıkça NH_4 gideriminin % 57,8'den % 68,8'e çıktığını gözlemlemişlerdir. Ancak çalışmalarında her iki Mg kaynağını aynı şartlarda Mg:N:P molar oranı 1,2:1:1,2 olacak şekilde yürüttüklerinde MgO kullandıklarında amonyum giderim verimi % 48-58 aralığında kalırken $MgCl_2$ ile bu verimin % 95'e çıktığını görmüşlerdir. Aynı zamanda $MgCl_2$ ve MgO , pH ayarlamasına etki etmektedirler. Çelen ve Türker (2001), yine aynı çalışmalarında bu etkiyi göstermek için farklı pH değerlerinde pH ayarlamasında kullanılan NaOH miktarını belirlemişlerdir. pH 9'da Mg kaynağı olarak MgO kullandıklarında 3,5 mL NaOH tüketimi olduğunu bulmuşlardır, Mg kaynağı olarak $MgCl_2$ kullandıklarında ise NaOH tüketiminin 6 mL olduğunu gözlemlemişlerdir.

Huang vd. (2015), kimyasal çöktürme ile aktif çamurun anaerobik çürütücüdeki üst suyundan azot ve fosfor geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında kimyasal çöktürme için $AlCl_3$, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ kullanmışlar ve fosfor geri kazanımına olan etkilerini incelemişlerdir. Optimum pH değerinde etkili metal tuzunun $MgCl_2$ olduğu daha sonrada sırasıyla $CaCl_2$ ve $AlCl_3$ olduğunu gözlemlemişlerdir. Düşük maliyetli MgO kullanılarak strüvit çöktürmesi ile hava sıyırıcılarının kombine bir şekilde kullanıldıklarında üst sudan toplam azot geri kazanımının yaklaşık olarak % 50'den % 100'e kadar artma olasılığı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında kombine prosesler ile toplam fosfor geri kazanımının maliyetini kg başına 0,38 dolar olduğunu ve bu değerin fosfat kayalarından fosforun çıkarılması için gerekli maliyetten daha düşük olduğunu açıklamışlardır.

2.5.1.3.4. Karıştırma hızı ve reaksiyon süresi

Strüvit oluşumunun gerçekleşmesinde Mg^{+2} , NH_4^+ , ve PO_4^+ iyonları arasında meydana gelen reaksiyonda gerekli olan denge süresinin kurulabilmesi için geçen süre, reaksiyon süresi olarak tanımlanmaktadır (Çelen ve Türker, 2001).

Büyümenin ve çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için öncelikle magnezyum, amonyum ve fosfat iyonlarının strüvit çekirdeklerine taşınması gerekmektedir. Bunun için enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ihtiyacı genellikle karıştırma yapılarak sağlanmaktadır. Karıştırma ile CO_2 çıkışı meydana gelmektedir ve bu pH azalmasına sebep olmaktadır. Karıştırma aynı zamanda homojenlik sağlamak için kullanılabilir (Demir, 2013).

Zhang vd. (2012), domuz atık suları ile yaptıkları strüvit kristallerinin optimizasyon çalışmasında karıştırma hızının ve reaksiyon süresinin etkisini incelemişlerdir. 160 ve 400 rpm karıştırma hızlarında ve 5, 10, 30, 60 dakika reaksiyon süresinde çalışmışlardır. 5 dakika reaksiyon süresinde 160 ve 400 rpm karıştırma hızlarında NH_4-N giderim verimlerini sırasıyla % 31,4 ve % 37,3 olarak gözlemlemişlerdir. 160 ve 400 rpm karıştırma hızlarında 60 dakikada ise NH_4-N giderim verimlerini sırasıyla % 41,6 ve % 43,5 olarak bulmuşlardır. Ayrıca, bu çalışmada karıştırma hızı arttıkça, MAP çökeltimi sırasında NH_4-N 'nin uçucu hale gelmesini büyük ölçüde etkilediğini, fakat karıştırma hızının MAP çökeltmesindeki NH_4-N giderim etkinliği üzerinde çok az etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır.

Literatürde yapılan bir çalışmada 10-40 dakika arasında bir süre MAP çöktürmesi için yeterli görülmüştür (Schulze ve Rettmer, 1991). Strüvit çöktürmesinin kok ve azot endüstrisi atık sularında uygulandığı bir diğer çalışmada en uygun reaksiyon süresinin 25 dakika olduğu belirlenmiştir (Zydbiewska ve Kula, 1991).

Shin ve Lee (1998), magnezyum tuzları kullanarak atık sudan besi maddelerinin giderimi çalışmalarında amonyum ve fosfor giderimi üzerinde reaksiyon süresinin etkisini araştırmışlardır. 1-60 dk aralığında çalışmışlar ve yeterli reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken sürenin en az 10 dk olduğunu

bulmuşlardır. Reaksiyon süresi 30 dk olduğunda amonyum ve fosfor giderim verimlerini sırasıyla % 67 ve % 98 olarak elde etmişlerdir. Ancak 60 dk reaksiyon süresinde sıvıda kalan fosfor miktarının arttığını gözlemlemişler ve bunun sebebini MAP çökeltilerinin çözünme özelliğinden olabileceği şeklinde yorumlamışlardır.

Stratful vd. (2001), strüvitin çökelebilmesi için pH 10'da çalışmışlar ve stoikiyometrik olarak iyon konsantrasyonunda artış görmüşlerdir bu da kristal verimini arttırmıştır. NH_4^+ konsantrasyonlarının artması çökelmenin olmasını sağlamıştır. Reaksiyon süresi 1 dakikadan 180 dakikaya çıkarıldığında kristal büyüklükleri ise 0,1 mm'den 3 mm'ye artmıştır. Çelen ve Türker (2001), anaerobik çürütücü çıkışından alınan atık su ile amonyağın strüvit olarak geri kazanımı üzerine yaptıkları çalışmada MgCl_2 ve MgO gibi farklı magnezyum kaynakları kullansalar bile güvenli reaksiyon süresini 40 dk olarak bulmuşlardır.

2.5.1.3.5. Yabancı iyonlar

Literatürde belirtildiği gibi, atık suda bulunan yabancı iyonların varlığı, çökeltilen mineralin saflığını etkilemektedir (Schulze-Rettmer, 1991; Le Corre vd., 2005; Wang vd., 2005; Yılmazel vd., 2011). Strüvit kristallerinin oluşumu için sentetik olmayan atık su kullanıldığında atık suda Ca^{2+} , CO_3^{2-} , askıda katılar ve ağır metaller gibi yabancı iyonların etkisinden söz edilmektedir (Zhang vd., 2017). Strüviti oluşturan bileşenlerden (N, P, Mg) farklı olarak atık suda K ve Ca gibi iyonlar farklı türde yapılar meydana getirerek strüvit çöktürmesini etkilemektedir (Yılmazel vd., 2011). Yabancı iyonların etkisini azaltmak ya da önlemek için reaksiyona giren maddelerin bir veya birkaçının fazla dozlanması bu etkiyi önleyebilmektedir (Tünay vd., 1999).

Ca^{2+} fosfor giderimine etki ederek $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çökelti oluşturmaktadır (Moerman vd., 2009). Bu durum aynı zamanda strüvit kristallerinin boyutunu azaltmaktadır. Bu sırada, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tozunun önemli bir kısmı atık su ile beraber kolayca dışarı atılmakta ve su kalitesini azaltmaktadır (Zhang vd., 2017).

Ayrıca Ca^{2+} , Mg^{2+} ile rekabet edeceğinden pH 9'da $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve CaHPO_4 çökeltilerini oluşturmaları beklenmektedir (Le Corre vd., 2005). $\text{Mg}:\text{Ca}$ konsantrasyonlarının molar oranı 0,5:1 olduğu durumda ise strüvit oluşumu yabancı iyonlar tarafından inhibe edilmektedir (Yılmaz vd., 2011) ve çoğunlukla amorphous calcium phosphate oluşmaktadır (Pastor vd., 2008).

K, potasyum strüvit (K-MAP, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oluşturarak strüvit oluşumunu etkilemektedir. Bazı araştırmacılar K-MAP oluşumunun düşük $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonlarında olabileceğini belirtmişlerdir (Yılmaz vd., 2011).

CO_3^{2-} konsantrasyonlarının artması ile strüvit oluşumunun doygunluk derecesinin azaldığı bilinmektedir. CO_3^{2-} iyonu Mg^{2+} ile kolayca birleşeceğinden çözeltideki iyon doygunluğunu arttırarak strüvit için kullanılan Mg^{2+} iyonunun konsantrasyonunu azaltmaktadır (Zhang vd., 2009).

Suzuki vd. (2007), yaptıkları çalışmada negatif yüklü askıda katıların alkali ortamda NH_4^+ ve Mg^{2+} iyonlarını absorbe ettiğini ve bu durumun strüvit kristal oranını geciktirdiğini göstermişlerdir.

Muryanto vd. (2014), yaptıkları çalışmada Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının strüvit kristalleri üzerine etkisini incelemişler ve bu iyonların strüvitin büyümesini ve çekirdeklenme oranını geciktirdiğini göstermişlerdir.

2.5.1.3.6. Dolgu malzemesi

Strüvit kristalleşmesi için endüstriyel ölçekte ve laboratuvar ölçekte yapılan bazı çalışmalarda ponza, kum vb. dolgu malzemeleri de kullanılabilir. Dolgu maddesi kullanılmasının amacı ise strüvit kristallerinin dolgu malzemesi üzerine yapışarak dolgu maddesinin yüzeyinde büyüebilmesidir (Nieminen, 2010).

Battistoni vd. (1997), akışkan yataklı reaktörde strüvit ile anaerobik çürütücü çamurunun üst suyundan fosfat gideriminin uygulanabilirliği üzerinde çalışmışlardır. Aşı maddesi olarak kuvars kumu kullanarak kimyasal eklemeyen kristal oluşturmaya çalışmışlar. Anaerobik üst suyunda 18-164 mg/L fosfor konsantrasyonu ile % 53-81 fosfor giderimi elde etmişlerdir.

Dolgu malzemesi daha çok endüstriyel ölçekteki çalışmalarda kullanılmakta olup endüstriyel ölçek için tasarlanan Crystalactor prosesinde kullanılmaktadır. Bu proseste dolgu malzemesi kum ya da çeşitli mineraller olabilmektedir. Eklenilen kimyasala göre ise elde edilen ana ürün strüvit formunda ya da kalsiyum fosfat şeklinde elde edilebilmektedir (Giesen, 2009a). Cornel ve Schaum (2009), dolgu maddesi ile bu proseste çalıştıklarında %70-80 PO₄-P oranında geri kazanım yapılabileceğini göstermişlerdir.

Regy vd. (2001), yaptıkları strüvit ile fosfat geri kazanımı çalışmalarında iki çeşit dolgu malzemesi kullanmışlardır. Bu malzemelerden bir tanesi kum diğeri ise Unitika şirketi tarafından yapılmış strüvit kristalleri için tasarlanmış olan özel maddedir. Kullandıkları malzemenin sadece boyutları farklıdır. Dolgu malzemelerinin kullanılan miktarını optimize etmeye çalışarak strüvit formunda geri kazanım miktarını arttırmaya çalışmışlardır. Karıştırma hızının strüvitin kum üzerinde büyümesini etkilediğini belirterek, optimum koşullarda çekirdeklenme üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kum üzerinde çekirdeklenme oluşumunun az ve büyümenin meydana gelmediğini gözlemlemişlerdir. Unitika şirketi tarafından tasarlanan dolgu maddesinde ise karıştırma hızının çok yüksek olmasından kaynaklanan sorunların ortaya çıktığını ve bu sebeple çekirdeklenmenin olamadığını gözlemlemişlerdir.

Le Corre vd. (2009), dolgu maddesi olarak metalik elekli sistem kullanımının fosfor geri kazanımına etkisini incelemişler ve optimum koşullar altında % 81 fosfor giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda ise metalik sistemin fosfor geri kazanımında kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir. Literatürde yer alan çalışmalar göz önünde bulundurularak bu çalışmada dolgu maddesinin strüvit oluşumuna etkisi de incelenecektir.

Liu vd. (2014), yaptıkları fosfor geri kazanımı çalışmalarında dolgu maddesinin etkisi ve bekleme süresinin etkisini incelemişlerdir. Dolgu malzemesi olarak ise zeolit ve moleküler elek kullanmışlardır. Bu dolgu malzemelerinin fosfor giderimini değil strüvit kristallerinin büyüklüğünü etkilediğini gözlemlemişleridir. Yaptıkları çalışmada 1 ile 2 saat bekleme süresi sonunda strüvit geri kazanımının % 90 civarında olduğunu belirtmişlerdir.

2.5.1.4. Strüvitin gübre özelliği

Gübre olarak strüvit kullanılması ilk olarak 1857 yılında Murray tarafından önerilmiştir (Bridger vd., 1962). Gübre olarak strüvit, basit, konsantre, granüllü, ve kokusuz olduğundan strüvitin saf olarak üretilmesi ve kullanılması kolay olmaktadır (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000). Tarla bitkilerinin yanı sıra, strüvit, saksı bitkileri, bahçeler ve süs bitkileri için de gübre olarak kullanılmıştır. Gübre olarak kullanılan saf strüvitteki N, P₂O₅, K₂O ve Mg içeriği oranları sırasıyla 5.7:29:0:16.4 şeklindedir (Westerman, 2009). Strüvitin P içeriği, kaynak ve üretim yöntemine bağlı olarak genellikle % 11-26 aralığında kalmakta; bunların % 1-2'si suda çözünmekte ve geri kalanı ise asit ile çözünmektedir (Johnston ve Richards, 2003; Bridger vd., 1962).

Strüvit, birincil nütrientler olan fosfor ve azotun yanında ikincil nütrient olan magnezyum da içermektedir. Bundan dolayı gübre endüstrisi için strüvit olarak fosforun geri kazanımının yapılması faydalı olmaktadır (Schipper vd. 2001). Ayrıca Strüvit, amonyum (NH₄⁺) ve potasyum (K⁺) ile oluşabilmektedir ve potasyum ile oluştuğunda Potasyum-Strüvit (K-Strüvit) adını almaktadır. Kimyasal formülü ise (MgKPO₄.6H₂O) olup yine gübre niteliği taşımaktadır (Yi vd., 2005).

Üstelik strüvit, yağmurla bile kolayca yıkanmaz çünkü zayıf asidik suda strüvitin çözünürlüğü 100 mL'de 0,33 gramdır. Bu yavaş salınımlı özelliğinden dolayı, strüvitin kullanımı, gübrelerin neden olduğu noktasal olmayan kirliliklerin azaltılmasında yararlı olabilir (Kwon vd., 2017).

Strüvit gübresinin en avantajlı özelliği, besleyici madde bırakma oranının yavaş olması şeklinde belirtilmiştir. Strüvit, 0 °C'de 100 mL suda 0,02 gr çözünürlüğü ile suda az çözünür ve toprağın içine yavaşça süzülerek eriyip saf hale gelmektedir (Li ve Zhao, 2002; Negrea vd., 2010). Strüvitin gübre etkisi topraktaki çözünürlük ve emme özelliklerinin farklılıkları nedeniyle toprak tipine göre değişmektedir Strüvitin, en etkili olduğu topraklar düşük pH değerine sahip topraklardır; yüksek pH değerine sahip topraklarda ise etkisi sınırlı olmaktadır. Strüvitin çözünabilirliği asidik koşullar altında iyileştirilebilmekte ve böylece gübre verimliliği artabilmektedir. Asidik koşullar, topraktaki fosfor

emilmesinin artmasına sebep olmaktadır ve bunun sonucunda topraktaki çözünübilirlik ve elverişlilik artmaktadır (Bowden vd., 1980). Örneğin, Le Corre vd. (2009), yaptıkları çalışmalarında strüvitin topraktaki çözünübilirliğinin 8,2-8,8 pH aralığında en az 0,040 mM olduğunu belirtmişlerdir.

MAP prosesi iki temel işletim şartına bağlı olduğu açıklanmaktadır. Birincisi reaktör içindeki magnezyum, amonyum ve fosfat oranıdır. İkincisi ise reaktördeki pH değeridir. MAP kristalleri aynı zamanda gübre özelliği taşımaktadır ve gübre olarak MAP kristallerinin avantajları şunlardır: çözünabilen gübreler ile karşılaştırıldıklarında özütme gereke kalmadan bitkiler tarafından alınabilmektedir çünkü içeriklerindeki nütrientlerin küçük oranlarla salınımı gerçekleşmektedir. Çok az sıklıkla uygulamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Gübre yakıtı, yüksek oranlarla uygulansa bile bir problem teşkil etmezler (Münch ve Barr, 2000).

Strüviti gübre olarak kullanarak 20 farklı bitki üzerinde çalışan çeşitli araştırmacıların çalışmalarına göre strüvit kaynağı ve toprak çeşidi strüvitin gübre özelliğini etkilemektedir. Ghosh vd. (1996), yaptıkları çalışmada nohut bitkisini kullanmışlar, strüvit gübresi kullanarak strüvitin verimliliğine bakmışlardır. Strüvit kaynağı olarak sentetik su kullanmışlar ve asitli toprak tercih etmişlerdir. Kimyasal gübre etkisi ile hemen hemen aynı ya da daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Mısır bitkisi ile çalışan araştırmacılar, çeşitli strüvit kaynakları ile çalışmışlar ve etkilerini araştırmışlardır, bu çalışmalara göre Barak ve Stafford (2006), strüvit gübresinin kimyasal gübre ile karşılaştırıldığında daha verimli olduğunu bulmuşlardır.

Li ve Zhao (2003), çöp sızıntı sularından elde ettikleri strüvit (pH=9 ve Mg:N:P =1:1:1) ile Çin lahanası, Çin pazısı ve iki çeşit su ıspanağı (spinach ve convolvulus) olmak üzere dört farklı bitki ile saksı denemesi çalışması yapmışlardır. Çalışmalarında 2,8 gr strüvit ekledikleri gübreli saksı ile kontrol saksısını karşılaştırmışlardır. Hem yaş hem de kuru ağırlık olarak kontrol saksısına göre en fazla gelişimi su ıspanağı (convolvulus) göstermiştir. Ayrıca çalışmalarında su

ıspanağı (spinach) için farklı strüvit dozlarındaki gelişimini test etmişlerdir. 2,8 gr strüvit ile başlayarak sırasıyla 5,6 gr, 8,4 gr, 22,4 gr aşırı strüvit dozlarını kullanmışlardır. 2 kg bahçe toprağına belirtilen dozlarda strüvit ilavesi yaparak 33 gün boyunca bitkilerin gelişimini gözlemlemişlerdir. Yaş ağırlıklarını karşılaştırdıklarında su ıspanağının en fazla gelişimin 5,6 gr strüvit eklenen saksıda olduğunu görmüşlerdir.

Ganrot vd. (2007), buğday bitkisi üzerinde strüvit gübresini kullanmışlar ve strüvit kaynağı olarak üre kullanmışlardır. Toprak tipini ise kuvars kum olarak seçmişlerdir. Çalışmalarının sonucuna göre strüvit gübresinin buğday bitkisi üzerinde kimyasal gübreden % 50 daha az kuru ağırlığa sahip olduğunu belirtmişler ve azot içeriğinin ise kimyasal gübreden daha düşük olduğunu eklemişlerdir.

Massey vd. (2009), yaptıkları çalışmada buğday bitkisinin üzerinde strüvit gübresinin etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında strüvit kaynağı olarak süt endüstrisi atık suyu kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda ise strüvit gübresi ile kimyasal gübrenin etkisinin benzer olduğunu bulmuşlardır. Liu vd. (2011), yaptıkları çalışmada ise farklı bir strüvit kaynağı kullandığı için kimyasal gübre ile strüvit gübresinin etkisinin benzer olduğunu belirtmişlerdir.

Yetilmezsoy vd. (2013), bahçe toprağına ekilen farklı bitkilerin (roka, dereotu, rezene, maydanoz) strüvit gübresi ile büyümelerini gözlemlemişlerdir. Ekledikleri strüvit gübresinin bitkiler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Her bir bitki için bir adet kontrol saksısı ve bir adet 1,2 gr strüvit (tavuk gübresinin anaerobik atık suyunu kullanmışlardır, $Mg^{+2}:NH_4^+-N:PO_4-P^{-3}=1:1:1$) ekledikleri saksıda denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Strüvit ekledikleri saksılardaki büyüme ile kontrol saksılarındaki büyümeleri karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında 450 gr bahçe toprağına 1 gr tohum ekerek saksı denemelerini yürütmüşlerdir. 15 gün sonra büyüyen bitkileri hasat ettiklerinde saksılardaki en uzun gelişen 3 bitkiyi alarak değerlendirmelerini yapmışlardır. Roka bitkisi için 1,2 gr strüvit kullandıklarında kontrol saksısına göre yaş ağırlık artışının % 405 olduğunu görmüşlerdir. Yaş ağırlık olarak en fazla gelişen bitkinin ise rezene olduğunu görmüşlerdir. Bitkilerin kuru ağırlıklarını sırasıyla % 488, % 191, %

379 ve % 208 olarak bulmuşlardır. Çalışma bulgularının sonucunda strüvitin tarımsal amaçlı salınım gübresi olarak kullanılabileceğini onaylamışlardır.

Uysal vd. (2014), strüvit çöktürmesinin olası uygulamalarını göstermek amacıyla yaptıkları çalışmalarında yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu içeren maya endüstrisinin çıkış suyundan elde edilen strüviti gübre olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında mısır ve domates bitkileri üzerinde farklı dozlarda strüvit (tekli, ikili, üçlü ve dördü) kullanarak büyümelerini izlemişlerdir. Hem mısır hem de domates bitkisi için azot ve fosfor alımının, azot, fosfor ve potasyum içeren gübreye kıyasla ikili, üçlü ve dördü strüvit dozlarında önemli ölçüde yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Her iki bitkinin nütrient içeriğine ve kuru ağırlığına bağlı olarak en etkili dozun ikili strüvit dozu olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde yapılan çalışmalar gösteriyor ki strüvitin içeriğinde düşük oranda ağır metaller ve diğer kirleticiler bulunmaktadır (Battistoni, 2000; Nawa 2009; Kern vd., 2008). Nütrientler bitkilerde çözünabilir formda bulunmaktadır ve bu da strüvit kristalini tarımda kullanılmaya elverişli hale getirmektedir. Kern vd. (2008), yaptıkları çalışmada strüvitin suda çözünabilirliğinin % 3,6 ve sitrik asit çözeltisinde çözünabilirliğinin % 98,8 olduğunu bulmuşlar ve mısır ve buğday bitkilerinde fosfor alınımının sırasıyla % 66,7 ve % 85,9 olduğunu görmüşlerdir.

2.5.2. Potasyum strüvit (K-Strüvit)

Magnezyum potasyum fosfat heksahidrat ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bilinen adı ile potasyum strüvit (K-strüvit), iyon büyüklüğü 1,48 Å olan NH_4^+ iyonunun daha küçük iyon büyüklüğüne (1,33 Å) sahip olan K^+ iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşmaktadır (Banks vd., 1975). Uluslararası Mineraloji Derneği, Yeni Mineraller ve Mineral İsimleri Komisyonu tarafından 2003 yılında onaylanan yeni bir inorganik fosfat mineralidir (Burke ve Ferraris, 2004). K-strüvit, yapılan bir dizi çalışma sonucunda strüvitinkine benzer kristalografik özelliklere sahip olduğu belirlenmiş ayrıca birden fazla besin elementi (potasyum (K), fosfor (P) ve magnezyum (Mg)) içerdiğinden strüvit gibi verimli bir gübre olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Lozano vd., 1999; Xu vd., 2011; Xu vd., 2015).

K-strüvitin kimyasal ve fiziksel özellikleri strüvitinkine benzer şekildedir. K-strüvitin, beyazımsı ve şeffaf görünümüne sahip iğne şekilli kristal yapıda olduğu belirtilmiştir (Graeser vd., 2008). Strüvitin (MAP) çözünürlük sabiti bilinirken ($10^{-13,26}$), K-strüvitin çözünürlük sabiti için sınırlı bilgi bulunmaktadır. Luff ve Reed (1980), K-strüvit için çözünürlük sabitinin $10^{-11,7}$ olduğunu; Taylor vd. (1963), çözünürlük sabitinin $10^{-13,26}$ olduğunu ve Xu vd. (2015), K-strüvitin çözünürlük sabitinin $10^{-12,2}$ olduğunu rapor etmişlerdir. Çözünürlük ve kristalleşme kinetiği hakkındaki düşünceleri netleştirmek için ve en uygun K-strüvit üretimini gerçekleştirmek için amonyağın geri kazanım ortamından mümkün olduğunca uzaklaştırılması önerilmektedir (Shih ve Yan, 2016).

Tarımda bir diğer önemli besin maddesi olan K, tüketimi artan potasyum hidrat (kalya taşı) cevherinden üretilmektedir. Fosfor kaynakları örneğinde olduğu gibi, potasyumun atıklardan elde edilmesi, bazı bölgelerdeki potasyum mineralinin azlığı nedeniyle giderek ilgi çekmektedir. K-strüvit, hem K hem de P içerdiği için atıksulardan besin geri dönüşümünde umut verici bir ürün olarak değerlendirilmektedir (Shih ve Yan, 2016).

Xu vd. (2011), sentetik üreden K-strüvit çökeltimi potansiyelini araştırmışlardır. Çalışmalarını laboratuvar ölçekli olarak yürütmüşlerdir. Çalışmalarının sonucu, atıksudan amonyumun giderilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Strüvit oluşum reaksiyonlarının, K-strüvit oluşum reaksiyonlarından daha hızlı gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca strüvitin, K-strüvitten daha önce çökeldiği sonucunu bulmuşlardır. K-strüvitin, çözeltinin pH değerinden, Mg:K:P molar oranından ve çözeltide yabancı iyon etkisi yaratan sodyum iyonlarının varlığından kolayca etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Ancak ideal şartları belirledikten sonra (pH:10 ve Mg:K:P/2:1:2) % 77 P ve % 98 K giderimi elde etmişlerdir.

K-strüvit çöktürmesi için en uygun pH aralığının 9-11 değerleri arasında olduğu belirtilmiştir. Yüksek konsantrasyonda Ca^{2+} , NH_4^+ ve Na^+ gibi yabancı iyonlar içeren çamur çürütücüsünün sıvısında K-strüvitin düşük rekabet gücüne sahip olduğu gözlemlenmiştir (Shih ve Yan, 2016).

Barat vd. (2009), anaerobik çürütücü reaktörü için yaptıkları termodinamik hesaplar sonucunda pH değerini arttırdıklarında HAP ve MAP oluşabileceğini göstermişlerdir ancak K-strüvit çöktürmesine rastlamamışlardır. Bu durum K-strüvitin rekabet gücünün zayıf olduğunu göstermektedir.

K-strüvit çöktürmesinde $\text{NH}_4^+:\text{K}^+$ molar oranı önemli olarak görülmektedir. Çünkü strüvit oluşumunun K-strüvit oluşumundan daha çabuk olması sebebiyle K-strüvit çoğunlukla denitrifiye edilmiş idrar atıklarından elde edilmektedir (Shih ve Yan, 2016). Bu durum, K-strüvit eldesini zorlaştırmaktadır.

2.5.3. Hidroksiapatit

Kalsiyum fosfatlar, kimya, biyoloji, tıp ve jeolojiyi içeren disiplinlerarası bir bilim alanında büyük ilgi çeken bileşiklerdir. Yaygın olarak bilinen kalsiyum fosfat tuzu hidroksiapatittir (HAP) (Koutsopoulos, 2002).

Kalsiyum, fosfat ile Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Amorphous Calcium Phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Monetite (CaHPO_4) ve Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) gibi formlarda kalsiyum kristalleri oluşabilmektedir (Nieminen, 2010). Kalsiyum fosfat çöktürmesi için genellikle hidroksiapatit (HAP, Hydroxyapatite) formu tercih edilmektedir. Son ürün olarak oluşan diğer kalsiyum fosfat çökelti türleri ise pH değerine bağlı olarak değişmektedir ve hidroksiapatit formunun termodinamik olarak dönüşümü ile oluşmaktadır (Desmidt vd., 2015; Melia vd., 2017).

Hidroksiapatit ve strüvit bileşikleri suda az çözünme özelliğine sahip bileşikler olarak bilinmektedirler. Katı halde ve yüksek saflıkta çöktürebilmektedirler. Bu bileşikler atıksulardan geri kazanım yapılabilecek en uygun ortafosfat formlarıdır (Yiğit ve Mazlum, 2006).

Hydroxyapatite (HAP, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$, Ca^{2+} varlığında ve yüksek pH değerinde (pH=10) oluşmaktadır (Rittmann vd., 2011). HAP oluşumu Eşitlik 2.9'da gösterilmektedir (Yang vd., 2016).



Kalsiyum fosfat, düşük konsantrasyonlarda eş zamanlı olarak çökeltme göstermemektedir. Atık sulara, çeşitli iyonlar bulunmaktadır bu yüzden kalsiyum fosfatın çökeltmesi çok yüksek miktarda bileşen iyonlarının aşırı doymasını gerektirmektedir. Bu sebeple, kalsiyum fosfat çöktürmesi çoğunlukla dolgu maddesi kullanımını gerektirmektedir. Dolgu maddesi olarak kum veya kalsiyum silikat kristalleri kullanılabilir (Cornel ve Schaum, 2009).

Aşırı doymuş çözeltilerden HAP elde edilmesi düşük maliyetli ve kolay olması açısından büyük bir avantaja sahiptir. Ancak sitokiyomerik olarak karbonat, hidrojen fosfat, potasyum, sodyum, nitrat ve klorid gibi yabancı iyonların etkisiyle oluşum yapısı kolayca değişebilmekte ve farklı türler oluşabilmektedir (Koutsopoulos, 2002).

Liu vd. (2001), sentetik çözelti kullanarak pH 10-11 aralığında HAP oluşumunu incelemişlerdir. 35 °C'de ve Ca:P molar oranının 1,5'ten az olduğunda 10 dakikada HAP oluşumunu gözlemlemişler ancak Ca:P molar oranı arttığında oluşumun yavaşladığını belirtmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda HAP oluşumlarının morfoloik yapısı etkilenebildiğini göstermişlerdir. 15 °C'de 10 nm olan HAP partikül büyüklüğü 60 °C'de 100 nm büyüklüğe ulaşmaktadır. Saf olarak HAP oluşumunun meydana gelebilmesi için sıcaklığın ve zamanın önemine dikkat çekmişlerdir. HAP oluşumunun morfolojik yapısını etkileyen faktörlerden herhangi birinde sapma meydana gelmesi durumunda farklı türde kalsiyum fosfat oluşumu ile karşılaşılabilirliğini belirtmişlerdir. Benzer bir ifadeyi Koutsopoulos (2002) kullanmıştır.

Yiğit ve Mazlum (2006), kesikli işletim durumunda kimyasal çöktürme işlemi ile atıksudan fosfat geri kazanım potansiyelini araştırmışlardır. Çalışmalarında 20 °C ve 25 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde apatit oluşumunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında daha kısa zaman diliminde HAP oluşumu gözleyebilmek

için dolgu maddesi olarak bentonit kullanmışlardır. alışmalarında farklı çalkalama sürelerinde denemeler yapmışlardır. 1-3 saat arası çalkalama ile çok düşük kalsiyum ve fosfat giderim verimi elde etmişler ve apatit oluşmadığı şeklinde yorum yapmışlardır. Ancak optimum bentonit dozu belirlendikten sonra pH 9,5 değerinde ve 6 saat çalkalama süresi sonunda giderim verimlerinin arttığını ve HAP oluşumunun gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Ancak bentonit dolgu malzemesi olarak kullanıldığında pH 9,5 değerinde çalkalama süresinin 1 saate düştüğünü görmüşlerdir.

Kalsiyum fosfat kimyasal çöktürmesi sonucunda elde edilen HAP ürünü, fosfat kayası ile benzer özellik taşımaktadır. Bu özelliği sayesinde endüstride ham madde olarak ve tarımda doğrudan gübre olarak kullanılabilmektedir (Lee vd., 2018).

Lee vd. (2018), kalsiyum silikat hidrat kullanarak arıtma çamurlarından fosfor geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Arıtma çamurunu asit ve baz kullanarak parçalamışlar ve fosforca zengin sıvı faz elde etmişlerdir. Sıvı fazdan CSH, Ca(OH)_2 ve CaCl_2 gibi çeşitli kalsiyum bileşikleri kullanarak fosfor geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Fosfor geri kazanım işleminden sonra elde ettikleri CSH kristallerini 60 C’de 18 saat boyunca kurutmuşlardır. Kurutma işleminden sonra çökeltinin faz kompozisyonunu belirlemek için XRD işlemi gerçekleştirmişlerdir. XRD eşleşme sonucunda çökeltinin $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Brushite), SiO_2 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaO , AlO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi bileşiklerden oluştuğunu görmüşlerdir. alışmalarında HAP şeklinde fosfor geri kazanımı yapılırken kalsiyum tuzlarının başka türlerinin oluşabileceğine dikkat çekmişlerdir. alışmalarını sonucunda elde ettikleri keltide % 43,1 Brushite içerdiğini tespit etmişler ve bu çökeltinin gübre olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Literatürde yapılan birçok çalışmada strüvit olarak fosfor geri kazanımının HAP olarak geri kazanımına göre daha elverişli olduğu vurgulanmaktadır. Bu çalışmalarda strüvit kristallerinin kolay çökelebilir olması ne çıkmaktadır. Ayrıca HAP kristallerinin morfolojik yapısının kolayca etkilenebilir olması kararlılığını etkilemektedir. Çalışmalarda HAP çöktürmesinde giderim verimini arttırmak ve kristallerin keltimini hızlandırmak için dolgu malzemesinin

gerekli olduğu görülmektedir (Yiğit ve Mazlum, 2006; Cornel ve Schaum, 2009; Rittmann vd., 2011; Yang vd., 2016; Melia vd., 2017; Lee vd., 2018).

2.6. Strüvitin Gübre Özelliğinin Değerlendirilmesi

2.6.1. Fitotoksisite değerlendirmesi

Toksisite testleri, sucul ortamlar için atık zehirliliğini, çevre koşullarına uygunluğunu ve atıksuların deşarj oranlarını belirlemek için kullanılmaktadır (Aydın ve Kara, 2006). Fitotoksisite ise bitki büyümesini olumsuz yönde etkileyen malzemenin durumunun veya kalitesinin anlaşılması için kullanılmaktadır (Barral ve Paradelo, 2011). Sucul ortamlar için genellikle balık zehirlilik testi, bitki zehirlilik testi ve bakteri zehirlilik testi gibi toksisite testleri kullanılmaktadır (Atwater vd., 1983; Wang ve Williams, 1988; Han vd., 2006; Aydın ve Kara, 2006). Ancak gübre, kompost gibi katı ortamlar için genellikle tohum çimlenme testi tercih edilmektedir (Zucconi vd., 1981b; Barral ve Paradelo, 2011).

2.6.1.1. Tohum çimlenme testi

Fitotoksisite, büyüme şartlarındaki yetersizlik, özel maddelerin etkisi, diğer olumsuz etkiler ya da bitki büyümesinin yavaşlaması gibi sebeplerle çimlenmede meydana gelen gecikmeler olarak tanımlanabilmektedir. Ayrıca, belirli bir maddeye cevap olarak bitkilerin normal büyüme ve görünüm düzenlerinden zararlı sapmalar olarak da tanımlanabilmektedir. Bu kavram gübrelerle uygulanırsa, fitotoksisite, bitki büyümesini olumsuz yönde etkileyen malzemenin durumu veya kalitesi olarak anlaşılabilir. Tüm gübre uygulamaları, bitkilerle temasını göz önüne aldığından, fitotoksisite, tarımsal amaçlar, peyzaj ve çevre uygulamaları için kalite ve uygunluğunu değerlendirmekte kullanılan en önemli kriterlerden biri olarak görülmektedir. Fitotoksisite değerlendirmesi, gübreleme uygulamalarında gübre sürecinin aşamasını değerlendirmenin bir yolu olarak kullanılmaktadır (Barral ve Paradelo, 2011).

Zucconi vd. (1981b), damıtılmış suda elde edilenle karşılaştırıldığında nispi tohum çimlenmesini ve kök uzamasını belirleyen nemlendirilmiş komposttan elde edilen basınçla kompost özütleriyle temas halinde tere tohumları ile

çimlenme testi tanımlamışlardır. Tere, kolay ve hızlı çimlenebilen ve aynı zamanda toksik maddelere iyi derecede cevap verebilen bir bitki olarak bilinmektedir (Asgharipour ve Sirousmehr, 2012). Birçok araştırmacı bu prosese dayalı çimlenme testi kullanmaktadır (Tiquia, 1999; Selim vd., 2012; Sülük vd., 2017).

2.6.1.2. Balık toksisite testi

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)' ne göre zehirlilik, bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla olarak su ortamında bulunmasıyla insan sağlığının, çeşitli indikatör organizmaların sağlığının ve ekosistem dengesinin tehdit edilmesini; akut veya kronik hastalıklara, teratojenik, genetik bozulmalara ve ölümlere yol açması özelliğini ifade etmektedir.

Balık toksisite testlerinde biyosensör olarak *Lepistes (Lebistes reticulatus)*, Su piresi (*Daphnia magna*) gibi balık türleri kullanılmaktadır (Aydın ve Kara, 2006; Han vd., 2006). Genellikle balık toksisite testi evsel ve endüstriyel atıksular gibi sucul ortamlar için alıcı ortamda meydana gelecek olan zehirliliklerin öngörülmesinde kullanılmaktadır (SKKY, 2004; Yetilmezsoy vd., 2013). Ancak balık zehirlilik testini Yetilmezsoy vd. (2013), yaptıkları çalışmada strüvit çökeltisinin toksisite etkisini belirlemek amacıyla kullanmışlardır.

Yetilmezsoy vd. (2013), çalışmalarında elde ettikleri strüvit gübresinin farklı bitkiler üzerindeki büyüme etkilerini incelemişler ve ayrıca strüvit çökeltisinin balık zehirlilik testi ile toksisite özelliğini araştırmışlardır. Çalışmalarında biyoidikatör olarak *Lepistes (L. reticulatus)* kullanmışlardır. Denemelerini üç ayrı balık grubunda gerçekleştirmişlerdir. En hızlı büyüme gösteren bitkileri hasat ettikten sonra besin olarak balıklara vermişler ve balıkların tepkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarını SKKY'ye göre yapmışlardır. 170 saat boyunca balık biyodeneyini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda bitkilerin balıklar üzerinde toksik veya nörotoksik etkilerinin olmadığını gözlemlemişlerdir.

2.7.Arıtma Çamurlarından Asit Çözündürme Yöntemi ile Nütrient Geri Kazanımı

Arıtma çamurlarından ve arıtma çamuru küllerinden nütrient geri kazanımında genellikle asit ve baz gibi çözündürme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntem ile arıtma çamuru, sülfürik asit (Weideler vd., 2007; Kwon vd., 2017), nitrik asit (Baldan Pakdil ve Filibeli, 2007; Shiba ve Ntuli, 2017), hidroklorik asit (Uysal vd., 2011; Xu vd., 2017) gibi asitler kullanılarak veya alkali koşullarda sodyum hidroksit (Kim vd., 2015) çözündürülmektedir. Katı-sıvı faz ayrımı yapıldıktan sonra fosforca zengin sıvı faz elde edilmektedir (Weideler vd., 2007; Uysal vd., 2011). Ancak fosforca zengin sıvı faz elde edilirken çamurun içindeki metal iyonları sıvı faza geçmektedir (Weideler vd., 2007). Bu durum asit çözündürme yöntemi için dezavantaj olarak bilinmektedir. Sıvı fazdan ağır metallerin ayrılması ya da strüvit çöktürmesi ile elde edilen çökteltideki ağır metallerin alınması için iyon değişimi, membran filtre kullanımı gibi ek işleme gerek duyulmaktadır (Levin, 1998; Güney vd., 2008; Le Corre vd., 2009).

Arıtma çamurlarından azot ve fosfor geri kazanımı genellikle üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk olarak arıtma çamuru asit, baz, ısı, basınç ya da bunların kombinasyonları gibi etkenler kullanılarak çözündürülür. İkinci adım ise fosforca zengin üst sıvının kalan çamurdan ayrılmasıdır. Son aşamada MAP (Magnezyum Amonyum Fosfat, Strüvit) ve HAP (Hidroksiapatit/Kalsiyumapatit) gibi son ürünler ile sıvı fazın içindeki fosforun çöktürülerek ayrılması yer almaktadır (Weideler vd., 2005).

Weideler vd. (2007), arıtma çamurlarından fosfor geri kazanımı üzerine yaptıkları çalışmada arıtma çamurunu % 50'lik H_2SO_4 kullanarak pH=2'de ve 24 saat boyunca çözündürmüşlerdir. Ancak bu aşamada fosforun yanı sıra diğer metal iyonları çözünmektedir. Fosforca zengin sıvı fazı bir filtre pres yardımı ile ayırmışlardır. Sitrik asit kullanarak metal tuzlarının sitrik asit ile kompleks yapı oluşturmasını sağlamışlar ve böylece ilerleyen kimyasal reaksiyonlarda (metal fosfat olarak fosforun çökmesi gibi) meydana gelebilecek etkileri azaltmışlardır. MAP çöktürmesi için ise Mg kaynağı olarak $MgCl_2$ kullanmışlar, pH 8,5'da çalışmışlar ve pH kontrolü için %50'lik NaOH kullanmışlardır.

Uysal vd. (2011), anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Çürütülmüş çamurun katı fazından fosforun geri kazanımı için, katı faza fosfor çözündürme işlemi uygulamışlar (% 37'lik HCl asit kullanılarak, pH=2'de) ve mevcut fosforu ortofosfata dönüştürmüşlerdir. Asidik koşullarda çözündürme prosesi ile yüksek nütrient içeriğine sahip fosforca zengin sıvı fazı elde etmişlerdir. Strüvit çöktürmesi işleminde, Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının etkisini incelemişler ve pH 8.5'da, Mg:N:P molar oranının 2:1:1,3 olduğu durumda $PO_4\text{-P}$ ve $NH_3\text{-N}$ giderim verimlerinin % 99,84 ve % 40,19 olduğunu gözlemlemişlerdir.

Xu vd. (2012), yaptıkları çalışmada arıtma çamurunun küllerinden strüvit ile fosfor geri kazanımı üzerine araştırma yapmışlardır. Çalışma sonuçları, 0,5 mol/L'lik HCl çözelti kullanarak çamur küllerinden % 95'den daha fazla toplam fosfor içeriğine sahip örnek elde edildiğini göstermiştir. Fosfor ayırma işlemi boyunca ağır metaller de filtrelenmiş olup bu ağır metaller daha sonra kation değiştirici reçine kullanılarak giderilmiş ve fosforca zengin çözelti elde edilmiştir. Yaptıkları çalışmada test sonuçları ise elde ettikleri strüvit formunun optimum değerlerini pH 10, Mg:N:P molar oranları 1,6:1,6:1 olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda ise %97 strüvit içeriğine, düşük metal iyonları konsantrasyonuna ve yüksek gübre özelliğine sahip çökelti elde etmişlerdir.

Kim vd. (2015), alkali ve termal arıtma kombinasyonlarını kullanarak atık aktif çamurdan azot ve fosforun salınım karakteristiğini incelemişlerdir. Alkali arıtma için 0.001-1 N NaOH arlığında çalışmışlar ve termal alkali arıtma kombinasyonlarında atık aktif çamurdan toplam fosfor ve toplam azot salınımına bakmışlardır. Termal alkali kombinasyonunda toplam fosfor, toplam azot ve KOI salınımını sırasıyla % 94, % 76 ve % 49 olarak bulmuşlardır. Sıcaklığın cüzi miktarda etkileri görülürken, salınımın NaOH konsantrasyonuyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Kwon vd. (2017), arıtma çamuru küllerinden fosfor çözündürme işlemi H_2SO_4 (sülfürik asit) kullanmışlardır. H_2SO_4 (gr)/çamur külü (gr) oranı 0,15 ile 0,55 arasında olacak şekilde kütlece orana göre ekleme yaparak oda sıcaklığında iki saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırdıktan sonra 0,45 μm

büyükluğündeki filtre kâğıtlarından geçirerek fosforca zengin sıvı faz elde etmişlerdir. Daha sonra strüvit oluşumu için anaerobik işlem görmüş domuz atık suyu ile karıştırarak Mg/P molar oranı 1,4 ve 5 M'lık NaOH çözeltisi kullanarak pH 9,5 olacak şekilde ayarlamışlar ve çökeltme işlemini 2 litrelik beherde, manyetik karıştırıcı ile 400 rpm'de oda sıcaklığında yürütmüşlerdir.

Shiba ve Ntuli (2017), arıtma çamurlarından fosfor özütleme ve çöktürme ile ilgili çalışmalarında asit çözündürme işleminde HNO₃ (nitrik asit), HCl (hidroklorik asit) ve H₂SO₄ (sülfürik asit) olmak üzere üç farklı asit kullanmışlar ve en etkili asidin H₂SO₄ olduğunu bulmuşlardır. En uygun çözündürme koşullarını ise 100 °C'de 1 M H₂SO₄ ile % 5'lik arıtma çamuru için 2 saat olarak elde etmişlerdir. Ancak asit ile çözündürme sonrası arıtma çamurunda bulunan ağır metaller sıvı faza geçeceğinden, ağır metalleri sıvı fazdan ayırmak için bentonit üzerine adsorpsiyon veya katyonik bir reçine ile iyon değişimi yöntemlerini kullanmışlardır. Bentonitin Mn (manganez) ve Fe (demir) gideriminde etkili olmadığını görmüşlerdir. İyon değişimi kullanarak Fe ve Mn gideriminde etkili sonuçlara ulaşmışlar ve sırasıyla % 82 ve % 74 giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmalarının devamında ise en uygun PO₄³⁻ : NH₄⁺ : Mg²⁺ molar oranının 1:3:4 olduğunu bulmuşlar ve yaklaşık olarak % 57 oranında strüvit içeriğine sahip çökelti elde etmişlerdir.

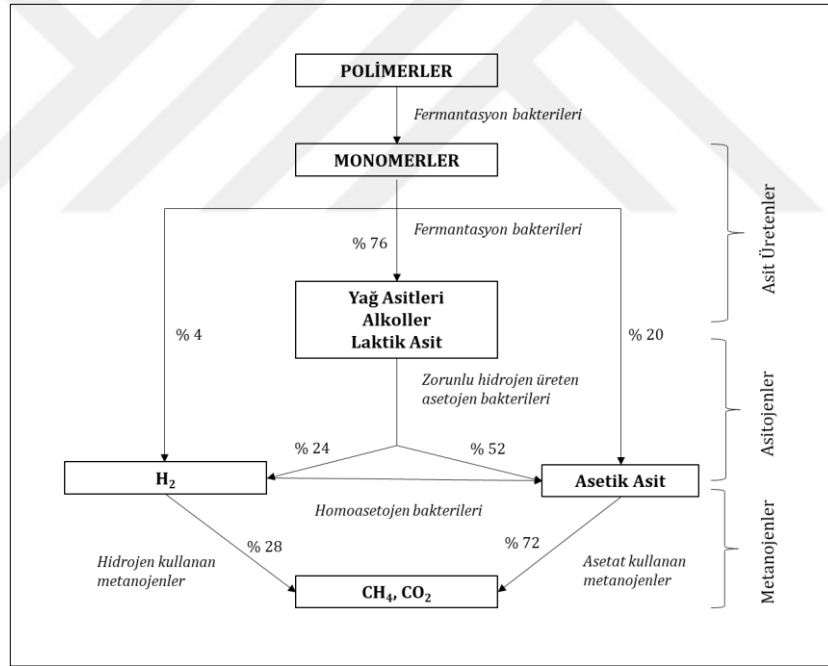
2.8. Anaerobik Stabilizasyon

Arıtma çamurlarının doğrudan sistemden uzaklaştırılması pek çok sebepten dolayı mümkün olmamaktadır. Bunun için nihai bertaraf aşamasından önce çeşitli işlemler uygulanabilmektedir. En çok kullanılan yöntemlerden biri olan stabilizasyon işlemi, organik madde içeriği, koku potansiyeli ve patojen mikroorganizma konsantrasyonunun azaltılması için kullanılan önemli proseslerden biri olarak görülmektedir. Mekanik, kimyasal, biyolojik ve termal yöntemlerle çamur stabilizasyonu yapılabilmektedir. Yaygın olarak biyolojik stabilizasyon yöntemlerinden aerobik ve anaerobik çürüme yöntemleri kullanılmaktadır. Anaerobik çürüme sonrası oluşan biyogaz ile enerji dönüşümü sağlandığı için bu özellik anaerobik çürümenin en büyük faydası olarak görülmektedir (Ayol 2005a).

Biyolojik çamurların anaerobik olarak arıtımı üç aşamadan oluşmaktadır. Birincisi hidroliz safhası olarak adlandırılmaktadır. Hidroliz aşaması, hücre dışı enzimlerle gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. Bu aşamada yağlar, proteinler ve polisakkaritler gibi kompleks yapılı bileşenler daha alt bileşenlerine parçalanmaktadır. Bu esnada selüloz ve nişasta basit şekere, proteinler ise aminoasitlere dönüşürken, yağ asitleri hücre dışı enzimlerden etkilenmemektedir. Yağlar çok yavaş hidrolize olduğu için yağ ve yavaş parçalanmış maddeleri (selüloz vb.) içeren atıkların havasız arıtımında bu safha hız sınırlayıcı bir faktör olarak görülmektedir. Bu safhada fakültatif ve anaerobik bakteriler tarafından parçalanma işlemi gerçekleşmektedir (Öztürk, 2007; Filibeli vd., 2009; Tyagi ve Lo, 2013; Davis, 2015).

İkinci aşama asitleşme aşaması (asit fermentasyonu) olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada ise basit organik maddeler, organik asitlere, alkollere ve yeni bakteri hücrelerine dönüştürülmektedir. Asit üretimi aşamasında hidroliz ürünleri asetik asit veya işletme şartları kararlı halde değilse asetik asit yanında propiyonik, butirik, valerik asit gibi iki karbonlulardan yüksek yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Bu aşamada fermentasyon veya asitojenik bakteriler görev yapmaktadır. Bu bakteriler organik polimerlerin hidrolizinde ve beraberinde açığa çıkan monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol oynamaktadır. Asetik asit bakterileri çoğalmaları için gerekli enerjiyi organik asit ve solventlerin, hidrojen ve karbondioksit parçalanması sonucu açığa çıkan enerjiden sağlamaktadırlar. Asit üretim hızı metan üretim hızına göre büyük olduğu için, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki artış asit üretiminin artması sebebiyle asit birikimine yol açmaktadır. Bunu izleyen adımlar sonucunda metan üretimi safhasında inhibisyona sebep olabilmektedir. Asit üretimi ile birlikte protein ve amino asitlerin ayrışmasından NH_4^+ açığa çıkmaktadır. Amonyum konsantrasyonu genelde anaerobik süreçlerde inhibisyona sebep olacak seviyede olmasa bile azotça zengin atık sularda özellikle yüksek pH' larda sorun oluşturabilmektedir (Öztürk, 2007; Tyagi ve Lo, 2013; Davis, 2015).

Üçüncü aşama ise metan üretimi aşamasıdır. Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle havasız arıtmada hız sınırlayıcı aşama olarak kabul edilmektedir. Bu aşamada, ikinci aşamadaki son ürünler farklı anaerobik bakteri türleri tarafından metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) gazlarına dönüştürülmektedir. CH_4 ve CO_2 üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere göre daha hızlı çoğalmaktadır. Bu sebeple ortamda yeteri kadar H_2 ve CO_2 olduğu sürece bu yolla CH_4 üretimi devam etmektedir. Bu durumda metan üretimi safhası her zaman kısıtlayıcı aşama olmayabilmektedir. Belli durumlarda hidroliz aşaması daha kritik olabilmektedir. Metan bakterileri, yapıları gereği pH=6,7-8 aralığında faaliyet göstermektedir. Anaerobik stabilizasyon sonucunda açığa çıkan biyogaz elektrik ve ısı üretiminde kaynak olarak kullanılabilir. Anaerobik ayrışma basamakları Şekil 2.18’ de gösterilmektedir (Öztürk, 2007; Tyagi ve Lo, 2013; Davis, 2015).



Şekil 2.18. Anaerobik ayrışma basamakları (Öztürk, 2007; Davis, 2015)

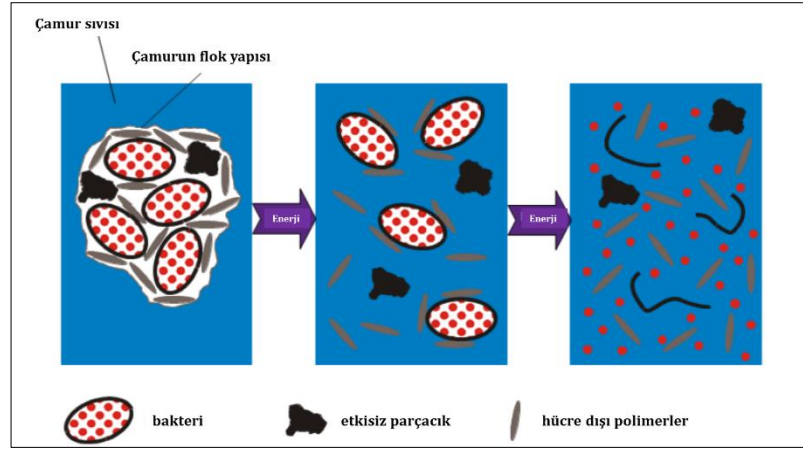
Anaerobik arıtmanın ekonomik olarak birçok avantajı bulunmaktadır. Anaerobik çürüme işleminin en önemli avantajı çamuru stabilize ederek içeriğindeki organik madde miktarını azaltması ve çevreye zarar vermeyen bir çamura dönüştürmesi olarak bilinmektedir. Havalandırma ihtiyacı olmadığı için enerji tasarrufu sağlamaktadır. Mekanik donanım ve işletme maliyeti daha düşük

olup mevsimsel olarak işletime uygun olduğu için tercih edilmektedir. Aerobik arıtım ile birlikte kullanılabilir. Organik yükleme hacmi 5-10 kat daha fazla olmaktadır. Nütrient ihtiyacı aerobik arıtmaya göre daha azdır. Son ürün olarak ısı ve elektrik enerjisinde kaynak olarak kullanılabilir faydalı metan gazı açığa çıkmaktadır. Anaerobik arıtımın birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, metan bakterileri çok hassas bakterilerdir ve yavaş üreme göstermektedirler. Organik maddelerin yüksek derecede parçalanmaması bir diğer dezavantaj olarak görülmektedir. İşletmeye alma süresi uzundur ve yüksek sıcaklık değerine ihtiyaç duyulmaktadır (Öztürk, 2007; Erden ve Filibeli, 2006). Ayrıca biyolojik işlem sonrası çamurların su verme özelliğinin bozulması bu işlemi izleyen aşamaları olumsuz etkilediği için dezavantaj olarak değerlendirilmektedir (Ayol 2005a).

Anaerobik çürüme öncesi yapılacak ön arıtım ile çamur içindeki kirlenmelerin çözünürlüğü artarak daha kısa sürede çürüme gerçekleşmektedir (Rittmann, 2008). Bu sayede anaerobik stabilizasyon prosesinde hız sınırlayıcı adım olan hidroliz aşaması azalmakta ve stabilizasyon derecesi artmaktadır (Filibeli ve Erden, 2006).

2.9. Çamur Dezentegrasyonu

Arıtma çamuru dezentegrasyonu, çamura uygulanan fiziksel, kimyasal, biyolojik kuvvetler (dış gerilmeler) ile çamurun yapısının bozulması olarak tanımlanmaktadır (Müller vd., 2004; Filibeli ve Erden, 2006). Dezentegrasyon işlemi ile ilk önce çamurun flok yapısı bozulmaktadır. Hücre duvarı zarar görmekte ve parçalanmaktadır. Hücre duvarının içinde bulunan çözünür formdaki maddeler ve ince parçacıklar sıvı faza geçiş yapmaktadır. Dezentegrasyon aşamaları Şekil 2.19'da gösterilmektedir (Müller vd., 2004).



Şekil 2.19. Çamur dezentegrasyonu (Woo ve Goldhardt, 2015)

Arıtma çamurlarının hacmini etkili bir şekilde azaltabildiği ve patojen mikroorganizmaları etkisiz hale getirdiği ve zengin bir biyogaz eldesi mümkün olabildiği için anaerobik stabilizasyon işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Chu ve Lee, 2004; Appels vd., 2008). Ancak anaerobik çürüme işleminin alıkoyma süresi uzun (20-30 gün) olduğu için sınırlayıcı olabilmektedir bu sebeple çürüme aşamaları için sürelerin kısılması önemli avantajlar sağlamaktadır (Appels vd., 2008). Büyük moleküllü bileşiklerin parçalanması anaerobik çürüme aşamalarında hız sınırlayıcı etki yapabilmektedir. Çamurdaki büyük moleküllü parçaların hidrolizini ve parçalanmasını sağlayan ve böylece sindirimin etkinliğini arttırabilen çeşitli ön işlemler bulunmaktadır (Chu ve Lee, 2004). Bu ön işlemler termal ön arıtma, mekanik ön arıtma, kimyasal ön arıtma ve biyolojik ön arıtma teknolojilerini kapsamaktadır (Atay ve Akbal., 2016). Son yıllarda ön arıtım teknolojilerine mikrodalga, ultrasonik ve darbeli elektrik alan (PEF) gibi yeni ön arıtım teknolojileri eklenmiştir.

2.9.1. Çamur dezentegrasyon yöntemleri

2.9.1.1. Termal dezentegrasyon

Aktif çamurun ısıtılarak arıtılması anaerobik çürüme için etkili bir ön arıtım olmuştur ve 1970'li yıllardan önce bu arıtım uygulamalarına rastlanmaktadır (Appels vd., 2008). Özellikle atık aktif çamurun yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması ve buna bağlı olarak çamurun yüksek basınç altında kalması, hidroliz için gereken zamanı azaltan hücresel dezentegrasyona ulaşmak için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Elliott ve Mahmood, 2007). Nadir olarak 50-90 °C

aralığında ısıtma işlemi uygulanarak düşük sıcaklıklarda bile etkili olabileceğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Brooks, 1970). Görüldüğü üzere, termal ön arıtımın geniş çalışma aralığı bulunmaktadır (60-270 °C). Ancak pratik olarak optimum sıcaklık aralığı 160-180 °C, çalışma süresi 30-60 dakika ve basınçla birlikte kullanılmak istendiğinde 600-2500 kPa basınç aralığı kullanılmaktadır (Weemaes ve Verstraete, 1998).

Valo vd. (2004), çamura ön arıtım işlemi olarak termal arıtımı seçmişler ve anaerobik stabilizasyon için kesikli sistemde 24 gün çalışmışlar. Termal ön arıtım sıcaklığı olarak 170 °C kullanmışlar ve 30 ve 60 dakika olmak üzere iki, farklı ön arıtma süresi kullanmışlardır. 170 °C ve 60 dakika ön arıtım işlemi uyguladıklarında anaerobik çürüme ile biyogaz üretiminin % 45'in üzerinde arttırmışlardır. 170 °C ve 30 dakika ön arıtım sonrası ise biyogaz üretiminin % 76' nın üzerinde arttığını bulmuşlardır.

Bougrier vd. (2006), atık aktif çamuruna termal ön arıtım işlemi uygulamış ve çeşitli sıcaklık derecelerini karşılaştırmıştır (130 °C, 150 °C ve 170 °C). Elde ettikleri sonuçlar termal ön arıtımın anaerobik çürüme aşamalarında pozitif etkilerini ortaya koymuştur. Özellikle, 30 dakika boyunca 170 °C ısıtma işlemi ile 20 gün sonunda anaerobik çürüme performansını arttırmış, % 51'in üzerinde metan artışı gözlemlemişlerdir.

2.9.1.2. Biyolojik dezentegrasyon

Biyolojik ön arıtma prosesleri enzim reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu reaksiyonlar, geleneksel aktif çamur sisteminin, içinde fazla çamurun termofilik enzim ile çözündürüldüğü yeni bir atık su arıtma işleminin temeline dayanmaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006). Enzimler, katalizlenen enzim reaksiyonları tarafından hücre duvarı bileşenlerini patlatarak hücre duvarının eriyip yok olmasını sağlamaktadır (Filibeli ve Erden, 2006; Tyagi ve Lo, 2011). Ancak biyolojik dezentegrasyon uygulamalarının ön arıtım aşaması olarak kullanılması sınırlı olmaktadır.

Biyolojik yöntemlerin sınırları, beklenen proses verimini tahmin etmesinin, olayları modelleyebilmesindeki zorluğunun ve çözünürlük veriminin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu sınırlar çamurun arıtımı için gerekli kimyasal dozların ya da enerji yoğunluğunun kesin olarak karar verildiği fiziko-kimyasal yöntemler kullanılarak aşılabilmektedir (Tyagi ve Lo, 2011).

Pilot ölçekli uygulamalar yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) giderimi sağladığını ve % 93'ün üzerinde aşırı çamur üretimini azalttığını göstermiştir. Tam ölçekli tesislerde ise evsel arıtma çamurlarının arıtımında üç yıl boyunca uygulanmıştır ve % 75'in üzerinde aşırı çamur üretimini azalttığı görülmüştür. Genellikle enzimatik reaktörler 50-60 °C'de çalıştırılmaktadır. Bu şartlarda sadece belli tür mikropların gelişimi söz konusudur. Bu mikroplar aktif hale geldiklerinde enzimler üretmektedirler. Bu enzimler çamurda bulunan bakterilerin hücrelerinin dış çeperlerine saldırılmaktadır ve hücre duvarlarını parçalamaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

Ayol vd. (2007), arıtma çamurlarının biyolojik dezentegrasyonunda enzimatik arıtımın çamur azaltımı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında anaerüç adet anaerobik tank kullanmışlardır. Bir tanka alfa amilaz sınıfından bir enzim ilave etmişlerdir. Diğer bir tanka ise beta-glukonaz sınıfına ait enzim eklemişlerdir. Enzim ilave edilen iki tankı enzim eklenmemiş kontrol tankı ile performans açısından kıyaslamışlardır. Anaerobik reaktörleri 37 ± 3 °C sıcaklık ve 15 günlük işletim şartlarında çalıştırmışlardır. Enzim ilave edilen reaktörlerde, kontrol reaktörüne göre daha yüksek organik madde giderimi elde etmişlerdir. Toplam gaz üretimi sonuçlarında enzim eklenen tanklarda kontrol tankına göre daha yüksek seviyede kalmıştır. Ve gaz içeriğinde daha yüksek metan miktarı olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmalarında eklenen enzim miktarının önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Biyolojik ön arıtımın tam ölçekli uygulamalarında denenmesi en önemli avantajı sayılmaktadır. Ayrıca filamentli organizmaların büyümesini azaltması, yatırım ve işletme maliyetinin orta seviyelerde olması avantajları arasında yer almaktadır. Ancak KOİ ve toplam katı konsantrasyonlarındaki verimlerin düşük olması dezavantaj olarak görülmektedir (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.3. Kimyasal dezentegrasyon yöntemleri

2.9.1.3.1. Ozon ile dezentegrasyon

Ozonlamada kimyasal gereksiniminin olmaması sebebiyle çamur dezentegrasyonu için kullanılan kimyasal prosesler arasında eşsiz bir özelliğe sahiptir. Ozon ön işleminin amacı, zar zor çözünebilir bileşikler daha kolay bozunabilen bileşenlere dönüştüren organik maddenin kısmi oksidasyonu ve hidrolizidir. Ozon güçlü bir oksidandır ve çok çeşitli organik ve inorganik bileşikler oksitleyebilmektedir. Ozon güçlü hücre eritme ve yok etme aktivitesine sahiptir ve aktif çamurda bulunan mikroorganizmaları öldürebilmekte ve hücrelerden salınan organik maddeleri oksitleyebilmektedir (Saktaywin, 2005; Tyagi ve Lo, 2011). Çamur ozonlama işlemi genel olarak, flok parçalamasının ardışık ayrışma reaksiyonları, çözünme ve sonradan salınan organik maddelerin karbondioksit içine oksidasyonunun sıralı ayrışma reaksiyonları, çözündürme ve sonradan salınan organik maddelerin karbondioksit içine oksidasyonu ile tarif edilmektedir (Tyagi ve Lo, 2011). Optimum ozon dozu çamur tipine bağlı olarak değişmektedir ancak genellikle 0,005- 0,5 g O₃/g katı madde aralığında değişmektedir (Tyagi ve Lo, 2011; Atay ve Akbal, 2016).

Erden ve Filibeli (2010), yaptıkları çalışmada ozon oksidasyonu ile çamurun anaerobik bozunabilirliği ve ozon oksidasyonunun dezentegrasyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. 0,005-0,25 g O₃/g kuru madde aralığında ozon dozları ile proses optimizasyonunu araştırmışlardır. En yüksek parçalanma derecesini % 51,1 olarak 0,1 g O₃/g kuru madde ozon dozunda elde etmişlerdir. Bu ozon dozu için metan üretiminin ham çamur ile karşılaştırıldığında % 25 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Ozon ön arıtımının birtakım avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Optimum doz aralığında aerobik tankta meydana gelen inorganik katıların birikiminin önemli miktarlarda olmaması avantajları arasında yer almaktadır. Çamur çökebilirliğinin iyi olması ve tam ölçekli denemelerde başarılı sonuçlar elde edilmesi avantajlarından sayılmaktadır. Yüksek maliyetli olması ve çamurun ozonlanması ile çıkış suyunda toplam organik miktarının fazla olması dezavantajları olarak görülmektedir.

2.9.1.3.2. Asidik ve alkali dezentegrasyon

Genellikle NaOH, KOH, CaO, Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂ gibi bazlar ve HCl, H₂SO₄ gibi asitler kullanılarak gerçekleştirilen ön arıtım tekniklerini kapsamaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006; Tyagi ve Lo, 2011; Atay ve Akbal, 2016). Alkali kimyasal arıtım genellikle daha çok kullanılmaktadır. Alkali arıtım sırasında çamurun pH değeri 12 civarına çıkarılarak bir süre ayarlanan değerde sabit kalması sağlanmaktadır. Bu işlem genellikle 24 saat sürmektedir. Bu sırada lipidler, hidrokarbonlar ve proteinler, alifatik asitler, polisakaritler ve aminoasitler gibi daha az çözünür maddelere hidrolize edilmekte ve ayrıştırılmaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

Knezevic vd (1995), ön arıtım tekniği olarak alkali arıtımı tercih etmişler ve NaOH kullanmışlardır. Yaptıkları NaOH dozunun arttırılmasıyla çalışmalarında gaz üretiminde artış sağlanırken uçucu katı maddelerin giderilmesinde gelişme olmamıştır.

Tanaka vd (1997), çamur için alkali ön arıtım uygulamışlar ve akabinde anaerobik gelişimini incelemişlerdir. Kimyasal olarak NaOH tercih etmişlerdir. Çamura alkali ön arıtım işleminden geçirirken 130 °C sıcaklık değerini kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda % 20 biyogaz artışı meydana gelmiştir. Biyogaz içeriğindeki metan miktarında ise % 50 iyileştirme elde etmişlerdir. Inagaki vd (1997), NaOH ile alkali ön arıtım uyguladıklarında çamurda meydana gelen parçalanmanın % 60 civarında olduğunu belirtmişlerdir.

Kim vd. (2003), çeşitli bazlar kullanarak alkali ön arıtımda etkinliğini incelemişlerdir. 130 ° C sıcaklık altında çalışmışlardır. Kullandıkları bazlardan en etkili olanının NaOH olduğunu bulmuşlardır. Sıralamayı KOH, Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂ bazları izlemektedir. Bu çalışmanın sonucunda ise % 30 uçucu katı maddenin giderildiğini bulmuşlardır. Ancak literatürde geçen başka bir çalışmada ise KOH bazının NaOH bazından daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Penaud vd., 1999).

Carballa vd. (2004), CaO kullanarak yaptıkları ön arıtım çalışmasının akabinde anaerobik çürüme performansını incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda anaerobik stabilizasyon veriminde herhangi bir iyileşmenin olmadığını belirtmişlerdir. Ancak Geng vd. (2016), atık aktif çamur için ultrasonik ön arıtım ile birlikte CaO kullanmışlardır ve akabinde anaerobik çürüme performansını incelemişlerdir. Çalışma sonuçlarında % 68,92 oranında metan üretimini arttırdıklarını bulmuşlardır.

Asit ve alkali ön arıtım tekniğinde düşük enerji gereksinimi ve son çamurdaki susuzlaştırma oranının iyi olması avantajları olarak yorumlanmaktadır. Kötü koku ve çamurun işlem gördükten sonra üst sıvısındaki KOİ değerinin yüksek olması dezavantaj olarak görülmektedir. Ayrıca bu teknik ekipmanlarda korozyona ve tıkanmaya sebep olmaktadır. Mikrobiyal faaliyetler için bakterilerin olası zarar görmeme ihtimali başka bir dezavantaj olarak yer almaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.3.3. Fenton prosesi ile dezentegrasyon

Fenton prosesi genellikle ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılmaktadır. Fenton, H₂O₂ ve demir tuzunun (Fe²⁺) kombinasyonları ile sağlanan peroksidasyon prosesi olarak kullanılmaktadır. Fe²⁺, iyonu organik bileşiklere saldıran reaktif hidroksil radikallerini katalize etmektedir. Fenton reaksiyonu, toksik yan ürünler oluşturmadan çok çeşitli organik bileşikleri yok etmektedir. Fenton parçalanması, çamur çözünürlüğünü ve biyolojik bozunmayı arttırmakta, sindirim ve çamur susuzlaştırmada başarılı sonuçlar elde edilmektedir (Tyagi ve Lo, 2011; Atay ve Akbal, 2016).

Foto-fenton prosesinde ise benzer şekilde ortama verilen hafif ışıma ile birlikte ortamda devamlı olarak Fe^{2+} artışı meydana gelmekte ve fenton reaksiyonlarını arttırmaktadır (Atay ve Akbal, 2016).

Dewil vd. (2007), yaptıkları çalışmada Fenton peroksidasyonu ile çamur ön arıtımı boyunca biyogaz üretimini araştırmışlardır. Çalışma sonuçlarında fenton prosesiyle % 75 biyogazın arttığını gözlemlemişlerdir.

Erden ve Filibeli (2010), çalışmalarında fenton ön arıtımı ile anaerobik çamur çürüme performansını incelemişlerdir. Çalışmalarında $0.067 \text{ g } Fe^{2+}/\text{g } H_2O_2$ ve $60 \text{ g } H_2O_2/\text{kg}$ kuru madde aralığında fenton çalışmalarını yürütmüşlerdir. En etkili reaktör işletim şartlarının termofilik koşullarda olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu reaktörde kontrol reaktörüne göre % 28,2 kuru madde, % 26,8 uçucu katı madde, % 39,6 askıda katı madde ve % 46 uçucu askıda katı madde giderimi elde etmişlerdir.

2.9.1.4. Mekanik dezentegrasyon

Mekanik ön arıtım işlemi hücrelerin fiziksel olarak parçalanması ve içeriğinin çözülmesi için çeşitli fiziksel stratejileri içermektedir (Appels vd., 2008). Karıştırıcı bilyeli değirmenler, öğütme, donma ve çözülme, yüksek basınçlı homojenizasyon, lysate santriüj teknikleri, yüksek basınçlı jet ve çarpışma sistemleri gibi yöntemlerle mekanik ön arıtım gerçekleştirilmektedir (Elliott ve Mahmood, 2007; Appels vd., 2008; Carrere vd., 2010; Zhang, 2010).

2.9.1.4.1. Karıştırıcı bilyeli değirmenler

Bu teknikte hücre duvarlarını parçalamak için küçük bilyeler kullanılmaktadır, bu nedenle kullanılan bilyelerin boyutu, maksimum çamur dezentegrasyonu için kritik önem taşımaktadır (Baier ve Schmidheiny, 1997). Birçok değirmen öğütme tekniğinde küçük çaplı bilyeler (0,2-0,25 mm) kullanılmaktadır (Elliott ve Mahmood, 2007). Öğütücü, 1 m^3 hacme sahip silindirik bir odacıktan oluşmaktadır. Bu odacık tamamen taş bilyelerle doldurulmaktadır. Bir karıştırıcı ise bilyeleri dönme hareketine zorlamaktadır. Basınç ve kesme kuvvetleri ile bilyeler çamuru mekanik olarak ezmektedir (Pérez-Elvira vd., 2006; Tyagi ve Lo, 2011).

Baier ve Schmidheiny (1997), aktif çamura 9 dakika boyunca 0,25 mm çapında bilyeler ile öğütme işlemi uygulamışlar ve ön arıtım yapılmış çamuru anaerobik olarak değerlendirdiklerinde (21 gün, 37°C) üretilen metan miktarında % 10 artış gözlemlemişlerdir. Ancak endüstriyel çamur kullandıklarında bu sistemin sonuçlarını etkili bulmamışlardır.

Karıştırıcı bilyeli değirmenlerin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Güvenli bir çalışma yapısının olması ve koku problemi oluşturmaması avantajları arasında yer alırken, öğütme odacığının fazla aşınması, yüksek enerjili sürtünme kayıpları ve tıkanma problemleri dezavantajları arasında yer almaktadır. Diğer ön arıtım teknikleri ile karşılaştırıldığında dezentegrasyon derecesi düşük kalmaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.4.2. Yüksek basınçlı homojenizasyon tekniği

Bu üniteler, yüksek basınç pompasından ve homojenleştirici valften oluşmaktadır. Pompa yüksek basınç ile süspansiyonu sıkıştırmaktadır. Homojenize edici valften geçerken, basınç sıvının buhar basıncının altına düşmekte ve hız 300 m/saat'e çıkmaktadır. Oluşan kavitasyon kabarcıkları, hücre zarlarını tahrip ederek yüksek santigratlık sıvı sıcaklıklarına neden olacak şekilde patlar (Pérez-Elvira vd., 2006; Carrère vd., 2010).

Engelhart vd. (1999), yaptıkları çalışmalarında aktif çamurun ön arıtımı için homojenizasyon ünitesini seçmişlerdir. 300 bar ve 600 bar ile çalışmışlardır. 300 bar basınçta sürekli anaerobik sistemde (10-15 gün, 35 °C) çalıştıklarında elde edilen metan üretiminin % 60 arttığını gözlemlemişlerdir. 600 bar ile çalıştıklarında sürekli anaerobik sistemde (20 gün, 36 °C) çalıştıklarında elde edilen biyogaz üretiminde % 18'in üzerinde artış sağlamışlardır.

Kopplow vd. (2004), yaptıkları çalışmada yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesinde 600 bar ile yaptıkları çalışmalarında gaz üretimi gelişiminin % 18 olduğunu bulmuşlardır.

Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitelerinin avantajları arasında koku problemi oluşturmaması, herhangi bir arıtma tesisine kolay uygulanabilmesi ve son çamurun su verme özelliğinin daha iyi olması yer almaktadır. Patojenlerin giderilmesinin düşük olması, tıkanma problemleri, pompada ve homojenizasyon valfinde aşınmaların fazla olması dezavantajları olarak sayılabilmektedir (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.4.3. Lysate santrifüj tekniği

Bu yoğunlaştırıcı santrifüjde meydana gelen merkezkaç kuvveti ile hücreleri parçalamaktadır. Parçalama işlemi, santrifüj yoğunlaştırıcısına entegre edilen ve santrifüj sağladığı kinetik enerjinin dağıtan özel bir karıştırma halkası veya dişli kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Genellikle parçalama halkası veya dişliler santrifüj cihazının en sonuna yerleştirilmektedir. Hücrenin parçalanması, bilinen santrifüj tekniğinden farklı değerlendirilmektedir. Bu tekniğin amacı çamurun öğütülmesi değil, çamurun parçalanması şeklinde değerlendirilmektedir. Dişli veya halka çamurun parçalanmasını sağlarken çamurda yoğunlaşma meydana gelmektedir. Böylece dişliler veya halka kullanılarak santrifüj ile elde edilen kinetik enerjiyle hücre bozulması meydana gelebilmektedir (Pérez-Elvira vd., 2006; Tyagi ve Lo, 2011; Atay ve Akbal, 2016).

Lysate santrifüj tekniği dünyada birçok arıtma tesisinde anaerobik arıtım öncesi ön arıtım olarak uygulanmaktadır. Çek Cumhuriyeti'nde Liberec şehrinde 100 bin nüfus yoğunluğuna sahip atık su arıtma tesisinde Lysate santrifüj tekniğinde 3140 rpm ile çalışmışlar ve hemen akabinde sürekli çalışan anaerobik çürüme bölümüne alarak biyogaz veriminde artış elde etmişlerdir. Almanya'nın Furstfeldbruck ve Aachen şehirlerinde yer alan sırasıyla 70 bin ve 650 bin popülasyon yoğunluğuna sahip atık su arıtma tesislerinde ön arıtım teknolojisi olarak bu sistem kullanılmaktadır. Dünya'da kullanım alanına sahip bu tesislerde yaklaşık olarak % 15-26 arasında biyogaz verimi elde etmişlerdir (Baier ve Schmidheiny, 1997; Zabranska vd., 2006; Carrère vd., 2010).

Orta derecede enerji tüketimi olması ve koku problemi yaratmaması sebebiyle tercih edilen bu teknolojinin düşük dezintegrasyon derecesi olması ve ekipman plakalarının aşınması dezavantajları arasında sayılabilmektedir (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.4.4. Donma ve çözülme tekniği

Donma ve çözülme mekanik ön arıtım tekniğinde, çamur dondurulmakta ve akabinde çözündürülmektedir. Bu sayede flok yapı geri dönüşümsüz olarak daha kompakt bir formata dönüştürülebilmekte, bağlı su içeriği azalmakta ve bu nedenle çamur susuzlaştırma özellikleri geliştirilebilmektedir (Chu vd., 1999). Bu tekniğin avantajı çamurun su verme özelliğinin iyileştirilebilmesi olarak yorumlanmaktadır. Ancak yüksek enerji tüketimi (donma olayı olduğu için normal olarak değerlendirilmektedir) bu teknik için dezavantaj olmaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.4.5. Öğütme tekniği

Bu teknikte iki çark bir öğütme haznesinde zıt yönde dönmekte ve parçacık boyutunu azaltan basınç farkları üretmektedir. Bu teknikte çamurun flok yapısı bozulmakta ancak hücre yapıları parçalanmamaktadır (Cartmell vd., 2004; Peltola vd., 2004). Bu tekniğin avantajları arasında koku probleminin olmaması ve çamurun şişkinlik problemi olmadığı için çökelebilmeye özelliğini artırması yer almaktadır. Ancak hücresel parçalamada etkili olmaması ise en önemli dezavantajı olarak belirtilmiştir (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.4.6. Yüksek basınçlı jet ve çarpışma plakalar

Yüksek basınçlı püskürtme sistemlerinde, aktif çamur bir basınç pompası ile basınçlandırılmaktadır ve daha sonra bir valften geçerek çarpışma yüzeyine püskürtülmektedir. Aktif çamur 5-50 bar aralığında basınçlandırılmakta ve yaklaşık 30-100 m/s arasında teorik hızda çarpışma plakasına doğru püskürtülmektedir. Hücre duvarı, mekanik jet ve basınçlı koşullar altında bozulmaktadır (Tyagi ve Lo, 2011; Atay ve Akbal, 2016).

Choi vd. (1997), atık aktif çamur kullanarak bu teknik ile 30 bar basınçta çalışmışlar ve akabinde çamuru anaerobik olarak değerlendirmişlerdir (26 gün). Çalışma sonuçlarına göre ÇKOİ değerlerini yaklaşık 6 kat arttırmışlardır. Uçucu katı maddeleri ise ön arıtım yapmadan % 2-35 aralığında azaltabilmişler ancak ön arıtım yaptıklarında azalma miktarını % 13- 50 oranında olduğunu gözlemlemişlerdir. Ön arıtım ile birlikte biyogaz üretiminde artış elde etmişlerdir.

Nah vd. (2000), farklı basınçlar altında çarpışma plakaları ile yaptıkları çalışmalarında 30 bar basınç kullanmışlardır. Daha sonra çamuru anaerobik olarak değerlendirmişler (13 gün) ve önemli miktarlarda hem ÇKOİ değerlerinin arttığını hem de biyogaz üretiminin arttığını gözlemlemişlerdir.

Bu teknikte önemli miktarda biyogaz verimi elde ediliyor olsa da yüksek kurulum maliyeti ve özellikle basınçlı pompanın pahalı olması, literatürdeki çalışma eksikliği ve tam ölçekli çalışma sonuçlarının bulunmaması dezavantaj olarak yorumlanmaktadır (Tyagi ve Lo, 2011).

2.9.1.5. Mikrodalga dezentegrasyon teknolojisi

Mikrodalga (MD) ışınlaması, kirlenmiş toprak ıslahı, atık işleme, mineral işleme gibi çevre mühendisliğinde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Jones vd., 2002). Son yıllarda, geleneksel termal yöntemler yerine ısı kayıplarını azaltmak, reaksiyon sürelerini kısaltmak ve enerji gereksinimlerini en aza indirmek için mikrodalga kullanılmaya başlanmıştır (Atay ve Akbal, 2016). MD ışıması, 300 MHz-300 GHz frekans aralığındaki elektromanyetik radyasyonla ilişkilendirilmektedir, bu 1 mm-1 m aralığındaki dalga boyuna karşılık gelmektedir. Evsel ve endüstriyel mikrodalga fırınlar genellikle 12,2 cm dalga boyuna ve $1,02 \times 10^{-5}$ enerjisine karşılık gelen 2.45 GHz frekansında çalışmaktadır. MD, hem içten hem de işlenen malzemenin yüzeyinden ısı üretmek için iki kutuplu salınımlı elektrik alanların yeniden hizalanmasıyla enerji üretmektedir (Tyagi ve Lo, 2011).

Çamur su, mineral ve organik maddeler, proteinler ve mikroorganizmaların hücrelerini içeren çok fazlı bir ortamdır. Yüksek su içeriğinden dolayı, arıtma çamuru MD ısınlamasını absorbe etmektedir (Qiao vd., 2008). MD etkisi, temel olarak elektromanyetik alanın kutuplarıyla sıralanan makromoleküllerin kutuplaşmış kısımlarından kaynaklanmaktadır. Bu, hidrojen bağlarının kopmasına neden olmaktadır (Tyagi ve Lo, 2011).

Eskicioğlu vd. (2006), aktif çamura ön arıtım olarak MD ışını uygulamışlar ve daha sonra 23 gün boyunca mezofilik anaerobik çürüme yapmışlardır. Çalışmalarının sonucunda % 211 yüksek kümülatif biyogaz üretimi elde etmişlerdir. Bu yöntemle anaerobik çürümede kontrole göre % 17 daha fazla biyogaz artışı elde etmişlerdir.

Yu vd. (2010), çamurun çökelebیلme özelliğini geliştirmek için optimum şartları araştırmışlardır. Ve çamura MD enerjisi uygulandığında 900 W enerjiyi ve 60 saniye temas süresini önermişlerdir.

Literatürde yapılan birçok çalışmada MD ısıtması, çamurdaki patojen mikroorganizmaların giderilmesinde oldukça başarılı olmuştur (Hong vd., 2004; Pino-Jelcic vd., 2006; Tang vd., 2010).

MD ön işlem yöntemi, mevcut ısıtma teknolojilerine enerji verimi açısından bir alternatiftir. Temassız, hızlı ve yüksek oranda ısıtma sağlamaktadır. Bu nedenle MD, geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında uygun maliyetli (enerji, zaman ve mekan bakımından) ön işlem tekniğidir. Aynı zamanda tehlikeli emisyonları azaltmakta ve çevre dostu olan sterilize çamur üretmektedir. Bununla birlikte, araştırma ve veri eksikliği ve tam ölçek deneyiminin bulunmaması bu tekniği sınırlandırmaktadır (Tyagi ve Lo, 2011).

2.9.1.6. Ultrasonik dezentegrasyon tekniği

Ultrasonikasyon, çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak için etkili bir mekanik ön arıtma yöntemidir. Bu teknoloji çamurun parçalanmasını oldukça etkilidir (>% 95). Çamurun biyolojik olarak bozunmada iyileşme, gelişmiş biyokati kalitesi gibi birçok olumlu özelliği bulunmaktadır. Ayrıca

herhangi bir kimyasal ilavesi olmadan, kısa bekleme süresi ve biyogazdaki metan yüzdesinin artışı bu ön arıtım yöntemini öne çıkarmaktadır. Ultrason enerjisinin geri kazanımı (1kW), elektrik enerjisinin kayıpları dâhil 7 kW enerji üretmektedir (Pilli vd., 2011).

Ultrasonik ön arıtım cihazlarında 20-40 kHz yüksek frekanslı voltaj sağlayan bir güç kaynağı kullanılmaktadır. Bir ultrasonik prob ile güç kaynağından elde edilen gücü akışkanın içine iletmektedir ve basınçlı elektriksel bir malzeme elektriği mekanik darbelere dönüştürmektedir. Bu sayede değişken alçak ve yüksek basınç ile kavitasyon baloncukları yaratılmaktadır. Bu baloncuklar içeriye doğru patlarken, hücrenin parçalanması için yüksek miktarlarda enerji üretmektedirler (Pérez-Elvira vd., 2006; Carrère vd., 2010). Böylece kimya mekanizmalarında önemi bir yeri olan OH^+ , HOO^+ , H^+ ve hidrojen peroksit gibi radikallerin oluşumu gerçekleşmektedir. Uygulanan enerji, ultrasonik frekans ve çamurun katı madde içeriği çamurun ultrasonik ön arıtım ile parçalanmasında üç temel faktör olarak belirtilmiştir (Carrère vd., 2010; Atay ve Akbal, 2016).

Erden ve Filibeli (2009), arıtma çamuruna ultrasonik ön arıtım uygulamışlardır. Çalışmalarında çamurun anaerobik bozunmasını ve filtrelenebilirlik özelliklerini incelemişlerdir. Ultrasonik homojenizer için 200 W gücünde ve 20 kHz frekansına sahip güç kaynağı kullanmışlardır. 9690 kJ/kg/toplam katı çamur için çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ), çözünmüş organik karbon (ÇOK), toplam azot, toplam fosfor parametrelerinin çamurun üst sıvısında yaptıkları analiz sonucunda sırasıyla % 340, % 860, % 716 ve % 207,5 arttırmışlardır.

Woo ve Goldhardt (2015), anaerobik stabilizasyon öncesi ultrasonik dezentegrasyonu arıtma tesislerinde kullanılabilir bir çözüm önerisiyle yola çıkarak Almanya'nın Bamberg atık su arıtma tesisinde ultrasonik ön arıtımın faydalarını araştırmışlardır. Atık su arıtma tesisinde iki farklı bölgeye ultrasonik reaktör kurmuşlardır. İlk olarak yoğunlaştırıcı sonrasına ultrasonik reaktör ekleyerek çamuru ultrasonik reaktöre ve akabinde anaerobik çürüme tankına almışlardır. İkinci olarak yoğunlaştırıcı sonrasında çıkış suyunu ultrasonik reaktöre alarak akabinde havalandırma havuzuna geri devir sağlamışlardır.

Yerinde uygulanabilirliğini araştıran bu çalışma sonucunda biyogaz üretiminin % 30 gözlemlenmiştir.

Geng vd. (2016), atık aktif çamur için CaO-ultrasonik ön arıtım uygulamaları ve akabinde ön arıtım yaptıkları çamuru anaerobik olarak değerlendirmişlerdir. Ön arıtım işlemi yapmadan önce çamurun % 20 olan katı madde içeriğini % 8 katı madde içeriğine yükseltmişlerdir. 5L hacmine sahip behere aldıkları çamurun içerisine 40 mg CaO eklemişler. Daha sonra çamuru 75 W güce sahip ultrasonik prob ile 20 kHz frekansında ultrases üreten ultrasonik reaktöre almışlardır. 30 dakika ön arıtma süresi kullanmışlardır. Çalışma sonuçlarında % 68,92 oranında metan üretimini arttırdıklarını bulmuşlardır.

Ultrasonik ön arıtım sistemlerinin etkili arıtımı olması, son çamurdaki susuzlaştırma oranının iyi olması, en iyi çamur dezenfeksiyonunun bu arıtım sistemine ait olması en önemli avantajları olarak değerlendirilmektedir. Isı değiştiricilerin tıkanması ve gaz akıntılarının olası arıtılamama durumlarında açığa çıkan kötü koku dezavantaj olarak sayılmaktadır (Pérez-Elvira vd., 2006).

2.9.1.7. Darbeli elektrik alan (PEF) dezentegrasyon tekniği

Mühendislikte ve fizikte, 'plazma' kelimesinin anlamı nötr gazlardan, iyonlardan ve elektronlardan oluşmuş iyonlaşmış gaz ortamlarının elektriksel olarak iletkenliği anlamına gelir. Bunun en çarpıcı örneği ise günlük hayatımızda karşılaşabileceğimiz 30 kA'den 100 MA'e kadar ışık ve radyo dalgaları gibi anlık darbeler yayan şimşek gösterilebilir. Böyle plazma örneklerinin elektron sıcaklığı yaklaşık olarak 28.000 K (2,4 eV) kadar yüksek olabilir ve elektron yoğunluğu ise 10^{24} m^{-3} (10^{18} cm^{-3}) değerini aşabilir. Buradan şöyle bir sonuç çıkarılabilir, oda sıcaklığındaki atmosferde bulunan nötr atomların $3,3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ya da $3,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ olduğu göz önünde bulundurulursa şimşek plazmaların çoğu iyonize edilmiş haldedir (Kawai vd., 2010).

Endüstriyel plazmaların sıcaklığa ve basınca dayalı farklı plazma türleri bulunmaktadır. Bunlar; düşük basınçlı plazmalar, non-termal plazmalar, termal plazmalar ve nükleer füzyon plazmalarıdır (Kawai vd., 2010).

PEF teknolojisi uygulamaları öncelikli olarak gıda endüstrisinde yiyeceklerin daha uzun süre muhafaza edilebilmesi için alternatif bir yöntem olarak görüldü (Oziembłowski ve Kopeć, 2005; Shamsi ve Sherkat, 2009).

PEF teknolojisi yiyecekleri korumada kullanılan non-termal bir metottur. Mikrobiyal faaliyetleri ve zararlı organizmaların faaliyetlerini azaltmak ve yiyeceklerin kalitesini arttırmak için kısa süreli elektrik darbeleri oluşturur. PEF teknolojisinin gıda sektöründeki amacı tüketicilere yüksek kalitede yiyecekler sunmaktır (Quass, 1997).

PEF'in kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara dayanmaktadır. 1980'li yılları izleyen bilimsel çalışmalar gerçek ve tahmin edilebilen ölçeklerde PEF'in mikrobiyal inaktivitesini göstermekteydi. Teknolojik gelişmeleri izleyen 1990'lı yıllarda ise PEF teknolojisi artık endüstriyel ölçekte kullanılması için hazırlanmıştır. Diğer non-termal uygulamalarda olduğu gibi, PEF teknolojisinin ticari uygulamaları taze meyve sularının pazarlanmasında kullanılmaya başlanmıştır. İlk ticari ürünler Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde üretilmiş ve tüm doğal PEF-pastörize meyve sularının karışımını içeren bu ürünler tüm Kuzeybatı Pasifik ülkelerine 2005 yılında başarıyla tanıtılmıştır (Ravishankar vd., 2008).

Gıda endüstrisinde PEF teknolojisinin diğer ısıtma proseslerine göre avantajı işlenmemiş gıda üzerinde mikroorganizmaları öldürürken aynı zamanda orjinal rengini, tadını ve besin değerini korumaktadır. PEF teknolojisi, sıvı ya da yarı katı yiyeceklerin iki elektrot arasından geçirilerek darbeli yüksek gerilim uygulanmasına dayanmaktadır. Çoğu PEF çalışmaları, süt, süt ürünleri, meyve suyu ve diğer sıvı içecekler gibi sektörlerde PEF arıtımının mikrobiyal inaktivasyonu üzerine gerçekleştirilmiştir (Qin vd., 1995).

Wouters vd. (2001), yiyeceklerdeki mikroorganizmaların inaktivesi için non-termal proseslerden en çok gelecek vaat eden teknoloji olarak PEF teknolojisine atıfta bulunmuştur. İki elektrot arasında elektrik alan oluşturarak kısa süreli yüksek darbeli gerilim ile belli sıcaklığın altında mikrobiyal inaktiviteyi termal prosesin içinde kullanmıştır. Darbeli elektrik alanın mikroorganizmalar

üzerindeki inaktive işlemi kesin olarak anlaşılamamıştır fakat genellikle PEF teknolojisinin mikroorganizmaların hücre duvarını parçaladığını açıklamışlardır.

Non-termal teknolojiler, atmosferik değişiklikler, pH düzenlenmesi, antimikrobiyal katkılar dâhil öldürücü olmayan sıcaklıklarda etki eden tüm koruyucu arıtım yöntemlerini kapsamaktadır. Bu non-termal prosesler, yüksek hidrostatik basınç, darbeli elektrik alan, yüksek yoğunluklu ultrases dalgaları, ultraviyole ışınları, darbeli ışınlar, salınımlı manyetik alan gibi proseslerdir. Bu proseslerin hepsi de mikroorganizmaları çeşitli derecelerde inaktive edebilmektedir (Butz ve Tauscher, 2002).

Son zamanlarda atık su arıtma tesislerinde çamurun bertarafı çok maliyetli olduğundan dolayı bu durumla başa çıkmanın yolları aranmaktadır. Çamur minimizasyonu için kullanılabilir stratejilerden birisi çamura dezentegrasyon işlemi uygulamaktır. Dezentegrasyon işleminin amacı çamurun flok yapısını bozarak hücre duvarını parçalamaktır. Bu şekilde çamurun içindeki organik maddeler çözülebilmekte ve sıvı faza geçmektedir bu işlem sonucunda ise aerobik ve anaerobik bozunma gelişmekte ve çamur üretimi azalmaktadır (Müller vd., 2004). Ultrasonik dezentegrasyon, ozonlama gibi çoğu çamur dezentegrasyon teknolojisi hala geliştirilmektedir. PEF teknolojisi de çamur dezentegrasyonu için kullanılabilecek teknolojilerden birisidir. Diğer arıtma teknolojileriyle karşılaştırıldığında PEF teknolojisi hücre duvarlarının parçalanmasında daha etkili olmaktadır (Koners vd., 2004).

PEF teknolojisinin çalışma prensibi, 10-80 kV/cm arasında yoğunluğa sahip mili ve mikro saniye boyunca kısa darbeli elektrik alan uygulanmasına dayanmaktadır. Proses süresi, etkili darbe süresiyle sayısız darbe süresinin hesaplanmasıyla oluşmaktadır. Bu proses elektrotlar arasında PEF çemberinin boşlukları bulunan bir dizi elektrot arasına meydana gelen anlık darbeli elektrik akımına dayanmaktadır. Uygulanan yüksek gerilim sonucunda mikrobiyal inaktivasyonu sağlayan elektrik alan oluşmaktadır. Elektrik alan, ortamda kare dalga, bipolar ya da salınan dalgaların katlanarak devam ederken ortam sıcaklığının beklenenden daha yüksek olmasına sebep olabilir (Pal, 2017). Darbeli yüksek gerilimli deşarj tekniği kullanılarak çamurun ön arıtımına yönelik

literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur (Lee vd.,2003; Choi vd.,2006; Rittman vd.,2008, Salerno vd., 2009; Zhang vd.,2009, Lee vd.,2010, Loeffler vd.2001; Lee ve Rittmann, 2011). Bu çalışmalar incelendiğinde çalışmaların çoğunun PEF arıtımı sonrası anaerobik çürüme performansının artırılmasına yöneliktir. PEF reaktörü kullanılarak çamurdan azot ve fosforun geri kazanıldığı çalışmalara literatürde rastlanmamaktadır.

Kopplow vd. (2004), darbeli elektrik alan tekniğinin çamurda yaptığı dezentegrasyon etkisini incelemişlerdir. Darbeli elektrik alanın çamur üzerinde etkili ve hızlı parçalama işlemi yaptığını gözlemlemişlerdir. Daha sonra darbeli elektrik alan etkisine maruz kalan çamuru laboratuvar ölçekli testlerle anaerobik olarak değerlendirmişlerdir. Ön arıtımın etkisi ile dezentegrasyon derecesinin % 20 kadar arttığını görmüşlerdir. Anaerobik çalışmalarının sonucunda ise % 9 organik madde giderimi elde etmişlerdir.

Choi vd. (2006), darbeli elektrik alan kullanarak atık aktif çamurun ön arıtımını araştırmışlardır. Daha sonra dezentegrasyon işlemine uğrayan çamurun anaerobik performansını gözlemlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda darbeli elektrik alan ile çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacının toplam kimyasal oksijen ihtiyacına olan oranında 4,5 kat artış gözlemlemişlerdir. Çamurun anaerobik olarak değerlendirilmesinde ise kesikli anaerobik reaktör kullanmışlar ve toplam gazın kontrole göre 2,5 kat arttığını gözlemlemişlerdir.

Zhang vd. (2009), tam ölçekli anaerobik tank kullanarak çamurun parçalabilirliğini görmek istemişler. Bu sebeple ön arıtım tekniği olarak darbeli elektrik alan kullanmışlardır. Ön arıtım uygulanmış çamurda % 30 metan artışı gözlemlemişlerdir.

Salerno vd. (2009), atık aktif çamurun darbeli elektrik alan ile ön arıtım işleminden sonra anaerobik çürüme performansını değerlendirilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Çamurda ön arıtım işlemi uyguladıklarında darbeli elektrik alan ile çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacının 20 mg/L'den 1000 mg/L'ye arttığını gözlemlemişlerdir. Bu sayede anaerobik reaktörde çürüme performansının geliştiğini gözlemişlerdir.

Lee ve Rittmann (2011), çamurun darbeli elektrik alan ile dezentegrasyon işleminden sonra anaerobik çürüme potansiyelini test etmişlerdir. Darbeli elektirik alan tekniğin çamur üzerinde fazlasıyla etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sayede anaerobik çürüme işleminde % 33 metan artışı elde etmişler ve % 18 toplam kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde etmişlerdir.

2.10. Deneyisel Modelin Oluşturulması

2.10.1. Yanıt yüzey metodolojisi

Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM), mühendislik problemlerinin analizinde ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin birlikte kullanılarak oluşturulduğu yaklaşımdır. Bu teknikte, temel amaç çeşitli işletim parametrelerinden etkilenen yanıt yüzeyinin optimize edilmesidir. YYM ayrıca kontrol edilebilir giriş parametreleri ve elde edilen yanıt yüzeyleri arasındaki ilişkiyi güçlendirir. Yeterli sayıdaki bir dizi deneylerin ve ilgili yanıtların güvenilir ölçümünün tasarlanması, bu tasarıma en iyi yanıt yüzeyini kurarak ikinci derece matematiksel modelin geliştirilmesi, maksimum ya da minimum bir yanıt değeri üreten optimal deneyisel parametrelerin kümesinin bulunması, iki ve üç boyutlu çizimler aracılığıyla süreç parametrelerinin doğrudan ve etkileşimli etkilerinin temsil edilmesi YYM tasarımına ait adımları oluşturmaktadır (Manohar vd., 2013).

YYM tasarımları, etkileşimi ve hatta ikinci dereceden etkileri tahmin etmemizi sağlamaktadır ve böylece bize inceleme altındaki yanıt yüzeyinin şekli hakkında bir fikir vermektedir. Box-Behnken tasarımları ve merkezi kompozit tasarımlar, tepki yüzeylerine ikinci dereceden polinomları yerleştirmek için verimli tasarımlardır çünkü parametreleri tahmin etmek için nispeten az sayıda gözlem kullanmaktadırlar (Manohar vd., 2013).

YYM, bir fiziksel sisteme ait k sayıdaki bağımsız değişkene (x) bağlı olarak oluşan tepki ölçümüne dayanmaktadır. Fonksiyonel olarak ifade edilmesi Eşitlik 2.10' da gösterildiği gibidir (Demircioğlu ve Yazgı, 2006).

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (2.10)$$

Burada, Y sistemin cevabını, x_k bağımsız değişkenleri temsil etmektedir.

Bir denemede gözlemlenen $\hat{Y}$ değeri ile beklenen Y değeri arasındaki uyumsuzluk sistemin hatası olarak değerlendirilmektedir ve ' ϵ ' ile gösterilmektedir. Bu durumda Eşitlik 2.10, Eşitlik 2.11'deki şekline dönüşmektedir (Demircioğlu ve Yazgı, 2006).

$$\hat{Y} = f(x) + \epsilon \quad (2.11)$$

Burada, $\hat{Y}$ gözlenen cevabı, $f(x)$ değişkenlerin dizisini, ϵ sistemin hatasını temsil etmektedir.

YYM, değişkenler ve değişkenlerin etkileşimlerini içeren 2. derece (kuadratik) ya da 3. derece (kübik) polinomial model şeklindedir. Teorik olarak Eşitlik 2.12'deki gibi gösterilmektedir (Demircioğlu ve Yazgı, 2006; Babu vd., 2011; Özdikicierler vd., 2016).

$$\hat{Y}^n = \beta_0 \cdot x_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{11} \cdot x_1^2 + \beta_{22} \cdot x_2^2 + \beta_{33} \cdot x_3^2 + \beta_{11} \cdot x_1 x_2 + \beta_{12} \cdot x_1 x_3 + \beta_{13} \cdot x_2 x_3 + \epsilon \quad (2.12)$$

Burada, $\hat{Y}$ sistemin cevabını, β_0 model sabitini, $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ değişken katsayılarını, x_1, x_2, x_3 kodlanmış bağımsız değişkenleri, ϵ ise deneysel hatayı ifade etmektedir.

Bağımsız değişkenler belirlendikten sonra çalışılacak bağımsız değişkenler kodlu değerlere dönüştürülmektedir. Çalışmanın belli bir aralığı olacağı için bu dönüşüm ile ilgili kodlama Eşitlik 2.13'te verilen denklemde belirtildiği gibi yapılmaktadır (Demircioğlu ve Yazgı, 2006).

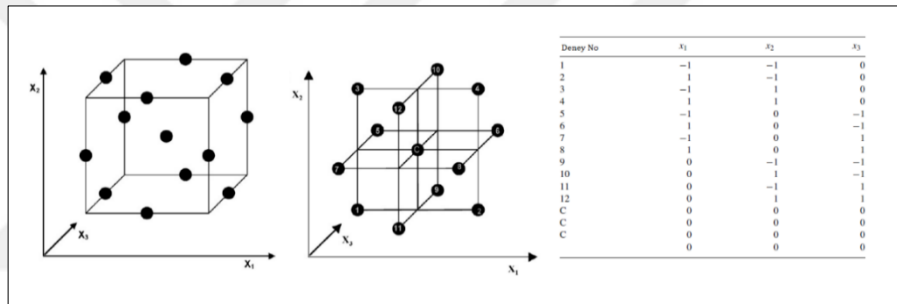
$$x_i = \frac{w_i - w_{i0}}{S_i} \quad (2.13)$$

Burada, x_i değişken kodunu, w_i, w_{i0} sırasıyla çalışma aralığındaki değişken değerini ve çalışma aralığı merkez değerini, S_i adım değerini temsil etmektedir.

YYM tasarımları arasında Yüz Merkezli Tasarım (Face Centered Design), Merkez Esaslı Kompozit Tasarım (Central Composite Design), Box-Behnken Tasarım gibi tasarımlar bulunmaktadır.

2.10.1.1. Box-Behnken tasarımı

Box-Behnken Tasarımı (BBT), üç seviyeli tam veya kısmi faktöriyel tasarım içermeyen tasarımlardır. BBT noktalarının geometriksel yerleşimi bir küpün veya hiperküpün kenarlarının ortasında olacak şekildedir ve bu noktaların hepsi bir kürenin yüzeyine yerleşmiştir. BBT tasarımında en az üç değişken kullanılmaktadır (Demir vd., 2017). Üç değişkenli bir sistemin BBT için kodlama seviyesi ve tasarımın geometriksel gösterimi Şekil 2.20’de gösterildiği gibidir (Ferreira vd., 2007).



Şekil 2.20. Geometriksel gösterim ve kodlama sistemi (Ferreira vd., 2007)

BBT, üç faktörlü ve üç seviyeli bir deney tasarımı için en yüksek etkiye sahiptir. Ayrıca merkezi kompozit tasarıma göre daha az deney sayısı ile yürütülebilmektedir (Manohar vd., 2013).

Literatürde birçok optimizasyon çalışmasında yanıt yüzey metodolojisinden faydalanan araştırmacılar bulunmaktadır. Wu ve Zhou (2012), strüvit çökeltimi boyunca amonyum giderimi üzerindeki tahminlerin geliştirilmesi çalışmalarında yanıt yüzey metodolojisi olan merkezi kompozit tasarımı kullanmışlardır. Üç değişkenli tasarımlarında cevap olarak amonyum giderimi ve kalan artık fosfat miktarını istemişler ve elde ettikleri sonuçları istatistiksel olarak değerlendirmişlerdir.

Capdevielle vd. (2013), strüvit çöktürmesi için optimum koşulların belirlenmesinde proses parametreleri için yanıt yüzey metodolojisi olan Box-Behnken tasarımını kullanmışlardır. Çalışmalarında beş değişkenli ve kırk sekiz tane deneme içeren deney matrisi oluşturarak geniş bir çalışma tercih etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları varyans analizi ile yorumlamışlardır.

Uysal vd. (2014), yanıt yüzey metodolojisi olan Box-Behnken tasarımı kullanarak çalışmalarında elde ettikleri strüvit ile mısır ve domates bitkisinin büyüme ve gelişme sürecini gözlemlemişlerdir.

Ren vd. (2015), çamur susuzlaştırma ve yoğunlaştırma ünitesinin geri devir hattından temin ettikleri atık sudan strüvit çöktürmesinde yanıt yüzey metodolojisinden yararlanmışlardır. Dört faktörlü tasarım kullanarak çalışmalarını yürütmüşlerdir.

2.10.1.2. Merkez esaslı kompozit tasarım (Box-Wilson)

Merkez esaslı kompozit tasarımlar (Central Composite Design, CCD), 1951 yılında Box ve Wison tarafından literatüre giriş yapmıştır. Bu tasarım, ikinci derece tasarımlar arasında en çok tercih edilen model olarak yer almaktadır (Myers ve Montgomery, 2009).

Bu tasarımın en büyük avantajı, tasarıma sadece eksen ve merkez noktalarının eklenmesi ile oluşturulabilmektedir. Bu sayede merkezi birleşik tasarıma dönüşüm gerçekleşmektedir. Bu tasarımlar temelde iki seviyeli faktöriyel tam veya kısmi tasarımlardır. Sadece bazı denemelerin yapılması ile model ekonomik olarak tamamlanabilmektedir (Demircioğlu ve Yazgı, 2006; Baş, 2010; Demir, 2017).

Bu tasarımda yapılan merkezi denemeler tasarımının eğiminin bulunmasına olanak sağlamaktadır. Böylece tasarımda eğim varsa ilave eksen noktalar kullanılmakta bu şekilde ikinci dereceden terimlerin etkili olarak tahmin edilmesini sağlamaktadır. Tasarımda üç farklı deneme noktası bulunmaktadır. Bu noktaların kendine özel görevleri vardır. Faktöriyel noktalar etkileşimli terimlerin tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Eksen noktaları ikinci dereceden terimlerin toplamını tahmin ederken etkileşimli terimlerde bir etkisi

söz konusu olmamaktadır. Merkezi denemeler ise hem hatanın tanımlanması için hem de ikinci derece terimlerin tahmini için kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2009).

Doğan vd. (2018), çöp sızıntı suları için strüvit çöktürmesi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Deneylerinin ve veri analizlerinin istatistiksel tasarımını Design Expert Software kullanarak yürütmüşlerdir. Bu çalışmalarında cevap yüzey yöntemi olarak merkezi kompozit tasarımı seçmişler ve girdi olarak Mg/N ve P/N molar oranlarını tercih etmişlerdir. Böylece strüvit çöktürmesi için pH 9,2'de farklı Mg:NH₄⁺:PO₄ molar oran aralıklarını çalışmışlardır. Fosfor kaynağı olarak sodyum hidrojen fosfat (Na₂HPO₄) ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorid (MgCl₂) kullanmışlardır. pH 9,2'de Mg/N oranı 1.20 ve N/P oranı 1.27 olduğunda % 99,8 amonyum giderimine ulaşmışlardır.

2.10.2. Kimyasal denge modelleri

Strüvit oluşumunun hesaplanmasında kimyasal modeller kullanılabilmektedir. Kimyasal denge modelleri ilk olarak 1940'lı yıllarda gaz ve katı faz içeren sistemlerdeki sorunları çözme amaçlı uygulamalarda kullanılmıştır. 1960'larda biyokimyacılar tarafından fizyolojik akışkanları modellemek amacıyla kimyasal denge modelleri denenmiştir (Ocak, 2005).

Çözünen maddelerin yeraltı suyu veya yüzey sularındaki hareketlerini kontrol eden mekanizmalara bakmak mümkün olmaktadır. İçme suyunun pH, alkalilik veya aşındırıcılığını kontrol etmek, çözülmüş metallerin canlılar üzerindeki toksikolojik etkilerini değerlendirmek isteyen araştırmacılar kimyasal denge modellerini rahatlıkla kullanabilmektedir. Sucul sistemlerle (veya toprak sistemleriyle veya deniz sistemleriyle) ilgilenen bir araştırmacı için birkaç varsayım bulunmaktadır: Çözeltideki çözünmüş iyonlar birbirleriyle etkileşime girmekte (kompleksler oluşturur), partikül yüzeylerle etkileşime girmekte ve muhtemelen katı halde faz (çökelti) oluşturmaktadır (www.mineql.com).

Tipik bir doğal sistemde, bir dere suyunda, çözelti içinde çözülmüş 10 ila 20 ana kimyasal bileşen olabilmektedir. Bu bileşenler, yüzlerce çözünmüş kimyasal kompleks, katı faz veya adsorbe edilmiş tür oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu

kimyasal türlerin bazıları biyolojik olarak aktif olabilmekte, hatta bazıları inert olabilirken toksik olabilmektedir. Tüm bunlar, her bir bileşenin toplam konsantrasyonu, pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu faktörler kimyasal dengenin hesaplanmasına yardımcı olmaktadır. Adından da anlaşılacağı gibi, kimyasal denge tüm reaksiyonların tamamlandığını ve birbiriyle dengede olduğunu varsaymaktadır (www.mineql.com).

Doğal bir sistemde çözelti içindeki çözölmüş kimyasal bileşenlerin hesaplanabileceği gibi bir çözeltideki strüvit oluşumunun tahmin edilebilmesine olanak sağlayan kimyasal denge modelleri bulunmaktadır (Wu ve Zhou, 2012). Struvite (Doyle vd., 2002), PHREEQC (Capdevielle vd., 2013), MINEQL+ (Ohlinger vd., 1998; Ocak, 2005), MINTEQA2 (Buchanan vd., 1994; Miles ve Ellis, 2001; Nelson vd., 2003), MINTEQ+ (Bhuiyan vd., 2007), Visual MINTEQ (Shen vd., 2011; Wu ve Zhou, 2012; Edahwati vd., 2016; Jia vd., 2017; Thapa vd., 2018; Li vd., 2019) gibi farklı kimyasal denge model programları kullanılarak araştırmacılar strüvit oluşumunu ve strüvit ile birlikte oluşabilecek kompleks yapıları değerlendirmişlerdir.

2.11. X Işını Kırınımı

X ışınları, 1895'te Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Bu keşif, tüm bilimsel disiplinlerde tıbbi ve teknik uygulamaların geliştirilmesinde önemli yeniliklere olanak sağlamıştır (Roentgen, 1895). Özellikle, 1912'de Laue, Friedrich ve Knipping tarafından başlatılan X ışını kırınımı ile (XRD) kristaller üzerine yapılan araştırmalar, kristal malzemelerin araştırılmasında uygulanmaya başlanmıştır (Friedrich vd., 1913).

X ışını toz kırınım (XRD) tekniği malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışını kırınımının önemli avantajlarından biri, malzemelerin yüzeyinden malzemenin kütlesine nüfuz ederken malzemeye hasar vermeyecek bir yöntem olmasıdır (Kvick, 2017).

X ışınları, doğada elektromanyetik olarak bulunmaktadır ve atomlar, X-ışını radyasyonu için orta derecede absorpsiyon kesitlerine sahiptir ve çalışılan materyallerle orta düzeyde enerji alışverişine neden olmaktadır ve çoğu durumda kırınımı tahribatsız bir yöntem haline getirmektedir. Genellikle, X ışınları, anot malzemelerinin 30 kV üzerinde potansiyele sahip hızlandırılmış elektronlarla bombardıman edilmesi suretiyle üretilmektedir. Hızlandırılmış elektronların çarpışması bremsstrahlung olarak adlandırılan sürekli bir çizgi spektrumu üretmektedir. Anot malzemesinin bombardımanının sonucunda elde edilen karakteristik bir çizgi spektrumu olarak yansımaktadır ve sürekli spektrumdan çok daha yüksek foton yoğunluklarına sahiptir (Kvick, 2017).

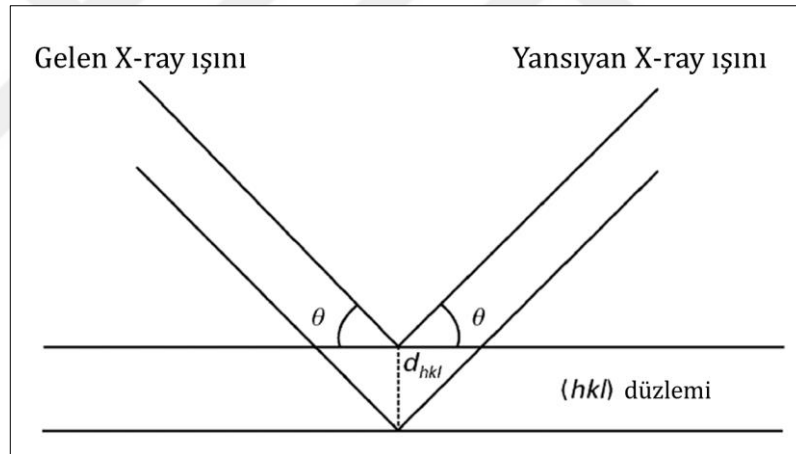
Kırınım yöntemi, sıralı yapıdaki atomlar tarafından yayılan radyasyonun girişimini kullanmaktadır. Gelen X ışını, incelenen malzemenin elektronlarıyla etkileşime giren bir düzlemsel radyasyon dalgası olarak tanımlanabilmektedir. Etkileşim hem emilim hem de saçılma şeklinde olabilmektedir. Saçılma, saçılma atomlarından çıkan radyasyon alanları olarak düşünülebilmektedir. Bir X ışını tüpünde anot ve katot arasına uygulanan potansiyel fark sebebiyle elektronlar ivme kazanarak enerji açığa çıkarmaktadır. Bu elektronlar anota çarparak aniden durmakta ve kazandıkları enerjinin büyük bir kısmını ısıya dönüştürürken bir kısmını X-ışını olarak saçmaktadır. Bu elektronların sadece çok küçük bir kısmı çekirdeğe çarparak kazandığı kinetik enerjisinin tamamını X-ışını olarak salmaktadır. Elektronlar, materyal içinde atom çekirdeklerinin yakınından geçerken atomların frenleme etkisiyle karşılaşabilmektedir ve burada kaybettiği enerji kadarını X-ışını olarak yaymaktadır. Meydana gelen bu frenleme etkisi frenleme ışınımı (Bremsstrahlung X-Işınları) olarak adlandırılmaktadır. Eğer elektronlar atomların iç yörüngelerindeki elektronlardan birini kopartırsa üst yörüngede bulunan elektronlar bu yeri doldurmakta ve bu arada yer değiştiren elektronlar iki enerji düzeyindeki fark kadar enerjiye sahip olan X-ışını yaymaktadır. Oluşan bu ışınlara X-ışını adı verilmektedir.

Atomlar yapısal olarak belirli yönlerde noktalar üreterek girişimde bulunmaktadır ve bu Bragg yansımaları olarak adlandırılmaktadır. Spesifik saçılma açıları (hkl), atomların boyutları hakkında bilgi taşımaktadır ve yoğunluk, bu sırada elektronların konumu hakkında bilgi vermektedir. X-ışını kırınımı kullanarak yapılan tüm malzeme bilimi çalışmalarının temelinde Bragg kanunu (Eşitlik 2.14) bulunmaktadır (Buyana, 1997; Kwick, 2017).

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) \quad (2.14)$$

Burada λ , dalga boyunu, d_{hkl} , (hkl) atomik düzlemin aralığını. ve θ , yapıcı girişimin gerçekleştiği kırınım düzleminin açısını temsil etmektedir.

Bir materyal X-ray ışık kırınımında Bragg yasaları çerçevesinde Eşitlik 2.14'e göre hesaplanmaktadır ve gelen X-ray ışını ile yansıyan X-ray ışını arasında oluşan açı düzlemsel aralıkta Şekil 2.21'deki gibi gösterilmektedir.



Şekil 2.21. Düzlemsel aralıktaki yansımalar (Kwick, 2017)

Kristal bir malzemenin yapısını belirlemek için tercih edilen en kullanışlı yöntem X-ışını kırınım yöntemi olarak yer almaktadır. Bragg yansımalarının nisbi yoğunlukları, elektronların katı maddelerdeki yeri hakkında bilgi taşımaktadır ve böylece atomların göreceli konumları ve termal hareketi hakkında kesin bilgiler vermektedir. Hatta bağ elektronları hakkında bilgi bile alınabilmektedir (Kwick, 2017).

Saf bir malzemenin X-ışını kırınımıyla elde edilen XRD deseni, parmak izi gibi nitelendirilebilmektedir. Çünkü bu madde ile ilgili pik yoğunlukları ve konumu hakkında bilgi içermektedir. Pik konumları, incelenen maddenin kristal yapısını ve simetrisini açıklamaktadır. Pik yoğunlukları ise kristal yapıdaki her düzlemin saçılmasını yansıtmakta ve uyumlu olan örnek ile ilgili kristallenme derecesini belirtmektedir. Dolayısıyla, X-ışını kırınım tekniği, çok kristalli faz örneklerinin tanımlanması ve karakterizasyonu için ideal olmaktadır (Shih ve Yan, 2016).

XRD metodu ile strüvit faz tanımlaması yapılabilmektedir fakat çökeltilerdeki fosfat fazlarını nitel olarak doğrulaması ile sınırlı kalmaktadır. Rietveld yaklaşımı ile, XRD verileri kullanılarak kantitatif (miktersal) analiz yapılabilmektedir. Rietveld yaklaşımı, hesaplanmış deneysel XRD verisi ile uyumlu olabilecek modelleri tanımlayarak nicel olarak analiz yapabilme imkânı sunmaktadır. Ayrıca, Rietveld yaklaşımı ile istatistiksel değerlendirme yapılarak eşleşme yapılan modelin uyumu test edilebilmektedir (Lu vd., 2016).

Rietveld analizi, Hugo Rietveld tarafından XRD verilerinin kalitatif analizi için geliştirilmiş bir tekniktir (Rietveld, 1969). Rietveld analizi ile kantitatif değerlendirme yapabilen LHPM (Hunter ve Howard, 1998), TOPAS (Lira-Hernandez vd., 2016; Lu vd., 2016), MAUD (Lira-Hernandez vd., 2016), RIETICA (Herald vd., 2017), FullProf (Edahwati vd., 2016), HighScore Plus ve ORIGIN (Shih ve Yan, 2016) gibi bir sürü ticari yazılım bulunmaktadır.

Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre for Diffraction Data, ICDD), XRD desenleri için eşleşme veri tabanı yayınlamıştır ve analizlenen XRD desenleri ICDD tarafından belirtilen toz kırınım dosyası (Powder Diffraction File, PDF) ile karşılaştırılarak eşleşme sağlanabilmektedir. ICDD tarafından oluşturulan ücretli veri tabanının yanı sıra Kristalografi Açık Veri Tabanı (Crystallography Open Database, COD) ve Amerikan Maden Bilimcileri Kristal Veri Tabanı (American Mineralogist Crystal Database, AMCD) gibi ücretsiz veri tabanları bulunmaktadır. Bu veri tabanları, çok fazla sayıda mineral veri setine sahiptir. Sadece ICDD yaklaşık olarak 893,400 mineral tanımlamıştır (ICDD, 2019). Bu sebeple, Rietveld analizi için geliştirilen ticari yazılımlar, bir X-ışını kırınım desenini tanımlayabilmek için bu tarz veri tabanlarını kullanmaktadır. Bu

programlar pik konumları, pik yoğunlukları, atomik koordinatlar gibi pek çok faktörü aynı anda tarayarak iyi bir eşleşme yapabilmektedir.

En iyi veri eşleşmesini belirledikten sonra, iyi kalitede yapısal sonuçlar elde etmek için bir sonraki husus, hesaplanan kırınım deseninin en iyi şekilde modellenmesini sağlamaktır. Genellikle en küçük kareler yönteminin, modelin güvenilirliği için yeterli olduğu ön görülmektedir. Modelin uygulanabilirliği konusunda olumlu bir değerlendirme yapmak yerine en küçük kareler yöntemi ile daha kesin sonuçlar elde edilebilmektedir (David, 2004).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Evsel Atık Çamurun Temini

Çalışmada kullanılan arıtma çamuru, Antalya Hurma İleri Biyolojik Atık su Arıtma Tesisi (ATT)' nden temin edilmiştir. Bu tesis Antalya'nın batı bölgesindeki yerleşim yerleri olan Kemer, Konyaaltı, Kumluca, Kepez, Muratpaşa ilçelerini kapsamakta ve 210.000 m³/gün ile 1.400.000 eşdeğer nüfusa hizmet etmektedir (<http://www.asat.gov.tr>). Bu tesisin tercih edilmesinde iki temel sebep bulunmaktadır. Birincisi Hurma Atıksu Arıtma Tesisi' nde atık sudan Karbon (C), Azot(N) ve Fosfor (P) giderimi uzun havalandırmalı aktif çamur sistemine göre yani Bardenpho Prosesi sistemine göre yapılmaktadır (<http://www.asat.gov.tr>). İkinci sebep ise üniversitemizin yer aldığı Isparta iline yakın ileri arıtım yapan tesislerden biri olarak konumlanmasıdır.

Tesisin iki farklı bölgesinden çamur örneği alınarak çamurların karakteristik özellikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Birinci örnek, havalandırma havuzu çıkışından (a), ikinci örnek havalandırma havuzu geri devir hattından (b), temin edilmiştir (Şekil 3.1).

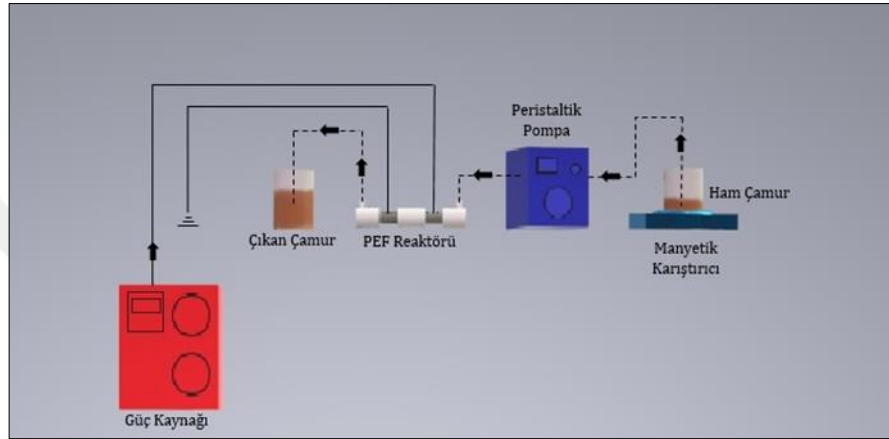


Şekil 3.1. Arıtma çamurlarının temin edildiği bölgeler

3.2. PEF Sistemi

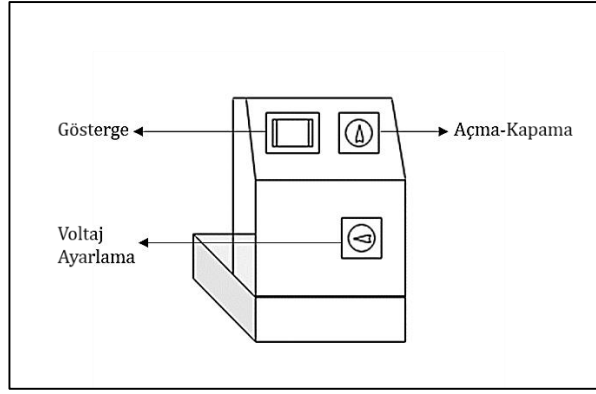
Sürekli akışlı PEF sistemi, çamurun ön arıtımı için kullanılmıştır. Sistem yüksek gerilim verebilen PEF reaktörü, yüksek gerilimi istenilen düzeyde ayarlayabilen güç kaynağı, atık çamurun iletimi için kullanılan peristaltik pompa, ham çamurun sistemden homojen olarak geçirilmesini sağlamak için kullanılan manyetik karıştırıcı olmak üzere dört temel bileşenden oluşmaktadır (Şekil 3.2).

PEF reaktörü, paslanmaz çelikten yapılmış iki adet elektrotun bağlanabileceği iletim odacıkları ve bu iki odacığı birbirine bağlayan polipropil etilenden (PPE) yapılmış yalıtkan arıtma odacığı olmak üzere üç parçadan oluşan etkili hacmi 180 cm³ olan silindirik yapı bir reaktördür. Elektrotlar, PEF reaktörünün üst kısmında bulunmaktadır. Bu elektrotlardan biri güç kaynağına diğeri toprak elektrotuna bağlanmıştır. Atık çamur, PEF reaktörünün orta kısmında bulunan arıtma kanalından geçirilmektedir. Atık çamur bu kanaldan geçerken yüksek gerilime maruz bırakılarak ön arıtım işlemi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.2. PEF sistemi

Çalışmada kullanılan güç kaynağı, 1 kVA gücünde yüksek gerilim verebilen güç transformatörüdür (Şekil 3.3). Transformatör, şebekeden beslenerek alternatif akımı (AC), doğru akıma (DC) çevirebilmektedir. Güç transformatörüne bağlı alternatif akım gerilim çıkışı 15kV değerindeki dört adet seri diyot ile yarım dalga doğrultularak 10 milisaniye iletim süreli yarım dalga sinüs darbeler oluşturulmaktadır. Trafonun beslediği ve trafonun çıkışındaki gerilim seviyesi çıkış değerleri ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Güç kaynağından 6-12-18-24-30 ve 36 kV olmak üzere altı farklı değerde çıkış gerilim kademeleri elde edilebilmekte ve yüksek gerilim bu altı kademedan istenilen değere ayarlanabilmektedir.



Şekil 3.3. Güç kaynağı

3.3. Strüvit Çöktürme Koşulları

PEF sistemi sonrası çamur, azot ve fosfor geri kazanımı için biriktirilmiştir. Biriken çamurda katı-sıvı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı faz ayrımı için çamura çökelme işlemi (yer çekimi etkisi ile) veya santrifüj işlemi uygulanmıştır. Çamurun kendi haline bırakılarak yer çekimi etkisi ile çökmesinin uzun sürmesi ve tam bir ayırım sağlanamaması nedeniyle çamurun katı-sıvı faz ayırma işleminde santrifüj işlemi tercih edilmiştir. Bu amaçla PEF sistemi çıkışından alınan çamur, 10000 rpm hızda 20 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi sonrası katı-sıvı olmak üzere iki faza ayrılan çamurun üst kısmında kalan sıvı faz (atık su) ile katı faz farklı beherlerde ayrı ayrı biriktirilmiştir. Beherde toplanan sıvı faz, strüvit oluşumu için kullanılmıştır. Farklı bir beherde toplanan katı faz ise çamur stabilizasyonu için kullanılmıştır.

Strüvit oluşumu için, 50 mL hacmindeki tabanı konik yapıya sahip genellikle falkon tüpü olarak bilinen kapaklı plastik tüpler küçük ölçekli strüvit (MAP) reaktörleri olarak kullanılmıştır. MAP reaktörlerinde strüvit oluşumu için 10 mL sıvı faz hacmi ile çalışılmıştır.

Çalışmada fosfor kaynağı olarak Sigma Aldrich marka 2,5 L, % 85-88'lik, 0,146 M fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Magnezyum kaynağı olarak Merck marka magnezyum klorid heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) kimyasalından 0,049 M olarak hazırlanan magnezyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Strüvit oluşumunun gerçekleştirileceği pH değerlerine ayarlanabilmesi için ise NaOH (% 50'lik) ve HCl asit (% 50'lik) çözeltileri kullanılmıştır.

3.4. Fosfor Çözündürme Koşulları

Bu çalışmada, klasikleşmiş bir yöntem olan asit kullanarak arıtma çamurlarında fosfor çözündürme çalışması yapılmıştır. Literatürde kullanılan çalışmalarda genellikle sülfürik asit (Weidelener vd., 2007; Kwon vd., 2017), nitrik asit (Pakdil ve Filibeli, 2007; Shiba ve Ntuli, 2017), hidroklorik asit (Uysal vd., 2011; Xu vd., 2017) gibi asitler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çalışmalar farklı pH koşullarında $1 < \text{pH} < 2$ aralığında kalacak şekilde yürütülmüştür (Weidelener vd., 2007; Uysal vd., 2011). Çalışmamızın bir bölümünde arıtma çamuruna (%4 KM içeriğine sahip) fosfor çözündürme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak yapılmıştır. $\text{pH} = 1,8$ ($1 < \text{pH} < 2$) olacak şekilde 20°C 'de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Daha sonra çamur 10000 rpm hızda ve 20 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Elde edilen sıvı fazın kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.29).

3.5. Deneysel Tasarım ve Veri Analizi

Bu çalışmada, yanıt yüzey metodolojisi olan Box-Behnken tasarımı (BBT) tarafından sağlanan optimizasyon yaklaşımı önerilmiştir. Bu yaklaşım için, Desing Expert Yazılımı (Versiyon 7, demo sürümü, @Stat Ease Inc., Minneapolis, USA) kullanılmıştır.

Design Expert (DE) yazılımı, bir dizi matematiksel ve istatistikler analizleri içermektedir. Girdi değerlerinin (X), cevap olarak istenen çıktı değerleri (Y) ile arasındaki yeterlilik ilişkisinin ölçüldüğü ve değerlendirildiği teknikleri kapsamaktadır. Yazılımın geliştirdiği istatistiksel model çıktı değerlerini tahmin etme konusunda neredeyse her koşulda yeterliliğini kanıtlamaktadır. Elde edilen gerçek veriler, model kullanılarak tahmin edilen veriler ile iyi derecede eşleşme göstermektedir. DE yazılımı, içerdiği paket programlar ile istenilen tasarım yöntemine göre deneysel tasarım oluşturmak için kullanılmaktadır ve deneysel tasarımları rastgele yapmaktadır (Manohar vd., 2013).

DE yazılımı, geliştirdiği modelin yeterliliğini kanıtlamak ve yorumlamak için varyans analizi (ANOVA) kullanılmaktadır. ANOVA, test edilen parametrelerin ortalama performanslarındaki herhangi bir farklılığın tespit edilmesinde

kullanılan istatistiksel bir karar verme aracı olarak bilinmektedir. Analiz edilen işlem parametrelerinin, ölçüm hatalarının ve kontrolsüz parametrelerin nispi önemini bulmak için kareler toplamını ve F istatistiklerini kullanmaktadır (Manohar vd., 2013).

Strüvit oluşumunda en uygun koşulları belirleyebilmek için pH (X_1), Mg^{+2} (X_2), PO_4-P (X_3) değişkenleri olmak üzere üç faktörlü BBT oluşturulmuştur. Tasarımda NH_4-N (Y_1) ve PO_4-P (Y_2) giderim verimleri cevap olarak istenmiştir. BBT oluşturmak için seçilen deneysel veri aralığını içeren tasarım özeti Çizelge 4.20' de gösterilmiştir.

3.6. Rietveld Analizi

Rietveld yönteminde kullanılan uygunluk kalitesinin değerlendirilmesi genellikle standart R faktörleri ve GOF değeri kullanılarak yapılmaktadır. Rietveld analiz programlarının çoğunda eşleşme faktörü (R_p), ağırlıklı eşleşme faktörü (R_{wp}), tahmin edilen eşleşme faktörü veya tahmin edilen hata (R_{exp}), örtüşme düzeyi (GOF), Bragg faktörü (R_B) gibi R faktörleri kullanılmaktadır (David, 2004; Yan ve Shih, 2016). Bu faktörler 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 numaralı eşitliklerde gösterilmektedir.

$$R_B = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Y_{i(göz)} - Y_{i(hes)})^2}{\sum_i^N (Y_{i(göz)})^2}} \quad (3.1)$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_{i(göz)} - Y_{i(hes)}|}{\sum Y_{i(göz)}} \quad (3.2)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i [Y_{i(göz)} - Y_{i(hes)}]^2}{\sum w_i [Y_{i(göz)}]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{\sum N_d - N_p}{\sum w_i [Y_{i(göz)}]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.5)$$

Burada Y_i (göz), i veri noktasındaki gözlemlenen veri, $\hat{Y}_i$ (tah), i veri noktasındaki tahmin edilen veri, w_i , i veri noktasındaki ağırlıklı veri, N_d , veri noktalarının sayısı ve N_p ise parametrelerin sayısını temsil etmektedir.

Bu çalışmada, Dr. Holger Putz tarafından geliştirilen MATCH! (Versiyon 3.7.0.124, Crystal Impact, Bonn, Germany/Deneme Sürümü) toz kırınımından faz belirleme programı kullanılmıştır. MATCH! toz kırınım verilerinden faz tanımlaması için kullanımı kolay bir yazılımdır. Mevcut olan fazları tanımlamak için numunenizin kırınım desenini referans desenleri içeren bir veri tabanı ile karşılaştırmaktadır. Örnek hakkındaki bilinen fazlar, elementler, yoğunluk gibi ek bilgiler kolaylıkla eklenebilmektedir. Bu nitel analize ek olarak Rietveld analizi kullanarak nicel analiz yapabilmektedir. MATCH! programının içinde Rietveld analizine kolayca geçiş yapılmaktadır ve gerçek hesaplamalar arka planda otomatik olarak çalışan iyi bir kantitatif yazılım olarak bilinen Juan Rodríguez-Carvajal tarafından geliştirilen FullProf (Versiyon 6.20, CEA-CNRS, France) kullanılmaktadır (Crystal Impact, 2019).

Veri tabanı olarak, ücretsiz programın içine dâhil edilen COD (Crystallography Open Database) veri tabanını uygulayabilir, herhangi bir ICDD PDF (The International Centre for Diffraction Data/ Powder Diffraction File) ürününü kullanabilir veya kendi kırınım düzeninize göre veri tabanı oluşturabilirsiniz. Kullanıcı veri tabanı kalıpları elle düzenlenebilmektedir, pik dosyalarından içe aktarılabilmekte, kristal yapı verilerinden (örneğin CIF dosyaları) hesaplanabilmekte veya iş arkadaşınızın kullanıcı veri tabanından içe aktarılabilir (Crystal Impact, 2019).

Bu çalışmada MATCH! programı ile birlikte FullProf yazılımı kullanılarak kantitatif analiz yapılmış ve toz kırınım faz miktarları belirlenmiştir. Veri tabanı olarak COD kullanılmıştır. Rietveld analizinde kullanılan kristal yapı modelleri Çizelge 3.1'te verilmiştir. Kristal yapı modellerine <http://www.crystallography.net> adresinden ulaşılabilir.

Çizelge 3.1. Rietveld analizinde kullanılan modellerin kristal yapıları

Yapısal Modeller	Formülü	ICDD PDF No	Referans
Strüvit	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	712089	Whitaker ve Jeffery, 1970
Dorfmanite	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	10190	Catti vd., 1977
Nahpoite	Na_2HPO_4	35735	Wiench ve Jansen, 1983

Kantitatif faz analizi, çok fazlı örneklerde Hill ve Howard (1985) tarafından tanımlanan formül kullanılarak yapılmaktadır (Hunter ve Howard, 1998). Bir fazın ağırlıkça oranları Eşitlik 3.6'daki gibi elde edilmektedir (Hunter ve Howard, 1998; Edahwati vd., 2016).

$$W_p(\%) = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i} \quad (3.6)$$

Burada W_p , fazın % ağırlığı, S , ölçek faktörüdür, Z , birim hücre başına formül birimlerinin sayısıdır, M , formül birimin molekül ağırlığıdır, V , birim hücre hacmidir ve i , tüm fazlar üzerinde çalışan bir endekstir.

3.7. Visual MINTEQ

Visual MINTEQ, US EPA tarafından kapsamlı bir termodinamik veri tabanına sahip ücretsiz bir kimyasal denge modeli programı olarak Jon Petter Gustafsson tarafından geliştirilmiştir. Bu çalışmada Visual MINTEQ (Versiyon 3.1, KTH, Seed, Stockholm, Sweden, 2012) kimyasal denge modeli olarak kullanılmıştır. Visual MINTEQ kimyasal denge modelinin kurulum dosyaları ücretsiz olarak <http://hem.bredband.net> adresinden indirilebilmektedir.

Strüvit ölçeklendirme potansiyelinin belirlenmesi, önce işlem akışının koşulları altında strüvit dengesinin belirlenmesini içermektedir. Strüvit, Eşitlik 3.7'de gösterilen magnezyum, amonyum ve ortafosfat tepkimesinden oluşmaktadır (Merlo vd., 2011). Strüvit için aktivite oranı Eşitlik 3.8'deki gibi hesaplanmaktadır (Ohlinger vd., 2003).



$$Q_{SP} = IAP = \{Mg^{2+}\} \{NH_4^+\} \{PO_4^{3-}\} \quad (3.8)$$

Burada Q_{SP} , strüvit için iyonik aktivite ürününü (tüm şartlar altındaki çözünürlük ürünü), $\{Mg^{2+}\}$, serbest magnezyum iyon aktivitesini, $\{NH_4^+\}$, serbest amonyum iyon aktivitesini, $\{PO_4^{3-}\}$, serbest fosfat iyon aktivitesini temsil etmektedir.

Strüvit doygunluk şartı (SI), doygunluk indeksi hesaplanarak belirlenmektedir ve Visual MINTEQ bu doygunluk indeksini kullanarak bileşiklerin oluşmakta ya da oluşmamakta ya da dengede olduğunu göstermektedir (Ohlinger vd., 2003; Li vd., 2019). Doygunluk indeksinin (SI) oluşum formülü Eşitlik 3.9'da gösterilmektedir.

$$SI = \log IAP - \log K_{sp} \quad (3.9)$$

Burada strüvit için denge çözünürlük ürününü temsil eden $K_{sp} = 10^{-13,26}$ olarak kullanılmaktadır (Ohlinger vd., 2003).

SI > 0 olduğunda, bir sistem doygunluk sınırının üzerindedir başka bir söylem ile aşırı doymuştur ve bu, o bileşiğin var oluş potansiyelinin olduğu anlamına gelmektedir. Eğer SI ≤ 0 ise, sistem doygunluk sınırının altındadır, oluşum yetersizdir ve çökelme gerçekleşemez, SI=0 ise sistem dengededir anlamı taşımaktadır (Shen vd., 2011; Edahwati vd., 2016; Li vd., 2019).

Visual MINTEQ içinde iyonik güç hesaplaması yapmak için alternatif denklemler bulunmaktadır. Bu denklemler Davies eşitliği, Debye-Huckel eşitliği ve SIT (Specific Ion Interaction Theory of Bronsted-Guggenheim Scatchard) eşitliği olmak üzere üç tanedir (Buchanan vd., 1994; Thapa vd., 2018). Literatürde yer alan araştırmaların çoğunda Debye-Huckel yöntemi tercih edildiğinden dolayı bu çalışmada çözeltinin iyonik gücünü hesaplamak için Debye-Huckel yöntemi seçilmiştir. İyonik güç, tüm aşırı doymun katıların çöktüğü varsayımıyla model tarafından hesaplanmıştır.

3.8. Fitotoksisite Değerlendirmesi

Strüvitin fitotoksisite değerlendirilmesi tohum çimlenme tekniği ile tere tohumu kullanılarak yapılmıştır (Zucconi vd., 1981b). Tere, kolay ve hızlı çimlenebilen ve aynı zamanda toksik maddelere iyi derecede cevap verebilen bir bitki olarak bilinmektedir (Asgharipour ve Sirousmehr, 2012). Strüvit örneği 1/10 katı-sıvı oranında hazırlanmıştır. 10 x 90 mm petri kaplarında, Whatman #2 filtre kâğıtları

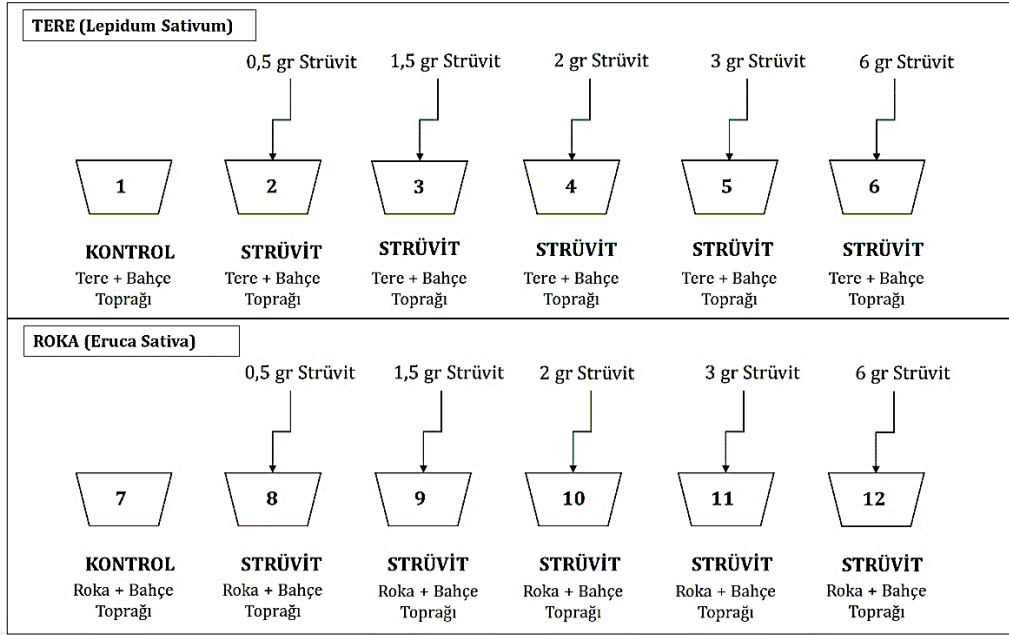
üzerine 10 adet tere tohumu ekilmiştir. Hazırlanan strüvit örneği % 20, % 10, % 5, % 2,5 ve % 1 olacak şekilde seyreltilmiştir. Seyreltilen numunelerden 5 mL alınarak petri kaplarına pipet yardımı ile konulmuştur. Çalışma 3 tekerrür halinde yürütülmüştür. 25 °C’de karanlık ortamda 2 gün boyunca bekletilmiştir. 2 günün sonunda petri kaplarında meydana gelen çimlenmeler gözlemlenmiştir. Kontrol olarak saf sudaki çimlenen tohumlar kullanılmıştır. Tohum çimlenme yüzdeleri, kök uzamaları hesaplanarak çimlenme indeksi belirlenmiştir (Eşitlik 3.10 ve Eşitlik 3.11) (Zucconi vd., 1981b; Asgharipour ve Sirousmehr, 2012; Selim vd., 2012; Sülük vd., 2017).

$$\text{Tohum çimlenme yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Strüvit özütünde çimlenen tohumların sayısı}}{\text{Kontrolde çimlenen tohumların sayısı}} \times 100 \quad (3.10)$$

$$\text{Çimlenme İndeksi (\%)} = \frac{\text{Tohum çimlenme yüzdesi (\%)} \times \text{Denemede kök uzunluğu}}{\text{Tohum çimlenme yüzdesi (\%)} \times \text{Kontroldeki kök uzunluğu}} \times 100 \quad (3.11)$$

3.9. Saksı Denemesi

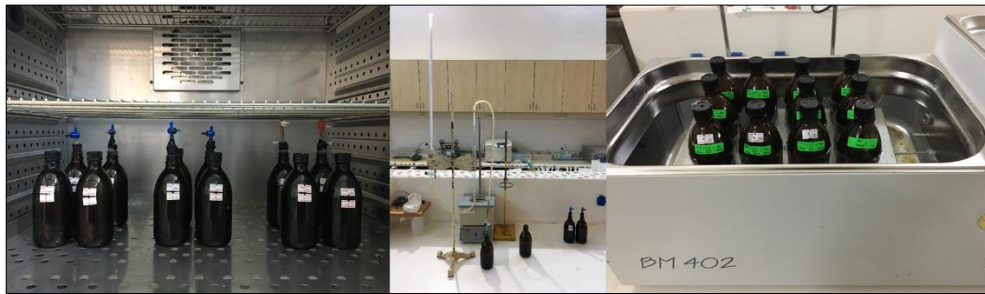
Bu çalışmada tere (*Lepidum sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) bitkisinin farklı oranlarda strüvit kullanılarak büyüme oranları gözlemlenmiştir. Bitkilerin çimlenmesi ve büyümesi için katı ortam olarak bahçe toprağı kullanılmıştır. Bahçe toprağının özellikleri belirlenmiştir (1/10 katı-sıvı oranında, pH=7,5; iletkenlik=104,3 µS/cm, organik madde miktarı % 2,1). Bu çalışma için eşit hacimde saksılar kullanılmıştır. Saksılar 375 gr bahçe toprağı ile doldurulmuştur. Tere ve roka bitkisi için kontrol saksısı bırakılmıştır. Diğer saksılara eklenecek strüvit dozları sırasıyla 0,5 gr, 1,5 gr, 2 gr, 3 gr, 6 gr olarak belirlenmiştir. Saksı denemesi çalışması bazı adımlar izlenerek yapılmıştır (Li ve Zhao, 2003; Yetilmezsoy vd., 2013). (1) Her bir saksı 350 gr bahçe toprağı ile doldurulmuştur. (2) Bitki tohumları ekilmeden önce 350 gr toprağa belirlenen oranlarda strüvit ilave edilerek toprak ile harmanlanmıştır. (3) Her saksıya 10’ar adet tohum ekilmiştir. (4) Tohumların üzeri 25 gr toprak ile örtülerek kapatılmıştır. Tohumların hareket etmemeleri için tohumlar plastik bir kaşığın arkası ile yavaşça toprağa sıkıştırılmıştır. (5) Her bir saksıya 100 ml çeşme suyu eklenmiştir. (6) Saksılar 25 °C’de beyaz ışık altında bırakılarak bitkilerin çimlenmeleri ve büyümeleri gözlemlenmiştir. Saksı denemesine ait çalışma planı Şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Saksı denemesi çalışma planı

3.10. Anaerobik Stabilizasyon

Çalışmada çamurun anaerobik stabilizasyon verimi biyolojik metan potansiyeli (BMP) testi ile belirlenmiştir. BMP testi için test şişeleri Speece (1996)'a göre hazırlanmış ve BMP testi Owen vd. (1979)'a göre ölçülmüştür. Serum şişelerde anaerobik şartlar %30 CO₂ ve %70 N gazının 3-4 dakika geçirilmesi ile sağlanmıştır. Alkalinite ise NaHCO₃ eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Serum şişeler 35±1 °C'de su banyosunda veya inkübatörde yaklaşık 30 gün boyunca bekletilmiş ve belirli aralıklarla kümülatif metan gazı miktarları ölçülmüştür. Üretilen metan gazı ise oluşan gazın % 3 lük NaOH içeren sıvıdan gazın geçirilmesi ile sıvı yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür (Şekil 3.5) (Roza-Flores vd., 1997, Kuscı ve Sponza,2005).



Şekil 3.5. BMP testi ve metan gazı ölçümü

3.11. Kullanılan Cihazlar

3.11.1. Etüv

Bu çalışmada Mikrotest marka etüv kullanılmıştır (Şekil 3.6). Bu etüv, araştırma ve sanayi laboratuvarlarında, sterilizasyon, kurutma, ısıtma, ısıl işlem ve uzun süreli kararlılık testi uygulamalarında kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Homojen ısı dağılımı ve kararlı sıcaklıklar için çok iyi sıcaklık kontrolü sağlamaktadır. Güvenilir ve hassas kontrol sistemi ile kontrol edilen fanlı sirkülasyon sistemi sayesinde, hassas ve sabit sıcaklıklar elde edilmektedir. Kullanımı kolay dijital kontrol paneline sahiptir. Cihazın iç kullanım hücresi birçok kimyasala dayanıklı olan paslanmaz çelikten yapılmıştır. Etüv, katı madde analizleri ve ısıl işlem gerektiren aşamalarda kullanılmıştır (<http://www.mikrotestcihazlari.com>).



Şekil 3.6. Etüv

3.11.2. Kül fırını

Bu çalışmada Protherm marka kül fırını kullanılmıştır (Şekil 3.7). Kül fırını, güvenilir bir şekilde laboratuvarlarda kullanılabilmektedir. Tuğla ve fiber izolasyon elementleri kullanılarak üretilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir. Bu çalışmada kül fırını UKM, UAKM analizleri için 550°C sıcaklık ile kullanılmıştır (<http://www.unitermlab.com>).



Şekil 3.7. Kül fırını

3.11.3. İnkübatör

Bu çalışmada Binder marka KB serisi 240 model inkübatör kullanılmıştır (Şekil 3.8). Bu inkübatörde sıcaklık ve fan ayarı yapılabilmektedir ve sıcaklık ayarında sapmalar olmamaktadır. -5°C-100°C sıcaklık aralığında her sıcaklıkta çalışma yapılabilmektedir. Dijital ekranı sayesinde kolay kullanılabilir. Çalışmada inkübatör sabit sıcaklık gerektiren işlemlerde, anaerobik stabilizasyonda, fitotoksisite değerlendirilmesinde ve saksı denemesinde kullanılmıştır (<https://www.binder-world.com>).



Şekil 3.8. İnkübatör

3.11.4. Su banyosu

Bu çalışmada nüve marka BM 402 model su banyosu kullanılmıştır (Şekil 3.9). Su banyosu, saf su veya çalışma sıvısı ile doldurulan sıvı ortamın ısıtılması ile çalışmaktadır. Dijital ekranı sayesinde ortam sıcaklığı ayarlanabilmekte ve kontrol edilebilmektedir. Bu çalışmada su banyosu, ısıtma gerektiren işlemlerde ve anaerobik stabilizasyonda kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Su banyosu

3.11.5. Termoreaktör

Termoreaktörler ısıtmalı tüp testler Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Fosfat ve Toplam Azot gibi testlerin ısıtılmasında kullanılmaktadır. Belli bir süre boyunca gerekli sıcaklığa ayarlanarak sıcaklığı sabitlemekte ve reaksiyon için uygun ortam oluşturmaktadır. Bu durumda tüp test numuneler iyi derecede özütlenmektedir. Bu çalışmada WTW marka 3200 model ve Lovibond marka RD 125 model termoreaktörler kullanılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Termoreaktörler

3.11.6. Spektrofotometre

Bu çalışmada Hach Lange marka DR 6000 model spektrofotometre kalorimetrik analizler için kullanılmıştır (Şekil 3.11). UV-VIS spektrofotometresi DR6000 hem rutin laboratuvar görevleri hem de zorlu fotometri uygulamaları için kullanılmaktadır. Bu sistem, profesyonel laboratuvarlarda etkili çalışma için tasarlanmıştır. Sistemdeki akıllı yazılım, kalibrasyon rutininde, kalite güvencesinde ve özelleştirilmiş uygulama geliştirme işlemlerinde yapılan testleri desteklemektedir. DR6000, UV Spektrumunda ve Görünür Spektrumda yüksek hızlı dalga boyu taraması sunmaktadır ve günümüzde en yaygın kullanılan test yöntemlerini de içeren 250'nin üzerinde önceden programlanmış yöntem ile kullanılabilir (https://tr.hach.com).



Şekil 3.11. Spektrometre

3.11.7. Orbital karıştırıcı

Bu çalışmada Grant Bio marka PSU-20i model orbital karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.12). PSU-20i, şişelerde, beherlerde, petri kaplarında ve diğer laboratuvar kaplarında iyice karıştırılması gereken ne varsa rotasyon, pistonlu çalışma ve titreşim sağlayarak homojenlik sağlamaktadır. Güçlü ve verimli bir mikroişlemci kontrolü sayesinde çok fonksiyonlu orbital çalkalayıcı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada orbital çalkalayıcı strüvit reaktörlerinin homojen karışımını sağlayarak çökeltim işlemini hızlandırmak amacıyla kullanılmıştır (https://www.grantinstruments.com).



Şekil 3.12. Orbital karıştırıcı

3.11.8. Santrifüj

Bu çalışmada Sigma marka 2-16 P model santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.13). Cihaz en az 2 ve en fazla 6 adet tüp ile merkezkaç kuvvetinin etkisiyle faz ayrımı yapmak için kullanılabilir. Bu kompakt model farklı aparatları ve eşleştirme aksesuarları ile çok yönlü kullanım imkânı sunmaktadır. Dijital göstergesi ile hız ve süre ayarlaması yapılabilir. Çalışmada santrifüj cihazı 50 mL ve 15 mL hacmine sahip tüpler ile faz ayrımı yapmak için kullanılmıştır (<https://www.sigma-zentrifugen.de>).



Şekil 3.13. Santrifüj cihazı

3.11.9. Vakum filtrasyon seti

Bu çalışmada ME 4R NT model vakum pompası ile birlikte filtrasyon seti kullanılmıştır (Şekil 3.14). Bu tek aşamalı diyafram pompası, bir vakum jeneratörü ve bir kompresör olarak çalışmaktadır. Pompalanan ortamla temas eden tüm parçalar alüminyumdan ve seçilen plastiklerden (PTFE diyaframları ve valfleri) yapılmıştır. ME 4R NT'nin giriş ve çıkış bağlantıları, vakum ve aşırı basınç için regülatör valflerle donatılmıştır. Hem sıkıştırma basıncı hem de vakum seviyesi ayarlanabilmektedir. Giriş vakum seviyesi ve çıkış basıncı manometrelerle gösterilmektedir. Filtrasyon seti ile vakum pompası bir hortum ile birbirine bağlanmaktadır (<https://www.vacuubrand.com>).



Şekil 3.14. Diyafram pompası ve filtrasyon seti

3.11.10. Hassas terazi

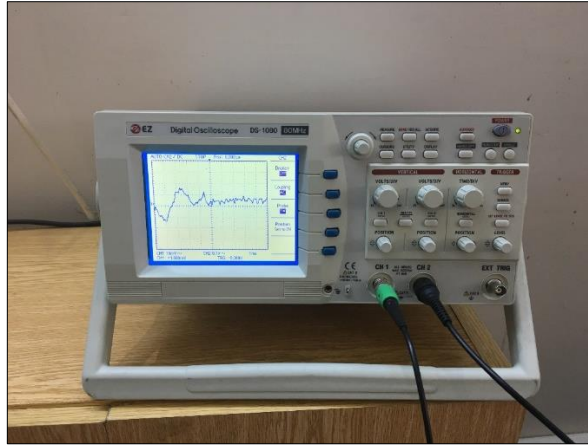
Bu çalışmada tartım yapmak amacıyla RADWAG marka AS 220.R2 model hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.15). Bu terazide, tartım sonucunun daha net gösterilmesini sağlayan modern, okunabilir LCD ekran bulunmaktadır. Ekranda ürün adı, tara değeri, veriler veya mesajlar gibi bilgi içeren metin satırı yer almaktadır. 110 gr dan küçük ve 0,1 mg dan büyük tartım aralığında hassas ölçümler yapmaktadır (<https://radwag.com>).



Şekil 3.15. Hassas terazi

3.11.11. Osiloskop

Bu çalışmada EZ Digital marka DS 1080 model osiloskop kullanılmıştır (Şekil 3.16). Doğru akım için 80 MHz frekans bant genişliği bulunmaktadır. 5.7 inç LCD ekranı ile dalga formları görülmektedir. Hafızasına kaydetme, taşınabilir belleğe aktarma gibi imkânları ile kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Bu çalışmada güç kaynağından PEF reaktörüne gelen dalga şeklini belirlemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.16. Dijital osiloskop

PEF sistemi çalıştırıldıktan sonra osiloskop bağlantıları güç kaynağı ve PEF reaktörünün elektrotları arasında elektrotlara yakın mesafede sabitlenerek ölçüm gerçekleştirilmiştir. Osiloskop ekranında oluşan dalga şekilleri görülmüştür (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Dalga şekilleri

3.12. Analitik Yöntemler

3.12.1. pH ve sıcaklık

pH ölçümü, su kimyasında en önemli ve en sık kullanılan testlerden biridir. Asit-baz dengesi ölçümlerinde pH kullanılmaktadır. Elektrometrik pH ölçümünün temel prensibi, hidrojen iyonlarının aktivitesinin, standart bir hidrojen elektrotu ve bir referans elektrotu kullanılarak potansiyometrik ölçümle belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Hidrojen elektrodu, içinden 101 kPa basınçta hidrojen gazı geçirilen bir platin elektrottan oluşmaktadır (APHA, 2005).

Bu çalışmada WTW marka pH metre ile Standart metot 4500-H⁺ göre elektrometrik metot kullanılarak ölçüm yapılmıştır (APHA, 2005). Kullanılan pH metrede hem pH ölçümü hem de sıcaklık ölçümü yapılmıştır.

3.12.2. İletkenlik

İletkenlik ölçümü, pipet veya daldırma formunda kullanılabilen elektrotlar ile yapılabilmektedir. İletkenlik aralığı, ölçülen numunenin özelliğine göre değişim gösterebilmektedir (APHA, 2005). Bu çalışmada iletkenlik ölçümü Hach marka Multi 40d (HQ40D) cihazı kullanılarak Standart metot 2510 B'ye göre ölçülmüştür.

3.12.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Bu çalışmada kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) Standart Metot 5220 D'de belirtilen reaktifler hazırlanarak kapalı reflüks metota göre 600 nm dalga boyunda kalorimetrik yöntem ile spektrofotometre (Hach Lange DR 6000) kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 2005).

3.12.4. Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ)

Standart metotlara göre 10.000 rpm hızda 20 dakika santrifüj işleminden sonra süzütünün KOİ içeriği Standart metotlar 5520 D'de açıklandığı Hach Lange DR 6000 spektrofotometre kullanılarak 600 nm dalga boyunda kalorimetrik olarak ölçülmüştür (APHA, 2005).

3.12.5. TKM, AKM, UAKM ve UKM ölçümü

Katılar, suda veya atık suda asılı veya çözünmüş maddeler olarak tanımlanmaktadır. Toplam katılar, bir numunenin belirli bir sıcaklıkta buharlaştırılmasından ve ardından belirli bir sıcaklıkta bir fırında kurutulmasından sonra kapta kalan malzeme tortusu ile ifade edilmektedir. Askıda katılar, filtre tarafından süzüldükten sonra kalan katılar ve toplam çözünmüş katılar ise filtreden geçen kısımdaki katılar olarak tanımlanmaktadır (APHA, 2005).

Toplam katılar, iyi karıştırılan numunenin, ağırlığı bilinen bir kaba konularak 103-105 °C'de fırında buharlaştırılması ile bulunmaktadır. Boş kabın ağırlığına göre ağırlıktaki artış, toplam katıları temsil etmektedir. Uçucu katılar, buharlaşma kabının 550 °C'de 1 saat boyunca kül fırınında tutulduktan sonra ölçülmesi ile bulunmaktadır. Toplam ve uçucu katılar için genellikle yüksek sıcaklıklara dayanıklı porselen kaplar kullanılmaktadır. (APHA, 2005). Toplam ve uçucu katılar tayini, Standart Metot 2540'ta belirtildiği şekilde yapılarak Eşitlik 3.12'ye göre gravimetrik yöntemle hesaplanmıştır (APHA, 2005).

$$\text{Toplam katı } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{Numune Hacmi (mL)}} \quad (3.12)$$

Burada A, kap ve kuru ağırlığın toplamını (mg) ve B, kabın ağırlığını temsil etmektedir.

3.12.6. Toplam azot

Toplam azot, Hach Lange Laton LCK 338 (20-100 mg/L TN_b) kit seti ile test edilmiştir (APHA, 2005). Kit içinde belirtilen talimatlar izlendikten sonra Hach Lange DR 6000 spektrofotometrede bulunan kit haznesine konularak toplam azot ölçümü yapılmıştır.

3.12.7. Toplam fosfor

Toplam fosfor, Hach Lange Laton LCK 350 kit seti ile test edilmiştir (APHA, 2005). LCK 350 kit seti ile hem toplam fosfor hem de orta fosfat tayini yapılabilmektedir. Bu sebeple 2-20 mg/L PO₄-P ve 6-60 mg/L PO₄ olmak üzere iki farklı ölçüm aralığı bulunmaktadır. Kit içinde belirtilen talimatlar izlendikten sonra Hach Lange DR 6000 spektrofotometrede bulunan kit haznesine konularak toplam fosfor ölçümü yapılmıştır.

3.12.8. Amonyum azotu (NH₄-N)

Amonyum azotu analizi için Nessler reaktifi ve potasyum sodyum tartarat solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden numuneye metotta belirtilen miktarlarda ekleme yapılmıştır. Sarıdan kahverengiye doğru renk değişiminin meydana gelmesiyle kalorimetrik olarak belirlenmiştir. Bu metotta 425 nm dalga boyunda Hach Lange DR 6000 spektrofotometre ile kalorimetrik ölçüm yapılmıştır. Standart çözelti ile hazırlanan kalibrasyon ölçüm aralığı ise 0-10 mg/L NH₄-N şeklindedir (Lefevere vd., 2015).

3.12.9. Orta fosfat (PO₄-P)

Orta fosfat, Standart Metot 4500 P(E)'de belirtildiği şekilde askorbik asit metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu metotta yer alan çözeltiler belirtilen oranlarda hazırlanmıştır. Standart fosfat çözeltisi ile 0,25-2,5 mg/L PO₄-P aralığında kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Standart metotlarda tanımlandığı gibi deneysel adımlar tamamlanarak renk değişimi gözlemlenmiş ve 880 nm dalga boyunda Hach Lange DR 6000 spektrofotometre ile kalorimetrik ölçüm yapılmıştır (APHA, 2005; Doolittle, 2014).

3.12.10. Magnezyum analizi

Magnezyum, Hach Lange LCK 326 (0,5-50 mg/L Mg) kit seti ile test edilmiştir (APHA, 2005). Kit içinde belirtilen talimatlar izlendikten sonra Hach Lange DR 6000 spektrofotometrede bulunan kit haznesine konularak magnezyum ölçümü yapılmıştır.

3.12.11. Bikarbonat alkalitesi

Bikarbonat alkalitesi titrimetrik olarak ölçülmüştür (Anderson ve Yang, 1992; Kusu ve Sponza, 2005).

3.12.12. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical X'Pert Pro X-ışını kırınım yöntemi (XRD) cihazı ile XRD deseni belirlenmiştir (Şekil 3.18). PANalytical X'Pert Pro XRD cihazında kristal faz belirleme için $\text{CuK}\alpha$ tüpü bulunmaktadır. Cihazın bağlı bulunduğu jeneratör 40 kV ile desteklenmektedir. Cihazda kristallerin tarama ve veri toplama işlemi 5° - 77° (2θ) açısı aralığında belirlenmiştir.



Şekil 3.18. PANalytical X'Pert Pro XRD cihazı

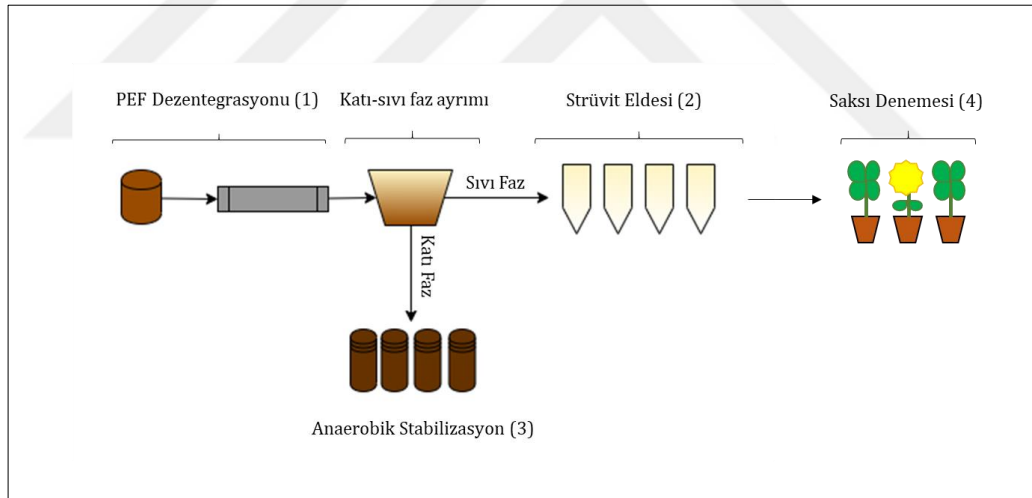
3.12.13.Ağır metaller

Çalışma kapsamında arıtma çamuru numunesi ve potansiyel gübre özelliği taşıyan strüvit örnekleri için içeriklerindeki ağır metallerin miktarlarının belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Alüminyum (Al), arsenik (As), civa (Hg), kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn) gibi ağır metaller Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM)'inde hizmet alımı yoluyla analizi yaptırılmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, arıtma çamurunun PEF sistemi ile çamur dezentegrasyon (ön arıtım) işlemi uygulanmıştır. Birinci aşamadan sonra PEF sistemi ile ön arıtımı gerçekleşmiş çamur, katı ve sıvı faz olmak üzere iki faza ayrılmıştır. İkinci aşamada ise PEF sistemi ile ön arıtımı yapılan çamurun katı-sıvı faz ayrımından elde edilen sıvı faz ile strüvit kristallerinin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Strüvit eldesi için 50 mL hacme sahip falkon tüpleri strüvit reaktörleri olarak kullanılmıştır. Üçüncü aşamada ise çamurun PEF sistemi ile ön arıtımının akabinde yapılan katı-sıvı faz ayrımından kalan katı fazda anaerobik çürüme işlemi yapılmıştır. Son aşamada ise tez çalışması kapsamında elde edilen strüvit gübresinin saksı denemesi çalışması yapılarak bitki büyümesi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan çamurun arıtım ve geri kazanım aşamaları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Çamurun arıtım ve geri kazanım aşamaları

4.1. Çalışmada Kullanılan Arıtma Çamuru

Antalya Hurma İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi (ATT) 'nin havalandırma havuzu çıkışı ve havalandırma havuzu geri devir hattı olmak üzere iki bölgeden alınan çamur örneklerinin ÇKOİ , toplam azot ve fosfor, magnezyum ve katı madde kompozisyonları belirlenmiş ve pH, sıcaklık, iletkenlik ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Ham çamur numunelerinin karakteristik özellikleri

Parametreler	Havalandırma Havuzu Çıkışı	Havalandırma Havuzu Geri Devir Hattı
pH	7,61	7,15 ± 0,28
Sıcaklık (°C)	20,3	19,73 ± 0,46
İletkenlik (µS/cm)	1473	1760,67 ± 449,98
ÇKOİ (mg/L)	183,6	202,85 ± 88,96
Toplam Azot (mg/L TN)	29	82,5 ± 38,55
Toplam Fosfor (mg/L TP)	20,9	30,4 ± 26,18
Magnezyum (mg/L Mg)	6,5	52,5
AKM (g/L)	18,2	22,75 ± 2,68
UAKM (g/L)	12,75	14,13 ± 0,15
TKM (g/L)	19,14	26,05 ± 2,57
UKM (g/L)	14,66	16,64 ± 0,08

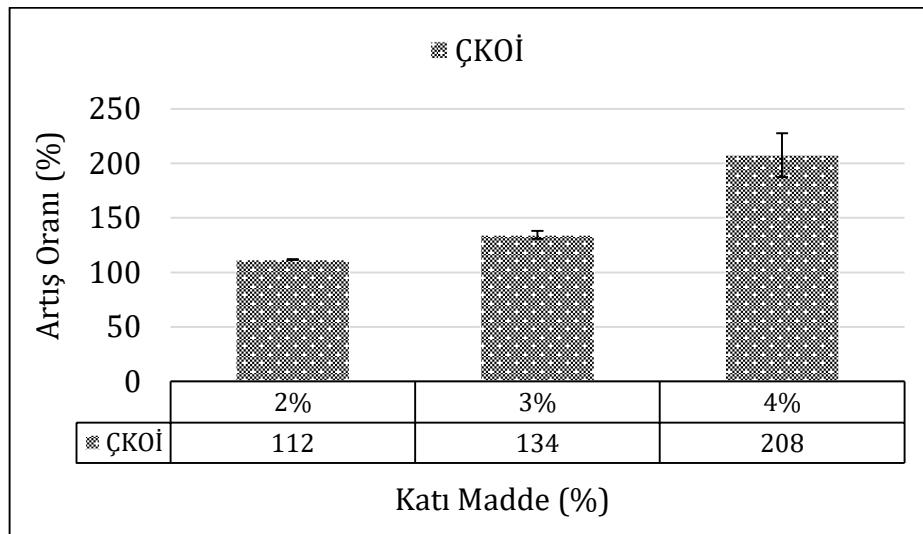
Her iki bölgeden alınan çamur örneklerinin pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri yakın olarak ölçülmüştür. Havalandırma havuzunun çıkışından alınan örneğin ÇKOİ konsantrasyonu 183,6 mg/L iken havalandırma havuzu geri devir hattından alınan örneğin ÇKOİ konsantrasyonu 202,85 mg/L olarak ölçülmüştür. Ancak toplam azot ve toplam fosfor değerlerinin konsantrasyonları havalandırma havuzu çıkışında sırasıyla 29 mg/L ve 20,9 mg/L ölçülürken geri devir hattı için bu parametrelerin konsantrasyon değerleri sırasıyla 82,5 mg/L ve 30,4 mg/L olarak bulunmuştur. Havalandırma havuzu geri devir hattından alınan çamurun havalandırma havuzunun çıkışından alınan çamur örneğine göre daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Havalandırma havuzu çıkışı ve geri devir hattı örnekleri için yapılan katı madde analizi sonuçları bunu destekleyici niteliktedir. Geri devir hattında % 2 katı madde içeriği tespit edilirken havuzun çıkışından temin edilen çamurda % 0,5 katı madde içeriği tespit edilmiştir. Havalandırma havuzu geri devir hattından alınan çamur örneğinin toplam azot, toplam fosfor konsantrasyonlarının havalandırma havuzu çıkışından alınan çamur örneğinden fazla olması ve daha konsantre çamur nedeniyle geri devir hattı örneğinin çalışma kapsamında kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan ön çalışma sonuçları katı madde miktarı yüksek çamurun PEF sisteminde daha iyi verim verdiği tespit edilmiş ve bu nedenle tez kapsamında çamur örnekleri için geri devir hattı tercih edilmiştir.

4.2. PEF Reaktörünün İşletim Şartlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada PEF reaktörünün işletim şartlarının belirlenmesinde çamurun katı madde miktarı, çamur akış hızı, voltaj şiddeti, çamurun iletkenlik değeri, PEF reaktöründe çamurun arıtım sayısı, çamurun ilk sıcaklığı gibi PEF reaktörünün arıtım verimini etkileyen faktörler araştırılmıştır.

4.2.1. Katı madde miktarının etkisi

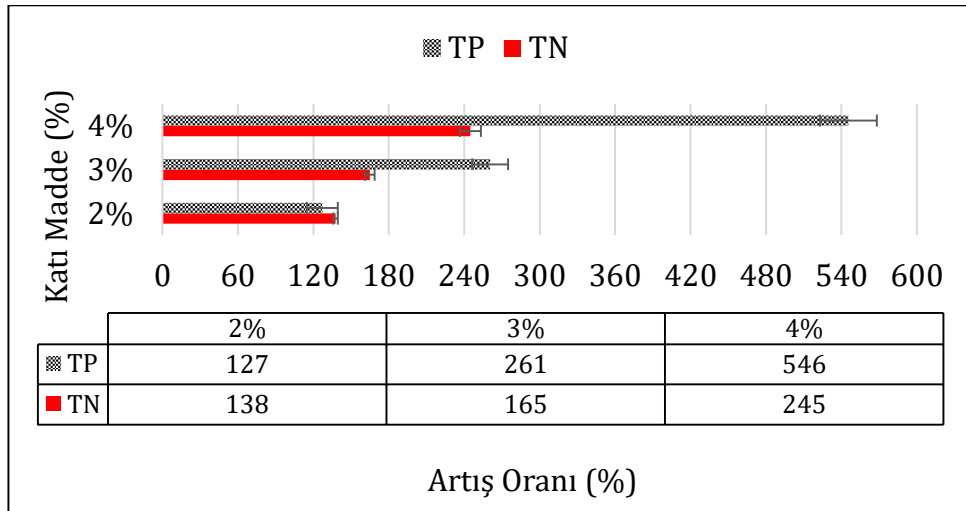
Çamurun katı madde (KM) miktarının PEF reaktörünün arıtım verimine olan etkisi ÇKOİ, TN ve TP parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Havalandırma havuzu geri devir hattından alınan çamur örneğinin katı madde analizi yapılmış ve % 2 KM içeriği bulunmuştur. Daha sonra çamur santrifüjlenmiş ve çamurun üst sıvısı atılarak daha yoğun çamur elde edilmiştir. Bu yoğunlaştırma işlemi ile % 2 KM içeriğine sahip çamur % 3 ve % 4 KM içeriğine sahip olacak şekilde ayarlanmıştır. % KM miktarını ayarlama işlemi çamurun çökeltmesi ve üst sıvılarının alınması ile yapılmıştır. Üç farklı katı madde içeriğine sahip çamur örnekleri PEF sisteminden geçirilerek ÇKOİ, TN, TP analizleri yapılmıştır. PEF öncesi yani işlem görmemiş kontrol çamurunun ÇKOİ, TN ve TP analizleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen ÇKOİ, TN ve TP artış miktarları ile PEF reaktörünün performansı değerlendirilmiştir. Çamurun katı madde içeriğinin PEF reaktöründeki performansının ÇKOİ artış miktarı ile değerlendirilmesi Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Katı madde miktarının ÇKOİ parametresi üzerindeki etkisi

Katı madde miktarı arttıkça ÇKOİ konsantrasyonunun artmakta olduğu gözlemlenmiştir. PEF öncesi ve PEF sonrası ÇKOİ analizi yapılmış ve ÇKOİ artışları hesaplanmıştır. % 2 KM içeriğine sahip çamurda % 112 ÇKOİ artışı elde edilmiştir. % 3 KM içeriğine sahip çamur için PEF öncesi ve PEF sonrası ÇKOİ analizi yapılarak ÇKOİ artışının % 134 olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde % 4 katı madde içeriğine sahip çamurda PEF öncesi ve PEF sonrası ÇKOİ konsantrasyonları belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen konsantrasyonlar ile ÇKOİ artışı hesaplanmış ve PEF sonrası ÇKOİ artışının % 208 olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çamurun katı madde içeriğinin artmasıyla PEF sonrası ÇKOİ konsantrasyonlarının doğru orantılı olarak artmakta olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada ayrıca KM değişiminde, TN ve TP parametreleri ile PEF reaktörünün arıtım verimliliği incelenmiştir. TN ve TP artışları Şekil 4.3' te gösterilmektedir. % 2, % 3 ve % 4 KM miktarına sahip çamur için PEF öncesi ve PEF sonrası TN ve TP konsantrasyonları ölçülerek elde edilen artışlar hesaplanmıştır. Katı madde miktarının artmasıyla TN ve TP konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. % 2 KM içeriğine sahip çamur için TN ve TP artışları sırasıyla % 138 ve % 127 iken % 3 KM içeriğine sahip çamur için TN ve TP artışları sırasıyla % 165 ve % 261 şeklindedir. % 4'lük KM içeriğine sahip çamur için TN ve TP artışları sırasıyla % 245 ve % 546 olarak elde edilmiştir.

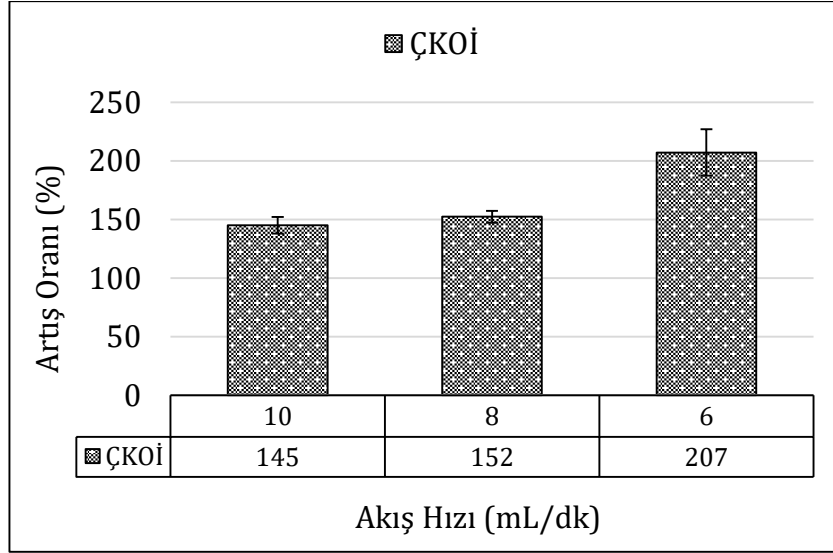


Şekil 4.3. Katı madde miktarının TN ve TP üzerindeki etkisi

Çamurun % KM değerinin artmasıyla PEF reaktörünün arıtım değerleri artmaktadır. Bunun nedeni KM içeriği yüksek aktif çamurun UKM miktarının yüksek olması ki bu değerler çamurun biyokütle yani mikroorganizma miktarının yüksek olduğunu göstermektedir. Çamurun içindeki yüksek yoğunluktaki biyokütle PEF reaktörüne verildiğinde daha fazla mikroorganizmaya etki ettiği için mikroorganizmaların hücre içi ve hücre dışı materyalleri sıvı faza daha çok geçmektedir. Bu durum PEF sonrası sıvı fazda ÇKOİ, TN ve TP konsantrasyonunda daha fazla artış yaratmaktadır. Ancak çamurun fazla yoğun olması, çamurun PEF reaktörüne iletimi için peristaltik pompa kullanılması sebebiyle pompanın hortumunda ve PEF reaktöründe tıkanmalara sebep olmakta ve çamurun iletimini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada çamur yoğunluğu % 4 KM içeriğinin üzerine ayarlanmamıştır. Bu nedenle PEF reaktöründen geçirilecek olan çamur % 4 KM içeriğine ayarlanarak PEF reaktörünü etkileyen diğer faktörler incelenmiştir.

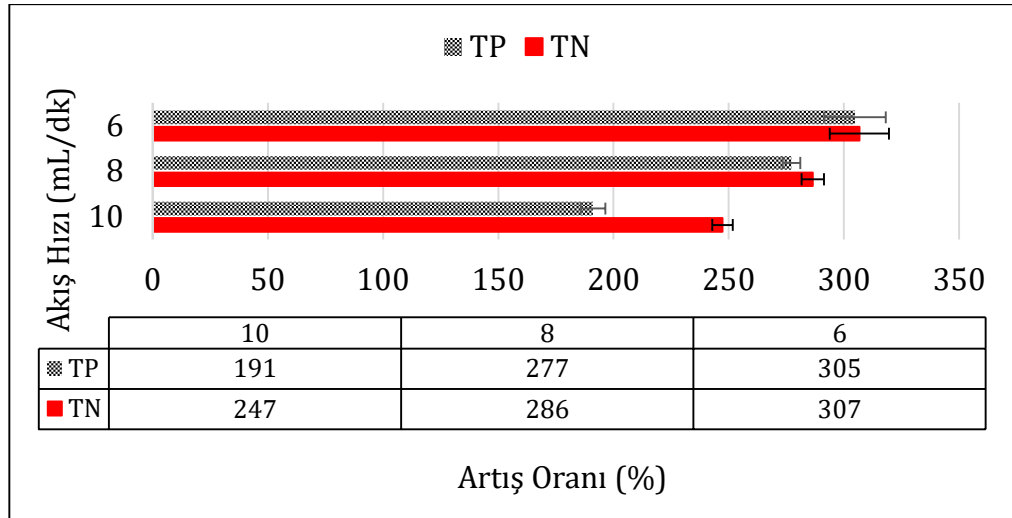
4.2.2. Akış hızının etkisi

Çalışmada kullanılan akış hızı, çamurun peristaltik pompa yardımıyla PEF reaktörüne verildiği çamur debisidir. Akış hızı denemesi, belirlenen katı madde oranında (4 %) hazırlanan evsel arıtma çamuru örneği ile yapılmıştır. Çalışmada farklı akış hızlarının ÇKOİ, TN ve TP artış miktarları üzerindeki etkisi incelenmiş ve çamurun PEF reaktörüne iletilmesi gereken en uygun akış hızı belirlenmiştir. Akış hızı belirlenmesinde 6 mL/dk, 8 mL/dk ve 10 mL/dk olmak üzere üç farklı akış hızı kullanılmıştır. PEF öncesi ve PEF sonrası ÇKOİ, TN ve TP analizleri yapılarak bu parametrelerde elde edilen artış miktarları belirlenmiştir. Kullanılan akış hızına göre sıvı fazda ÇKOİ için elde edilen artış değerleri Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Akış hızının ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi

ÇKOİ parametresi için çamur 10 mL/dk akış hızı ile PEF reaktöründen geçirildiğinde % 145 ÇKOİ artışı elde edilmiştir. Çamur 8 mL/dk akış hızı ile reaktörden geçirildiğinde ise elde edilen ÇKOİ artışının % 152 olduğu görülmüştür. 6 mL/dk akış hızı ile çamur PEF reaktörüne iletildiğinde PEF öncesi ÇKOİ konsantrasyonu 917,01 mg/L iken PEF sonrası arıtma çamurunda ÇKOİ konsantrasyonu 1900,7 mg/L olarak ölçülmüştür. ÇKOİ konsantrasyonu için PEF sonrası çamurda PEF öncesi çamura göre 2,07 kat artış gözlemlenmiştir. 6 mL/dk akış hızında ÇKOİ artışı % 207 olarak elde edilmiştir. Akış hızının azalmasıyla ÇKOİ konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum TN ve TP parametreleri ile değerlendirilmiş ve akış hızının azalmasıyla TN ve TP konsantrasyonlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Kullanılan akış hızı değerlerine göre TN ve TP artışları Şekil 4.5' te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Akış hızının TN ve TP konsantrasyonların etkisi

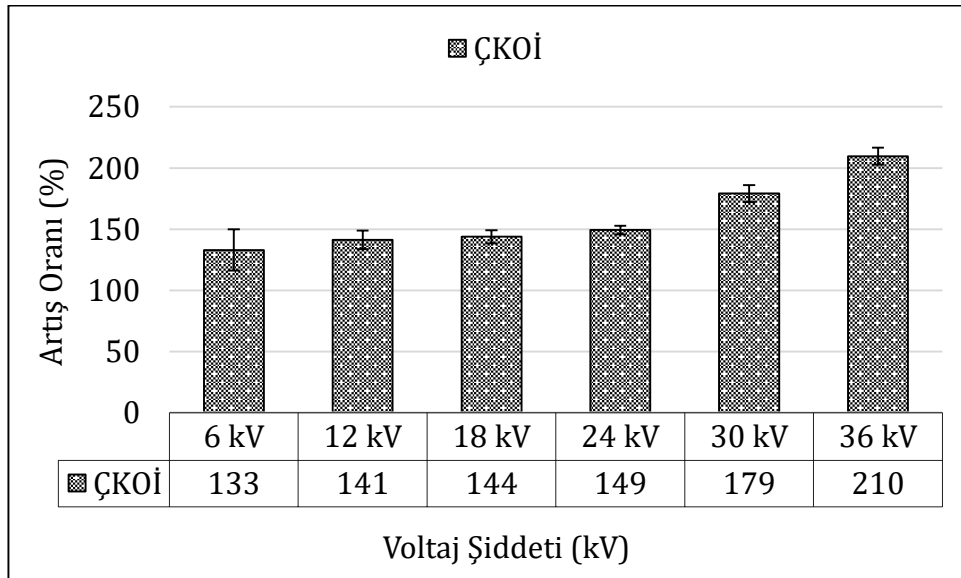
Çamur PEF reaktörüne sırasıyla 6 mL/dk, 8 mL/dk ve 10 mL/dk ile iletilmiştir. PEF reaktöründe işlem görmemiş çamurda ve PEF reaktörü çıkışında işlem görmüş çamurda TN ve TP analizleri yapılmış ve artış miktarları hesaplanmıştır. Çamurun 10 mL/dk akış hızı ile iletilmesinde TN ve TP parametreleri için sırasıyla % 247 ve % 191 artış elde edilmiştir. Çamurun 8 mL/dk akış hızı ile iletilmesinde TN ve TP parametreleri için sırasıyla % 286 ve % 277 artış bulunmuştur. Çamurun 6 mL/dk akış hızı ile iletilmesinde TN ve TP parametreleri için sırasıyla % 307 ve % 305 artış elde edilmiştir. Akış hızının azalmasıyla hem TN hem de TP konsantrasyonlarında artış meydana gelmiştir. Örneğin, akış hızı 6 mL/dk akış hızına düşürüldüğünde PEF öncesi çamurda TN konsantrasyonu 74 mg/L iken PEF sonrası çamurda TN konsantrasyonu 227 mg/L ölçülmüş ve TN konsantrasyonunda 3,07 kat artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde akış hızı 6 mL/dk olduğunda PEF öncesi çamurda TP konsantrasyonu 15,96 mg/L iken PEF sonrası çamurda TN konsantrasyonu 48,65 mg/L ölçülmüş ve TN konsantrasyonunda 3,05 kat artış gözlemlenmiştir.

Gachovska vd. (2013), yaptıkları çalışmada 6 mL/dk, 10 mL/dk ve 14 mL/dk olmak üzere üç farklı akış hızı kullanmışlardır. Çalışmalarında akış hızını arttırdıklarında PEF reaktöründe meydana gelen elektrik alanının azaldığını görmüşlerdir. Buna bağlı olarak yüksek akış hızlarında PEF reaktörünün arıtım verimliliğinin azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada benzer bir sonuç elde edilmiştir. Akış hızının azalması ile çamurun PEF reaktöründe elektrik alana

maruz kalma süresi arttığı için çamur arıtma verimliliğinde gelişme olmuştur. Buna bağlı olarak ÇKOİ, TN ve TP konsantrasyonlarında artış görülmüştür. Ancak çamur 6 mL/dk akış hızından daha düşük hızla PEF reaktörüne iletildiğinde çamur, arıtım kanalından çok yavaş geçtiği için elektrik alan çamura etki ederken aynı zamanda reaktörde aşınmalara sebebiyet vermektedir. Bu durum reaktörün ömrünü azalttığı için istenmemektedir. Bu çalışmada çamur peristaltik pompa yardımıyla PEF reaktöründen 6 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Diğer faktörlerin belirlenmesinde bu akış hızı kullanılmıştır.

4.2.3. Voltaj şiddetinin etkisi

Bu çalışmada voltaj şiddetinin PEF reaktörünün arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Bu denemede kullanılan çamur % 4 KM içeriğine sahip olacak şekilde ayarlanmıştır. Çamurun PEF reaktörüne iletilmesi için 6 mL/dk akış hızı kullanılmıştır. Çalışmada altı farklı voltaj şiddetinde (6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV, 30 kV ve 36 kV) ayarlanabilen güç kaynağı kullanılmıştır. Altı farklı voltaj şiddeti için PEF reaktörünün arıtım verimi ÇKOİ, TN ve TP parametreleri üzerinden incelenmiştir. PEF öncesi ve PEF çıkışından alınan çamur örneklerinde ÇKOİ, TN ve TP analizleri yapılmıştır. Elde edilen konsantrasyonlar ile PEF reaktörünün performansı ÇKOİ, TN ve TP artış miktarları ile değerlendirilmiştir. Voltaj şiddetlerine bağlı olarak ÇKOİ artış miktarları Şekil 4.6' da gösterilmektedir.

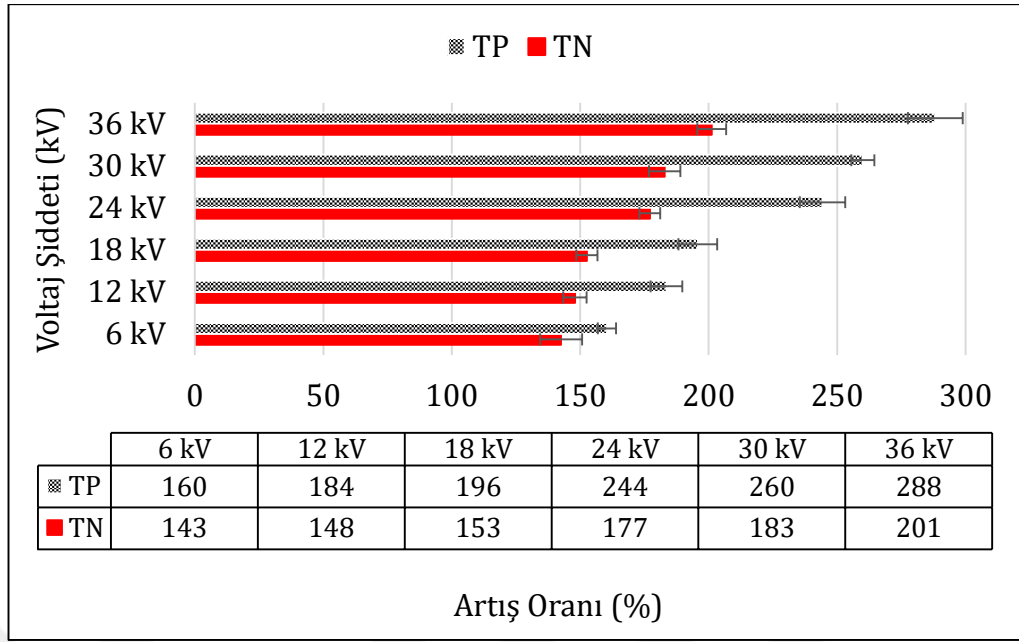


Şekil 4.6. Voltaj şiddetinin ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi

PEF öncesi ÇKOİ konsantrasyonu 917,01 mg/L iken 6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV, 30 kV ve 36 kV voltaj şiddetlerinde sırasıyla 1219,6 mg/L, 1296,6 mg/L, 1319,5 mg/L, 1368,9 mg/L, 1642,5 mg/L ve 1922,7 mg/L değerlerine artmıştır. 6 kV voltaj şiddeti kullanıldığında % 133 ÇKOİ artışı elde edilmektedir. Voltaj şiddetinin artmasıyla ÇKOİ konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj şiddeti kullanıldığında elde edilen ÇKOİ artışları sırasıyla % 141, % 144 ve % 149 olarak elde edilmiştir. Bu voltaj şiddetlerinde artış miktarlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ancak voltaj şiddeti 30 kV olduğunda ÇKOİ artışının % 179 olduğu gözlemlenmiştir. Güç kaynağı 36 kV voltaj şiddetine ayarlandığında ise ÇKOİ parametresindeki elde edilen artış % 210 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada güç kaynağının 30 kV veya 36 kV voltaj şiddetine ayarlanması ile önemli miktarlarda ÇKOİ artışları gözlemlenmiştir.

Gao vd. (2015), çalışmalarında çeşitli parametrelerin ön arıtım verimi üzerine etkilerini incelerken PEF büyüklüğünü 5,88 kV/cm-14,7 kV/cm aralığında kullanmışlardır. 5,88 kV/cm ve 11,76 kV/cm PEF büyüklüğünde çalıştıklarında ÇKOİ değişiminin ($\text{ÇKOİ}_{\text{PEF sonrası}} - \text{ÇKOİ}_{\text{PEF öncesi}}$) sırasıyla 6,22 mg/L ve 30,11 mg/L olduğunu bulmuşlardır. PEF büyüklüğünü 14,7 kV/cm'ye çıkardıklarında ise ÇKOİ değişiminin 226,57 mg/L'ye çıktığını görmüşlerdir. Yazarlar PEF uygulamasının artmasıyla daha iyi bir arıtım sağlandığını belirtmişlerdir.

Çalışmada ek olarak TN ve TP artış miktarlarının voltaj şiddetlerine bağlı olarak değişimi incelenmiştir (Şekil 4.7). ÇKOİ parametresinde olduğu gibi TN ve TP artış miktarları voltaj şiddetinin artmasıyla artış göstermiştir.



Şekil 4.7. Voltaj şiddetinin TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi

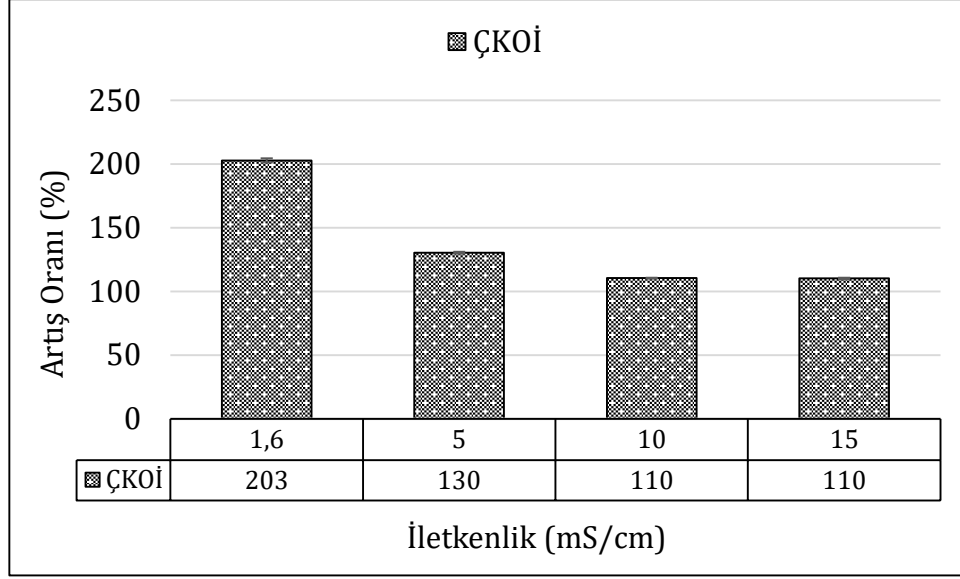
PEF öncesi ve PEF sonrası alınan örneklerde TN ve TP analizleri yapılmış ve bu parametrelerdeki artış miktarları hesaplanmıştır. 6 kV voltaj şiddeti için TN artış miktarı % 143 olarak bulunmuştur. 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj şiddetleri için TN artış miktarları sırasıyla % 148, % 153 ve % 177 olarak bulunmuştur. Voltaj şiddetinin artması ile elektrik alanının azot miktarını arttırmada etkisinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Voltaj şiddeti 30 kV ve 36 kV olarak ayarlandığında ise % 183 ve % 201 TN artışının olduğu gözlemlenmiştir.

Aynı şekilde benzer etki TP parametresi için gözlemlenmiştir. 6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV voltaj şiddetlerinde TP artışı sırasıyla % 160, % 184, % 196, % 244 olarak elde edilmiştir. Voltaj şiddeti artırılarak 30 kV'a ayarlandığında ise TP artışının % 260 olduğu görülmüştür. Güç kaynağı en yüksek ayarlanabilen voltaj şiddeti olan 36 kV'a ayarlandığında TP artışının % 288 olduğu bulunmuştur. Voltaj şiddetinin artması, ÇKOİ ve TN üzerine benzer etki yaratmıştır. 36 kV voltaj şiddeti ile artış miktarları % 200 civarına çıkarılmıştır. Voltaj şiddetinin artmasıyla TP artışı % 288'e kadar çıktığı için TP parametresi üzerinde 36 kV voltaj şiddetinin daha etkili olduğu görülmüştür. Böylece yüksek voltaj şiddetlerinde PEF reaktöründe fosfor çözündürme işlemi yapıldığında TP miktarında % 288 artış sağlandığı bulunmuştur.

Literatürde yer alan farklı türdeki PEF tekniği kullanılan çalışmalarda araştırmacıların 30-40 kV voltaj şiddetlerinde çalıştıkları görülmüştür. Wouters vd. (1999), yapmış oldukları araştırmalarında PEF arıtımı için en yüksek voltaj değeri olarak 40 kV şiddetine ayarlanabilen güç kaynağı kullanmışlardır. Kopplow vd. (2004), kullandıkları PEF arıtımında elektrik alan gücünü 8 kV/cm-30 kV/cm aralığında çalışmışlardır. Yang vd. (2004), PEF arıtımı ile enzim inaktivitesi üzerine çalışmışlar ve çoğu enzimin 38 kV/cm elektrik alandan etkilenmediğini görmüşlerdir. Choi vd. (2006), yaptıkları çalışmada 30 kV voltaj şiddeti ile çalışmışlardır. Bu çalışmada ise voltaj şiddeti denemesinin sonuçlarına göre en yüksek artış miktarlarının bulunduğu 36 kV voltaj şiddetinin verimde daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

4.2.4. Çamurun iletkenlik değerinin etkisi

Çamurun iletkenlik değerinin PEF reaktörü performansına olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma için çamurun iletkenlik değeri 1,6 mS/cm olarak ölçülmüştür. Daha sonra çamurun iletkenlik değeri KCl (3M) çözeltisi ile 5 mS/cm, 10 mS/cm ve 15 mS/cm değerlerine yükseltilmiştir. Böylece çamurun iletkenlik değerinin PEF reaktörünün verimi üzerine etkisini incelemek için dört farklı iletkenlik değeri elde edilmiştir. PEF reaktöründen çamur geçirilmeden ve PEF reaktöründen çamur geçirildikten sonra alınan çamur örneklerinde ÇKOİ, TN ve TP analizleri yapılmış ve artış miktarları belirlenmiştir. ÇKOİ için elde edilen artış miktarları Şekil 4.8'de gösterilmektedir.

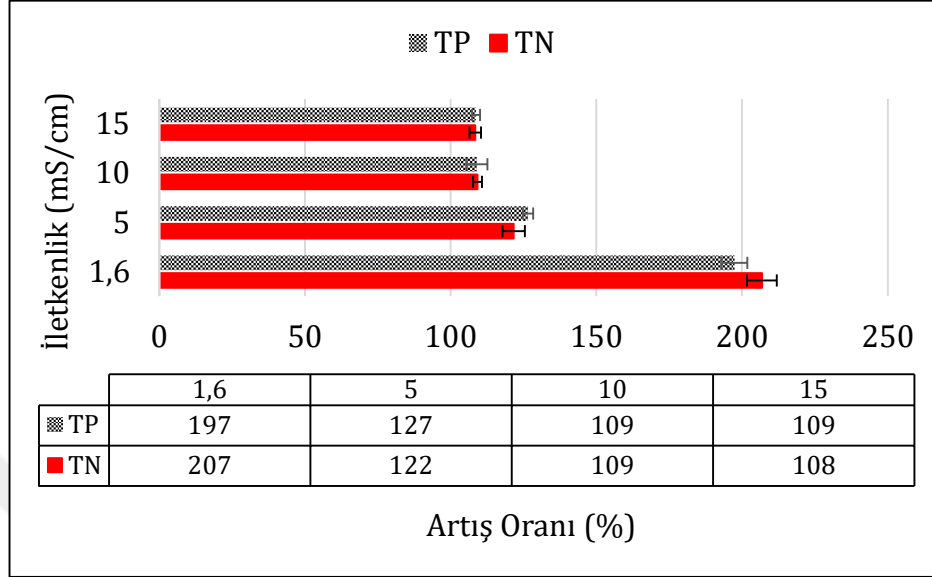


Şekil 4.8. İletkenlik değerinin ÇKOİ konsantrasyonlarına etkisi

Çamurun kendi iletkenlik değerinde (1,6 mS/cm) elde edilen ÇKOİ artışının % 203 olduğu bulunmuştur. Ancak çamurun iletkenlik değerinin artması ile PEF reaktörünün performansının düştüğü gözlemlenmiştir. 5 mS/cm, 10 mS/cm, 15 mS/cm iletkenlik değerlerinde elde edilen ÇKOİ artışlarının sırasıyla % 130, % 110 ve % 110 olduğu bulunmuştur.

Çamurun iletkenlik değerinin artması PEF reaktörünün elektrik alan etkisini azaltmaktadır. PEF çalışmalarında mikrobiyal sitoplazma ve çevresindeki ortam arasındaki elektriksel iletkenlikte küçük farklar istenmektedir. Bu hücre zarı içinde daha büyük bir iyonik madde akışı meydana getirir, bu da hücre zarının içyapısında zayıflamaya neden olur. Dolayısıyla iletkenlik, hücre dokularında elektroporasyonun karakterizasyonu için yararlı bir parametredir. Ancak yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan biyosüspansiyonlar, PEF arıtımı için ideal değildir, çünkü arıtım odası boyunca oluşan elektrik alanın küçülmesine yol açmaktadır (Galván-D'Alessandro ve Carciochi, 2017). Bu durumu Gachovska vd. (2013), iletkenliğin artmasıyla arıtım odacığına gelen akım artmaktadır ve bu sebeple kapasitörden sağlanan vurgu süresi azalmaktadır şeklinde yorumlamışlardır. Çalışmalarında akım ve gerilim darbeleri için zaman sabitlerinin, kullandıkları tampon çözeltinin iletkenliğinden önemli ölçüde etkilendiğini görmüşlerdir.

Çamurun iletkenlik değerinin etkisi incelenirken TN ve TP değişimleri gözlemlenmiştir. PEF öncesi ve sonrası alınan çamur örneklerinde TN ve TP analizleri yapılmış ve artış miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. İletkenlik değerinin TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi

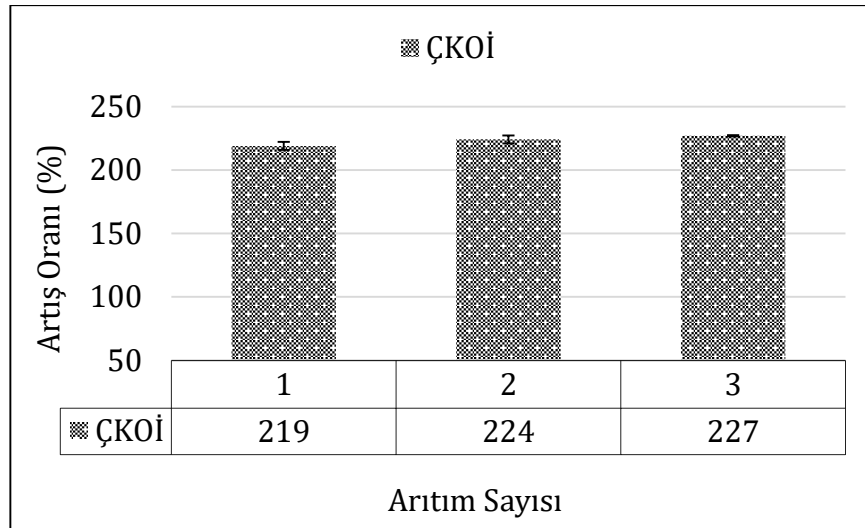
Çamurun kendi iletkenlik değerinde (1,6 mS/cm) TN ve TP değerlerindeki artışlar sırasıyla % 207 ve % 197 olarak bulunmuştur. İletkenlik değerinin artmasıyla TN ve TP değerlerindeki artışlar azalmıştır. İletkenlik 5 mS/cm, 10 mS/cm ve 15 mS/cm değerlerine ayarlandığında elde edilen TN artışları sırasıyla % 122, % 109 ve % 108 olarak bulunmuştur. İletkenlik 5 mS/cm, 10 mS/cm ve 15 mS/cm değerlerine ayarlandığında elde edilen TP artışları ise sırasıyla % 127, % 109 ve % 109 olarak elde edilmiştir. Kopplow vd. (2004), yaptıkları çalışmada kullandıkları çamurun iletkenlik değerini 1,6 mS/cm olarak ölçmüşlerdir ve çalışma boyunca çamurun kendi iletkenlik değerini kullanmışlardır.

Bu çalışmaya benzer olarak Wouters vd. (1999), darbeli elektrik alanının etkilerini incelemek için yaptıkları çalışmada kullandıkları tampon çözeltinin iletkenliğini 2,7 mS/cm, 5,1 mS/cm ve 7,9 mS/cm olmak üzere üç farklı değere KCl (3M) çözeltisi kullanarak ayarlamışlardır. Çalışmalarının sonucunda arıtım ortamında iletkenlik değerinin yüksek olmasının mikroorganizmaların inaktivasyonunu azalttığını gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde yer alan çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir. İletkenlik değerinin artmasıyla hücre çapının çevresindeki yük artmakta ve elektrik alanın hücre çeperine nüfuz etmesini engellemektedir. Ortalama iletkenlik değerlerinde böyle bir etki olmamakta ancak iletkenlik değerinin aşırı yükselmesiyle elektrik alanın etkisi azalmaktadır. Çalışma sonuçları göz önünde bulundurularak çamurun kendi iletkenlik değerinin kullanılmasının arıtım verimini olumlu yönde etkileyeceği görülmüştür.

4.2.5. Arıtım sayısının etkisi

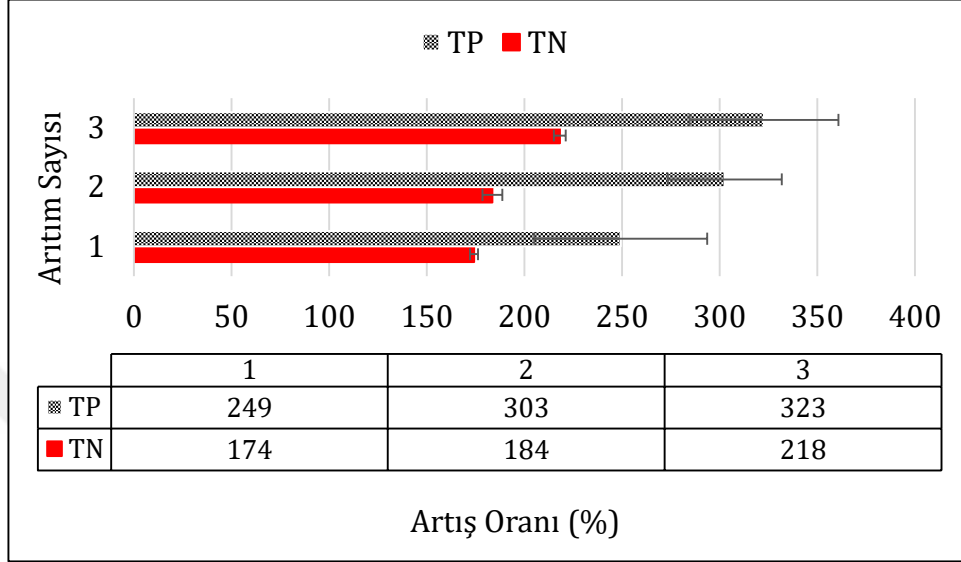
Arıtım sayısı, çamurunun PEF reaktöründen geçirilmesinin sayısı olarak tanımlanabilir. Çalışma kapsamında 1, 2 ve 3 defa arıtma çamuru PEF reaktöründen geçirilmiş ve ÇKOİ, TN ve TP parametreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Devir sayısının belirlenmesi çalışmasında % 4'lük katı madde içeriğine sahip çamur, 6 mL/dk akış hızı ve 36 kV voltaj şiddeti ve çamurun kendi iletkenlik değeri kullanılmıştır. Arıtım sayısının etkisi incelenirken PEF öncesi ve PEF sonrasında sistemden alınan çamur örneklerinde ÇKOİ, TN ve TP analizleri yapılmış ve artış miktarları belirlenmiştir. PEF reaktörü performansı için ÇKOİ değişimi Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Arıtım sayısının ÇKOİ konsantrasyonuna etkisi

Çamurun PEF reaktöründen 1 defa geçirilmesi ile elde edilen ÇKOİ artışı % 219 olarak bulunmuştur. Aynı çamurun PEF reaktöründen 2 defa geçirilmesiyle ÇKOİ

artışı % 224, PEF reaktöründen 3 defa geçirilmesiyle ÇKOİ artışı % 227 olarak bulunmuştur. ÇKOİ için artış miktarlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada ayrıca arıtım sayısının TN ve TP değişimleri üzerine etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.11).



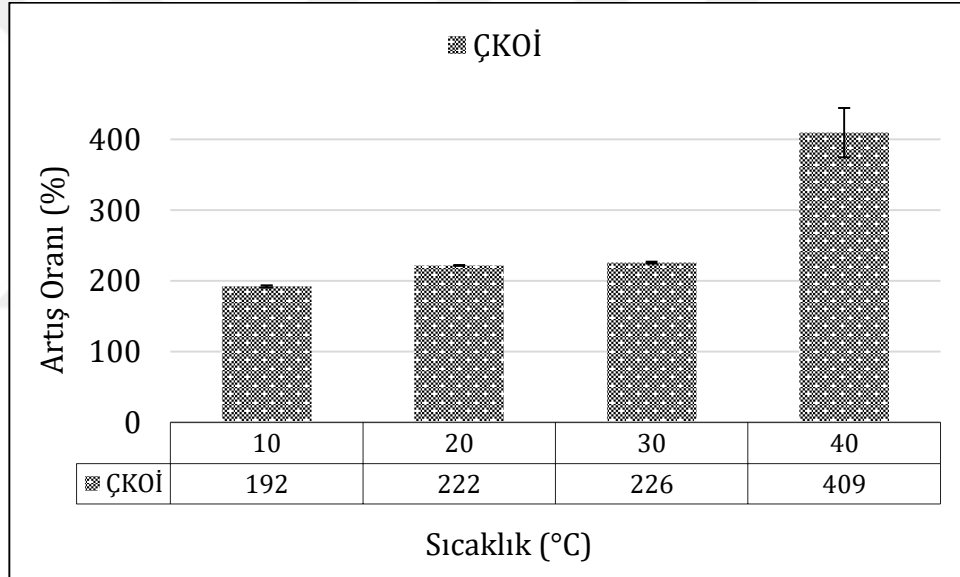
Şekil 4.11. Arıtım sayısının TN ve TP konsantrasyonlarına etkisi

Çamurun PEF reaktöründen 1 defa, 2 defa ve 3 defa geçirilmesiyle elde edilen TN artışları sırasıyla % 174, % 184 ve % 218 olarak gözlemlenmiştir. TP artışları ise sırasıyla % 249, % 303 ve % 323 olarak gözlemlenmiştir. Arıtım sayısının artmasıyla TN ve TP miktarında artış belirlenmiştir.

Çalışmada arıtma çamurunun PEF reaktöründen her geçirilişinde reaktörde ısınmaların arttığı görülmüştür. Bu durum elektrik alanının etkisinden kaynaklanmaktadır. Wouters vd. (1999), çalışmalarında farklı giriş sıcaklıkları ile çalışmışlar ve PEF arıtımından sonra sıcaklık değerlerini ölçtüklerinde 12-20 °C arasında sıcaklık farkının olduğunu tespit etmişlerdir. Yang vd. (2004), PEF arıtımı sonrası sıcaklığın arttığını gözlemleyerek benzer bir etkiden söz etmişlerdir. Bu çalışmada çamurun PEF reaktöründen 3 defa geçirilmesi ile reaktörün aşırı ısınması söz konusu olmaktadır. Aşırı ısınmanın reaktörü yorması ve arıtım sayısının verim üzerine etkisinin düşük olması nedeniyle çalışmalarda çamur 1 defa PEF reaktöründen geçirilmiştir.

4.2.6. Sıcaklık değerinin etkisi

Çalışmada çamurun ilk sıcaklığının PEF arıtımında etkisi incelenmiştir. Çamurun ilk sıcaklıkları 10 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C olacak şekilde soğutma ya da ısıtma işlemi yapılarak ayarlanmıştır. Farklı sıcaklığa sahip çamur örnekleri PEF reaktörüne verilmiş ve ÇKOİ, TN ve TP verimleri incelenmiştir. Çalışmada % 4 lük katı madde içeriğine sahip çamur ve çamurun kendi iletkenlik değeri kullanılmıştır. 36 kV voltaj şiddeti, 6 mL/dk akış hızı ile sıcaklık denemesi gerçekleştirilmiştir. PEF öncesi ve PEF sonrası sıcaklıkları ayarlanmış çamurdan örnekler alınarak sıcaklık değerlerinin değişmemesi için eş zamanlı ÇKOİ, TN ve TP analizleri yapılmıştır. Artış miktarları hesaplanarak veriler yorumlanmıştır. ÇKOİ değişimi Şekil 4.12’de gösterilmektedir.

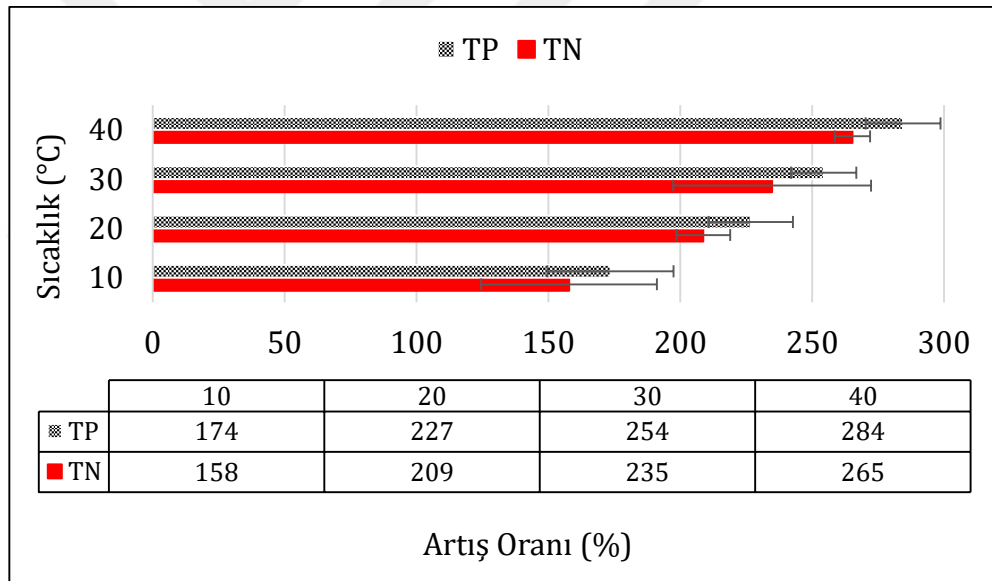


Şekil 4.12. Sıcaklık değerinin ÇKOİ parametresine etkisi

Giriş sıcaklığı 10 °C olan çamur örneğinin ÇKOİ artış miktarı % 192 olarak bulunmuştur. Giriş sıcaklığı 20 °C olan çamurdaki ÇKOİ değişimi ise % 222 olarak elde edilmiştir. Giriş sıcaklığı 30 °C ve 40 °C olduğunda ise ÇKOİ artış miktarları ise sırasıyla % 226 ve % 409 olarak bulunmuştur. Çamurun giriş sıcaklığının artmasıyla PEF reaktörünün performansında artış olduğu gözlemlenmiştir.

Gao vd. (2015), PEF'in ön arıtım etkilerini araştırırken düşük sıcaklıklarda (20 °C -40 °C) ÇKOİ değişiminin ($\text{ÇKOİ}_{\text{PEF Sonrası}} - \text{ÇKOİ}_{\text{PEF Öncesi}}$) 37,97 mg/L olduğunu fakat sıcaklık değerinin 60 °C ve üzeri bir değerde olmasıyla ÇKOİ değişiminin 222,64 mg/L olduğunu bulmuşlardır. Bunun sonucunda 40 °C ve üzeri sıcaklıklarda arıtma veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda su moleküllerinin hız kazandığını belirtmişler ve hücre zarı moleküllerinin termal hareketinin aktif olmasıyla parçalama için ihtiyaç duyulan enerjinin az olacağı yorumunu yapmışlardır.

Çamurun giriş sıcaklığı etkisi TN ve TP konsantrasyonları üzerinden değerlendirilmiştir. PEF öncesi ve PEF sonrası TN ve TP konsantrasyonları ölçülerek artış miktarları belirlenmiştir. Elde edilen TN ve TP değişimleri Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



Şekil 4.13. Sıcaklık değerinin TN ve TP parametrelerine etkisi

Giriş sıcaklığı 10 °C ve 20 °C olduğunda elde edilen TN artış miktarları sırasıyla % 158 ve % 209 olarak bulunmuştur. Giriş sıcaklığı 30 °C ve 40 °C'ye ısıtıldığında ise TN artış miktarları sırasıyla % 235 ve % 265 olarak elde edilmiştir. Çamurun giriş sıcaklığının artmasıyla elektrik alan etkisinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum TN artış miktarını olumlu etkilemektedir. Benzer etki TP parametresi için tespit edilmiştir. 10 °C, 20 °C, 30 °C çamurun giriş sıcaklıklarında sırasıyla % 174,

% 227 ve % 254 TP artışı gözlemlenmiştir. Çamurun giriş sıcaklığı 40 °C'ye ısıtıldığında TP artış miktarı % 284 olarak bulunmuştur.

Çalışmada PEF reaktörünün giriş sıcaklığında ve çıkış sıcaklığında farklar olması muhtemeldir ve bu farklar elektrik alanının etkisinden kaynaklanmaktadır. Çamurun giriş sıcaklık değeri ne olursa olsun çıkış sıcaklık değeri elektrik alan etkisi nedeniyle artmaktadır. Bu çalışmada çamurun giriş sıcaklığı 10 °C iken PEF arıtımı sonrası çamur sıcaklığının 29,9 °C olduğu görülmüştür. Çamurun giriş sıcaklığı 20 °C iken PEF arıtımı sonrası çamur sıcaklığının 39,5 olduğu, çamurun giriş sıcaklığı 30 °C iken PEF arıtımı sonrası çamur sıcaklığının 43,1 °C olduğu ve çamurun giriş sıcaklığı 40 °C iken PEF arıtımı sonrası çamur sıcaklığının 52,5 °C olduğu gözlemlenmiştir. Wouters vd. (1999), bu etkiyi göstermek için farklı giriş sıcaklıklarında çalışmışlar ve çıkış sıcaklıklarını ölçmüşlerdir. Çalışmalarının sonuçlarında bu çalışma ile benzerlikler olduğu görülmektedir. Giriş sıcaklığını 20 °C ayarladıklarında çıkış sıcaklığının 40 °C, giriş sıcaklığı 30 °C olduğunda çıkış sıcaklığının 47 °C ve 40 °C giriş sıcaklığında çalıştıklarında ise çıkış sıcaklığının 52 °C olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmanın ve Wouters vd. (1999), yaptıkları çalışmanın sonuçları PEF arıtımı ve sıcaklığın sinerjik etkisini göstermiş ve bizim çalışmamızla benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Giriş sıcaklığı ortalama sıcaklık değerlerinde kullanıldığında inaktivasyon kinetiği ve enerji verimi üzerinde önemli etki yaratmaktadır. PEF arıtımı ve sıcaklık arasında güçlü bir sinerjik etki söz konusu olmaktadır. Ancak darbe sayısının yükselmesi ile reaktörde sıcaklık değeri artmaktadır bunun sonucu olarak iletkenlik artmaktadır ve elektrik alan gücü azalmaktadır (Wouters vd., 1999).

Bu çalışmada sıcaklık değerinin etkisi belirlenirken sıcaklığın artmasıyla ÇKOİ, TN ve TP artış miktarlarının yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak çamurun giriş sıcaklığının ısıtılması ek maliyet olarak yorumlanabileceği için çalışmada çamurun giriş sıcaklığının ortam koşullarında olmasına karar verilmiştir. Bu sebeple çalışmada çamurun giriş sıcaklığı genellikle 20-30 °C aralığında kullanılmıştır.

4.3. PEF Reaktöründe Çamur Arıtımı

PEF reaktöründe çamur arıtımı, tüm işletim parametreleri belirlendikten sonra yapılmıştır. Çalışmada çamurun katı madde içeriği % 4 ve çamurun kendi iletkenlik değeri (1,6 mS/cm) kullanılmıştır. Güç kaynağı 36 kV voltaj değerine ayarlanmış ve çamur ortam sıcaklığına getirildikten sonra PEF reaktöründen geçirilmiştir. Çamurun pompa ile PEF reaktörüne iletilmesi için 6 mL/dk akış hızı kullanılmıştır. Bu işletim parametreleri ve çamur şartları hazırlandıktan sonra arıtma çamuru PEF reaktöründen bir defa geçirilmiştir. PEF sonrası ayrı bir kaba alınan ön arıtım işlemi görmüş çamurda TKOİ, ÇKOİ, TN, TP ve katı madde analizleri yapılmış ve pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler işlem görmemiş (PEF öncesi) çamurda yapılan analizler ile karşılaştırılmış ve PEF arıtım artış oranları değerlendirilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. PEF öncesi ve PEF sonrası çamurun karakteristik özellikleri

Parametre	Birim	PEF Öncesi	PEF Sonrası	Artış Oranı (%)
pH	-	7,4± 0,30	7,6 ± 0,25	*
Sıcaklık	°C	21 ± 5,3	39 ± 2,1	187
İletkenlik	mS/cm	1,6 ± 0,5	1,8 ± 0,5	*
TKOI	kg/L	43,9 ± 10,6	44,9± 10,8	103
ÇKOI	mg/L	917 ± 100	2039 ± 502	222
TN	mg/L	138 ± 53	280 ± 8	202
TP	mg/L	16 ± 0,5	39 ± 8,7	242
AKM	g/L	42,5 ± 2,6	44,2 ± 3,1	104
UAKM	g/L	30,5 ± 1,4	31,6 ± 1,6	104
TKM	g/L	44,3 ± 4,3	46,9 ± 6,0	106
UKM	g/L	31,8 ± 3,0	33,6 ± 4,2	106

PEF öncesi ve PEF sonrası çamur örneklerinin pH değerleri sırasıyla 7,4 ve 7,6 olarak ölçülmüştür. PEF arıtımında çamurun pH değerinin çok fazla etkilenmediği görülmüştür. PEF öncesi çamurun sıcaklığı, 21°C iken PEF sonrası çamurun sıcaklığı 39,2 °C'ye yükselmektedir. Yaklaşık 20°C sıcaklık artışı meydana gelmiştir. PEF reaktörünün giriş sıcaklığında ve çıkış sıcaklığında farklar olması elektrik alanının etkisini göstermektedir. PEF arıtımı ve sıcaklık arasında sinerjik bir ilişki bulunmaktadır. Wouters vd. (1999), benzer bir etkiden söz etmektedir. Çalışmalarında PEF öncesi ve PEF sonrası çamur sıcaklığında 12-20 °C sıcaklık farkının olduğunu belirtmişlerdir.

Çamurun PEF öncesi ve PEF sonrası TKOİ değerleri birbirine yakın olarak bulunmuştur. PEF arıtımında çamurun TKOİ değeri değişmemektedir. Bunun sebebi mikroorganizma bünyesindeki organik madde içeriğinin PEF ön arıtımı ile sıvı faza aktarılmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla ÇKOİ değerinde artış söz konusu iken TKOİ değeri sabit kalmaktadır. PEF öncesi çamurun ÇKOİ değeri 917 mg/L iken PEF sonrası çamurun ÇKOİ değeri 2039 mg/L olarak bulunmuştur. PEF sonrası çamurda PEF öncesi çamura göre ÇKOİ konsantrasyonunda 2,22 kat artış elde edilmiştir. Artış oranı ise % 222 olarak bulunmuştur. PEF sonrasında ÇKOİ konsantrasyonunun artmasının sebebi elektrik alan uygulandığında çamurdaki hücrelerin parçalanması ve hücre içerisinde bulunan organik maddelerin sıvı faza geçiş yapmasıdır. Benzer ifadeyi Choi vd. (2006), PEF sonrasında ÇKOİ/TKOİ oranının artmasının sebebinin açıklarken kullanmışlardır. Lee ve Rittmann (2011), yaptıkları çalışmada darbeli elektrik alan uyguladıkları çamurun ÇKOİ miktarında artış olduğunu belirtmişlerdir. Ham çamur için ÇKOİ değerinin yaklaşık 300 mg/L olduğunu ve PEF sonrasında bu değerin yaklaşık 670 mg/L'ye arttığını ve bunun PEF ile ön arıtım işlemi uygulanmasından kaynaklandığını söylemişlerdir.

Katı madde miktarları PEF sonrasında artış göstermiştir. AKM miktarı PEF öncesinde 42,5 g/L iken PEF sonrasında 44,2 g/L'ye, UAKM miktarı 30,5 g/L'den 31,6 g/L'ye, TKM miktarı PEF öncesinde 44,3 g/L iken PEF sonrasında 46,9 g/L'ye, UKM miktarı 31,8 g/L'den 33,6 g/L'ye yükselmektedir. Katı madde miktarlarındaki bu artışın sebebinin PEF arıtım kanalında meydana gelen sıcaklık artışı ile çamurun sıvı içeriğinin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katı madde miktarlarında meydana gelen bu artışın buharlaşmanın etkisinden kaynaklandığını kanıtlamak için arıtma çamurunun sıvı fazı alınmış ve PEF arıtım kanalından geçirilmiştir. Bu deneme gerçekleştirilirken PEF reaktörünün işletim şartları değiştirilmemiştir. 100 ml sıvı faz PEF reaktörü ile arıtılmıştır. Bu işlem yaklaşık 30 dk sürmüştür. PEF öncesi sıvı fazın sıcaklık değeri 20 °C olarak ölçülmüştür. PEF sonrası sıvı fazın sıcaklık değerinin 41,5 °C'ye yükseldiği görülmüştür. 100 mL olan sıvı faz PEF arıtımı çıkışında 80 mL'ye azalmıştır. Böylece her 100 mL için 20 mL sıvı kaybının olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak

PEF reaktöründe meydana gelen ısınmanın etkisiyle çamurun sıvı faz içeriği azalmakta (yaklaşık %20) ve bunun sonucu olarak PEF sonrası çamurdaki katı madde miktarı mg/l olarak artış göstermektedir. Çamur dezentegrasyon yöntemleri çamurun tahribatını ve çözünmesini sağlamaktadır. Bu durum AKM ve UAKM değerlerinde azalmayla sonuçlanabilmektedir. Erden ve Filibeli, 2011 yaptıkları ozon dezentegrasyon çalışmasında ozon miktarının artması ile AKM ve UAKM değerlerinin azaldığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada 0,25 gO₃/g DS değerinde AKM değeri %34, UAKM değeri ise %12,5 azalma göstermiştir. Bizim çalışmamızda sıcaklık artışı nedeniyle bu etki tespit edilememiştir. Bu sebeple AKM, UAKM, TKM ve UKM katı madde analizlerinde elde edilen artış oranları sırasıyla % 104, % 104, % 106 ve % 106 olarak bulunmuştur.

PEF sonrası çamurun TN ve TP değerlerinin PEF öncesi çamura göre yüksek olması beklenmektedir. Yapılan analizler bu durumu desteklemiştir. PEF öncesi TN ve TP değerleri sırasıyla 138 mg/L ve 16 mg/L olarak elde edilmiştir. TN değeri PEF sonrasında 280 mg/L'ye çıkmıştır. TP değeri ise PEF sonrasında 39 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durum, dış etkenlere maruz kalan mikroorganizmaların bünyesindeki azot ve fosforun çözünür forma geçerek sıvı fazdaki miktarlarının artmasından kaynaklanmaktadır. PEF uygulanan arıtma çamurunun sıvı fazı azot ve fosfor yönünden zengindir. Bu nedenle PEF uygulanan çamurun sıvı fazından azot ve fosfor geri kazanımı yapılabilir. Bu durum PEF ön arıtımının diğer azot ve fosfor çözündürme prosesleri yerine tercih edilebileceğini göstermektedir. PEF ön arıtımı çamurdan azot ve fosfor çözündürme işlemlerine alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir. Çamurdan azot ve fosfor çözündürme işlemleri genelde asidik şartlarda yapılmakta ve buda çamurun içindeki ağır metallerinde sıvı faza geçmesine neden olmaktadır. PEF sisteminde sadece elektrik alanın etkisi ile azot ve fosfor sıvı faza geçirildiği için çamurda bulunan ağır metaller sıvı faza geçmemektedir. Böylece geri kazanım aşamasında ağır metal içermeyen zengin azot ve fosfor içeriğine sahip bir çözelti formu elde edilmektedir. PEF öncesi ve PEF sonrası arıtma çamuru örnekleri ile PEF sonrası geri kazanım yapılacak olan sıvı fazın ağır metal içerikleri Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Ağır metal içerikleri

Ağır Metaller	PEF Öncesi Arıtma Çamuru (mg/g)	PEF Sonrası Arıtma Çamuru (mg/g)	PEF Sonrası Sıvı Faz (mg/L)	Hesaplanan Sıvı Faza Geçiş Yüzdesi
Cd	LDA	LDA	LDA	-
Cr	0,112 ± 0,0023	0,084 ± 0,0001	0,013 ± 0,02	25
Cu	0,106 ± 0,0019	0,100 ± 0,0016	LDA	6
Hg	LDA	LDA	LDA	-
Ni	0,095 ± 0,0001	0,081 ± 0,0001	0,09 ± 0,04	15
Pb	0,013 ± 0,0004	0,012 ± 0,0003	<0,005	8
Zn	0,501 ± 0,007	0,470 ± 0,006	LDA	6
LDA: Limit Değerinin Altında				

Çizelge 4.3' te görüldüğü gibi PEF öncesi ve PEF sonrası çamur örneklerinde ağır metal içerikleri birbirine yakındır. PEF çıkış çamuru santrifüjlendikten sonra üst sıvı örneğinde ağır metal analizi yapılmış ve ağır metal içeriğinin sınır değerlerinin altında olduğu görülmüştür. Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ağır metalleri için hesaplanan sıvı faza geçiş yüzde değerleri sırasıyla % 25, % 6, % 15, % 8 ve % 6 şeklindedir. Cd ve Hg ağır metalleri için değerler limit değerlerinin altında kalmaktadır. Bu durum PEF ile çamur ön arıtımı sonrası sıvı faza ağır metal geçişlerinin olmadığını ya da çok az olacağını göstermektedir.

4.4. PEF Sonrası Arıtma Çamurundan Strüvit Elde Edilmesi

PEF reaktöründen geçirilen çamur toplamda 1 litre olacak şekilde biriktirilmiştir. Biriktirilen çamur 20 dk boyunca 10000 rpm hızla santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası çamur katı-sıvı faz olarak ayrılmıştır. Ayrılan sıvı faz da MAP çöktürmesi ile strüvit oluşumu araştırılmıştır. Çalışmada, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve karıştırma hızına bağlı olarak karıştırma süresi gibi strüvit oluşumunu etkileyen faktörler incelenmiştir. Ayrıca Box-Behnken yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır.

4.4.1. pH değerinin strüvit oluşumuna etkisi

Strüvit çökmesi için en uygun pH aralığı, geri kazanım için kullanılan kaynak türüne göre değişmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda pH aralığı farklılıklar göstermektedir. Tercih edilen pH aralığının 8,5-9,5 (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000), 7-10 (Stratful vd., 2001) ve pH değerinin 8,3 (Buchynska,

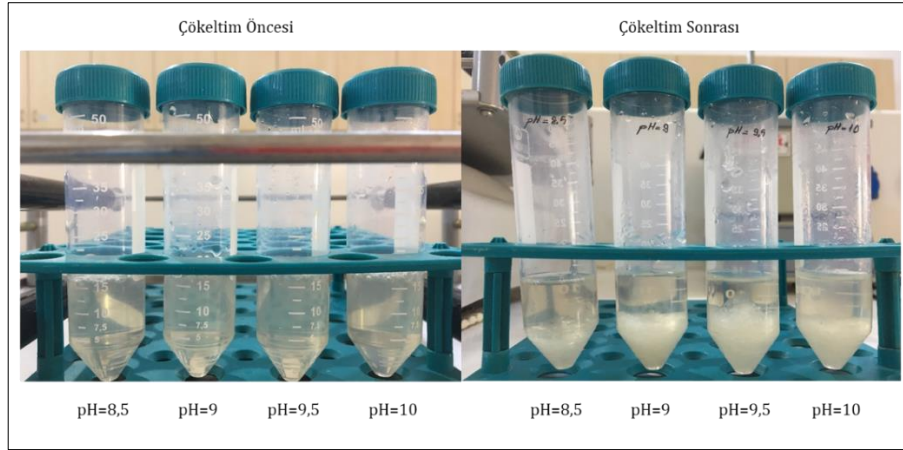
2017) şeklinde olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde strüvit oluşumu için minimum pH değerinin 7 olması gerektiği belirtilmiştir (Burns ve Finlayson, 1982; Münch ve Barr, 2000).

Bu çalışmada farklı pH değerlerinin strüvit oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. 50 mL hacmindeki falkon tüpleri küçük ölçekli strüvit reaktörleri olarak kullanılmıştır. PEF sonrası çamurdan ayrılan sıvı fazdan 10 mL hacminde falkon tüplerine konulmuştur. pH değerinin belirlenmesi aşamasında tüm tüpler için 30 dk boyunca karıştırma yapılmış ve 2 saat boyunca çökelti oluşumu için bırakılmıştır. Stratful vd. (2001), strüvit oluşumu için 1:1:1 molar oranını sağlayacak şekilde başlangıç konsantrasyonlarının 27 mg/L Mg^{+2} , 20 mg/L NH_4^{+} ve 106 mg/L PO_4^{-3} olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan sıvı fazdaki PO_4^{-3} konsantrasyonunun 50 mg/L civarında olması nedeniyle sadece fosfor kaynağı kullanılarak pH denemesi gerçekleştirilmiştir. Fosfor kaynağı olarak H_3PO_4 (fosforik asit) kullanılmıştır. Fosfor kaynağı ilave edilen sıvı fazın kompozisyonu Çizelge 4.4' te gösterilmektedir.

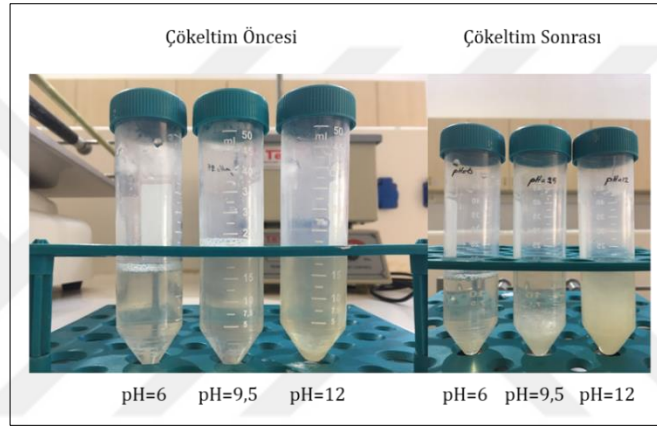
Çizelge 4.4. pH denemesinde kullanılan sıvı fazın kompozisyonu

Parametre	Mg^{+2}	PO_4-P	NH_4-N
mg/L	60,2	229	105,35

pH denemesinde strüvit oluşumu için 6-12 aralığında pH değerleri ile çalışılmış ve çalışma iki set halinde gerçekleştirilmiştir. Birinci sette 8,5, 9, 9,5 ve 10; ikinci sette ise 6, 9,5 ve 12 pH değerleri kullanılmıştır. Her bir setteki falkon tüpüne eşit miktarlarda fosfor ilavesi yapılmış ve pH ayarlamasında ise NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. pH değeri 6 olarak ayarlanan falkon tüpünde çökeltme meydana gelmediği ve 8,5 -12 pH aralığında olan falkon tüplerinde çökeltme meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15).



Şekil 4.14. pH denemesi (Set 1)



Şekil 4.15. pH denemesi (Set 2)

Çökeltmenin olduğu tüpler 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip filtre kâğıtlarından süzülerek çökelti ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Her bir falkon tüpündeki sıvı fazın kompozisyonları analizlenerek giderim verimleri incelenmiştir (Çizelge 4.5). Filtre kâğıdında kalan çökelti oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.16).

Çizelge 4.5. pH denemesinde elde edilen giderim verimleri

pH değerleri	Mg^{+2}	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{NH}_4\text{-N}$
	Verim (%)	Verim (%)	Verim (%)
8,5	73,9	73,3	81,0
9	74,3	76,6	81,8
9,5	75,1	77,5	82,9
10	74,1	75,1	76,3
12	71,8	74	74,4

pH değerinin strüvit oluşumuna etkisini incelemek için iki set ile çalışma yapılmış ve elde edilen giderim verimleri üstünden pH değerlerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek giderim veriminin pH 9,5 değerinde elde edildiği görülmüştür. Bu sebeple çalışmada pH 9,5 değeri kullanılmıştır.



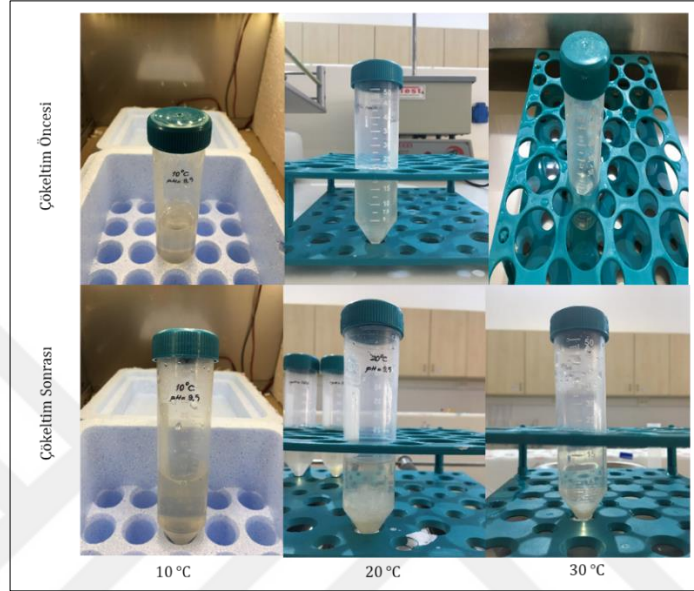
Şekil 4.16. Kurutulan çökeltiler

Düşük pH ve yüksek PO_4^{3-} konsantrasyonlarında ana ürünün magnezyum dihidrojen fosfat $Mg(H_2PO_4)_2$ olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer pH değeri hafif alkali ise ana ürün strüvitin yanında yan ürün olarak $Mg(OH)_2$ ve $Mg_3(PO_4)_2$ şeklinde çökelmeler meydana gelebilmektedir (Zhang vd., 2012). Bu nedenle oluşan çökeltilerin X-ray dalga kırınımı (XRD) ile kristal yapısının belirlenmesi ve desteklenmesi gerekmektedir.

4.4.2. Sıcaklığın strüvit oluşumuna etkisi

Literatürde 25-40 °C (Çelen ve Türker, 2001), 24-80 °C (Avcı, 2015) olmak üzere farklı sıcaklık değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmada 10 °C, 20 °C, 30 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır. pH denemesinde olduğu gibi 50 mL hacmindeki falkon tüpleri kullanılmış ve sıvı fazdan 10 mL hacminde olacak şekilde falkon tüplerine alınmıştır. Çalışmada sadece fosfor kaynağı ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan sıvı faz kompozisyonu pH denemesinde kullanılan sıvı faz ile aynı olup Çizelge 4.4' te gösterilmektedir. En uygun sıcaklık değerinin belirlenmesi aşamasında tüm tüpler için 30 dk boyunca karıştırma yapılmış ve 2 saat boyunca çökelti oluşumu gözlemlenmiştir. pH denemesinde elde edilen NH_4-N ve PO_4-P giderim verimlerinde yakın değerler elde edilmiş ve pH değerinin 9,5 olması tercih edilmiştir. Tüplerdeki pH değerleri NaOH ve HCl asit çözeltileri ile pH 9,5'ta sabitlenmiştir. 10 °C sıcaklıkta herhangi bir çökeltme gözlemlenmemiştir. 20 °C ve 30 °C sıcaklıkta çökeltmenin meydana

geldiği görülmüştür (Şekil 4.17). Çalışmada 20 °C ve 30°C sıcaklıkta çalışılan tüpteki NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri incelenmiştir (Çizelge 4.6). 20°C sıcaklıkta çalışılan tüplerde giderim verimleri daha yüksek bulunmuştur. Oluşan çökelti 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip filtre kâğıtlarından süzölmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.18).



Şekil 4.17.Sıcaklık denemesi

Çizelge 4.6. Sıcaklık denemesinde elde edilen giderim verimleri

Sıcaklık (°C)	Mg ⁺²	PO ₄ -P	NH ₄ -N
	Verim (%)	Verim (%)	Verim (%)
20	88	80	86
30	58,8	65	67

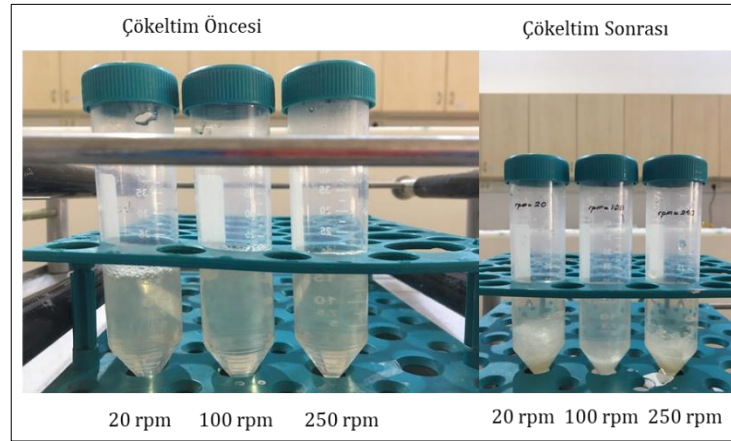


Şekil 4.18. 20 °C'de oluşan çökelti

20 °C sıcaklık değerinde sırasıyla % 86 NH₄-N, % 88 Mg⁺² ve % 80 PO₄-P giderim verimleri elde edilmiştir. Çelen ve Türker (2001), yaptıkları çalışmada 25-30 °C aralığını tercih etmişler ve sıcaklık değerlerinin strüvit oluşumunu etkilemediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada kapsamında ise 20 °C sıcaklık kullanılmıştır.

4.4.3. Karıştırma hızının strüvit oluşumuna etkisi

Karıştırma hızı, genellikle strüvit çökeltme çalışmalarında kullanılan manyetik veya orbital karıştırıcının çalıştırılmak istendiği rpm hızı olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada 20 rpm, 100 rpm ve 250 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında strüvit çöktürme denemesi yapılmıştır. Çalışmada pH ve sıcaklık denemesinde olduğu gibi 50 mL hacmindeki falkon tüplerine 10 mL Çizelge 4.4'te kompozisyonu verilen sıvı faz eklenmiştir. Çalışma 20 °C sıcaklıkta ve pH 9,5 değerinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının belirlenmesi aşamasında tüm hızlar için 30 dk boyunca karıştırma yapılmış ve 2 saat boyunca çökelti oluşumu gözlemlenmiştir. 2 saat bekleme süresi sonunda 20, 100 ve 250 rpm hızlarının hepsinde farklı miktarlarda çökelti meydana gelmiştir (Şekil 4.19).



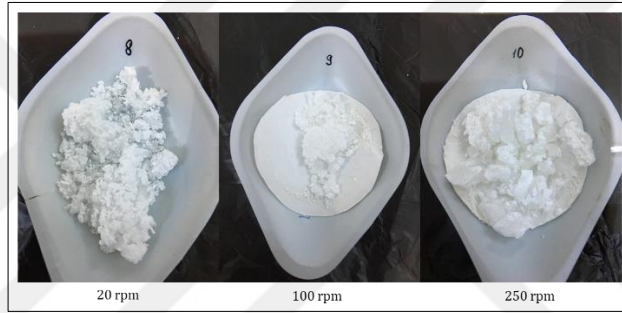
Şekil 4.19. Karıştırma hızının strüvit oluşumuna etkisi

Çökeltim sonrası tüm tüplerde NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri incelenmiştir (Çizelge 4.7). Oluşan çökeltiler 0,45 µm gözenek büyüklüğündeki filtre kâğıtlarından süzülerek oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.20).

Çizelge 4.7. Karıştırma hızı denemesinde elde edilen giderim verimleri

Karıştırma Hızı	Mg ²⁺ (%)	PO ₄ -P (%)	NH ₄ -N (%)
20 rpm	75,1	74	77,1
100 rpm	64,8	47,4	66,8
250 rpm	68,8	60,3	65

Jia vd. (2017), yaptıkları çalışmasında 30 dk boyunca 200 rpm hızla karıştırdıktan sonra 2 saat bekletmişler ve molar konsantrasyonuna bağlı olarak % 96'nın üzerinde NH₄⁺ giderimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise 20 rpm hızda sırasıyla % 77,1 NH₄-N, % 75,1 Mg²⁺, % 74 PO₄-P giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan orbital karıştırıcı, en düşük hızda (20 rpm) kullanıldığında bile manyetik karıştırıcıya göre daha hızlı karıştırma yaptığı gözlemlenmiştir.

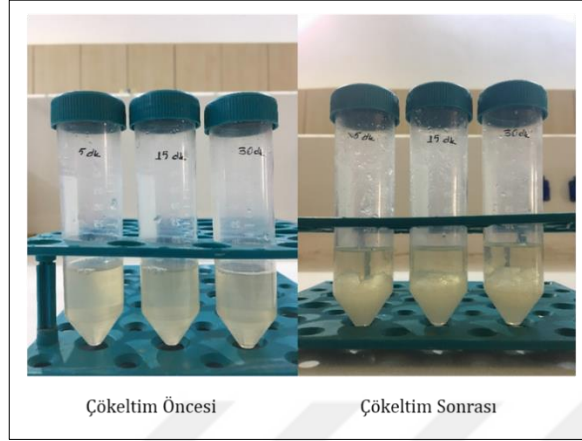


Şekil 4.20. Karıştırma hızı denemesinde oluşan çökeltiler

4.4.4. Karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi ile ifade edilen terim belirlenen karıştırma hızında ne kadar süre boyunca karıştırılacağını değerlendirilmesi olarak isimlendirilmektedir. Bu çalışmada bir önceki çalışmada belirlenen 20 rpm karıştırma hızında denemeler yürütülmüştür. 5, 15 ve 30 dk olmak üzere üç farklı karıştırma süresi ile çalışılmıştır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi sadece fosfor ilavesi yapılan aynı sıvı faz kullanılmıştır. Sıvı fazın kompozisyonu Çizelge 4.4' te gösterilmektedir. Karıştırma süresinin belirlenmesi 50 mL falkon tüpleri kullanılarak ve sıvı fazdan 10 mL falkon tüplerine eklenerek gerçekleştirilmiştir. pH değerleri her bir falkon tüpü için 9,5 değerine sabitlenmiş (NaOH ve HCl çözeltileri ile) ve 20 rpm hızda karıştırıldıktan sonra 2 saat boyunca çökelmeye bırakılmıştır.

Karıştırma süresinin strüvit oluşumuna etkisi Şekil 4.21’ de gösterilmiştir. 5, 15 ve 30 dk boyunca karıştırılan falkon tüplerinde 2 saat sonunda çökelti oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.21. Karıştırma süresinin strüvit oluşumuna etkisi

İki saat bekleme sonunda üst kısımda kalan sıvı faz ile oluşan çökelti filtre kâğıtlarından süzülerek sıvı fazda $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ ve Mg analizleri yapılarak giderim verimleri incelenmiştir (Çizelge 4.8). En yüksek giderim verimi 30 dk boyunca 20 rpm hızda karıştırıldığında elde edilmiştir. 5, 15 dk boyunca karıştırılan falkon tüplerindeki giderim verimlerinin birbirine çok yakındır. Bu çalışmada ise strüvit oluşumu için kullanılan falkon tüpleri 20 rpm hızda ve 30 dk boyunca karıştırılmıştır.

Çizelge 4.8. Karıştırma süresi denemesinde elde edilen giderim verimleri

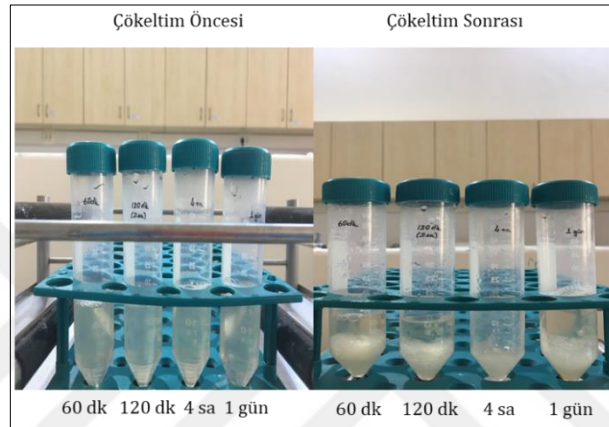
Karıştırma Süresi	Mg^{+2} (%)	$\text{PO}_4\text{-P}$ (%)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (%)
5 dk	70,3	70	73,8
15 dk	70	71,3	76,2
30 dk	74,8	78	81

4.4.5. Çökeltim süresinin etkisi

Çökeltim süresi, strüvit oluşumu için kullanılan sıvı fazdaki Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının denge haline gelerek strüvit oluşturması için geçen reaksiyon süresi olarak tanımlanmaktadır. Çökeltim süresinin belirlenmesinde 50 mL hacme sahip falkon tüplerine 10 mL sıvı faz eklenerek değerlendirilmiştir. Çalışma önceki çalışmalarda belirlenen 9,5 pH değeri, 20 °C sıcaklık, 20 rpm karıştırma

hızı ve 30 dk karıştırma süresi kullanılarak yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan sıvı fazın Mg^{+2} , NH_4-N ve PO_4-P içeriği Çizelge 4.4' te gösterilmiştir.

Çökeltim süresinin belirlenmesi çalışması 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 24 saat olmak üzere dört farklı bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Çökeltim süresinin belirlenmesinde Mg^{+2} , NH_4-N ve PO_4-P giderim verimlerine göre değerlendirmeler yapılmıştır (Çizelge 4.9). Çalışma ile ilgili görseller Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Reaksiyon süresinin belirlenmesi çalışması

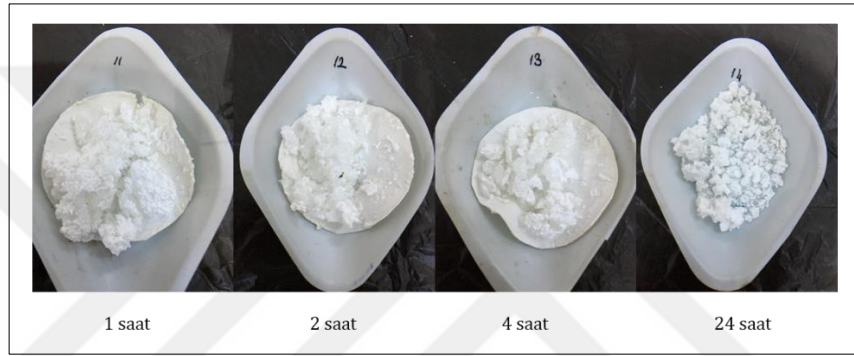
Reaksiyon süreleri tamamlandıktan sonra kullanılan dört farklı çökeltim sürelerinde farklı miktarlarda çökelti oluşumları gözlemlenmiştir. Oluşan çökelti filtre kâğıtlarından süzülerek sıvı fazdan ayrılmış ve sıvı fazdaki Mg^{+2} , NH_4-N ve PO_4-P konsantrasyonları ölçülmüştür. Çalışma sonunda elde edilen çökelti Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Reaksiyon süresi çalışmasında elde edilen giderim verimleri

Çökeltim Süresi	Mg^{+2} (%)	PO_4-P (%)	NH_4-N (%)
1 saat	70,6	76	80,1
2 saat	74,9	77,3	82,0
4 saat	77,2	77,5	83
24 saat	80,2	78,7	85

Çelen ve Türker (2001), yaptıkları çalışmada 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk bekleme sürelerini denemişler ve 40 dk' nın strüvit oluşumunda magnezyum kaynağının farklı olmasına rağmen ($MgCl_2$ ve MgO) güvenli zaman diliminde kaldığını ve molar oluşumların 40 dk içinde gerçekleştiğini NH_4^+

konsantrasyonlarına göre belirlemişlerdir. Çalışma kapsamında reaksiyon süresi belirlenirken $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri birbirine yakın olarak elde edilmiştir. Fakat en yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri 24 saat olmasına rağmen 2 saat reaksiyon süresi tercih edilmiştir. Literatürde farklı zaman diliminde çalışmalar bulunmaktadır. Zhang vd. (2012), çalışmalarında 5 dk çökeltim süresi sonunda % 30 civarında $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi elde ederken reaksiyon süresini 60 dk olarak denediklerinde % 43 civarı $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi bulmuşlardır. Buradan anlaşılacağı gibi reaksiyon süresi çalışma için kullanılan atık suya ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.



Şekil 4.23. Bekleme süresi denemesinde kurutulan çökelti formları

4.4.6. Molar oranlarının strüvit oluşumuna etkisi

Strüvit oluşumunda molar oranları ve pH en önemli iki parametredir. Strüvit Mg^{+2} , NH_4^{+} ve PO_4^{-3} iyonlarının molar oranları 1:1:1 olduğu zaman gerçekleşmektedir (Stratful vd., 2001). Bu çalışmada ise farklı molar oranlarında ve farklı pH koşullarında denemeler gerçekleştirilmiştir.

PEF sonrası çamurdan katı-sıvı faz ayrımı ile elde edilen sıvı faz kullanılmıştır. Çalışma 50 mL hacmindeki falkon tüplerinde yapılmıştır. Kullanılan sıvı faz hacmi 10 mL olarak belirlenmiştir. Farklı molar oranlarını elde edebilmek için 0,146 M fosforik asit (H_3PO_4) fosfor kaynağı olarak ve 0,049 M magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi magnezyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde çalışmalar yürütülmüş ve pH ayarlaması için NaOH ve HCl çözeltisi kullanılmıştır. Farklı molar oranlarının strüvit oluşumuna etkisini inceleyebilmek amacıyla 1-28 aralığında numaralandırma yapılan farklı molar oranlarında ve pH değerlerinde testler yürütülmüştür (Çizelge 4.10).

1-28 aralığında numaralandırılan testler 20 rpm hızda 30 dk boyunca karıştırmanın hemen akabinde 2 saat boyunca çökeltme bırakılmıştır. 2 saat sonunda bütün testlerde çökeltilerin meydana geldiği görülmüştür. Oluşan çökelti filtre kâğıtları yardımı ile süzülerek sıvı fazdan ayrılmış ve sıvı fazlarda $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ ve Mg^{+2} konsantrasyonları ölçülerek giderim verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.10).

2, 20-24 aralığında numaralandırılan testlerden elde edilen oda sıcaklığında kurutulmuş ve toz haline getirilmiş çökelti örneklerinde X-Işını kırınım yöntemi (XRD) kullanılarak faz belirleme işlemi yapılmıştır. Faz belirleme sonucunda elde edilen XRD desenleri üzerinde Rietveld yöntemi ile kantitatif faz analizi yapılmış ve Rietveld analiz yaklaşımı ile çökeltilerin strüvit miktarları belirlenmiştir.

Rietveld yönteminin arkasındaki temel fikir, çeşitli saflaştırılmış parametreler kullanarak tüm toz modelini hesaplamak ve en küçük kareler yöntemlerini kullanarak, gözlenen ve hesaplanan toz model arasındaki kare farklarının ağırlıklı toplamını en aza indirerek, bu parametrelerin seçimini iyileştirmektir. Bu şekilde, toz kırınım yönteminin esas sorunu olan sistematik ve rastlantısal çakışan piklerin zekice üstesinden gelinmektedir. Bu metodu icat eden Hugo Rietveld' in amacı bir toz modelinden olabildiğince fazla bilgi çıkarmaktır (Dinnebier, 2001).

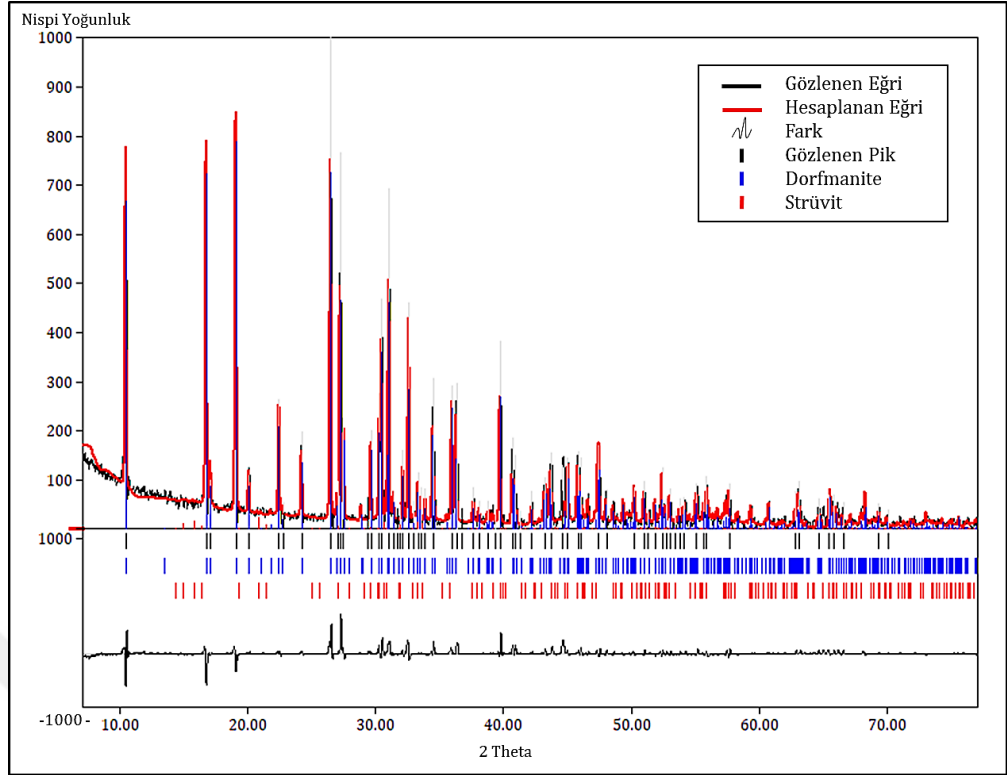
Güvenilirlik indeks parametreleri kullanılarak karşılıklı değerlendirme ile Rietveld analizi yapılan bir toz kırınım eşleşmesinin istatistiksel olarak kalitesi belirlenebilmektedir (David, 2004). Rietveld analiz yönteminde eşleşme faktörü (R_p), ağırlıklı eşleşme faktörü (R_{wp}), tahmin edilen eşleşme faktörü veya tahmin edilen hata (R_{exp}), örtüşme düzeyi (GOF), Bragg faktörü (R_b) gibi güvenilirlik indeks parametreleri eşleşmenin kalitesini göstermektedir (Toby, 2006; Yan ve Shih, 2016; Herald vd., 2017). Kantitatif analiz sonucunda, bazı minerallerin pikleri ile strüvit piklerinin çakışmakta olduğu görülmüştür. Bu nedenle XRD analizi yapılan çökeltide Rietveld taraması yapılmış ve güvenilirlik indeks parametreleri ile değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı molar oranlarında ve pH değerlerinde yapılan testlerdeki giderim verimleri

Test No	Sıvı Faz Kompozisyonları			Molar Oranlar			pH	Giderim Verimleri (%)	
	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	Mg ⁺²	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻³		NH ₄ -N	PO ₄ -P
1	103,5 ± 11,12	56,6 ± 1,5	52,3 ± 2,6	1	1	0,5	9	71	72,6
2	103,5 ± 11,13	56,6 ± 1,6	52,3 ± 2,7	2	1	0,6	9,5	70	79,3
3	103,5 ± 11,14	56,6 ± 1,7	52,3 ± 2,8	1	1	0,3	9	32,4	20,6
4	103,5 ± 11,15	56,6 ± 1,8	52,3 ± 2,9	0,6	1	0,6	9,5	75	79,5
5	103,5 ± 11,16	56,6 ± 1,9	52,3 ± 2,10	1,3	1	0,4	9	53,6	48,7
6	103,5 ± 11,17	56,6 ± 1,10	52,3 ± 2,11	0,4	1	0,4	9	62,5	58
7	103,5 ± 11,18	56,6 ± 1,11	52,3 ± 2,12	1	1	0,4	9,5	68,2	66,6
8	103,5 ± 11,19	56,6 ± 1,12	52,3 ± 2,13	0,6	1	0,4	9,5	74	69,4
9	103,5 ± 11,20	56,6 ± 1,13	52,3 ± 2,14	0,5	1	0,5	10	75,2	77,2
10	103,5 ± 11,21	56,6 ± 1,14	52,3 ± 2,15	1,7	1	0,4	9,5	62,7	59,1
11	103,5 ± 11,22	56,6 ± 1,15	52,3 ± 2,16	1,2	1	0,4	10	54,8	57,6
12	103,5 ± 11,23	56,6 ± 1,16	52,3 ± 2,17	1	1	0,4	9,5	60,2	61,5
13	103,5 ± 11,24	56,6 ± 1,17	52,3 ± 2,18	1,6	1	0,6	10	74,9	75,2
14	103,5 ± 11,25	56,6 ± 1,18	52,3 ± 2,19	0,9	1	0,4	9,5	71,5	72
15	103,5 ± 11,26	56,6 ± 1,19	52,3 ± 2,20	1,2	1	0,6	10	65,2	68
16	216 ± 2	95,9 ± 5	79,5 ± 1	0,2	1	0,2	9	55,1	56
17	217 ± 2	95,9 ± 6	79,5 ± 2	0,5	1	0,5	9	74,5	72,4
18	218 ± 2	95,9 ± 7	79,5 ± 3	1	1	1	9	74,9	75
19	219 ± 2	95,9 ± 8	79,5 ± 4	1,5	1	1,5	9	59,2	62,5
20	219,4 ± 3	82 ± 12,8	90,6 ± 5,2	0,5	1	0,5	9,5	66,8	65,6
21	219,4 ± 4	83 ± 12,8	90,6 ± 5,3	1	1	0,5	9,5	83,7	85,6
22	219,4 ± 5	84 ± 12,8	90,6 ± 5,4	0,5	1	1	9,5	66,4	69,6
23	219,4 ± 6	85 ± 12,8	90,6 ± 5,5	1	1	1	9,5	60,2	63,8
24	219,4 ± 7	86 ± 12,8	90,6 ± 5,6	1	1	1	9,5	63,4	71,7
25	219,4 ± 8	87 ± 12,8	90,6 ± 5,7	1,5	1	1,5	9,5	41	42
26	105,33 ± 2,02	58,3 ± 2,5	61,16 ± 3,94	0,4	1	1	9,5	78,5	80,3
27	105,33 ± 2,03	58,3 ± 2,6	61,16 ± 3,95	1,2	1	1	9,5	86	87,5
28	195,14 ± 25,45	55,68 ± 3	30,46 ± 4,81	1	1	1	9,5	69,3	70,4

Çalışmada strüvit oluşumu için en iyi molar oranları ve pH değerlerini belirlemek için çeşitli molar oranlarında ve pH değerlerinde denemeler yapılmıştır (Çizelge 4.10). Çalışma NH_4^+ , PO_4^{3-} giderim verimlerine göre değerlendirilmiştir. Molar oranlar çözeltideki amonyum konsantrasyonu sabit tutularak Mg ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve PO_4 (H_3PO_4) kaynakları kullanılarak yürütülmüştür.

Yüksek magnezyum molar oranına sahip Test 2 ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 2:1:0,6$) örneğinde NH_4 giderim verimi %70 ve PO_4 giderim verimi %79,3 olarak bulunmuştur. Yüksek magnezyum içeriğine sahip Test 2 örneğinden elde edilen çökeltide XRD analizi ile çökelti içeriği belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen kırınım deseninde çökeltinin Strüvit ve Dorfmanite bileşiklerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Rietveld yöntemi çökelti içeriğindeki bileşiklerin miktarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Rietveld yöntemi XRD verisi üzerinde uygulanmaktadır. Bu sebeple XRD analizinden elde edilen bilgilerden faydalanılarak çökeltideki faz miktarlarının belirlenmesinde Strüvit ve Dorfmanite bileşikleri kullanılmıştır. Rietveld yöntemi ile analizlenen XRD eşleşmesi Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Şekil 4.24'te gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı dikey çizgi Strüvit ve mavi dikey çizgi Dorfmanite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.24. Rietveld tarama deseni 1 ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ / 2:1:0,6)

Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.11’de gösterilmektedir. $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarının 2:1:0,6 olduğu örnekte FullProf ile Rietveld yöntemine göre çökelti faz belirleme analizi yapılmıştır. Hesaplanan çökeltinin % 95,5 Dorfmanite ve % 4,5 Strüvit karışımından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri ise 1,64’tür. Örtüşme düzeyi olarak da ifade edilen GOF değerinin 1’e yakın olması istenir ve tüm eşleşme çalışmalarında kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir (Yan ve Shih, 2016).

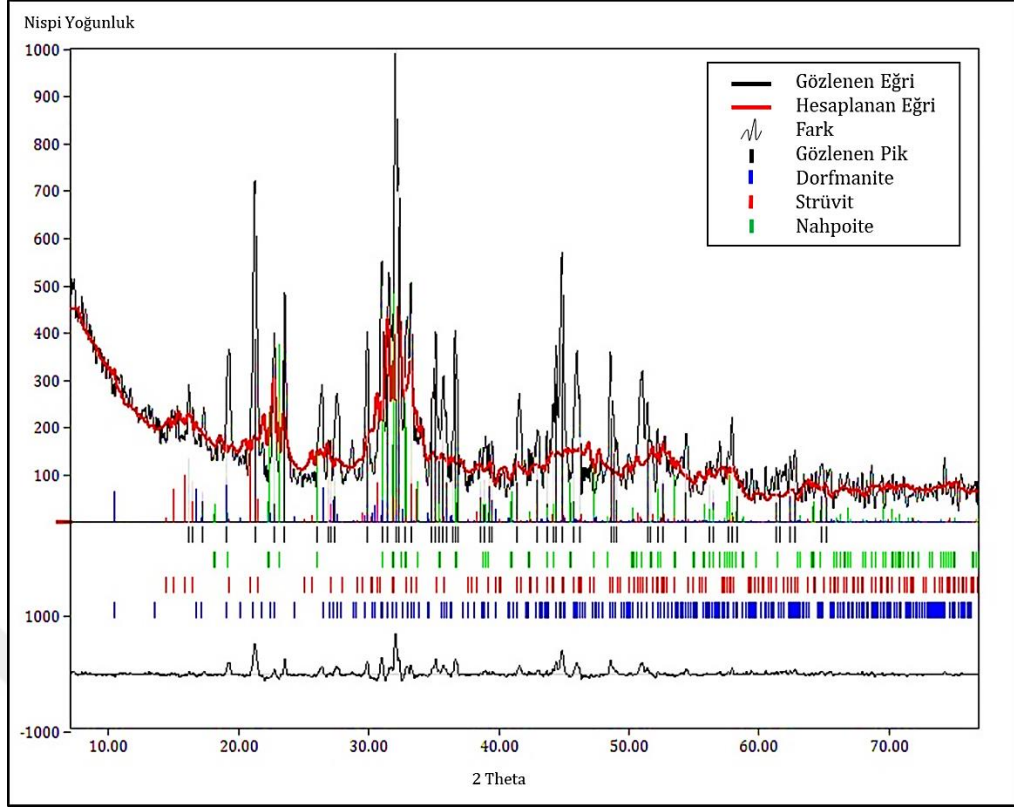
Çizelge 4.11. Test 2 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 2		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Dorfmanite	
9,5	2:1:0,6	4,5	95,5	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
48,5	18,01	1,64	23,9	22,9

Bu örnek için R_B faktörü (Bragg faktörü) ise % 23,9 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu değer modelin kristalografik çözümlemesinde iyi bir iş çıkarıldığına dair değerli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. R_p faktörü yüzdesel olarak ne kadar düşük olursa tek kristal yapıları örneklerde uyum o kadar yüksek olmaktadır. Bu Rietveld sonuçlarını olduğundan iyi göstermektedir. Ancak ciddi olarak, Rietveld pik entegrasyon yöntemi, profiller düzensiz olsa bile oldukça doğru sonuçlar göstermektedir (Toby, 2006). Test 2 örneği için R_p güvenilirlik indeks parametresi ise % 22,9 olarak bulunmuştur.

Çalışmada düşük magnezyum oranına sahip $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranı 0,5:1:0,5 olan Test 20 örneğinden elde edilen çökeltide XRD analizi ile faz belirleme işlemi yapılmıştır. Faz belirleme işlemine göre çökeltinin Strüvit, Dorfmanite ve Nahpoite bileşiklerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Rietveld yöntemi ile faz miktarlarının belirlenmesi XRD analizinden elde edilen bilgiler kullanılarak yapılmıştır. Çökelti içeriğinde tespit edilen Strüvit, Dorfmanite ve Nahpoite bileşiklerinin miktarları Rietveld yöntemi ile belirlenmiştir. XRD eşleşmesi Şekil 4.25'te gösterilmiştir. 0,5:1:0,5 $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranına sahip Test 20 örneğinde NH_4 ve PO_4 giderim verimleri sırasıyla %66,8 ve %65,6 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.25'te gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı dikey çizgi Strüvit, mavi dikey çizgi Dorfmanite ve yeşil dikey çizgi Nahpoite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.25. Rietveld tarama deseni 2 ($Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} / 0,5:1:0,5$)

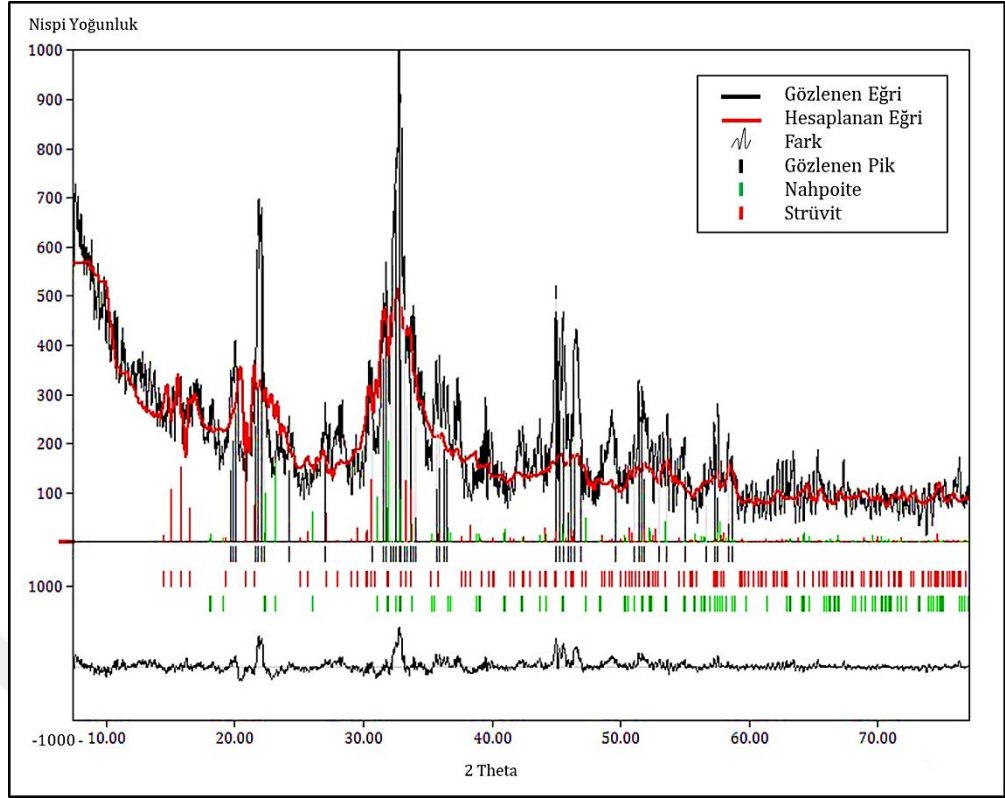
Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.12’de gösterilmektedir. $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ molar oranlarının 0,5:1:0,5 olduğu Rietveld yöntemine göre faz miktarları hesaplanan bu örnekte % 65,1 Nahpoite, % 16,2 Dorfmanite ve % 18,7 Strüvit içerdiği tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri ise 1,77’ dir. GOF değeri için ideal değerinin 1’e yakın olması istenir (Yan ve Shih, 2016). Lu vd. (2016), Ca:Mg:N:P molar oranları 1:1:1:1 ve pH 10,5 civarında strüvit oluşumunu gözlemledikleri ve kantitatif uygulama yaptıkları çalışmalarında elde ettikleri çökeltinin % 35 Strüvit, % 35 Newberyite ve % 30 Amorphous karışımından oluştuğunu ancak çökeltide % 20 CaF_2 bileşiğinin olduğunu tespit etmişlerdir. Yaptıkları kantitatif çalışmaya ait GOF indeks aralığını 1,61-1,86 olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4.12. Test 20 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 20		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Dorfmanite	Nahpoite
9,5	0,5:1:0,5	18,7	16,2	65,1
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
72,9	23,4	1,77	38,5	22,9

Test 20 olarak kodlanmış örnek için R_B faktörü (Bragg faktörü) % 38,5 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin istatistiksel olarak küçük bir değer olması beklenmektedir (Toby, 2006). Lu vd. (2016), R_p faktörünü % 6,07'den daha küçük bir değer olarak bulmuşlardır. R_p faktörünün yüzdesel olarak düşük çıkması (< %5) genellikle istenen bir özelliktir (Toby, 2006). Bu çalışmada Test 20 örneğine ait R_p faktörü ise % 22,9 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada Mg⁺²:NH₄⁺:PO₄⁻³ molar oranları 1:1:0,5 olan Test 21 örneğinin XRD sonucu Rietveld yöntemi ile analizlenmiş ve XRD eşleşmesi Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Mg⁺²:NH₄⁺:PO₄⁻³ molar oranları 1:1:0,5 olan Test 21 örneğinde NH₄ ve PO₄ giderim verimleri sırasıyla % 83,7 ve % 85,6 olarak bulunmuştur. Şekil 4.26'da gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı dikey çizgi strüvit ve yeşil dikey çizgi ise Nahpoite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.26. Rietveld tarama deseni 3 ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ / 1:1:0,5)

Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.13'te gösterilmektedir. $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarının 1:1:0,5 olduğu FullProf ile Rietveld yöntemine göre analizi yapılan ve hesaplanan bu örnekte % 59,3 Nahpoite ve % 40,7 Strüvit karışımı tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri ise 1,54'tür. Örtüşme düzeyi olarak da ifade edilen GOF değerinin 1'e yakın olması istenir (Yan ve Shih, 2016).

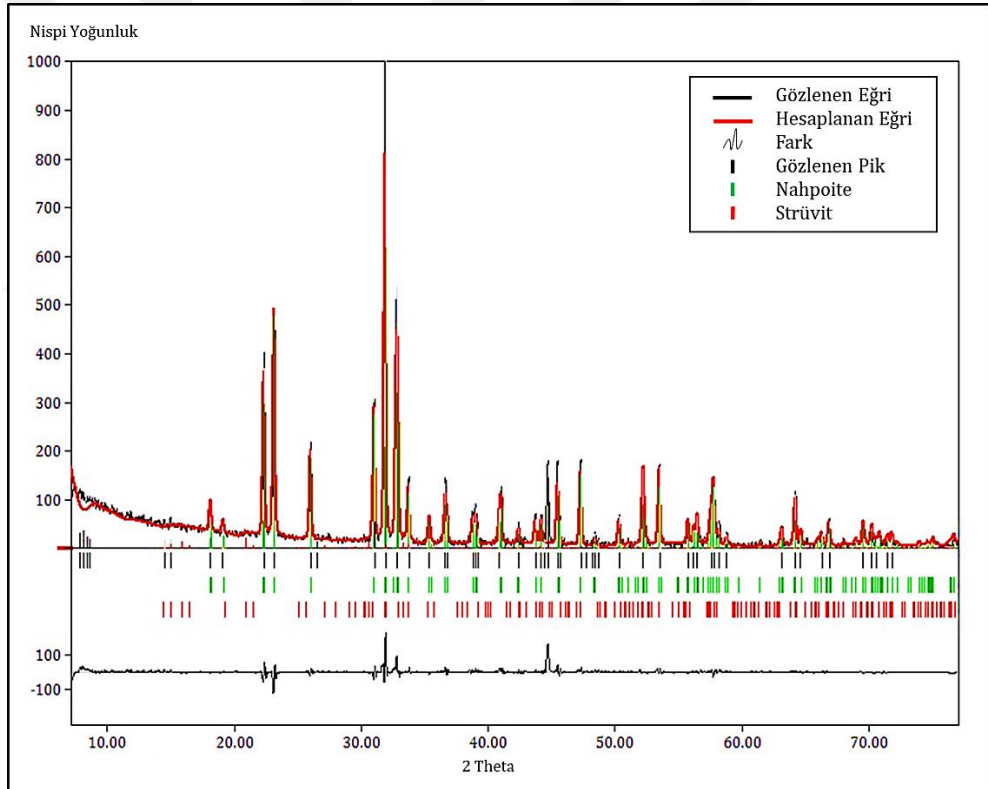
Çizelge 4.13. Test 21 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 21		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Nahpoite	
9,5	1:1:0,5	40,7	59,3	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
60,4	25,4	1,54	28,9	44,4

Bu örnek için R_B faktörü (Bragg faktörü) % 28,9 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu değer modelin kristalografik

öz mlemesinde iyi bir iş çıkarıldığına dair değerli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Bu  rnekten R_p değerleri ise % 44,4 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranlarının 0,5:1:1 olduğu Test 22 örneğinden elde edilen çökeltiye ait Rietveld yöntemi ile analizlenen XRD eşleşmesi şekil 4.27’de gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranları 0,5:1:1 olan Test 22  rneğinde NH_4 ve PO_4 giderim verimleri sırasıyla % 66,4 ve % 69,6 olarak bulunmuştur. şekil 4.27’de gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Kırmızı renkli düşey izgi Strüvit bileşiğine ve yeşil renkli düşey izgi Nahpoite bileşiğine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



şekil 4.27. Rietveld tarama deseni 4 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ / 0,5:1:1)

Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu izelge 4.14’te gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranlarının 0,5:1:1 olduğu FullProf ile Rietveld yöntemine göre faz miktarları hesaplanan bu örnekten % 96,9 Nahpoite ve % 3,1 Strüvit karışımı tespit edilmiştir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranlarının

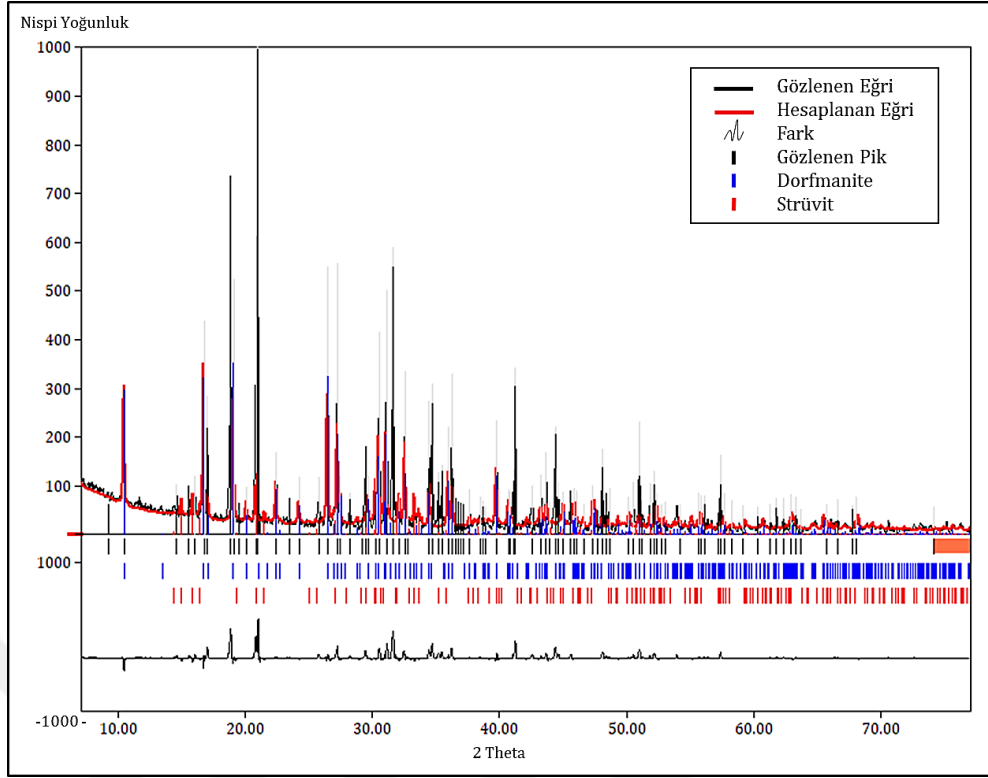
0,5:1:1 olması yani Mg^{+2} konsantrasyonunun azaltılarak PO_4^{-3} konsantrasyonunun arttırılması ile elde edilen çökeltideki Strüvit içeriğinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri 1,31 olarak bulunmuştur. Örtüşme düzeyi olarak da ifade edilen GOF değerinin 1'e yakın olması istenir ve tüm eşleşme çalışmalarında kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir (Yan ve Shih, 2016). Bu ifadeye göre oldukça iyi bir örtüşme olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14. Test 22 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 22		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Nahpoite	
9,5	0,5:1:1	3,1	96,9	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
37,7	22,1	1,31	17,1	16,6

Bu örnek için R_B faktör (Bragg faktörü) değeri % 17,1 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu değer modelin kristalografik çözümlemesinde değerli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Bu örnekte R_p değeri % 16,6 olarak hesaplanmıştır. R_p faktörü yüzdesel olarak ne kadar düşük olursa uyum o kadar yüksek olmaktadır. Genellikle %5'ten küçük olması istenen bir durumdur (Toby, 2006).

Çalışma $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranları 1:1:1 olan Test 23 örneğinde XRD faz belirleme analizi yapılmıştır. Rietveld yöntemi ile faz miktarları hesaplanan XRD eşleşmesi Şekil 4.28' de gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranları 1:1:1 olan Test 23 örneğinde NH_4 ve PO_4 giderim verimleri sırasıyla % 60,2 ve % 63,8 olarak bulunmuştur. Şekil 4.28'de gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Kırmızı dikey çizgi strüvit ve mavi dikey çizgi Dorfmanite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.28. Rietveld tarama deseni 5 ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ / 1:1:1)(pH=9,5)

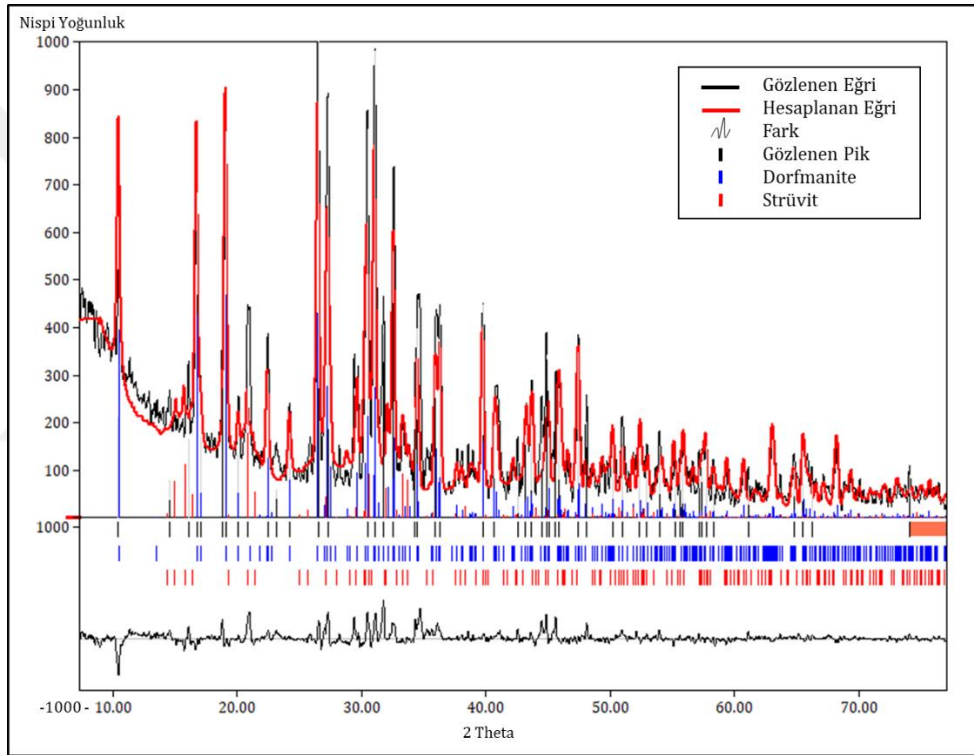
Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.15'te gösterilmektedir. $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^{+}:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarının 1:1:1 olduğu FullProf ile Rietveld yöntemine göre analizi yapılan ve hesaplanan bu örneğin % 82,9 Dorfmanite ve % 17,1 Strüvit karışımından oluştuğu bulunmuştur. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri 1,79 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.15. Test 23 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 23		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Dorfmanite	
9,5	1:1:1	17,1	82,9	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
70,2	21,9	1,79	46,4	56,4

Bu örnek için R_B faktör (Bragg faktörü) değeri % 46,4 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu örnekte R_p değeri ise % 56,4 olarak hesaplanmıştır. R_p faktörü yüzdesel olarak ne kadar düşük olursa uyum o kadar yüksek olmaktadır (Toby, 2006).

Test 23 örneği ile aynı şartlarda yani $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranları 1:1:1 ve pH değerinin 9,5 olan Test 24 örneği ile çalışılmıştır. Elde edilen çökeltiye ait Rietveld yöntemi ile analizlenen XRD eşleşmesi Şekil 4.29'da gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranları 1:1:1 olan Test 24 örneğinde NH_4 ve PO_4 giderim verimleri sırasıyla % 63,4 ve % 71,7 olarak bulunmuştur. Şekil 4.29'da gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı düşey çizgi Strüvit ve mavi düşey çizgi Dorfmanite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.29. Rietveld tarama deseni 6 ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ / 1:1:1) (pH=9,5)

Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.16'da gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranlarının 1:1:1 olduğu örnekte FullProf ile Rietveld yöntemine göre faz analizi hesaplanmıştır. Bu örnekte % 80,5 Dorfmanite ve % 19,5 Strüvit karışımı tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait GOF değeri ise 1,4'tür.

Çizelge 4.16. Test 24 örneğinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Test 24		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Dorfmanite	
9,5	1:1:1	19,5	80,5	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
43,4	22,1	1,4	25,3	23,3

Bu örnek için R_B faktörü (Bragg faktörü) % 25,3 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu örnekte R_p değeri ise % 23,3 olarak hesaplanmıştır. Bu iki güvenilirlik indeks parametresi için yüzdesel olarak düşük değerler istenmektedir. Molar oranların değerlendirilmesi çalışmasında faz içerikleri ve miktarları belirlenen örneklerle ait bilgiler Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Çökeltilerin molar oranlarına göre faz içerikleri

Test No	Molar Oranlar ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$)	pH	Giderim Verimleri (%)		Nahpoite (%)	Strüvit (%)	Dorfmanite (%)
			NH ₄ -N	PO ₄ -P			
2	2:1:0,6	9,5	70	79,3	-	4,55	95,5
20	0,5:1:0,5	9,5	66,8	65,6	65,1	18,7	16,2
21	1:1:0,5	9,5	83,7	85,6	59,3	40,7	-
22	0,5:1:1	9,5	66,4	69,6	96,9	3,1	-
23	1:1:1	9,5	60,2	63,8	-	17,1	82,9
24	1:1:1	9,5	63,4	71,7	-	19,5	80,5

Atık su veya sıvı fazdan strüvit şeklinde geri kazanım yapıldığında NH_4 -N konsantrasyonu önem teşkil etmektedir. Düşük amonyum konsantrasyonlarında ise Ca^+ , K^+ , Na^+ gibi katyonların yabancı iyon oluşturma etkisi ise oldukça fazladır. Bu örneklerde kullanılan sıvı faz kompozisyonunda Ca^+ , K^+ , Na^+ gibi katyonların konsantrasyonları sırasıyla 50,90 mg/L, 77,10 mg/L, 150 mg/L olarak bulunmuştur. Ca^+ ve K^+ konsantrasyonları NH_4^+ konsantrasyonundan azdır bu sebeple yabancı iyon etkisi göstermemiştir.

Bu durum XRD analizi ile desteklenmiş ve çökeltide bu iyonları içeren formlara rastlanmamıştır. Ancak Na^+ konsantrasyonu NH_4^+ konsantrasyonuna oldukça yakındır ayrıca pH ayarlaması NaOH kullanılarak yapıldığı için sıvı fazdaki Na^+

konsantrasyonu artmış ve yabancı iyon etkisi oluşturmıştır. Bu durum XRD analizinde Dorfmanite ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Nahpoite (Na_2HPO_4) bileşiklerinin tespit edilmesiyle desteklenmektedir.

Düşük amonyum konsantrasyonlarında (103,5-219,4 mg/L) molar oranlarına ve pH değerlerine bağlı olarak faz içerikleri değişiklik göstermektedir. Faz içeriklerinde belirlenen Dorfmanite ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Nahpoite bileşikleriyle ilgili literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Dorfmanite bileşiği oda sıcaklığında sulu çözeltilerde sentezlenebilen bir bileşiktir ve orthorombik bir yapıya sahip olduğu çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Dorfmanite bileşiğinin tek kristalli bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir ancak tam olarak tespit edilememiştir. Suda ve asitli çözeltilerde kolay çözünmektedir (Kapustin vd., 1982). Nahpoite (Na_2HPO_4) bileşiğinin tane büyüklüğü çok küçük olduğu için tek kristalli yapılandırma işleminin yapılması zor olmaktadır. Bu sebeple yarıma ve kristal formu gibi optik özelliklerinin doğrudan belirlenmesi mümkün olmamaktadır (Coleman ve Robertson, 1981). Özellikle düşük basınç altında Dorfmanite ve Nahpoite arasındaki denge ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Frost vd., 2011).

Nahpoite ve Dorfmanite bileşiklerinin çözünürlük sabitleri bilinmemektedir. Bu sebeple strüvitin çözünürlük sabitine göre karşılaştırma yapılarak hangi formun daha önce oluşağı belirlenemez. Ancak farklı molar oranları ile yapılan çalışmada Nahpoite ve Dorfmanite bileşiklerinin fosfata kolaylıkla bağlandığı belirlenmiştir. Düşük amonyum konsantrasyonlarında ise bu formlar çökeltideki strüvit saflığını daha fazla etkilemektedir. $2:1:0,6/\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarına sahip Test 2 örneğinde yüksek magnezyum ve düşük fosfat konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Magnezyumun aşırı olması $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimini arttırmıştır. Ancak Na^+ formlarının fosfata bağlanması oldukça kolay olduğu için çökeltideki strüvit içeriği azalmış ve Dorfmanite miktarı artmıştır. Magnezyum miktarı düşük olan $0,5:1:0,5/\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarına sahip Test 20 örneğinde magnezyum miktarının azalması ile çökeltideki strüvit içeriği % 18,7'ye kadar arttığı görülmüştür. Ancak fosfat miktarının düşmesi sodyum formlarının oluşmasını engellememiş ve çökeltide hem Nahpoite hem de Dorfmanite bileşiklerini oluşturmıştır. $1:1:0,5/\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$ molar oranlarına sahip Test 21

örneğinde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin %83,7 olduğu ve yapılan faz belirleme çalışmasında strüvit içeriğinin % 40,7'ye arttığı görülmüştür. Bu durumda Mg^{+2} molar oranı 1 civarında olduğunda çökeltideki strüvit içeriğinin arttığı tespit edilmiştir. $0,5:1:1/\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranlarına sahip Test 22 örneği magnezyum içeriği düşük ve fosfat miktarı yüksektir. Ancak bu molar oranları ile strüvit miktarı % 3,1'e azalmış ve Nahpoite miktarının % 96 olduğu görülmüştür. Bu molar oranı bize magnezyum miktarının 1 ve 1'e yakın olması gerektiğini doğrulamıştır. Molar oranlarının değerlendirilmesi çalışmasında son olarak $1:1:1/\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar oranlarına sahip Test 23 ve Test 24 örnekleri ile çalışılmıştır. Bu örneklerde ise çökeltideki strüvit içeriği %17 ve % 19 civarında bulunmuştur. Bu durumda magnezyum miktarının artması ile strüvit içeriği artmış ancak fosfat konsantrasyonunun artması ile sodyum formları oluşmaya devam etmiştir.

Çalışmamızda geri kazanım için kullanılan sıvı fazdaki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu literatürde kullanılan sıvı faz konsantrasyonlarından düşük kalmaktadır (Çizelge 4.18) Ayrıca pH değerinin azalması ile pH ayarlaması için kullanılacak NaOH miktarının düşmesi ile Na^+ iyonu kaynaklı yabancı iyon etkisinin azalması ön görülmektedir. Bu nedenle hem düşük amonyum konsantrasyonunu avantaja çevirmek hem de en az amonyak kaybı ile çalışabilmek için strüvit oluşumunda kritik faktörler olan molar oranlar ve pH değeri kullanılarak en iyi geri kazanım oranları ve en yüksek strüvit içeriği için optimizasyon işlemi yapılması gerekmektedir.

Çizelge 4.18. Literatürde yer alan sıvı faz içerikleri

Parametre	Çelen ve Türker, 2001	Uysal vd., 2011	Wu ve Zhou, 2012	Zhang vd., 2012	Uysal vd., 2014	Jia vd., 2017	Bu çalışma
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
NH ₄ ⁺	1400	1085	1050	1013-1426	528,8	643	216
Mg ₂ ⁺	21,4	247,7	2296,35	-	36,1	45	96
PO ₄ ³⁻	24	840	7906,31	55,1-139,7	10,8	235	79,5
Ca ²⁺	21,2	2705,2	-	-	258,7	42	51,59
K ⁺	2150	137,13	-	-	827,2	30	77,59
Na ⁺	-	-	2317	-	2,428	460	149,5
pH	7,9	7,4	9,87	8,11-8,27	7,7	7,67	7

4.4.7. Box-Behnken tasarımı sonuçları

Bu çalışmada strüvit prosesi için Box-Behnken yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Bir önceki çalışma sonuçları (Çizelge 4.17) göz önünde bulundurularak çalışmanın sınırları belirlenmiştir. Box-Behnken çalışmasında kullanılan sıvı faz karakterizasyonu Çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Sıvı faz kompozisyonu

Parametre	Sıvı Faz
NH ₄ -N (mg/L)	216 ± 4
PO ₄ -P (mg/L)	79,5 ± 9,55
Mg ⁺² (mg/L)	96 ± 2,45
Ca ⁺ (mg/L)	51,59 ± 2,93
Na ⁺ (mg/L)	149,5 ± 2,44
K ⁺ (mg/L)	77,59 ± 1,5

Sıvı fazdaki NH₄-N konsantrasyonu 216 mg/L olarak bulunmuştur. Na⁺ konsantrasyonu ise 149,5 mg/L olarak elde edilmiştir. Literatürde yapılan strüvit çöktürme çalışmalarında kullanılan atık su veya sıvı faz kompozisyonları sıvı faz alınan kaynağın farklı olmasından dolayı değişkenlik göstermektedir. Çelen ve Türker (2001), anaerobik çürütücü çıkış suyunu; Li ve Zhao (2002), çöp sızıntı suyunu ve sentetik deniz suyunu; Uysal vd. (2011), anaerobik çürütülmüş arıtma çamurunu; Uysal vd. (2014), maya endüstrisi atık suyunu; Ren vd. (2015), nişasta atık suyu ve mikroalglerle geliştirilmiş anaerobik çamuru; Jia vd. (2017), anaerobik çürütücü çıkış suyunu kullanmışlardır. Hatta çoğu çalışmada geri kazanım yapılacak sıvı faz sentetik olarak hazırlanmıştır (Doyle vd., 2000; Kofina vd., 2005; Le Corre vd., 2007; Song vd., 2007; Wu ve Zhou, 2012). Atık su veya sıvı fazdan strüvit şeklinde geri kazanım yapıldığında NH₄-N konsantrasyonu önem teşkil etmektedir. Eğer sıvı faz kompozisyonunda Ca⁺, K⁺, Na⁺ gibi katyonlar, NH₄-N miktarı kadar veya NH₄-N miktarından daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğunda strüvit saflığı bundan etkilenebilmektedir (Schulze-Rettmer, 1991; Doyle ve Parsons, 2002; Le Corre vd., 2005; Wang vd., 2005; Yilmazel vd., 2011; Uysal vd., 2014; Zhang vd., 2017).

Box-Behnken istatistiksel dizayn metodu strüvit oluşumu için optimum işletim değerlerini belirlemek (pH, $Mg^{+2}/NH_4/PO_4$) için kullanılmıştır. Çalışmada strüvit oluşumu için optimum değerlerin tespiti çökelti sonrası NH_4 ve PO_4 giderim verimi cinsinden değerlendirilmiştir.

Box-Behnken istatistiksel dizaynında pH (X_1), Mg^{+2} konsantrasyonu (X_2) ve PO_4 -P konsantrasyonu (X_3) bağımsız değişkenler olarak, NH_4 -N Giderimi (Y_1) ve PO_4 -P giderimi (Y_2) bağımlı değişken olarak tanımlanmıştır.

pH değeri (X_1) 8,5-9,5 aralığında, Mg^{+2} konsantrasyonu (X_2) 3,6-18 mM aralığında, PO_4 -P konsantrasyonu (X_3) 3,6-18 mM aralığında olacak şekilde $Mg^{+2}/NH_4/PO_4$ molar oranı değişimine bağlı olarak ayarlanmıştır. Çalışmada NH_4 -N konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Box-Behnken tasarımı deneysel veri aralığı Çizelge 4.20' de verilmiştir. Tasarımda NH_4 -N (Y_1) ve PO_4 -P (Y_2) giderim verimleri cevap olarak istenmiştir. Box-Behnken istatistiksel dizaynında değişkenlerin kodlanmış değerleri Çizelge 4.21' de gösterilmiştir.

Deney tasarımında farklı pH değerlerinde ve farklı molar olanlarında strüvit oluşumu amaçlanmıştır. Box-Behnken deney matrisi 5 adet orta nokta değeri olmak üzere 17 tane test içeren tasarımdan oluşmaktadır. Bu tasarım ile gözlemlenen veriler, Design Expert yazılımı kullanılarak Box-Behnken yanıt yüzey tasarımına işlenmiş ve ANOVA ile analizlenerek yorumlanmıştır.

Çizelge 4.20. Box-Behnken tasarımı deneysel veri aralığı

Faktörler	İsim	Birim	En Düşük Değer	Orta Nokta Değeri	En Yüksek Değer	Cevaplar	İsim	Birim
X_1	pH	-	8,5	9	9,5	Y_1	NH_4 -N	%
X_2	Mg	mM	3,6	10,8	18	Y_2	PO_4 -P	%
X_3	PO_4	mM	3,6	10,8	18			

Çizelge 4.21. Box-Behnken tasarımımda değişkenlerin kodlanmış değerleri

Test No	Değişken Kodları			pH (X ₁)	Mg (mM) (X ₂)	PO ₄ (mM) (X ₃)	Molar Oranlar
	X ₁	X ₂	X ₃				
1	0	0	0	9	10,8	10,8	0,9:1:0,9
2	1	1	0	9,5	18	10,8	1,5:1:0,9
3	0	-1	-1	9	3,6	3,6	0,3:1:0,3
4	0	0	0	9	10,8	10,8	0,9:1:0,9
5	0	1	-1	9	18	3,6	1,5:1:0,3
6	-1	-1	0	8,5	3,6	10,8	0,3:1:0,9
7	-1	1	0	8,5	18	10,8	1,5:1:0,9
8	1	0	1	9,5	10,8	18	0,9:1:1,5
9	0	0	0	9	10,8	10,8	0,9:1:0,9
10	1	0	-1	9,5	10,8	10,8	0,9:1:0,3
11	1	0	1	8,5	10,8	18	0,9:1:1,5
12	0	1	1	9	18	18	1,5:1:1,5
13	0	-1	1	9	3,6	18	0,3:1:1,5
14	-1	0	-1	8,5	10,8	3,6	0,9:1:0,3
15	0	0	0	9	10,8	10,8	0,9:1:0,9
16	1	-1	0	9,5	3,6	10,8	0,3:1:0,9
17	0	0	0	9	10,8	10,8	0,9:1:0,9

Box-Behnken yanıt yüzey yöntemi ile tasarlanan deney matrisi kullanılarak denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar gözlemlenen veriler olarak kaydedilmiştir. Tahmin edilen veriler ise matematiksel model kullanılarak hesaplanır. Box-Behnken yanıt yüzey yöntemi kaydettiğiniz veriler için en uygun matematiksel modeli önerir. Bu çalışmada NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri için önerilen model kuadratik modeldir. Bu kuadratik modele göre bazı faktörler önemli kabul edilirken bazı faktörler önemsiz kabul edilmektedir. Y_{NH₄-N} için X₂, X₁X₂, X₂X₃, X₁², X₂²; Y_{PO₄-P} için X₁X₂ ve X² önemsiz faktörlerdir. Önemsiz olan faktörler çıkarıldıktan sonra modelin oluşturduğu fonksiyon eşitliklerine veriler işlenmektedir (Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2). Gözlemlenen ve tahmin edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Çizelge 4.22’de gösterilmektedir. Bu çizelgede tahmin edilen değerlerin gözlemlenen değerlere yakın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Çizelge 4.22’de seçilen faktörlerin gerçek değerleri ile kod değerleri belirtilmiştir. Cevaplar için ANOVA sonuçları Çizelge 4.23’te gösterilmektedir.

$$Y_{NH_4-N} = 80,04 - 2,78X_1 + 18,33X_3 - 6,24X_1X_3 - 19,80X_3^2 \quad (4.1)$$

$$Y_{PO_4-P} = 73,91 - 2,26X_1 + 3,13X_2 + 13,34X_3 - 5,15X_1X_3 - 3,68X_2X_3 - 2,71X_1^2 - 13,26X_3^2 \quad (4.2)$$

Burada, Y_{NH_4-N} , NH_4-N giderim verimi için cevabı; Y_{PO_4-P} , PO_4-P giderim verimi için cevabı X_1 , pH faktörünü; X_2 , Mg faktörünü; X_3 ise PO_4 faktörünü temsil etmektedir.

Çizelge 4.22. Gözlemlenen ve tahmin edilen sonuçlar

Test No	X_1 (pH)	X_2 (Mg^{+2}) mM	X_3 (PO_4-P) mM	Y ₁ (NH_4-N Giderimi)		Y ₂ (PO_4-P Giderimi)	
				G.*	T.**	G.*	T.**
				%	%	%	%
1	(0) 9	(0) 10,8	(0) 10,8	84,2	80,0	74	73,9
2	(1) 9,5	(1) 18	(0) 10,8	81,3	77,3	72	72,1
3	(0) 9	(-1) 3,6	(-1) 3,6	35,1	41,9	40,5	40,5
4	(0) 9	(0) 10,8	(0) 10,8	79,4	80,0	75	73,9
5	(0) 9	(1) 18	(-1) 3,6	51,8	41,9	54,8	54,1
6	(-1) 8,5	(-1) 3,6	(0) 10,8	82	82,8	70,7	70,3
7	(-1) 8,5	(1) 18	(0) 10,8	80,5	82,8	75,1	76,6
8	(1) 9,5	(0) 10,8	(1) 18	67,4	69,6	64,9	63,9
9	(0) 9	(0) 10,8	(0) 10,8	79,9	80,0	73,4	73,9
10	(1) 9,5	(0) 10,8	(-1) 3,6	42,2	45,4	47	47,5
11	(1) 8,5	(0) 10,8	(1) 18	88,8	87,6	80	78,7
12	(0) 9	(1) 18	(1) 18	84,2	78,6	72,6	73,4
13	(0) 9	(-1) 3,6	(1) 18	73,9	78,6	73	74,5
14	(-1) 8,5	(0) 10,8	(-1) 3,6	38,6	38,4	41,5	41,7
15	(0) 9	(0) 10,8	(0) 10,8	82,9	80,0	74,2	73,9
16	(1) 9,5	(-1) 3,6	(0) 10,8	76,9	77,3	65,3	65,8
17	(0) 9	(0) 10,8	(0) 10,8	73,1	80,0	74,6	73,9
*G., Gözlemlenen; **T., Tahmin Edilen							

Çizelge 4.23. Azot ve fosfor giderimi için ANOVA sonuçları

<i>Y_{NH4-N}</i>						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	P Değeri (Prob>F)	
Model	4564,90	4	1141,22	44,19	< 0,0001	Önemli
A-pH	61,73	1	61,73	2,39	0,1480	
C-PO4	2688,04	1	2688,04	104,10	< 0,0001	
AC	155,96	1	155,96	6,04	0,0302	
C^2	1659,17	1	1659,17	64,25	< 0,0001	
Artık	309,87	12	25,82			
Model Uyumsuzluğu	235,68	8	29,46	1,59	0,3449	Önemsiz
Saf Hata	74,19	4	18,55			
Genel Toplam	4874,77	16				
<i>Y_{PO4-P}</i>						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	P Değeri (Prob>F)	
Model	2495,26	7	356,47	285,47	< 0.0001	Önemli
A-pH	40,95	1	40,95	32,80	0.0003	
B-Mg	78,13	1	78,13	62,57	< 0.0001	
C-PO4	1423,11	1	1423,11	1139,69	< 0.0001	
AC	106,09	1	106,09	84,96	< 0.0001	
BC	54,02	1	54,02	43,26	0.0001	
A^2	31,05	1	31,05	24,87	0.0008	
C^2	742,59	1	742,59	594,70	< 0.0001	
Artık	11,24	9	1,25			
Model Uyumsuzluğu	9,77	5	1,95	5,31	0.0655	Önemsiz
Saf Hata	1,47	4	0,37			
Genel Toplam	2506,50	16				

Modelin ANOVA çizelgesinde (Çizelge 4.23), modelin kareler toplamı ile ifade edilen satır seçilen faktörlerin karelerinin toplamını temsil etmektedir. Modelin serbestlik derecesi, model parametrelerinin sayısını (kesişimler dâhil değil) göstermektedir. Artık ise cevapta ne kadar varyasyonun açıklanamadığını göstermektedir, model uyumsuzluğu ve saf hatanın toplamıdır (Kraber, 2013). Model uyumsuzluğu ise model tahminlerinin gözlemleri kaçırdığı miktar olarak tanımlanmaktadır ve oluşturulan modelin, deneysel verileri açıklayabilmedeki yetersizliğinin bir ölçüsüdür. Model uyumsuzluğunun istatistiksel olarak önemsiz olması beklenmektedir (Özdikicierler vd., 2016; Kraber, 2013). Saf hata ise tekrarlanan denemeler arasındaki fark olarak ifade edilmektedir. (Kraber, 2013). NH₄-N cevabı için modelin ANOVA çizelgesinde model uyumsuzluğunun önemsiz olduğu, modelin ise önemli olduğu görülmektedir. Eğer model uyumsuzluğu önemli olarak çıksaydı o zaman kullanılan modelin istatistikte kullanılan en dik çıkış yöntemi ile başka bir noktaya taşınması gerekebilirdi (Baş, 2010).

F değeri, artık varyansı ile modelin varyansını karşılaştıran testtir. Eğer bu varyanslar aynıysa, oran sadece birine yakın olacaktır ve bu durum faktörlerden herhangi birinin cevabın üzerinde önemli bir etkisinin olmadığına göstergesidir (Babu vd., 2011). Serbestlik derecesinin sayısı F değerinin önemini etkilemektedir (Doğan vd., 2018). F değeri, modelin ortalama karesinin, artık miktarının ortalama karesine bölünmesi ile elde edilmektedir (Y_{NH_4-N} için $1141,22/25,82=44,19$; Y_{PO_4-P} için $356,47/1,25=285,17$).

P değeri bir karşılaştırmada istatistiksel anlamlı fark olarak yorumlanmaktadır ve 1920'li yıllarda Ronald Fisher tarafından geliştirilmiştir (Biau vd., 2010). Bir hipotezin anlamlı olabilmesi P değerinin güçlülüğü ile açıklanmalıdır. P değeri ne kadar küçükse kanıtın güçlülüğü artmaktadır (Dahiru, 2008). ANOVA çizelgesinde P değeri 0,05'ten küçük ise istatistiksel anlamlı fark önemlidir ve güçlüdür yorumu yapılmaktadır. Bunun yanı sıra P değeri 0,1'den büyükse istatistiksel anlamlı fark yoktur ve önemli değildir anlamı taşımaktadır. Ancak P değeri 0,05 ile 0,1 aralığındaysa program güven aralığını kullanıcının kararına bırakmaktadır ve kullanıcı pratikte bu değer önemli olup olmadığına karar vermektedir (Kraber, 2013). Her iki cevap için P değeri 0,05'ten küçüktür. Bu nedenle her iki model önemlidir ve anlamlıdır.

Serbestlik derecesi ile artık miktarlarının kesiştiği satır ise genel toplama ait serbestlik derecesi ile modelin serbestlik derecesi arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır (Y_{NH_4-N} $16-4=12$ ve Y_{PO_4-P} için $16-7=9$). Çizelgede ortalama kare ise model varyansının tahmini anlamında kullanılmaktadır, ortalama kare hesaplanırken modelin kareler toplamı serbestlik derecesine bölünerek elde edilmektedir (Y_{NH_4-N} için $4564,90/4=1141,22$ ve Y_{PO_4-P} için $2495,26/7=356,47$). Ortalama karenin artık miktarı ile kesiştiği satır hatalı varyansların tahminini göstermektedir, bu satır kareler toplamı sütununda artık miktarına ait değer serbestlik derecesinin artık miktarına ait değere bölünmesi ile elde edilmektedir (Y_{NH_4-N} için $309,87/12=25,82$ ve Y_{PO_4-P} için $11,24/9=1,25$). Genel toplam ise gözlemlerin ortalaması etrafındaki varyasyon miktarını göstermektedir. Model genel toplamın bir kısmını açıklarken geriye kalan kısmı ise artık olarak nitelendirilmektedir (Kraber, 2013). Modelin ANOVA istatistiksel özeti Çizelge 4.24'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.24. ANOVA çizelgesi

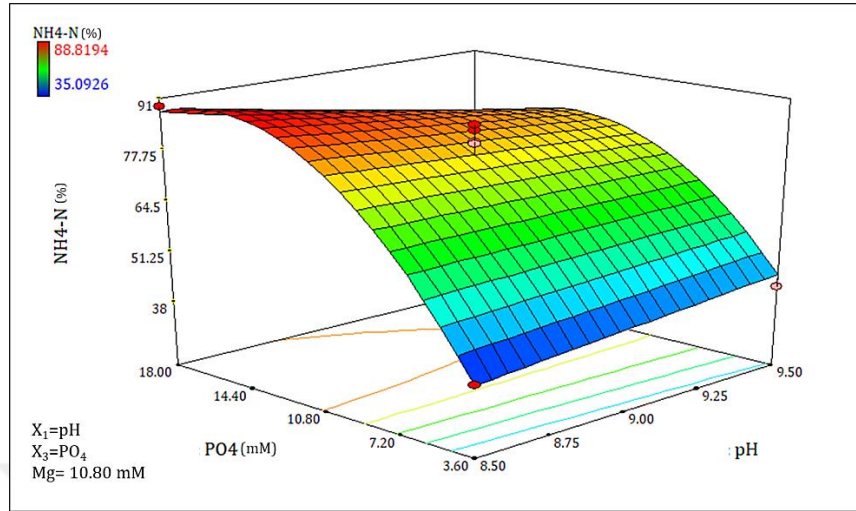
ANOVA İstatistiksel Özet (Y_{NH4-N})					
Standart Sapma	5,08	R^2	0,94	Yeterli Kesinlik	17,83
Varyasyon Katsayısı (%)	7,18	Düzenlenmiş R^2	0,92		
ANOVA İstatistiksel Özet (Y_{PO4-P})					
Standart Sapma	1,11	R^2	0,99	Yeterli Kesinlik	49,80
Varyasyon Katsayısı (%)	1,68	Düzenlenmiş R^2	0,99		

ANOVA çizelgesinde yer alan R^2 değeri yani regresyonun açıklama katsayısı, modelin deneysel verilerini açıklayabilme oranı anlamında kullanılmaktadır. R^2 değeri -1 ile +1 arasında değişmektedir. Güçlü bir korelasyon için R^2 değeri +1 değerine çok yakın olmalıdır (Mukaka, 2012). NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri için R^2 değerleri sırasıyla 0,94 ve 0,99'dur. Bu değerler, +1 değerine yakın olduğu için güçlü ve anlamlı bir korelasyon olduğunu kanıtlamaktadır. Düzenlenmiş R^2 değeri ise modellerin son derece önemli olduğunu kanıtlamaktadır, gözlemlenen ve öngörülen veriler arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir (Doğan vd., 2018). NH_4-N giderim verimi cevabı için düzenlenmiş R^2 değeri 0,92'dir, regresyon açıklama katsayısı ile aralarındaki farkın % 5'ten az olduğu görülmektedir. Bu durum model uyumluluğu tarafından modelin bir kısmının açıklanamadığını göstermektedir (Doğan vd., 2018). PO_4-P giderim verimi cevabı için R^2 değeri ile düzenlenmiş R^2 değerinin aynı olduğu ($R^2=0,99$) görülmektedir. Modelin tamamında gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasında kusursuz bir uyum bulunduğu anlamı çıkarılmaktadır.

ANOVA çizelgesinin istatistiksel bölümünde yer alan bir diğer ifade ise yeterli kesinlik ifadesidir. Yeterli kesinlik değeri, sinyal gürültü oranını ölçmektedir. Bu değer 4'ten büyük olması beklenmektedir (Kraber, 2013). NH_4-N ve PO_4-P cevapları için yeterli kesinlik değerleri sırasıyla 17,83 ve 49,80 olup dört değerinden büyüktür. Buradan bu modelin tasarım alanında gezinebilmek için kullanılabilir olduğu anlamı çıkmaktadır (Kraber, 2013).

Box-Behnken tasarımında kullanılan faktörlere göre elde edilen NH_4-N giderim veriminin pH ve PO_4 miktarının bağlı olarak değişimi Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Grafikte Mg miktarı, orta nokta değerine (10,38 mM) sabitlenerek PO_4 miktarına ve pH değerine bağlı NH_4-N giderim veriminin değişimi verilmiştir. pH 8,5'ta PO_4 miktarının artmasıyla NH_4-N giderim

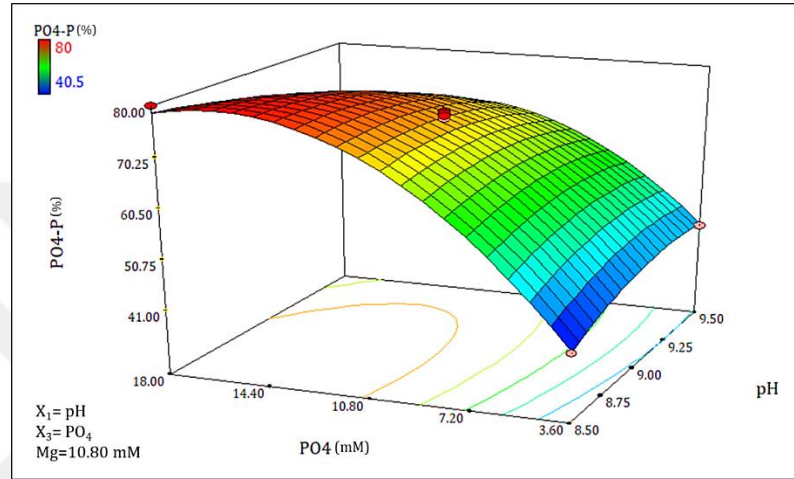
veriminin artmakta olduğu gör÷lmektedir. Diğer yandan pH değeri ve PO₄ miktarı arttıkça elde edilen NH₄-N giderim verimi azalmaktadır.



Şekil 4.30. PO₄ miktarına ve pH değeri ne bağı NH₄-N giderim verimi değışimi

Bu durum değeriendirildiğinde Mg²⁺/NH₄⁺ molar oranının 0,9 olduğu durumda PO₄-P miktarı ile doğru orantılı olduğu gör÷lmektedir. Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ oranı 0,9:1:1,5 olduğuunda ve pH=8,5'te % 88,8 NH₄-N giderim verimi elde edilmiştir. Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ oranı 0,3:1:1,5 olduğuunda ve pH=9'da yani Mg²⁺ miktarı düştüğünde NH₄-N giderim verimi % 73,9 olarak bulunmuştur. Hem Mg²⁺ hem PO₄³⁻ miktarı azaltıldığında ise (Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ = 0,3:1:0,3 ve pH=9) elde edilen NH₄-N giderim verimi % 35,1 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.22). Sonuç olarak pH 8,5 olduğuunda PO₄ molar oranı arttıkça NH₄-N giderim verimi artmaktadır. Wu ve Zhou (2012), 1,10:1:1,31 (pH=10,12) ve 1,26:1:1,10 (pH=9,87) molar oranlarında sırasıyla % 98,31 ve % 98,80 olarak bulmuşlardır. Heraldı vd. (2017), pH 9'da Mg:N:P molar oranının 1:1:1 molar oranında elde ettikleri çökeltide sadece strüvit oluştuğunu Mg:N:P molar oranının 1:1:2 olduğu durumda çökeltide strüvitin yanında diğer yapıların (K₃(PO₃)₃, CaHPO₄, MgHPO₄(H₂O)₃, Ca₅(PO₄)₃(OH)) oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada NH₄⁺ miktarının artmasıyla strüvit kristallerinin büyümesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun için pH 9'da Mg:N:P molar oranının 1:2:1 olduğuunda sadece strüvit oluşumu gözlemlemişler ve eşleşme faktörlerinin diğer molar oranlara göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Buradan strüvit oluşumunun NH₄⁺ konsantrasyonuna bağı olarak değışebileceği sonucu çıkarılabilmektedir.

Box-Behnken tasarımıyla kullanılan faktörlere göre elde edilen $\text{PO}_4\text{-P}$ veriminin PO_4 molar oranına ve pH değerine bağlı değişimi Şekil 4.31’de gösterilmektedir. Mg miktarı orta nokta değerine sabitlenerek pH ve PO_4 miktarına bağlı olarak $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi incelendiğinde $\text{PO}_4\text{-P}$ miktarının ve pH değerinin $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi üzerine olan etkisinde olduğu gibi benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH 8,5 değerinde iken $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi PO_4 miktarı arttıkça artmaktadır. pH değerinin azalmasıyla birlikte $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi artmaktadır.



Şekil 4.31. PO_4 miktarına ve pH değerine bağlı $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi değişimi

$\text{Mg}^{+2}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{-3}$ oranı 0,9:1:1,5 olduğunda ve $\text{pH}=8,5$ 'te % 80 $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi elde edilmiştir. Mg^{+2} miktarı düşürüldüğünde $\text{pH}=9$ 'da $\text{Mg}^{+2}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{-3}$ oranı 0,3:1:1,5 olduğunda $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi % 73 olarak bulunmuştur. $\text{Mg}^{+2}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{-3} = 0,3/1/0,3$ ve $\text{pH}=9$ olarak çalışma yürütüldüğünde ise elde edilen $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimi % 40,5 olarak elde edilmiştir. Uysal vd. (2014), yaptıkları çalışmada $\text{Mg:N:P} / 1,5:1:1$ ve $\text{pH}=9$ 'da koşullarında % 97,12 $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi elde etmişlerdir.

Box-Behnken deney matrisindeki 17 tane test için Visual MINTEQ kullanılarak tüm örnekler için oluşması muhtemel türler ve doygunluk indeks değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4.25). Kimyasal denge programına (Visual MINTEQ) çalışma koşulları ve üst sıvı kompozisyonu işlenerek strüvit ve diğer oluşabilecek tüm bileşikler için doygunluk indeksleri (SI) bulunmuştur. $\text{SI}>0$ olduğunda sistem doygunluk sınırının üzerinde şeklinde yorumlanmaktadır. Başka bir deyişle SI indeksi sıfırdan büyük olduğu zaman bileşiğin var oluş potansiyeli olduğu anlamı

taşımaktadır (Shen vd., 2011; Edahwati vd., 2016; Li vd., 2019). Bu ifadeye göre Box-Behnken deney matrisindeki tüm örneklerde strüvit oluşabileceği görülmektedir. Ancak strüvit bileşiğinin yanında ise $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{kati})}$, $\text{CaHPO}_{4(\text{kati})}$, Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) gibi kalsiyumlu ve $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2_{(\text{kati})}$, Newberyite_(kati) ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gibi magnezyumlu türlerin oluşabilecekleri ön görülmüştür.

Literatürde Ca^{2+} , strüvit oluşumunu etkileyen önemli iyonlardan biri olarak değerlendirilmektedir (Wang vd., 2005). Ancak bazı araştırmacılar kalsiyum bileşiklerinin ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 vb.) pH 10'dan sonra strüvit kristallerinin oluşumunu etkileyeceğini ileri sürmektedir (Hao vd., 2008). Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonları girdi olarak işlendiğinde Visual MINTEQ, olası türler arasında Strüvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ gibi diğer magnezyumlu bileşiklerin oluşabileceğini göstermektedir (Çelen vd., 2007). Ancak strüvit kristalleri pH 7-11 aralığında oluşmaktadır (Burns ve Finlayson, 1982; Münch ve Barr, 2000; Regy vd., 2001). Newberyite yüksek NH_4^+ ve PO_4^{-3} konsantrasyonlarında ve pH 6'dan küçük olduğunda oluşmakta ve $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiklerine ise genellikle pH 10 civarında yapılan strüvit oluşumu çalışmalarında çökelti kompozisyonlarında rastlanmakta (Wu ve Zhou, 2012; Edahwati vd., 2016; Jia vd., 2017) ya da yüksek PO_4 konsantrasyonuna sahip çalışmalarda pH 9-11 arasında oluşmaktadır (Herald vd., 2017).

Çizelge 4.25. Oluşabilecek muhtemel türler ve doygunluk indeksleri

Test No	pH	Doygunluk İndeksi (SI)											
		A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	M	S
1	9	-1.325	5.636	0.291	0.010	16.661	-18.059	-3.019	3.356	0.323	-5.809	-8.064	2.236
2	9,5	-0.197	5.683	0.019	-0.262	17.569	-17.198	-1.891	4.475	0.319	-4.681	-7.203	2.501
3	9	-1.578	5.895	0.386	0.105	16.894	-18.085	-3.272	2.839	0.192	-6.062	-8.090	2.113
4	9	-1.328	5.666	0.303	0.022	16.684	-18.065	-3.022	3.384	0.339	-5.812	-8.071	2.252
5	9	-1.199	5.392	0.203	-0.078	16.436	-18.040	-2.893	3.523	0.343	-5.683	-8.046	2.250
6	8,5	-2.600	5.492	0.557	0.276	15.574	-19.001	-4.294	1.950	0.258	-7.083	-9.007	1.787
7	8,5	-2.206	4.791	0.315	0.034	14.899	-18.977	-3.900	2.599	0.385	-6.689	-8.982	1.896
8	9,5	-0.326	5.836	0.089	-0.192	17.666	-17.254	-2.020	4.341	0.317	-4.810	-7.259	2.502
9	9	-1.330	5.682	0.309	0.028	16.696	-18.069	-3.024	3.400	0.348	-5.814	-8.074	2.261
10	9,5	-0.313	5.771	0.051	-0.230	17.650	-17.204	-2.007	4.204	0.242	-4.797	-7.210	2.427
11	8,5	-2.342	5.180	0.449	0.168	15.273	-18.991	-4.036	2.489	0.398	-6.825	-8.996	1.917
12	9	-1.209	5.526	0.255	-0.026	16.547	-18.063	-2.903	3.644	0.409	-5.692	-8.068	2.316
13	9	-1.599	5.997	0.433	0.153	16.954	-18.126	-3.293	2.955	0.260	-6.083	-8.131	2.181
14	8,5	-2.327	4.993	0.380	0.099	15.105	-18.971	-4.021	2.356	0.325	-6.810	-8.977	1.843
15	9	-1.326	5.640	0.292	0.011	16.664	-18.059	-3.020	3.359	0.325	-5.809	-8.065	2.238
16	9,5	-0.575	5.959	0.145	-0.135	17.742	-17.300	-2.269	3.800	0.171	-5.058	-7.305	2.362
17	9	-1.325	5.633	0.289	0.008	16.659	-18.058	-3.019	3.352	0.322	-5.809	-8.063	2.234

A: Brucite ($Mg(OH)_2$); B: $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (katı); C: $CaHPO_4$ (katı); D: Brushite (katı) ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$); E: Hydroxyapatite (HAP) ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$); F: Lime (CaO); G: $Mg(OH)_2$ (aktif); H: Farringtonite (katı) ($Mg_3(PO_4)_2$); K: Newberyite (katı) ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$); L: Periclase (MgO); M: Portlandite ($Ca(OH)_2$); S: Strüvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)

Visual MINTEQ aynı zamanda iyonların kullanılan sıvı içerisinde hangi formlarda bulunabileceğini ve dağılımlarını hesaplayan kimyasal denge programıdır. pH 8,5'te $Mg^{+2}/NH_4^+/PO_4^{-3}$ oranının 0,9/1/1,5 olduğu örnekte amonyum formlarını % 86,96 NH_4^+ , % 13 $NH_3(aq)$ ve % 0,02 $CaNH_3^{+2}$ şeklinde hesaplamaktadır. Bu örnek için yapılan çökeltim çalışmasında NH_4^+ kaybının % 13 olduğu hesaplanmıştır. Çelen ve Türker (2001), çalışmalarında pH 8,5'te % 11 amonyak kaybı olduğunu belirtmişlerdir.

Song vd. (2007), yüksek pH değerlerinde ve Hao vd. (2008), pH 10,5'e yaklaşırken tortulaşma prosesi içinde strüvit oluşumunun indirgeneceğini ve pH 10,5'in üzerine çıktığında ise NH_4^+ formundan NH_3 formuna dönüşüm gerçekleşeceği için strüvit oluşumunun hızla azalacağını belirtmişlerdir. Bu çalışmada pH 8,5 değerinden 9,5'a çıktığında bile amonyak kaybının artacağı Visual MINTEQ ile kanıtlanmıştır. Box-Behnken çalışmasında pH 9'da çökeltme işlemi yapılan örneklerde amonyum formları % 67,76 NH_4^+ , % 32,18 $NH_3(aq)$ ve % 0,043 $CaNH_3^{+2}$ şeklinde olduğu görülmüştür. pH 9,5'te ise farklı amonyak formlarının ($CaNH_3^{+2}$ ve $Mg(NH_3)_2^{+2}$) oluştuğu görülmüştür ve amonyum kompozisyonları % 39,79 NH_4^+ , % 60,13 $NH_3(aq)$, % 0,019 $CaNH_3^{+2}$ ve $Mg(NH_3)_2^{+2}$ şeklinde değişmektedir. Bu sonuçlar, amonyak kaybının pH değerine bağlı değiştiğini ve sıvı fazdaki NH_4^+ konsantrasyonunun bu durumdan etkilenebileceğini göstermektedir. Ayrıca bu duruma bağlı olarak elde edilecek NH_4 -N giderim veriminin azalması söz konusudur. Geri kazanım yapılacak sıvı faz kompozisyonundaki amonyum miktarının (mg/L) yüksek olduğu durumlarda bu kayıp göz ardı edilebilir ancak bu çalışmada olduğu gibi düşük amonyum konsantrasyonuna sahip sıvı faz içeriklerinde önem teşkil etmektedir.

Visual MINTEQ ile Na^+ iyonlarının etkisi (pH ayarlamada NaOH kullanıldığı için) araştırılmak istenmiştir ancak program OH^- içeren bileşikler içermemektedir ve negatif proton olan $-H^+$ olarak algılamaktadır. Bu sebeple OH^- çıktısı değerlendirilememiştir.

4.4.7.1. Proses optimizasyonu

Box-Behnken tasarımında pH (X_1) değerine, Mg (X_2) ve PO_4 (X_3) milimolar miktarlarına bağlı olarak NH_4 -N ve PO_4 -P giderim verimlerinin değişimleri

incelenmiştir. Optimizasyon çalışmasında ise kullanılan faktörlere bağlı olarak en yüksek giderim verimleri araştırılmıştır. Bu sebeple, optimizasyon çalışmasında parametrelerin seçimi yapılırken pH (X_1), Mg (X_2) ve PO_4 (X_3) faktörleri aralıkta olacak şekilde belirlenerek en yüksek NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri istenmiştir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. Optimizasyon çalışmasında parametrelerin seçimi

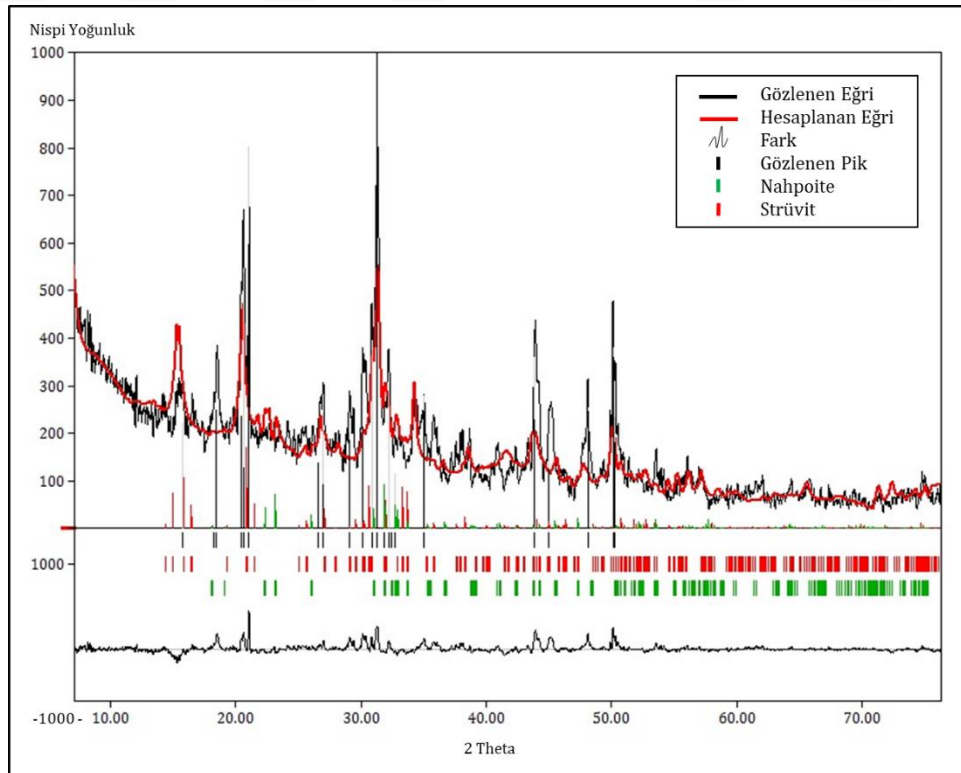
Parametre	Hedef	Alt Sınır	Üst sınır
pH	Aralıkta	8,5	9,5
Mg (mM)	Aralıkta	3,6	18
PO_4 (mM)	Aralıkta	3,6	18
NH_4-N (%)	En yüksek	35,1	88,8
PO_4-P (%)	En yüksek	40,5	80

Optimizasyon çalışmasında seçilen kriterlere bağlı olarak tüm cevapları kapsayacak şekilde istenilirlik fonksiyonu yaklaşımı oluşturulmaktadır. İstenilirlik faktörü 0-1 arasında değişmekte olup 0-0,2 çok kötü, 0,2-0,37 kötü, 0,37-0,63 yeterli, 0,63-0,8 iyi, 0,8-1 çok iyi ve 1 mükemmel olarak yorumlanmaktadır (Özdikicierler vd., 2016; Doğan vd., 2018). Aralıkta seçilen parametrelere karşılık en yüksek giderim verimleri istenmiştir. Çizelge 4.26'da belirlenen proses optimizasyon verileri istenilen cevaplara bağlı olarak Box-Behnken yanıt yüzey metodolojisinde optimizasyon bölümüne işlenmiştir. Bu optimizasyon işleminin amacı elde edilecek NH_4-N ve PO_4-P giderim verimlerini arttırmaktır. Burada, sistem pH= 8,55'te Mg= 14,45 mM ve PO_4 = 15,45 mM olduğunda yani Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{-3} molar oranları 1,2:1:1,2 iken % 89,75 NH_4-N ve % 80,20 PO_4-P giderim verimi elde edilme ihtimalinin olduğunu belirtmektedir. Sistemin hesapladığı en yüksek giderim verimi için bu faktörler kullanıldığında istenilirlik faktörü 1'dir. Dolayısı ile bu yaklaşım mükemmeldir. Bu yaklaşım deneysel olarak gerçekleştirildiğinde elde edilen doğrulama değeri ile tahmin edilen değer arasındaki farkın % 15'ten az olması beklenmektedir (Özdikicierler vd., 2016). Bu fark, Eşitlik 4.3' teki formül ile hesaplanmaktadır. Sistemin belirtmiş olduğu pH=8,5'te 1,2:1:1,2/ Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{-3} molar oranları deneysel olarak gerçekleştirildiğinde % 89,83 NH_4-N ve % 80,3 PO_4-P giderim verimi elde edilmiştir. Doğrulama değeri ile tahmin edilen değer arasındaki fark NH_4-N ve

PO₄-P giderim verimleri için sırasıyla % 0,09 ve % 0,12 olarak hesaplanmıştır ve her iki fark değeri % 15'ten az olarak bulunmuştur.

$$\% \text{ Fark} = \frac{Y_{\text{doğrulama}} - Y_{\text{tahminlenen}}}{Y_{\text{tahminlenen}}} \times 100 \quad (4.3)$$

Box-Behnken deney tasarımı ile yapılan optimizasyon çalışması sonucunda 1,2:1:1,2/Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ molar oranlarına sahip pH=8,5 değerinde % 89,83 NH₄-N ve % 80,3 PO₄-P en yüksek giderim verimleri elde edildiğinden optimum pH değeri 8,5 ve optimum Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ molar oranlar ise 1,2:1:1,2 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmasında pH 8,5'te ve Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ molar oranlarının 1,2:1:1,2 olduğu örnek deneysel olarak yapılmış ve elde edilen çökeltide XRD faz belirleme işlemi uygulanmıştır. MATCH! yazılımı ve FullProf ile kristal numunenin faz miktarları belirlenmiştir (Şekil 4.32). Şekil 4.32'te gözlenen eğri, hesaplanan eğri ve bu iki eğri arasındaki fark (Rietveld fark eğrisi), gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı dikey çizgi Strüvit ve yeşil dikey çizgi Nahpoite bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir.



Şekil 4.32. Rietveld tarama deseni (Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ / 1,2:1:1,2)

Bu örneğe ait Bragg faktörleri ve örneğin faz kompozisyonu Çizelge 4.27’de gösterilmektedir. $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ molar oranlarının 1,2:1:1,2 olduğu FullProf ile Rietveld yöntemine göre analizi yapılan ve hesaplanan Box-Behnken optimizasyon çalışmasının sonucunda kristal yapının % 61,7 Strüvit ve % 38,3 Nahpoite karışımından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu eşleşmeye ait güvenilirlik indeks parametrelerinden GOF değeri ise 1,67 olarak hesaplanmıştır. Örtüşme düzeyi olarak da ifade edilen GOF değerinin ideal değeri 1’e yakın olarak belirtilmektedir ve tüm eşleşme çalışmalarında kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir (Yan ve Shih, 2016). Lira-Hernandez vd. (2016), yaptıkları faz belirleme çalışmasının örtüşme kalitesini değerlendirmişlerdir ve kullandıkları eşleşmeye ait GOF değeri aralığını 1,29-1,48 olarak bulmuşlardır. Yan ve Shih (2016), kalsiyum ve demir iyonlarının strüvit çökeltmesindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında pH 10’da ve Ca/Mg oranının 1:5 olduğunda elde ettikleri çökelti karışımında % 20 CaF_2 belirlemişler ve bu eşleşmeye ait GOF faktörünü 1,65 olarak bulmuşlardır. Edahwati vd. (2016), elde ettikleri çökeltide faz belirleme işlemi yapmışlar ve çökeltinin % 71,78 Strüvit, % 18,52 K-Strüvit ve çok az miktarlarda % 8,9 Newberyite ve % 0,8 Sylvite karışımından oluştuğunu görmüşlerdir.

Çizelge 4.27. 1,2:1:1,2 molar oranlarına ait çökeltinin Bragg faktörleri ve faz kompozisyonu

Box-Behnken Optimizasyon		Faz Kompozisyonları (%)		
pH	Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Strüvit	Nahpoite	
8,5	1,2:1:1,2	61,7	38,3	
Güvenilirlik Parametreleri				
R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GOF	R _B (%)	R _p (%)
58,2	20,8	1,67	47,4	17,6

Bu örnek için R_B faktörü (Bragg faktörü) ise % 47,4 olarak hesaplanmıştır. R_B indeksinin küçük bir değer olması gözlenen ve hesaplanan yansımaların iyi derecede örtüştüğünü göstermektedir. Bu değer modelin kristalografik çözümlemesinde iyi bir iş çıkarıldığına dair değerli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Bu Rietveld sonuçlarını olduğundan iyi göstermektedir. Ancak Rietveld pik entegrasyon yöntemi, profiller düzensiz olsa bile oldukça doğru sonuçlar göstermektedir. Dikkat edilmesi gereken nokta ise faz belirleme

çalışmasında kırınım deseninde zirvedeki kuyrukların uzun olması veya modellenmemiş asimetriye sahip olması eşleşmenin başarısızlığına sebep olmaktadır çünkü zirvenin uzun kısımları yoğunluk tahminine dâhil edilmemektedir (Toby, 2006). Bu sebeple R_B faktörü biraz yüksek hesaplanabilmektedir. Bu örnekte R_p değeri % 17,6 olarak bulunmuştur. R_p faktörü yüzdesel olarak ne kadar düşük olursa uyum o kadar yüksek olmaktadır. Genellikle %5'ten küçük olması istenen bir durumdur (Toby, 2006). Lira-Hernandez vd. (2016), R_p faktörlerini % 5-6 aralığında; Yan ve Shih (2016), R_p faktörünü % 6,08 hesaplamışlardır. Heraldry vd. (2017), R_p güvenilirlik indeks faktörlerini % 6,97-17,66 aralığında bulmuşlardır.

4.4.7.2. Strüvit çökeltisindeki ağır metal içerikleri

Asit yardımıyla çamura kimyasal ön arıtım uygulandığında çamurdaki ağır metaller sıvı faza geçmekte ve strüvit bileşiğine bağlanabilmektedir (Weidelener vd.,2007). Bu durum kimyasal ön arıtım yöntemleri için dezavantaj olarak bilinmektedir. Sıvı fazdan ağır metallerin ayrılması ya da strüvit çöktürmesi ile elde edilen çökeltideki ağır metallerin alınması için iyon değişimi, membran filtre kullanımı gibi ek işleme gerek duyulmaktadır (Levlin, 1998; Güney vd, 2008; Le Corre vd., 2009). Ancak PEF ön arıtım tekniği ile çamur ön arıtımında çamurdaki ağır metaller sıvı faza geçmemektedir. PEF arıtım sonrası elde edilen strüvit çökeltisinde ($pH=8,5$ ve $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}/1,2:1:1,2$) ağır metal içerikleri belirlenerek literatürde yer alan kimyasal ön arıtım uygulaması yapılan bazı çalışmalarda elde edilen strüvit çökeltisindeki ağır metal içerikleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.28). PEF ön arıtım tekniği kullanılarak elde edilen strüvit çökeltisinde ağır metal içerikleri diğer çalışmaların oldukça altında kalmaktadır. Bu durum PEF sisteminin en önemli avantajı olarak değerlendirilebilmektedir.

Çizelge 4.28. Ağır metal içeriklerinin karşılaştırması

Ağır Metaller	Weidelener (2005)	Güney vd., (2008)	Weidelener (2007)	Uysal vd., 2017	Bu çalışma
	Fosfor Çözündürme Metodu				PEF Sistemi (mg/kg)
	Asit Yöntemi (mg/kg)	Asit Yöntemi (mg/kg)	Asit Yöntemi (mg/kg)	Asit Yöntemi + Membran (mg/kg)	
Cd	<0,5	0,9	9,2	LDA	LDA
Cr	8,6	1,6	91,4	0,72	3 ± 0,1
Cu	1,8	34	21,5	LDA	LDA
Hg	0,02	0,01	0,02	LDA	LDA
Ni	1,1	0,9	18	285,6	LDA
Pb	<0,5	2	5,5	LDA	LDA
Zn	151	49	151	13,35	LDA

LDA: Limit Değerinin Altında

4.5. Asit Yöntemi ile Fosfor Çözündürme İşlemi Sonuçları

Bu çalışmada çamurdan fosfor çözündürmek için sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak $1 < pH < 2$ aralığında kalacak şekilde $pH = 1,8$ 'e getirilerek $20\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır (Şekil 4.33). Fosfor çözündürme işlemi tamamlandıktan sonra çamur 10000 rpm karıştırma hızında 20 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden sonra sıvı ve katı faz birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen sıvı faz ile strüvit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz kompozisyonu Çizelge 4.29'da gösterilmektedir.

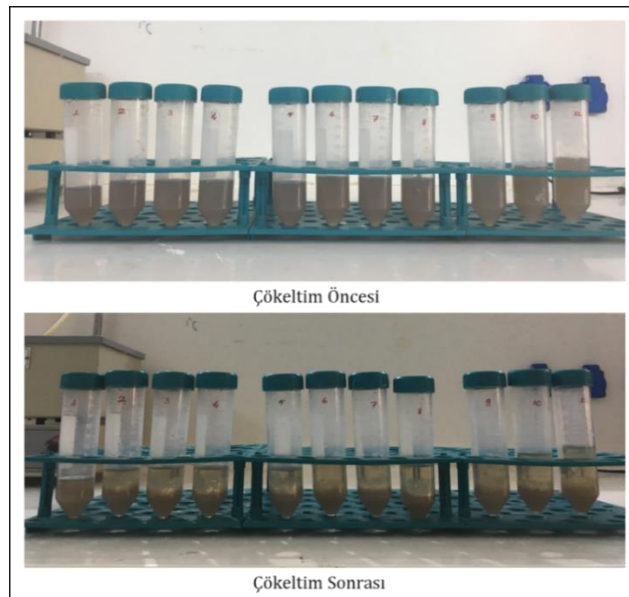


Şekil 4.33. Fosfor çözündürme işlemi

Çizelge 4.29. Fosforca çözündürme işlemi sonrası sıvı faz

Parametreler	Sıvı Faz
ÇKOİ (mg/L)	2335,5
TN (mg/L)	297
TP (mg/L)	221
NH ₄ -N (mg/L)	94,6
PO ₄ -P (mg/L)	75
Mg (mg/L)	139,4
Ca (mg/L)	80

Asit yöntemi ile fosfor çözündürme işlemi sonrasında elde edilen sıvı fazda pH=9,5 ile çalışılmış ve farklı molar oranlarında strüvit oluşumu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.34). pH ayarlaması için NaOH ve HCl asit çözeltileri kullanılmıştır. Molar oranları elde edebilmek için Mg kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O ve PO₄ kaynağı olarak fosforik asit (H₃PO₄) kullanılmıştır. Strüvit oluşumunu gerçekleştirmek için tabanı konik yapıya sahip falkon tüpleri (50 mL) strüvit reaktörleri olarak kullanılmıştır. PEF sonrası elde edilen sıvı fazdan strüvit oluşumunun gözlemlendiği çalışmada olduğu gibi 10 mL sıvı faz hacminde strüvit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Tüm tüpler orbital karıştırıcı ile 20 rpm hızda 30 dk boyunca karıştırıldıktan sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında strüvit oluşumu için çökeltme bırakılmıştır (Şekil 4.34).



Şekil 4.34. Fosfor çözündürme işlemi sonrası çökelti oluşumları

24 saat sonunda tüm tüplerde çökeltme oluşumunun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Daha sonra tüplerdeki çökeltiler 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip filtre kâğıtlarından süzölmüştür. Süzöntülerde kalan NH₄-N ve PO₄-P artık konsantrasyonlar ölçölerek giderim verimleri hesaplanmıştır. Çökeltiler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan molar oranlar ve NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri Çizelge 4.30'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.30. Farklı molar oranlarda çökeltilim sonrası elde edilen NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri

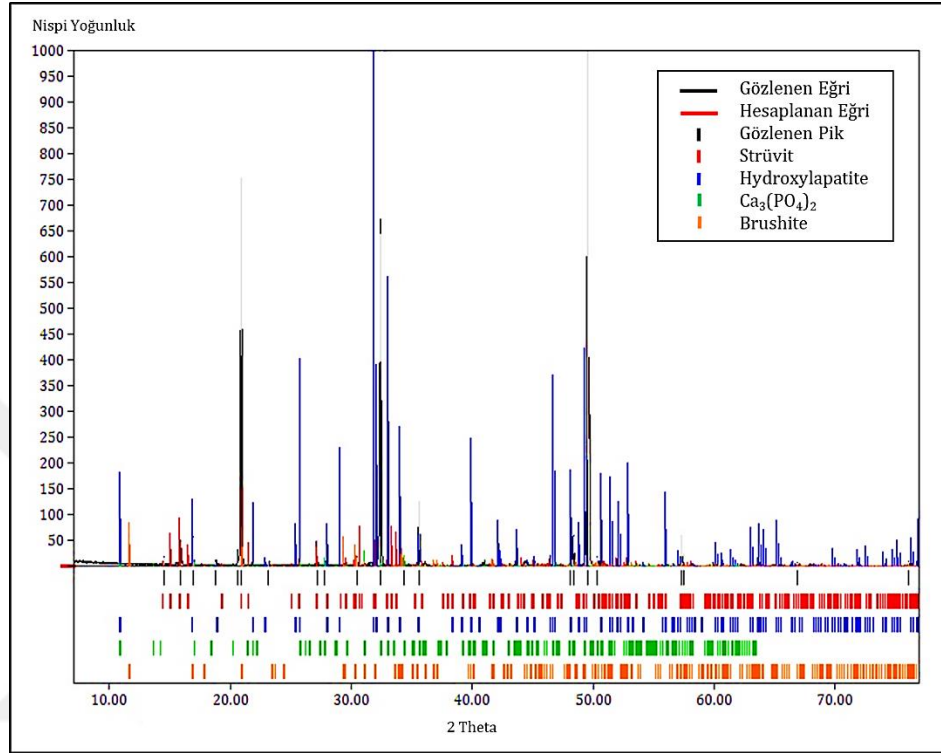
Test No	Molar Oranlar			pH	Giderim Verimleri (%)	
	Mg ⁺²	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻³		NH ₄ -N	PO ₄ -P
1	1	1	0,5	9,5	84,13	69,5
2	1	1	0,8	9,5	85,7	73,2
3	1,5	1	1	9,5	88,71	78,3
4	2,0	1	1	9,5	86,84	77,27
5	1	1	1	9,5	86,2	75,4
6	1,2	1	1	9,5	87,3	77,62
7	1	1	1	9,5	86,8	76,1
8	1	1	0,4	9,5	74,7	67,8
9	3	1	1	9,5	86,2	77,6
10	1	1	1	9,5	85,9	74,8
11	1	1	0,2	9,5	70,4	65,1

En yüksek giderim verimlerinin gözlemlendiği 1,5:1:1 Mg⁺²:NH₄⁺:PO₄⁻³ molar oranlarına sahip örnek için sıvı faz kompozisyonu Visual MINTEQ ile işlenerek oluşabilecek türleri ve bu türlere ait doygunluk indeks değeri belirlenmiştir (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31. Çökeltilde oluşabilecek türler ve doygunluk indeksleri

Oluşabilecek Türler	Doygunluk İndeksleri (SI)
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O(s)	6,426
CaHPO ₄ (s)	0,474
Brushite(s) (CaHPO ₄ :2H ₂ O)	0,193
Hydroxyapatite (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	17,691
Farringtonite(s) (Mg ₃ (PO ₄) ₂)	4,419
MgHPO ₄ :3H ₂ O(s)	0,659
Struvite (MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O)	2,492

Bu çökelti kurutulduktan sonra X-ray ışık kırınımı yöntemi (XRD) ile analizi yapılmıştır. Elde edilen kırınım deseninde çökeltinin Strüvit ve kalsiyumlu bileşiklerin karışımından meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu örneğe ait XRD kırınım deseni ise Şekil 4.35'te gösterilmektedir.



Şekil 4.35. XRD kırınım deseni (Test No: 3 $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ / 1,5:1:1)

Şekil 4.35'te gözlenen eğri, hesaplanan eğri, gözlenen pik değerleri ve eşleşen pik değerleri görülmektedir. Dikey çizgilerden kırmızı dikey çizgi Strüvit, mavi dikey çizgi Hydroxylapatite (HAP; $Ca_5(PO_4)_3(OH)$), yeşil dikey çizgi kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) ve turuncu dikey çizgi Brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) bileşiklerine ait Bragg pozisyonlarının yansımalarını temsil etmektedir. Deneysel piklerin az olması ve faz yapısının karmaşık olması sebebiyle bu örnekte Rietveld analizi yapılamamıştır. Bunun sebebinin faz belirleme çalışmasında kırınım deseninde zirvedeki kuyrukların uzun olması veya modellenmemiş asimetriye sahip olması sebebiyle eşleşmenin başarısız olmasına neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çünkü zirvenin uzun kısımları yoğunluk tahminine dâhil edilmemektedir (Toby, 2006).

Ca^{2+} , strüvit oluşumunu etkileyen önemli iyonlardan biri olarak bilinmektedir (Wang vd., 2005). Kalsiyum bileşiklerin ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 vb.) pH 10'dan sonra strüvit kristallerinin oluşumunu etkileyeceğini belirten çalışmalar bulunmaktadır (Hao vd., 2008). Bu çalışmada ise pH 9,5 ile çalışılmış ve çöktelde kalsiyumlu bileşiklerin olduğu XRD kırınım deseninde tespit edilmiştir. Ancak düşük amonyum içeriğine sahip sıvı faz kompozisyonlarında yüksek pH ile çalışmak amonyak uçuculuğunu arttırmaktadır. Visual MINTEQ ile bu hipotez desteklenmektedir. Bu örnek için % 60 NH_3 (suda) formu ve % 40 NH_4 formu küçük miktarda ise CaNH_3^{+2} şeklinde amonyum formları olabileceği görülmüştür. Dolayısı ile amonyum kaybı göz önüne alındığında sıvı içerisinde kompozisyonu artan yabancı iyonların oluşturabileceği bileşik türleri ön plana çıkmaktadır. HAP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Brushite gibi kalsiyumlu bileşiklere rastlanmasının NH_4 miktarının az olması ve Ca^{+} miktarının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu örnek için çöktelde yapılan ağır metal analizleri Çizelge 4.32'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.32. Fosfor çözündürme aşamalarındaki ağır metal içerikleri

Ağır Metaller	Arıtma Çamuru (mg/g)	Sıvı Faz (mg/L)	Çökelti (mg/g)	Sıvı Faza Geçiş (%)
Cd	$0,05 \pm 0,002$	$0,022 \pm 0,02$	$<0,001$	98
Cr	$0,812 \pm 0,0023$	$0,640 \pm 0,96$	$0,004 \pm 0,0001$	99,5
Cu	$0,106 \pm 0,0019$	$0,057 \pm 0,06$	$<0,001$	99
Hg	$0,596 \pm 0,102$	$0,411 \pm 0,21$	$0,006 \pm 0,0002$	99
Ni	$0,916 \pm 0,001$	$0,607 \pm 0,79$	$<0,001$	99,9
Pb	$0,811 \pm 0,004$	$0,391 \pm 0,41$	$<0,001$	99,9
Zn	$0,801 \pm 0,002$	$0,64 \pm 0,63$	$0,021 \pm 0,001$	97

Çizelge 4.32'den görüleceği üzere arıtma çamurunda bulunan ağır metallerin asit yöntemi kullanılarak çözündürülebileceği görülmektedir. Bu durum ağır metallerin çökeltiye bağlanma ihtimalini arttırmaktadır.

Örneğin, arıtma çamurunda Zn miktarı 0,801 mg/kg iken asit ile çözündürme işlemi sonrası sıvı fazda 0,64 mg/L olarak ölçülmüştür. Sıvı faza % 97 civarında geçiş gözlenmiştir. Aynı şekilde sıvı faz kompozisyonuna Cd, Cr, Cu, Hg, Ni ve Pb ağır metalleri için sırasıyla % 98, % 99,5, % 99, % 99, % 99,9, % 99,9 geçiş gözlemlenmiştir. Buna karşın PEF sisteminde çamurdan sıvı faza geçiş Cr, Cu, Ni,

Pb ve Zn ağır metalleri için sırasıyla % 25, % 6, % 15, % 8, % 6 şeklindedir. Cd ve Hg ağır metalleri için değerler limit değerlerinin altında olduğu için sıvı faza geçiş miktarları oldukça azdır (Çizelge 4.3).

4.6. Anaerobik Çürüme Çalışmasının Sonuçları

Çalışma kapsamında PEF sonrası arıtma çamurunun sıvı-katı faz ayrımı yapılarak elde edilen katı fazının anaerobik performansı geniş kapsamlı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada PEF öncesi kontrol çamuru, PEF sonrası ön işlem görmüş çamur ve PEF sonrası strüvit eldesi için kullanılmak üzere sıvı fazı ayrılmış katı faz çamuru olmak üzere 3 farklı çamur kullanılmıştır. 25 günlük işletim süresi boyunca belli aralıklarla pH değişimi izlenmiş, ÇKOİ, AKM ve UAKM ölçümleri yapılmış ve elde edilen metan miktarları gözlemlenmiştir. Çamurların anaerobik performansları incelenerek karşılaştırılmıştır.

Anaerobik reaktör olarak 200 mL amber şişeler kullanılmıştır. Şişeler kullanılacak üç farklı arıtma çamuru için dört tekerrür şeklinde hazırlanmıştır. İlk olarak şişelere 50 mL aşı çamuru eklenmiş ve $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ sıcaklıkta gaz oluşumu gözlenmeyene kadar bekletilmiştir. Daha sonra kullanılacak üç farklı arıtma çamurundan 50 mL şişelerde bulunan aşı çamurunun üzerine ilave edilmiştir. Bu şekilde anaerobik performansı değerlendirilecek çamur ve aşı çamuru % 50 oranında şişelere eklenmiştir. Amber şişeler $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ sıcaklıkta 25 gün boyunca muhafaza edilmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. Anaerobik stabilizasyon için hazırlanan şişeler

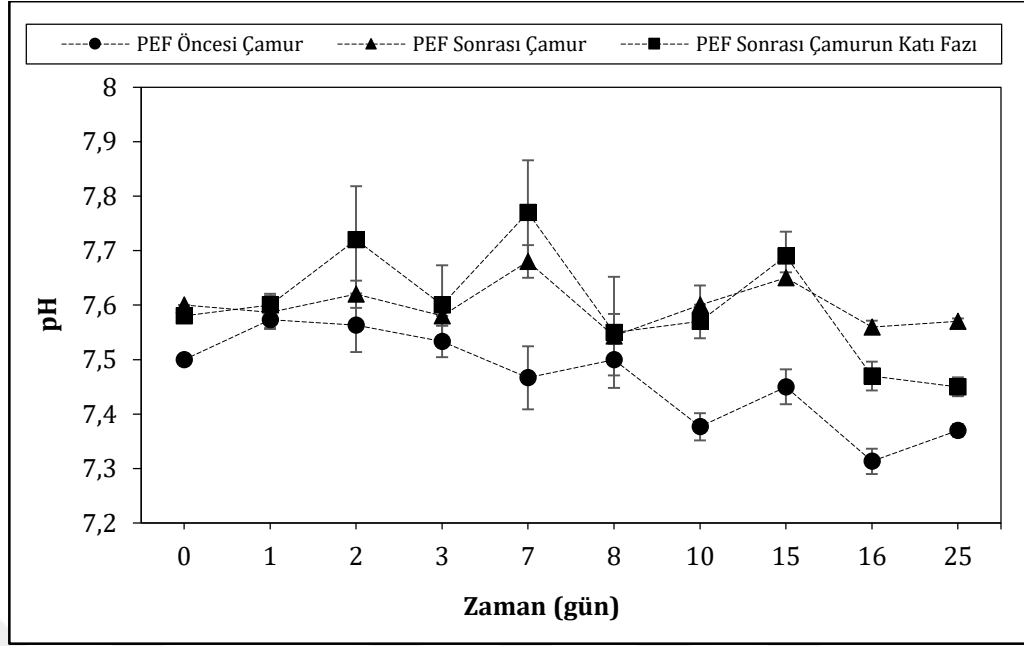
Anaerobik stabilizasyon çalışmasında kullanılan aşı çamuru Isparta Evsel Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Aşı çamurunun pH, ÇKOİ, AKM, UAKM, TKM, UKM ölçümleri yapılarak kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.33).

Çizelge 4.33. Aşı çamurunun kompozisyonu

AŞI ÇAMURU	
pH	7,53
ÇKOİ (mg/L)	783,55
AKM (g/L)	23,4
UAKM (g/L)	11,3
TKM (g/L)	25,96
UKM (g/L)	13,51

4.6.1. Anaerobik çürüme boyunca pH değişimleri

25 gün boyunca belli aralıklarla pH değişimi izlenmiştir. Anaerobik işletim süresi boyunca şişelerdeki pH değişimleri Şekil 4.37'de gösterilmektedir. pH, anaerobik stabilizasyon boyunca izlenmesi gereken bir faktördür. Metan bakterileri çok hassas bakteriler olduğu için pH değişimlerinden çabuk etkilenebilmektedirler. Bu sebeple anaerobik stabilizasyon süresince pH değişiminin 7 civarında olması beklenmektedir (Khalid vd., 2011). Lay vd. (1997), pH değeri 6,3'ten küçük ve 7,8'den büyük olduğunda metanojenlerin azaldığını gözlemlemişlerdir. Liu vd (2008), anaerobik arıtmada en yüksek metan veriminin 6,5-7,5 pH aralığında olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada 25 gün işletim süresi boyunca tüm şişelerde belli aralıklarla yapılan pH ölçümlerine göre pH değişiminin 7,3-7,8 aralığında olduğu belirlenmiştir. Lee vd. (2009b), anaerobik çürüme işleminde metanojenler için en uygun pH aralığının 6,5-8,2 olduğunu rapor etmişlerdir. Literatürde belirtilen pH aralıkları ile bu çalışmada gözlemlenen pH aralıkları benzerlik göstermektedir.

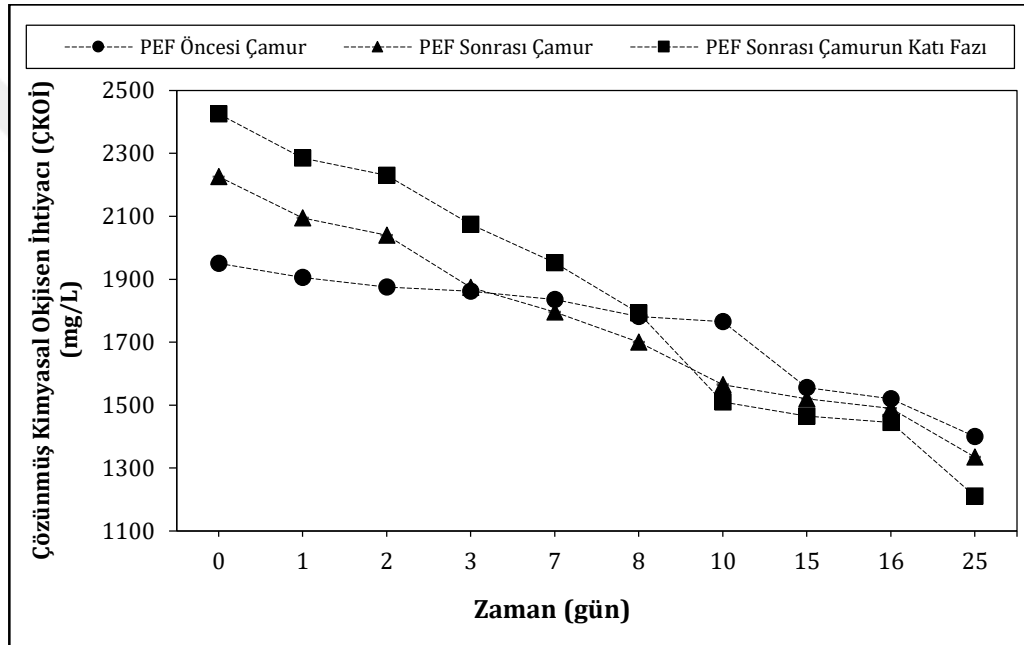


Şekil 4.37. Anaerobik işletim süresince meydana gelen pH değişimleri

4.6.2. Anaerobik çürüme boyunca ÇKOİ değişimleri

Anaerobik arıtım süresi boyunca belli aralıklarla ÇKOİ analizi yapılmıştır. 25 gün işletim süresince PEF öncesi çamur, PEF sonrası çamur, PEF sonrası çamurun katı fazında meydana gelen ÇKOİ değişimleri Şekil 4.38’de gösterilmektedir. PEF sonrası çamurun ve PEF sonrası katı faz çamurunun başlangıç ÇKOİ değerleri, PEF öncesi çamur örneğinin ÇKOİ değerinden yüksektir. Bunun sebebi çamurun PEF ile ön arıtım işlemi görmesinden kaynaklanmaktadır. PEF ön arıtım ile mikroorganizmaların bünyesinde bulunan organik maddelerin çamurun üst sıvısına geçirilmesi ile ÇKOİ değerinde artış görülmektedir. Lee ve Rittmann (2011), darbeli elektrik alan kullanarak ön arıtım işlemi yaptıkları çamurun anaerobik değerlendirilmesinde başlangıç ÇKOİ değerinin kontrol çamurunun başlangıç ÇKOİ değerine göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ise ÇKOİ/TKOİ oranının PEF ile ön arıtım işlemi görmüş çamurda ham çamura göre daha fazla olduğunu görmüşlerdir (Choi vd., 2006). ÇKOİ değerinin sıvı fazda yükselmesinin nedeni PEF tekniği ile çamurun dezintegrasyonudur. Çamur dezintegre çamurun flok yapısı bozulur, hücre duvarı zarar görür ve parçalanır. Hücre duvarının içinde bulunan çözünür formdaki maddeler ve ince parçacıklar sıvı faza geçer (Müller vd., 2004). Bu çalışmada PEF tekniği ile çamura Darbeli elektrik alan uygulandığında çamur dezintegre olmaktadır.

25 günlük anaerobik arıtım süresince PEF öncesi, PEF sonrası ve katı faz çamurlarının ÇKOİ değerlerinin zamanla azaldığı gözlemlenmiştir. PEF öncesi çamurun başlangıç ÇKOİ değeri 1950 mg/L olarak bulunmuştur. PEF öncesi kontrol çamurunun ilk 10 gün boyunca ÇKOİ değerinde hızlı bir azalma gözlemlenmiştir. 10. gün yapılan ÇKOİ analizinde 1765 mg/L değerine azalmıştır ve % 9 ÇKOİ verimi elde edilmiştir. 25 günlük anaerobik işletim süresi sonunda PEF öncesi arıtma çamurunda % 28 ÇKOİ giderim verimi elde edilmiştir. 25. gün yapılan ÇKOİ analizinde ise 1950 mg/L'den 1400 mg/L değerine azaldığı görülmüştür.



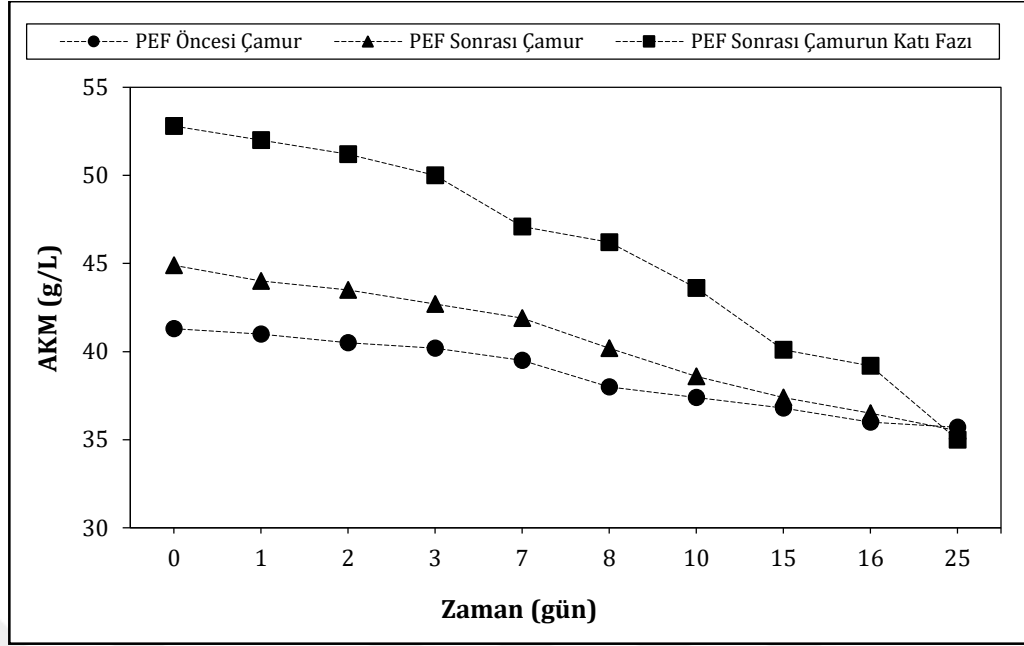
Şekil 4.38. Anaerobik işletim süresi boyunca ÇKOİ değişimleri

PEF sonrası çamur için başlangıç ÇKOİ değeri ise 2226 mg/L olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde PEF sonrası ön arıtım işlemi görmüş çamur örneğinin ilk 10 gün ÇKOİ değerinde hızlı bir düşüş yaşanmıştır. 10. günün sonunda ÇKOİ değeri 1565 mg/L olarak bulunmuştur. 10. günün sonunda % 30 ÇKOİ giderim verimi elde edilmiştir. PEF öncesi çamura göre ilk 10 gün içerisinde PEF sonrası çamurda elde edilen ÇKOİ veriminin fazla olması ön arıtım işlemi görmüş çamurda anaerobik arıtımı sınırlandırıcı aşama olan hidroliz aşamasının kısılmasıyla metanojenler tarafından organik maddelerin hızlı bir şekilde metan üretimi sağlamalarından kaynaklanmaktadır. PEF sonrası çamur için 25 günlük anaerobik işletim süresinin sonunda başlangıç ÇKOİ değerinin 1335 mg/L'ye

azaldığı ve % 40 ÇKOİ giderim verimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Katı faz çamurunun başlangıç ÇKOİ değeri ise 2425,3 mg/L olarak bulunmuştur. PEF sonrası çamurda olduğu gibi aynı şekilde katı faz çamurunun ÇKOİ değerinin ilk 10 günde hızla azaldığı gözlemlenmiştir. 10. günde katı faz çamurunun ÇKOİ değeri 1510 mg/L olarak bulunmuştur ve % 38 ÇKOİ verimi elde edildiği görülmüştür. Anaerobik arıtımın sonlandırıldığı 25. günde ise katı faz çamuru için elde edilen ÇKOİ verimi ve ölçülen ÇKOİ konsantrasyonu sırasıyla % 50 ve 1210,5 mg/L şeklindedir. Çalışma sonucunda PEF ile ön arıtım yapılmayan çamurun 25 gün işletim süresi sonunda ÇKOİ giderim verimi %28, PEF reaktöründen geçen işlem görmüş çamurun ÇKOİ giderim verimi %40, PEF reaktöründen geçen sıvı-katı fazı alınan ve sadece katı fazı kullanılan çamurun ÇKOİ giderim verimi %50 olarak bulunmuştur. PEF sonrası katı fazı alınan çamurun veriminin diğerlerinden daha yüksek olmasının sebebinin yüksek katı madde içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.6.3. Anaerobik çürüme boyunca AKM ve mL metan/ gr UAKM değişimleri

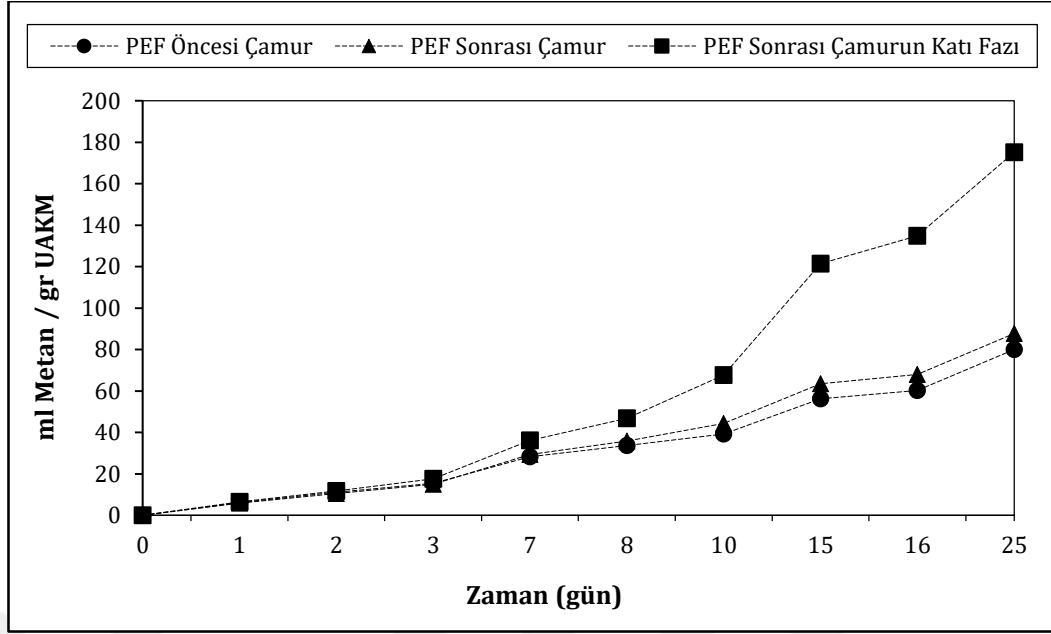
Anaerobik arıtım süresince PEF öncesi, PEF sonrası ve katı faz (PEF sonrası sıvı fazı alınmış çamur) çamurlarının AKM ve mL metan/ gr UAKM değişimleri izlenmiştir. 25 günlük anaerobik arıtım boyunca PEF öncesi, PEF sonrası ve katı faz çamurları için AKM ve mL metan/ gr UAKM miktarları zamanla azalmaktadır. AKM ve mL metan/ gr UAKM, çamurun ayrışma özelliğini gösteren önemli parametrelerdir. Çamur örneklerine ait AKM değişimleri Şekil 4.39'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39. Anaerobik arıtım boyunca AKM değişimleri

PEF öncesi çamur için 25 günlük anaerobik işletim süresi sonunda AKM giderimi % 14 olarak elde edilmiştir. PEF sonrası çamur için 25 günlük işletim süresi sonunda AKM giderimi % 21 olarak bulunmuştur. Katı faz çamurunda ise anaerobik arıtımın ilk 10 gününde AKM düşüşü hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. 25 günlük işletim süresinin sonunda ise % 34 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.39'da katı faz çamurunun AKM gideriminin PEF sonrası ve PEF öncesi çamura göre daha hızlı olduğu görülmektedir.

mL metan/ gr UAKM değişimleri, AKM değişimleri ile benzerlik göstermektedir. PEF öncesi, PEF sonrası ve katı faz çamurlarının mL metan/ gr UAKM değişimleri Şekil 4.40'ta gösterilmiştir. Çamur örneklerinin mL metan/ gr UAKM miktarları zamana bağlı olarak artmaktadır. PEF sonrası çamurda PEF öncesi çamura göre 25.günün sonunda mL metan/ gr UAKM miktarı 1,10 kat artmaktadır. Katı faz çamurunda ise PEF öncesi çamura göre 25 günlük işletim süresi sonunda mL metan/ gr UAKM miktarında 2,19 kat artış gözlemlenmiştir.

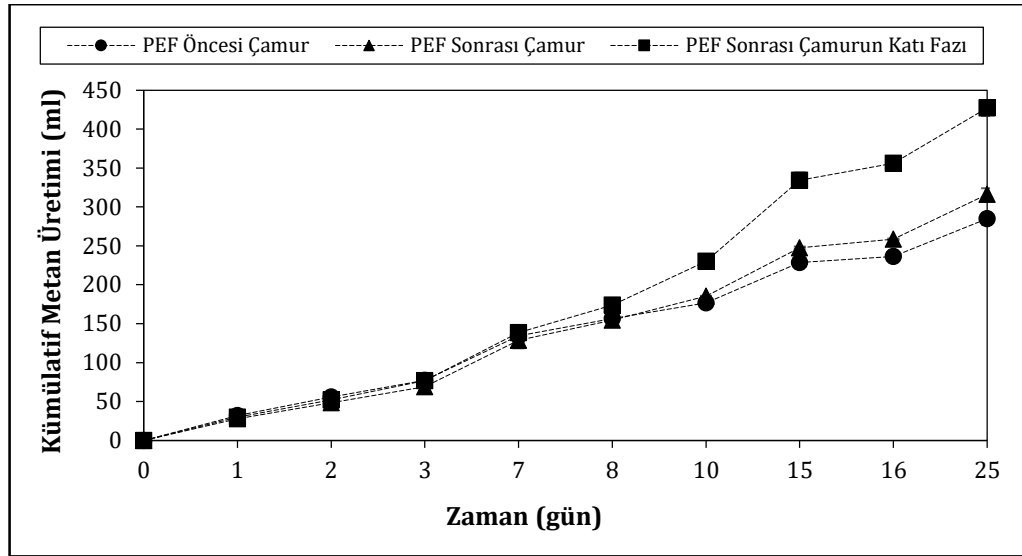


Şekil 4.40. Anaerobik arıtım boyunca mL metan/ gr UAKM değişimleri

Lee ve Rittmann (2011), arıtma çamuruna PEF ön arıtımı uygulamışlardır. Çalışmalarında ön işlemden geçirdikleri çamurun anaerobik arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarının sonucunda uçucu katı madde gideriminin PEF ön arıtımı uygulanmış çamurda kontrol çamuruna göre daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Kontrol çamurunda yaklaşık % 23 ve PEF ön işlem uygulanmış çamurda ise yaklaşık % 27 uçucu katı madde giderimi elde etmişlerdir.

4.6.4. Anaerobik çürüme boyunca metan miktarı değişimleri

PEF öncesi, PEF sonrası ve katı faz çamurlarının 25 günlük anaerobik arıtım boyunca kümülatif metan üretimleri izlenmiştir. Metan miktarlarındaki değişimler Şekil 4.41’de gösterilmektedir. PEF sonrası ve katı faz çamurlarında elde edilen metan miktarının PEF öncesi çamura göre daha fazla olduğu görülmektedir. PEF öncesi çamurda 25 günlük anaerobik işletim süresi sonunda 284,8 mL metan üretimi gözlemlenirken PEF sonrası çamurda ise metan üretiminin 316,13 mL olduğu bulunmuştur. Katı faz çamurunda ise işletim süresi sonunda 427,40 mL metan üretiminin olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.41. Anaerobik arıtım boyunca metan miktarı değişimleri

PEF sonrası çamur ile elde edilen metan miktarında PEF öncesi çamur ile elde edilen metan miktarına göre 1,11 kat artış gözlemlenmiştir. Katı faz çamurunda ise PEF öncesi çamura göre metan miktarında 1,5 kat artış gözlemlenmiştir. PEF sonrası çamurda PEF öncesi çamura göre metan üretim miktarı % 111 oranında artış göstermiştir. Katı faz çamuru ile PEF öncesi çamur karşılaştırıldığında ise katı faz çamurunda metan üretim miktarında % 150 oranında artış elde edilmiştir. Choi vd. (2006), yaptıkları çalışmada PEF uygulanmış çamurdaki metan miktarının kontrol çamurundaki metan miktarından 2,5 kat daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Ritmann vd. (2008), çalışmalarında PEF ön arıtımı uyguladıkları çamur için % 40 metan üretim artışı gözlemlenmiştir. Salerno vd. (2009), arıtma çamuruna PEF ön arıtımı uygulamışlar ve çalışmalarının sonucunda ön arıtım uyguladıkları çamurda kontrol çamuruna göre % 100 metan artışı elde etmişlerdir. Lee ve Rittmann (2011), çalışmalarında atık aktif çamura PEF ile ön arıtım uygulamışlar ve daha sonra çamurun anaerobik performansını laboratuvar ölçekli olarak gözlemlenmiştir. PEF ön arıtımı yaptıkları çamurda ham çamura göre metan üretim oranının % 33 arttığını görmüşlerdir.

Anaerobik arıtım öncesi azot ve fosfor geri kazanımı ile çamurdan azot ve fosfor alındığı için anaerobik stabilizasyon süresince azot ve fosforun sıvı faza geçişi çok az olacaktır. Bu durum anaerobik çürütücü çıkışında ya da dekantörden çıkışta daha düşük azot ve fosfor yükü sağlayacağı için yan akışlardan gelebilecek işletim

problemleri minimize edilecektir. Ayrıca yan akışlardan N ve P arıtılması için ek arıtmaya ihtiyaç duyulmayacaktır. Ek olarak anaerobik çürüme işlemi sonrası atık olarak kalacak çamurun ağır metal içeriği düşük olduğu için Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına İlişkin Yönetmelik Taslağı'na göre toprakta doğrudan kullanılması açısından uygun özellikler taşımaktadır.

Çalışmada ayrıca tüm aşamalarda oluşabilecek katı ve sıvı atıkların değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Anaerobik arıtım sonunda kalan atık çamur toprakta doğrudan kullanılabilir. Strüvit çökeltimi yapıldıktan sonra çökelti süzülerek sıvıdan ayrılmıştır. Kalan süzüntü sıvısı çalışma kapsamında atık olarak görülmüş ve değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Bu bağlamda çöktürme sonrası kalan süzüntü sıvısı PEF sonrası çamura eklenerek anaerobik değerlendirmesi yapılmıştır.

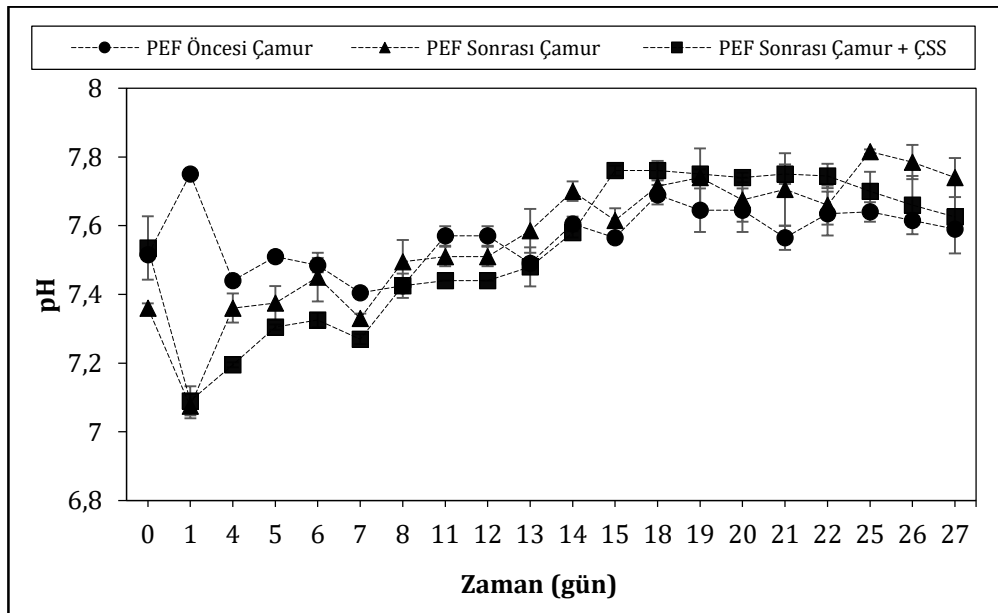
Çalışma PEF öncesi işlem görmeyen ham çamur ile PEF sonrası işlem görmüş çamur kullanılarak yapılmıştır. Bu aşamada sadece PEF sonrası sıvısı alınmış çamur ve PEF sonrası sıvısı alınan çamura ek olarak strüvit artık sıvısı ilave edilerek yapılmıştır. Strüvit artık sıvısı strüvit çöktürmesi sonrasında çökeltinin filtre kâğıdı yardımıyla süzülmesi sonrası geriye kalan kısım artık sıvı olarak tanımlanmaktadır. Bu süzüntü anaerobik çürüme çalışmasında kullanılarak değerlendirilmiştir. Bunun için süzüntü PEF sonrası çamura ilave edilerek anaerobik çürüme boyunca performansı gözlemlenmiştir.

Anaerobik reaktör olarak kahverengi amber şişeler (200 mL) kullanılmıştır. Arıtma ve aşı çamuru şişelere toplam hacim 100 mL olacak şekilde % 50 oranında eklenmiştir. Sadece aşı çamuru eklenen şişelerde ise toplam hacim 100 mL olacak şekilde sadece aşı çamuru ilave edilerek ayarlanmıştır (Şekil 4.42). Şişeler 35 °C $\pm$ 1 sıcaklıkta 27 gün boyunca inkübasyona tabi tutulmuştur. Çalışma boyunca belli aralıklarla ölçümler yapılarak çürüme performansı izlenmiştir.



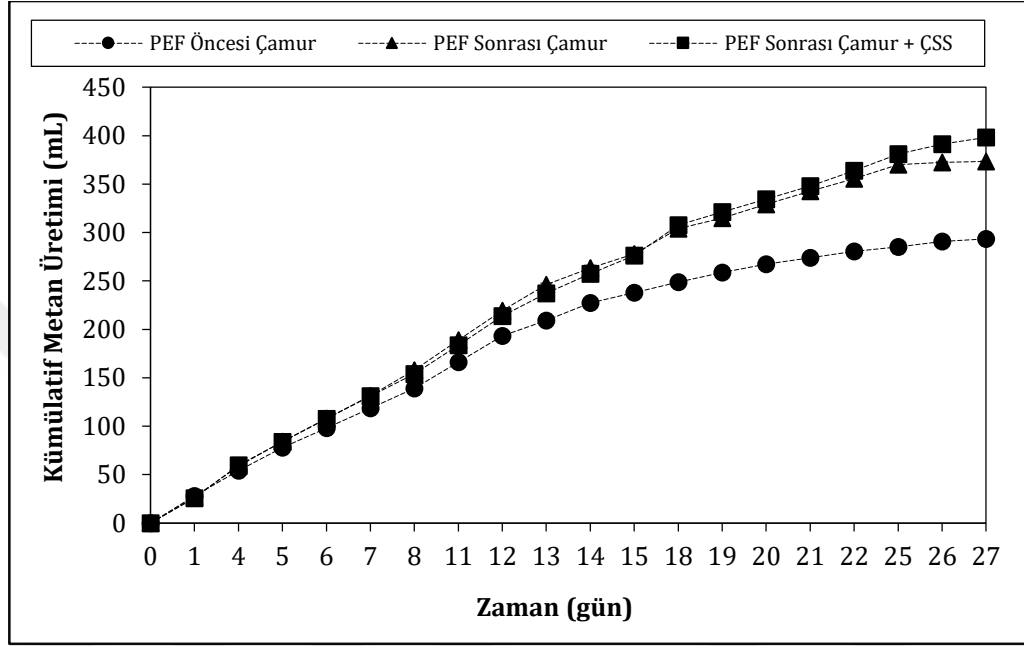
Şekil 4.42. Anaerobik çürüme düzeneği

Anaerobik çürüme işlemi sırasında pH önemli bir parametredir. Metanojenler pH değişimine karşı oldukça hassastır. Metan bakterileri için genellikle en uygun pH aralıkları literatürde 6,8-7,2 (Fang ve Liu., 2002; Ward vd., 2008; Hou vd., 2018); 6,5-8,2 (Lee vd., 2009b; Khalid vd., 2011); 6,7-7,4 (Lay vd., 1997) şeklinde geçmektedir. Bu nedenle anaerobik çürüme boyunca pH değerinin bu aralıklarda kalması gerekmektedir. Çalışmada 27 gün işletim süresince belli aralıklarla pH değişimleri izlenmiştir. PEF öncesi çamur, PEF sonrası çamur ve çökeltim sonrası süzöntü eklenen PEF sonrası çamurun pH değişimi Şekil 4.43'te gösterilmektedir. Bu çalışma için kullanılan arıtma çamurlarının pH değişimi işletim süresi boyunca 7-7,82 arasında değişim göstermiştir. pH değişiminin metanojen bakterileri için uygun aralıkta kaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.43. Anaerobik stabilizasyon boyunca pH değişimleri

Çalışmada PEF öncesi çamur, PEF sonrası çamur ve çökelti sonrası süzöntü eklenen PEF sonrası çamur için 27 gün boyunca belli aralıklarla üretilen metan miktarları ölçülmüştür. Bu çamurlar için 27 gün işletim süresi sonunda elde edilen metan miktarları karşılaştırılmıştır. Bu çamurlar için kümülatif metan üretim grafiği Şekil 4.44'te gösterilmektedir.

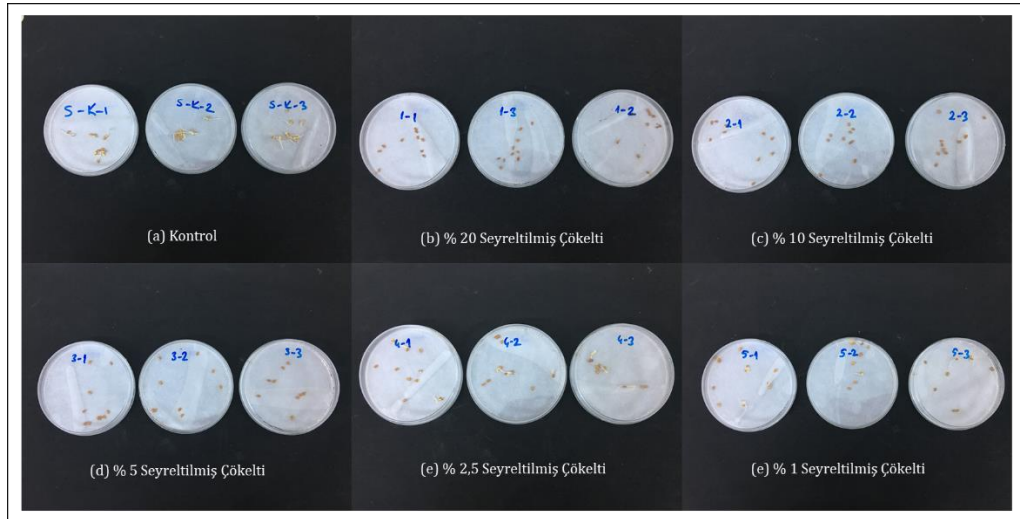


Şekil 4.44. Kümülatif metan üretim miktarları

PEF öncesi çamur için 27 gün işletim süresi sonunda 293,29 mL kümülatif metan üretiminin gerçekleştiği görülmüştür. PEF sonrası çamur ve çökeltim sonrası süzöntü eklenen PEF sonrası çamur örnekleri için üretilen kümülatif metan miktarları sırasıyla 373,5 mL ve 398,30 mL olarak bulunmuştur. PEF sonrası çamurda, PEF öncesi çamur için elde edilen metan miktarına göre 1,27 kat daha fazla metan üretimi olduğu görülmüştür. Benzer şekilde çökeltim sonrası süzöntü eklenmiş PEF sonrası çamurda, PEF öncesi çamura göre 1,36 kat metan üretim artışı olmuştur. Bu çalışmada strüvit oluşumu sonrası oluşan süzöntünün PEF sonrası eklenen çamurda anaerobik çürüme boyunca pH değişimi ve metan üretimi üzerine olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak PEF sonrası çamura göre kümülatif metan miktarında az da olsa bir artış gerçekleşmiştir. Sonuç olarak çalışma kapsamında tüm çalışma aşamalarından oluşabilecek sıvı veya katı atıkların tamamının değerlendirilebileceği görülmüştür.

4.7. Fitotoksisite Değerlendirmesi Sonuçları

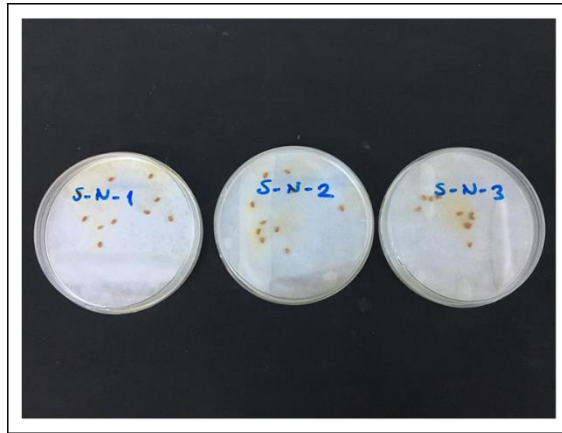
Strüvitin fitotoksisite değerlendirilmesi tohum çimlenme tekniği ile tere tohumu kullanılarak yapılmıştır (Zucconi vd., 1981b). Bu çalışmada gübre olarak kullanılacak çökelti örneği (strüvit), 5 gr ve 50 mL saf suda çözündürülerek 1/10 katı-sıvı oranında hazırlanmıştır (pH=9 ve iletkenlik= 37,2 mS/cm). Daha sonra 1/10 katı-sıvı oranında hazırlanan % 100'lük bu örnekten fitotoksisite etkisini incelemek amacıyla % 20, %10, %5, % 2,5, % 1 gibi farklı seyrelme oranlarında 5 farklı çökelti örneği oluşturulmuştur. Her seyrelme kademesi için üç tekerrür hazırlanmıştır. Fitotoksisite değerlendirilmesinde kontrol amacı ile saf su kullanılmaktadır (Zucconi vd., 1981b). Bu sebeple kontrol örnekleri için saf su kullanılmıştır. Seyrelmeler hazırlandıktan sonra her bir petri kabına (10x90 mm) yerleştirilen filtre kâğıtları (Whatman #2) üzerine 10'ar adet tere tohumu konulmuştur. Daha sonra farklı kademelerde seyreltilmiş örneklerden 5 mL alınarak petri kaplarına eklenmiştir. Aynı şekilde kontrol için filtre kâğıtları üzerine 10'ar adet tere tohumu konularak üzerine 5 mL saf su eklenmiştir. Petri kaplarının kapakları kapatılmıştır. 25 °C'de karanlık ortamda 2 gün boyunca bekletilmiştir. 2 günün sonunda petri kaplarında meydana gelen çimlenmeler gözlemlenmiştir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. Çökelti örneklerinin çimlenmeleri

2 günün sonunda petri kapları karanlık ortamdan çıkarılarak çimlenme meydana gelen petri kaplarında kaç adet tohum çimlendiği ve kök uzunlukları değerlendirilerek tohum çimlenme yüzdeleri (çimlenme indeksi) hesaplanmıştır (Zucconi vd., 1981b; Asgharipour ve Sirousmehr, 2012; Selim vd., 2012; Sülük vd., 2017). % 20, % 10 ve % 5 oranlarında seyreltilen örneklerle hazırlanan petri kaplarında çimlenme olmamıştır. % 2,5 ve % 1 oranında seyreltilen örneklerde çimlenme gözlemlenmiştir. % 2,5 ve % 1 oranında seyreltilen örneklerde sırasıyla % 37,17 ve % 48,79 tohum çimlenme yüzdesi elde edilmiştir. Strüvit bileşiğinde sodyum kaynaklı yapılarda bulunmaktadır. Sodyum çimlenmeyi önemli ölçüde etkilemektedir.

% 20, % 10 ve % 5 oranında hazırlanan örneklerde kullanılan çökeltinin yüksek sodyum içermesi çimlenmeyi önemli ölçüde etkilemiştir. Çalışmada sodyumun fitotoksisite etkisini göstermek amacıyla % 50'lik hazırlanan NaOH çözeltisinden 1/10 oranında seyreltilerek başka bir örnek hazırlanmıştır (pH=12,5 ve iletkenlik=150,7 mS/cm). Çalışma üç tekerrür halinde aynı koşullarda (filtre kâğıdı + 10 adet tere tohumu) petri kapları ile yapılmıştır. Hazırlanan bu örnekten 5 mL petri kaplarına ilave edilerek 25 °C'de karanlık ortamda 2 gün boyunca bekletilmiştir. 2 günün sonunda petri kapları karanlık ortamdan alınarak çimlenme oluşumu gözlemlenmiştir. Üç tekerrür şeklinde hazırlanan petri kaplarında çimlenme olmadığı görülmüştür (Şekil 4.46). Aşırı sodyum miktarının çimlenme üzerine negatif etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.46. NaOH ile hazırlanan çözelti örneğinin çimlenmeye etkisi

Tuz stresi bitkilerin suyu topraktan alamamasına neden olmaktadır. Fazla miktarda Na^+ ve Cl^- iyonları bitkilerde toksik etki yapabilmektedir. Ayrıca bu iyonlar toprakta fazla bulunduğunda bitkilerin besin elementleri alımını azaltmaktadır (Önal Aşçı ve Üney, 2016). Tüm bu etkilerin sonucunda bitkilerde çimlenme ve büyüme olumsuz olarak etkilenebilmektedir (Bressan, 2008). Önal Aşçı ve Üney (2016), Macar fiği üzerinde tuz konsantrasyonunun çimlenme üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarının sonunda çimlenme sürelerini incelediklerinde tuz uygulamasının çimlenmeyi geciktirdiğini görmüşlerdir. Tuz miktarını arttırdıklarında çimlenme oranının kontrole göre % 50 azaldığını belirtmişlerdir. Benzer bir etkiden Karaman ve Kaya (2015), yaptıkları çalışmada söz etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmada farklı tuzlarla çalışmışlar ve çimlenme oranı, çimlenme süresi ve çimlenme indeksi yönünden en fazla olumsuz etkiyi sodyum tuzunun yaptığını belirtmişlerdir.

Ancak bitkiler farklı elementleri havadan, sudan ve topraktan bünyelerine almaktadır. Bitkiler için zorunlu besin elementleri bulunmaktadır. Bu elementlerin bir kısmı bitkinin büyüebilmesi ve gelişebilmesi için ihtiyaç duyduğu elementler olarak bilinmektedir. Başka bir ifade ile zorunlu besin elementleri yokluğunda bitki yaşamının söz konusu olmadığı elementler olarak tanımlanmaktadır. Azot, magnezyum ve fosfor bu elementlerden birkaçıdır. Buna karşın çoğu bitkinin yapısında yaygın olarak belirli oranlarda bulunan ancak bitkinin büyüme ve gelişmesinde zorunlu olarak gerek duymadığı elementlerden birisi sodyum (Na) elementi olarak yer almaktadır (Bolat ve Kara, 2017).

Strüvit, ise azot, fosfor ve magnezyum içermektedir. Hatta strüvit bu elementleri bitkilerin doğrudan bünyelerine alabilecek şekilde içeriğinde bulundurmaktadır. Ancak bazı durumlarda yabancı iyonların etkisi ile strüvit ile birlikte yan ürünler oluşmaktadır. Özellikle Ca^+ , K^+ ve Na^+ gibi katyonlar buna sebep olmaktadır. Ayrıca strüvit içeriğinde yüksek miktarda bulunan amonyum, Çin lahanası ve Çin ıspanağının kök uzamasını ve tohum çimlenmesini geciktiren en önemli kimyasal faktörlerden biri olarak kaydedilmiştir (Tiquia, 1999). Bu sebeple bitki toprakta yetiştirildiğinde farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Ayrıca çökeltide strüvit ile birlikte sodyum içeren çökeltilerle yapılan saksı denemesi çalışmasında çökeltinin bitkiler üzerinde olumsuz ve zararlı bir etkisinin olmadığı

gözlemlenmiştir (Ryu vd., 2012; Uysal vd., 2014). Bu sonuçları desteklemek ve toprak ortamında bitkinin gelişimi incelemek için saksı denemesi çalışması gerçekleştirilmiştir.

4.8. Saksı Denemesi Sonuçları

Saksı denemesi çalışmasında gübre özelliği taşıyan çökeltinin bitki büyümesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Saksılara farklı dozlarda elde ettiğimiz strüvit eklenerek bitkilerin gelişimi için kullanılması gereken en uygun strüvit miktarı belirlenmiştir. Çalışma için hızlı büyüyen tere (*Lepidum sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) bitkileri tercih edilmiştir. Bu çalışmada Box-Behnken çalışmasında $Mg^{+2}:NH_4^{+}:PO_4^{-3}/1,2:1:1,2$ oranında hazırlanan sıvı fazdan elde edilen çökelti kullanılmıştır. Bu çökelti % 61,7 strüvit ve % 38,8 Nahpoite içermektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda yüksek Na^{+} iyonu bulunan sıvı fazdan ya da atık sudan strüvit şeklinde geri kazanım yapıldığında atık sudaki NH_4-N konsantrasyonuna bağlı olarak çökelti içindeki strüvit saflığının etkilenebileceği belirtilmiştir. Ancak çökeltide strüvit ile birlikte sodyum içeren çökeltilelerle yapılan saksı denemesi çalışmasında çökeltinin bitkiler üzerinde olumsuz ve zararlı bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir (Ryu vd., 2012; Uysal vd., 2014). Saksı denemesi çalışmalarında kullanılan bitki türü önemlidir çünkü her bitkinin azot ve tuz gereksinimi farklı olabilmektedir. Bu sonucu literatürde yapılan farklı bitki çeşitlerinin aynı miktarda strüvit kullanılsa bile büyüme sürecinde farklı etkilerinin ortaya çıkması ile açıklayabiliriz (Li ve Zhou, 2002; Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin, 2009; Yetilmezsoy vd., 2018).

Azotlu gübrelerin toprakta kullanılması sırasında gübre miktarı büyük önem taşımaktadır. Strüvit, organik gübre ve karışık gübre (Kore'de yaygın olarak kullanılan bir gübre türü) göre daha fazla azot içermektedir (Ryu ve Lee, 2016). Yüksek azot içeren gübre kullanımı toprakta aşırı azot artışı ile mineral tuzların artmasına sebep olmaktadır. Bu durumda suyu bitkiden uzaklaştırarak tuzların bitki bünyesinde birikmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda bitkide yanma meydana gelmektedir (Andrews, 1998).

Bu çalışmada farklı strüvit dozlarının (0,5 gr, 1,5 gr, 2 gr, 3 gr ve 6 gr) tere ve roka bitkileri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma için 12 adet saksı kullanılmıştır. İlk altı saksıya tere tohumu, sonraki altı saksıya ise roka tohumu ekilmiştir. Saksılara belirli miktarlarda strüvit ilave edilmiş ve bitkilerdeki büyüme çimlenen tohum sayıları, ortalama yaş ağırlıkları, ortalama kuru ağırlıkları, ortalama yaş boyları ve kök uzunlukları kontrol saksıları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Saksılara ilave edilen strüvit miktarları Çizelge 4.34'te gösterilmektedir. Çizelgede kontrol olarak belirtilen saksılara (No=1 ve No=7) strüvit ilavesi yapılmamıştır.

Çizelge 4.34. Saksılara ilave edilen strüvit miktarları

TERE		ROKA	
Saksı Numarası	Eklenen Strüvit Miktarı (gr)	Saksı Numarası	Eklenen Strüvit Miktarı (gr)
1	KONTROL	7	KONTROL
2	0,5	8	0,5
3	1,5	9	1,5
4	2	10	2
5	3	11	3
6	6	12	6

Literatürde yer alan saksı denemesi çalışmalarında 200 gr (Yetilmezsoy vd., 2018), 240 gr (Yetilmezsoy vd., 2009), 250 gr (Ryu ve Lee, 2016), 450 gr (Yetilmezsoy vd., 2013), 1 kg (Uysal vd., 2014), 1,14 kg (Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin., 2009), 1,4 kg (Gold vd., 2018), 2 kg (Li ve Zhou, 2002) olmak üzere farklı miktarlarda bahçe toprağı kullanılmıştır. Bu çalışmada ise saksıların her birine 375 gr bahçe toprağı doldurulmuştur. Saksı denemesi çalışmasında öncelikle saksılara 350 gr bahçe toprağı konulmuştur. Bahçe toprağının üzerine 10 adet tohum (tere veya roka) ekilmiştir. Tohumların üzeri 25 gr bahçe toprağı ile örtülerek sıkıştırılmıştır. Tüm saksılara eşit miktarda çeşme suyu (100 ml) verilmiştir. Saksılar 25 °C'de aynı ortam koşullarında eşit ışık miktarı altında inkübatöre bırakılmıştır. Güneş ışığına benzer etki yaratması için beyaz led ışıklar kullanılmıştır. Saksılarda 3-5 gün arasında çimlenme oluşumu gözlemlenmiştir. Bu süre normal olarak değerlendirilmektedir. Literatürde 3 günde (Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin, 2009), 3-5 gün arasında (Yetilmezsoy vd., 2013), 5 günde (Li ve Zhao, 2003; Gong vd., 2018), 5-7 gün arasında (Yetilmezsoy

vd., 2018) tohumlarda çimlenme oluşumu gözlemlenmiştir. 20. günün sonunda tüm bitkiler hasat edilerek büyümleri karşılaştırılmıştır. 20. günün sonunda saksılardaki tere ve roka bitkilerinin gelişimi Şekil 4.47’de gösterilmektedir.

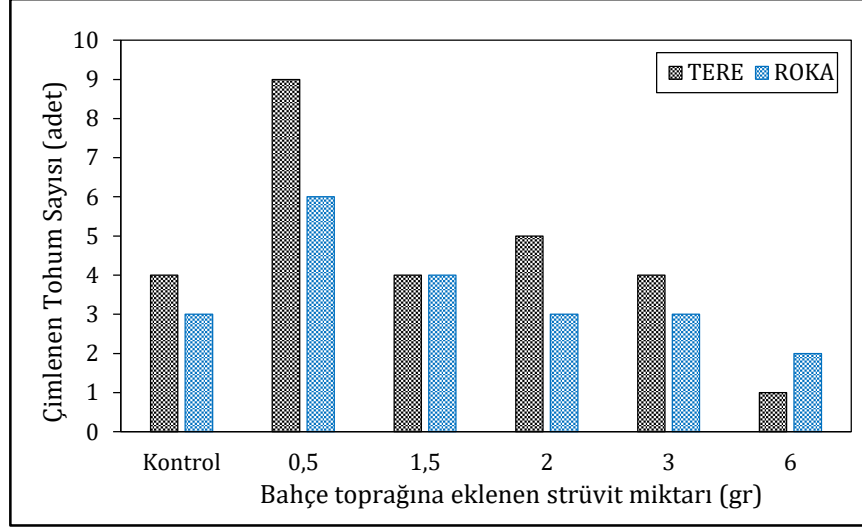


Şekil 4.47. 20. günün sonunda saksılardaki bitkilerinin gelişimi

20. günün sonunda saksılar incelendiğinde 5, 6, 11 ve 12 numaralı saksılarda toprağın suyunu çekmediği ve toprak yapısının cıvık bir yapıda olduğunu ve çimlenen bitkilerin neredeyse görünmediği tespit edilmiştir. Bitkilerin alınabilmesi için saksılarda biriken su dökülmüştür. Bunun sebebinin topraktaki sodyum miktarına bağlı olduğu düşünülmektedir. Sodyum miktarı az olan topraklarda su kolayca filtre olurken sodyum miktarı fazla olan topraklarda su zor filtrelenmektedir (Emekçi vd., 2005).

4.8.1. Çimlenen tohum sayıları

Saksı denemesi çalışmasında çimlenme sayısının etkisini belirleyebilmek için 10 adet tohum kullanılmıştır. Çimlenen tohum sayıları Şekil 4.48’de gösterilmektedir. Roka bitkisinin tere bitkisine göre daha çabuk çimlendiği gözlemlenmiştir. Ancak en fazla çimlenmenin tere bitkisinde 0,5 gr strüvit ilave edilen saksıda meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.48. Çimlenen tohum sayıları

Tere bitkisi için kontrol olarak bırakılan saksıda 4 adet tohum çimlenmiştir. Tere tohumu ekilen ve 0,5 gr strüvit ilave edilen saksıda 9 adet tohum çimlenmiştir. 1,5 gr strüvit eklenen saksıda ise 4 adet tohum, 2 gr strüvit eklenen saksıda ise 5 adet tohumun çimlendiği görülmüştür. 3 gr strüvit ilavesi yapılan tere tohumu ekilen saksıda ise çimlenen tohum sayısı 4 adet olarak gözlemlenmiştir. En az tohum çimlenmesi ise 6 gr strüvit ilave edilen tere tohumu ekilen saksıda 1 adet olarak belirlenmiştir.

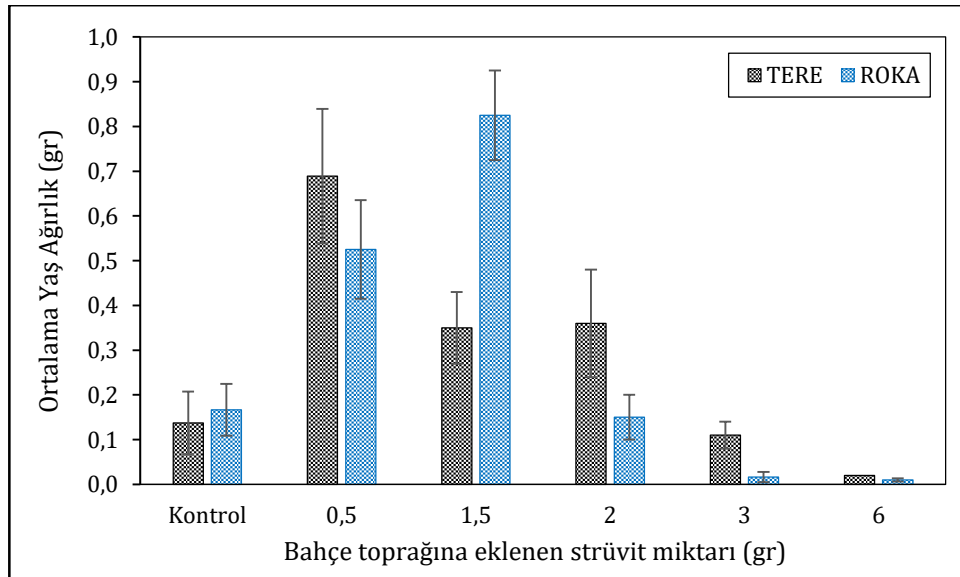
Roka bitkisi için ise kontrol saksısında 3 adet tohumun çimlendiği görülmüştür. Roka tohumu ekilen ve 0,5 gr strüvit eklenen saksıda çimlenen tohum sayısı 6 adet olarak belirlenmiştir. 1,5 gr strüvit ve roka tohumunun bulunduğu saksıda ise çimlenen tohum sayısının 4 adet olduğu görülmüştür. 2 gr ve 3 gr strüvit eklenen saksıda ise 3'er adet tohum çimlenmiştir. En az roka tohumun çimlendiği saksı ise 6 gr strüvit ilavesi yapılan saksı olarak belirlenmiştir.

Tere ve roka tohumu ekilen ve en fazla çimlenme oluşumunun meydana geldiği 0,5 gr strüvit optimum strüvit dozu olarak belirlenmiştir. En az çimlenen tohum sayısının hem tere hem de roka bitkileri için 6 gr strüvit ilavesi yapılan saksılarda olduğu görülmüştür. Bu sebeple çimlenen tohumların yaş ağırlık, kuru ağırlık, yaş boy ve kök gelişimi incelenerek bitkilerin büyüme gelişimleri araştırılmıştır.

Çimlenen tohumların büyüme miktarlarında farklılık görülmüştür. Çimlenen tohumların bazısı gelişim gösterip boy atarken bazısı küçük kalmıştır. Bu sebeple sadece çimlenen tohum sayısı üzerinden değerlendirme yapılması ile doğru sonuçlar elde edilmeyebilir.

4.8.2. Saksılardaki ortalama yaş ağırlıklar

Saksılardaki bitkiler 20. günün sonunda hasat edilmiştir. Saksılarda büyüme gösteren bitkilerin toprağın üstünde kalan kısımları tartılmış ve ortalaması alınarak yaş ağırlıklar belirlenmiştir (Şekil 4.49). Tere bitkisi için kontrol saksısında 4 adet tohum çimlenmiş ve çimlenen tohumların tamamında büyüme gözlemlenmiştir. Bu dört tere bitkisi tartılmış ve ortalaması alınarak saksıdaki ortalama yaş ağırlık belirlenmiştir. Tere bitkisi için 0,5 gr, 1,5 gr ve 2 gr olmak üzere farklı dozlarda strüvit ilave edilen saksılar kontrol saksısına göre yaş ağırlık olarak daha fazla gelişim gösterdiği tespit edilmiştir. 0,5 gr, 1,5 gr ve 2 gr strüvit eklenen tere bitkisinin bulunduğu saksıdaki ortalama yaş ağırlıklar kontrole göre sırasıyla % 501, % 255 ve % 262 artış göstermiştir. Tere bitkisi için 1,5 gr ve 2 gr strüvit eklenen saksılardaki yaş ağırlıkların kontrole göre gelişiminin neredeyse aynı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak 3 gr ve 6 gr strüvit ilave edilen saksıların kontrol saksısına göre gelişim göstermediği görülmüştür.



Şekil 4.49. Saksılardaki ortalama yaş ağırlıkların değişimi

Roka tohumu ekilen saksılarda 20. günün sonunda hasat edilen bitkilerin yaş ağırlıkları tartılmıştır. Roka tohumu ekilen kontrol saksısında 3 adet tohum çimlenmesi gözlemlenmiştir. Roka bitkisi için 0,5 gr ve 1,5 gr strüvit ilave edilen saksılarda ortalama yaş ağırlıklar kontrol saksısına göre sırasıyla % 315 ve % 495 artış göstermiştir. Ancak 2 gr, 3 gr ve 6 gr strüvit eklenen saksılarda meydana gelen yaş ağırlık gelişimi kontrol saksısındaki gelişimin altına düşmektedir. Yetilmezsoy vd. (2013), 1,2 gr strüvit ekledikleri ve roka bitkisinin gelişimini inceledikleri saksıda kontrol saksısına göre % 405 yaş ağırlık olarak gelişim gösterdiğini bulmuşlardır.

Çökelti içeriğinde bulunan sodyum tuzunun ve azot miktarının bitkilerin gelişimini etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada 3 gr ve 6 gr strüvit dozu uygulamalarında tere ve roka bitkilerinin zarar gördüğü ve bitkilerde yanma meydana geldiği için bitkilerin hem yaş hem kuru hem de kök uzunluğu açısından gelişim gösteremediği düşünülmektedir. Bitki çeşidine göre eklenen strüvit miktarlarının bitkiler üzerinde etkisi değişebilmektedir. Gold vd. (2018), yapmış oldukları çalışmada bataklık lahanasının 1,72 gr, 3,44 gr, 5,16 gr ve 6,88 gr strüvit miktarlarında büyümesini gözlemlemişlerdir. Bütün saksılarda bitkilerin aşırı strüvit uygulaması ile gübreden kaynaklı yanma olmadığını ve bitkilerin zarar görmediğini gözlemlemişlerdir. Bu sebeple saksı denemesi çalışmalarında kullanılan bitki çeşidi, eklenen strüvit miktarı ve bitkinin yetiştirildiği ortam bitkinin gelişimini etkilemektedir.

Tere bitkisinin (*Lepidum sativum*) farklı ortamlarda yaş ağırlık olarak büyüme miktarları farklılık gösterebilmektedir. Yetilmezsoy ve Sapçı-Zengin (2009), bahçe toprağı yerine kum kullanmışlar ve tere bitkisinin yaş ağırlığının kontrol saksısına göre gelişimini gözlemlemişlerdir. Tere bitkisinin 11 gün boyunca 3 gr strüvit miktarı ile gösterdiği gelişimi takip ederek kontrole göre yaş ağırlığının % 28 arttığını belirlemişlerdir. Gold vd. (2018), saksı denemesi çalışmalarında bataklık lahanası, amarant (bir çeşit tahıl), *Brassica rapa L.* (kültür bitkisi) olmak üzere 1,72 gr strüvit kullanarak 35 gün sonunda bitkilerin büyümesini incelemişlerdir. Ham toprak ve ham toprak + KCl olmak üzere iki farklı kontrol saksısına göre yaş ağırlıklarını karşılaştırmışlardır. Strüvit eklenen bataklık lahanasında sadece ham toprak kontrol saksısına göre yaş ağırlık artışını % 57,

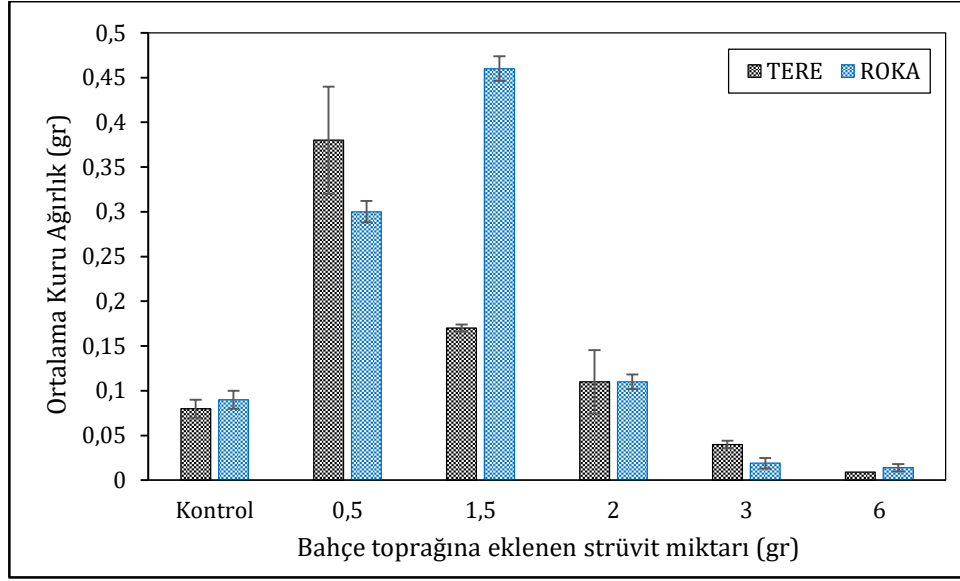
ham toprak + KCl kontrol saksısına göre yaş ağırlık artışını ise % 43 olarak bulmuşlardır. Ryu vd. (2012), yaptıkları çalışmada ise farklı dozlarda (0,4 gr, 0,8 gr, 1,2 gr, 1,6 gr ve 2 gr) strüvit gübresinin Çin lahanasındaki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 1,6 gr strüvit miktarından sonra yaş ağırlık olarak büyüme gözlemlenmediğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada tere bitkisi için 0,5 gr strüvit eklenen saksıda kontrol saksısına göre, roka bitkisi için 1,5 gr strüvit ilave edilen saksıda kontrol saksısına göre yaş ağırlık artışları sırasıyla % 501 ve % 495 olarak elde edilmiştir. Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında eklenen strüvit miktarına göre tere ve roka bitkilerinde yaş ağırlık bakımından önemli gelişimin olduğu tespit edilmiştir.

4.8.3. Saksılardaki ortalama kuru ağırlıklar

Bitki örnekleri bol miktarda su içermektedir. Bitkilerde bulunan su varlığı metabolik faaliyetlerin devam etmesine neden olmaktadır. Bu sebeple örnekler alındıktan sonra süratle kurutulması gerekmektedir. Kurutma yapılması ile metabolik faaliyetler durmaktadır. Böylece bitkideki organik madde kompozisyonunun değişmesi önlenmektedir (Öncel vd., 2004). Bu sebeple saksılardaki büyüyen tere (*Lepidum sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) bitkilerinin yaş ağırlıkları hızlı bir şekilde tartıldıktan sonra bitkiler 60±5 °C'de (Gong vd., 2018) sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlıkların ortalaması alınarak saksıda bulunan bitkilerin ortalama kuru ağırlıkları belirlenmiştir (Şekil 4.50).

Tere (*Lepidum sativum*) bitkisi için kontrol saksısına göre kuru ağırlık olarak gelişme gösteren saksılar 0,5 gr, 1,5 gr, 2 gr ve 3 gr eklenen strüvit eklenen saksılarda gözlemlenmiştir. 0,5 gr, 1,5 gr, 2 gr ve 3 gr strüvit ilave edilen saksılarda kontrol saksısına göre kuru ağırlık için sırasıyla % 475, % 213 ve % 138 oranında artış sağlanmıştır. Tere tohumu ekilen saksılarda 3 gr strüvit eklenen ve 6 gr strüvit eklenen saksıda ise kontrol saksısına göre ortalama kuru ağırlığının azaldığı görülmektedir. Tere tohumu ekilen 3 gr ve 6 gr strüvit ilave edilen saksılarda kontrol saksısına göre gelişim gözlemlenmemektedir. Bunun sebebinin çöktide strüvit bileşiğinin yanında sodyumlu bileşik içermesi olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.50. Saksılardaki ortalama kuru ağırlıkların değişimi

Roka (*Eruca sativa*) bitkisi için kontrol saksısına göre kuru ağırlık olarak en fazla artış 1,5 gr strüvit eklenen saksıda gözlemlenmiştir. 0,5 gr, 1,5 gr, 2 gr strüvit ilave edilen saksılardaki kuru ağırlıkların kontrol saksısına göre artış oranları sırasıyla % 333, % 511 ve % 122 olarak bulunmuştur. Roka bitkisi için 3 gr ve 6 gr strüvit eklenen saksılar kontrol saksısına göre gelişim gösterememiştir. Yetilmezsoy vd. (2009), roka bitkisi kullandıkları saksıda 1,2 gr strüvit eklemişler ve kontrol saksısına göre gelişimini incelemişlerdir. Kuru ağırlık olarak değerlendirme yaptıklarında kontrol saksısına göre strüvit ilave ettikleri saksıda % 488 artış oranı elde etmişlerdir.

Tere ve roka bitkilerinde 3 gr ve 6 gr strüvit uygulamalarında bitkiler kontrol saksısına göre gelişim göstermemişlerdir. Bunun sebebinin bitkilerde aşırı biriken tuz miktarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların bazılarında kullanılan bitki türüne bağlı olarak bitkilerin gübre ile olan temasında gübreden kaynaklı zarar görmediği belirtilmiştir (Li ve Zhou vd., 2002; Ryu vd. 2012; Gold vd., 2018). Örneğin Li ve Zhou (2002), Çin lahanası, Çin pazısı ve iki çeşit su ıspanağı (*Ipomoea aquatica* ve *Ipomoea aquatica*, *I. reptans*.) olmak üzere dört farklı bitki ile saksı denemesi çalışması yapmışlardır (33 gün). Çalışmalarında 2,8 gr strüvit ekledikleri gübreli saksı ile kontrol saksısını karşılaştırmışlardır. Kuru ağırlık olarak en fazla gelişim gösteren bitkinin *Ipomoea aquatica*, *I. reptans*. Türündeki su ıspanağı olduğunu bulmuşlardır.

Benzer şekilde Gold vd. (2018), ham toprak ve ham toprak + KCl olmak üzere iki farklı kontrol saksısına göre bataklık lahanasının kuru ağırlık gelişimindeki artış miktarlarını sırasıyla % 71 ve % 53 olarak bulmuşlardır. Uysal vd. (2014), yaptıkları çalışmada mısır ve domates bitkileri için kuru ağırlık gelişimlerinin uygulanan strüvit dozuna bağlı olarak farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Mısır bitkisi için en iyi kuru ağırlık gelişiminin 8,58 gr strüvit dozunda ve domates bitkisi için ise en iyi kuru ağırlık gelişiminin 5,72 gr strüvit dozunda olduğunu görmüşlerdir. Literatür çalışmaları incelendiğinde bitki çeşidine göre gelişim oranlarının farklı olabileceği görülmektedir. Ryu vd. (2012), yaptıkları çalışmada ise farklı dozlarda (0-2 gr aralığında) strüvit gübresinin Çin lahanasındaki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 1,6 gr strüvit miktarından sonra kuru ağırlık olarak büyüme gözlemlenmediğini belirtmişlerdir.

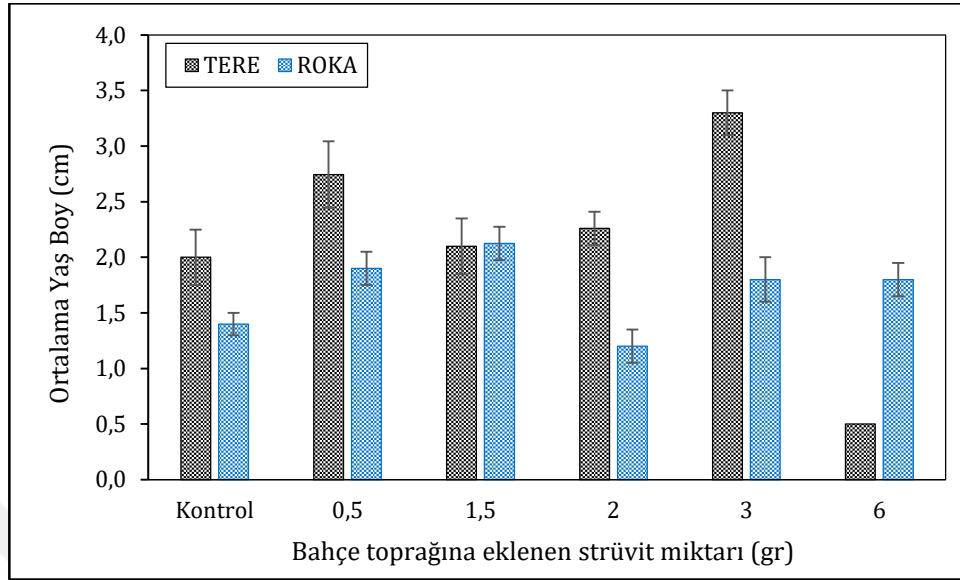
Bu çalışmada tere (0,5 gr strüvit eklenen saksı) ve roka (1,5 gr strüvit eklenen saksı) bitkilerinde kontrole göre kuru ağırlık artış miktarları sırasıyla % 475 ve % 511 olarak elde edilmiştir. Bu iki saksıda eklenen strüvit miktarına bağlı olarak kuru ağırlık gelişiminde önemli etkiler elde edilmiştir.

4.8.4. Saksılardaki ortalama yaş boylar

20 günün sonunda hasat edilen bitkilerin boyları ölçülerek saksılardaki ortalama yaş boylar belirlenmiştir. Yaş boylar kök kısımlarından kesilerek geriye kalan kısımları cetvel yardımıyla ölçülmüştür. Tüm saksıların ortalama yaş boyları Şekil 4.51’de gösterilmektedir.

Tere bitkisi için yaş boylar değerlendirildiğinde en fazla gelişimin 3 gr strüvit eklenen saksıda olduğu görülmektedir. Kontrol saksısına göre % 165 yaş boy olarak artış göstermiştir. Bu saksıda yapılan yaş ağırlık ve kuru ağırlık tartım sonuçlarına göre bitkilerin uzun ancak cılız olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile bitki boy atsa bile gövde gelişiminin olmadığı belirlenmiştir. Hem yaş ağırlık hem de kuru ağırlık olarak bitki gelişim gösterememiştir. Buna karşılık yaş ve kuru ağırlık bakımından en iyi olan 0,5 gr strüvit eklenen saksıdaki yaş boy gelişimi kontrole göre % 137 artış göstermiştir. 2 gr strüvit eklenen saksıda yaş boy gelişimi kontrol saksısına göre % 113 artış göstermiştir. 1,5 gr strüvit ilave edilen

saksıdaki yaş boy ise kontrole göre % 105 artmıştır. Ancak 6 gr strüvit ilave edilen saksıda boy olarak gelişim kontrol saksısının altında kalmıştır.



Şekil 4.51. Saksılardaki ortalama yaş boyların değişimi

Roka bitkisi için yaş boy gelişimi 1,5 gr strüvit eklenen saksıda meydana gelmiştir. Kontrole göre artış miktarı ise % 152 olarak bulunmuştur. 0,5 gr strüvit eklenen saksıda ise kontrole göre yaş boy gelişimi % 136 olarak bulunmuştur. 3 ve 6 gr strüvit eklenen saksılarda yaş boydaki artışlar kontrole göre aynı miktardadır ve % 129 olarak bulunmuştur. Roka bitkisi için sadece 2 gr strüvit ilave edilen saksı kontrol saksısına göre gelişim gösterememiştir.

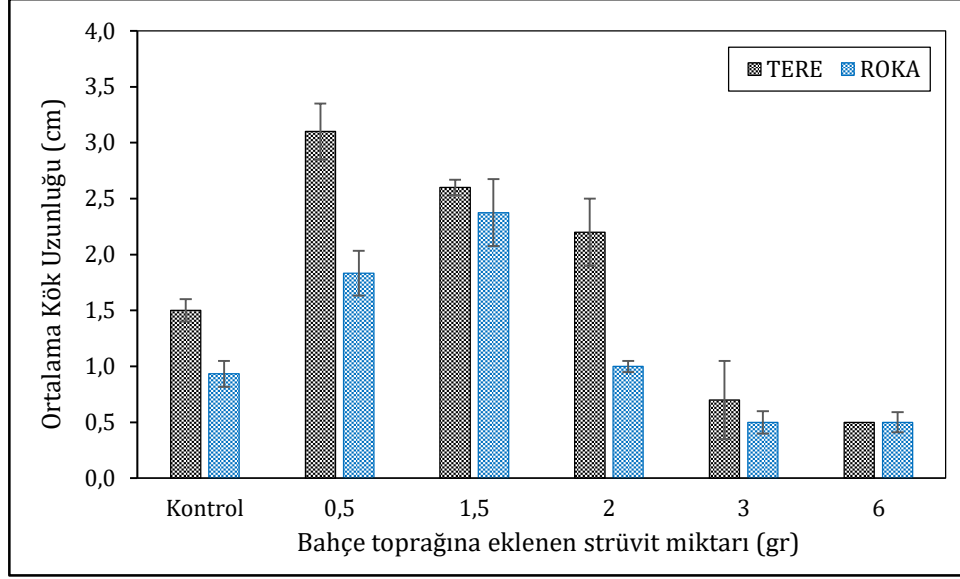
Bitkilerin yaş boylarında meydana gelen değişimler bitki türüne göre ve strüvit miktarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Yetilmezsoy vd. (2013), saksı denemesi için roka, dereotu, rezene ve maydanoz olmak üzere dört farklı bitki çeşidi ile çalışmışlardır (15 gün). Aynı miktarda strüvit (1,2 gr) ilave etmişler ve bitkilerdeki yaş boy gelişimlerinin birbirinden farklı olduğunu bulmuşlardır. En iyi yaş boy gelişiminin rezene bitkisinde olduğunu görmüşlerdir. Roka bitkisinin diğer bitkilere göre yaş boy gelişimi düşük kalırken kontrol saksısına göre yaş boy gelişiminin % 51 arttığını bulmuşlardır. Başka bir çalışmada Yetilmezsoy vd. (2009), *L. perenne* türündeki çim bitkisi için farklı dozlarda strüvit kullanarak büyüme oranlarını araştırmışlardır. 11 günlük çalışmalarında *L. perenne* bitkisinin yaş boy gelişiminin 0,62 gr ve 1,24 gr strüvit

miktarlarında epey yakın olduğunu bulmuşlardır. Strüvit miktarı 2,47 grama çıktığında yaş boy gelişiminin azaldığını, 3,72 gr strüvit miktarında ise tekrardan arttığını gözlemlemişlerdir. Dolayısı ile bitki türüne göre ve strüvit miktarına göre yaş boy oranları farklı miktarlarda artış gösterebilmektedir.

Yaş boy gelişimini etkileyen diğer bir faktör ise deneme süresi olarak gösterilebilmektedir. Li ve Zhou (2002), *Ipomoea aquatica* türündeki su ıspanağı bitkisi ile çalışmışlardır. Farklı strüvit miktarlarında (2,8 gr, 5,6 gr, 8,4 gr, 22,4 gr) bitkinin gösterdiği yaş boy gelişimini takip etmişlerdir. 25 günün sonunda bitkileri hasat ettiklerinde en iyi boy gelişiminin 5,6 gr strüvit ekledikleri saksıda gözlemlemişlerdir. Ancak 35 günün sonunda 8,4 gr ve 22,4 gr strüvit miktarlarında boy gelişimlerinin neredeyse aynı olduğunu ve diğer miktarlara göre en iyi boy gelişiminin 22,4 gr strüvit ekledikleri saksıda olduğunu gözlemlemişlerdir.

4.8.5. Saksılardaki ortalama kök uzunlukları

Saksı denemesi çalışmasında tere ve roka bitkilerinin ekildiği saksılarda büyüme gösteren bitkilerin kök uzunlukları açısından değerlendirmesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.52’de gösterilmektedir. Tere bitkisi için kontrol saksısına göre en fazla kök gelişimi 0,5 gr strüvit eklenen saksıda meydana gelmiştir. Bu saksıda kontrole göre artış miktarı ise % 207 olarak bulunmuştur. 1,5 gr strüvit eklenen saksıda kontrol saksısına göre kök uzunluğu % 173 artış göstermiştir. 2 gr strüvit eklenen saksıdaki kök gelişimi ise kontrol saksısına göre % 147 olarak bulunmuştur. Ancak 3 gr ve 6 gr strüvit eklenen saksılarda kontrole göre kök gelişimi olmamıştır.



Şekil 4.52. Saksılardaki bitkilerin kök uzunluklarının değişimi

Roka bitkisinde ise kontrol saksısına göre en fazla kök uzunluğu gelişimi 1,5 gr strüvit eklenen saksıda % 254 artış oranı elde edilmiştir. 0,5 gr ve 2 gr strüvit ilave edilen saksılarda ise kök uzunluğu gelişimi kontrole göre sırasıyla % 196 ve % 107 olarak bulunmuştur. Ancak 3 gr ve 6 gr strüvit eklenen saksılarda aynı miktarda kök gelişimi tespit edilmesine rağmen bu saksılarda kontrole göre kök gelişimi olmamıştır.

Saksı denemesi çalışmasında iki farklı çabuk büyüeyebilen tere (*Lepidum sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) bitkisi kullanılmıştır. Farkı miktarlarda strüvit dozlarında bitkilerin büyümeleri 20 gün boyunca gözlemlenmiştir. Tere bitkisi için 0,5 gr strüvit miktarında bitkinin yaş ve kuru ağırlığında, yaş boy ve kök uzunluğu gelişiminde kontrol saksısına ve diğer saksılara göre büyüme oranının arttığı gözlemlenmiştir. Roka bitkisi için tüm büyüme ölçütlerine göre en iyi gelişim oranı 1,5 gr strüvit dozu uygulamasında elde edilmiştir.

Literatürde yer alan saksı denemesi çalışmalarında kullanılan bitki türüne ve eklenen strüvit miktarına bağlı olarak gelişme etkileri farklı olmaktadır. Yetilmezsoy vd. (2018), tere, roka, reyhan, maydanoz, domates, kişniş, dereotu, salatalık ve kedi otu olmak üzere dokuz farklı bitki üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sürelerini 25 gün olarak belirlemişlerdir. Bütün bitkilerde 0,5 gr strüvit kullanmışlardır. Çalışma sonuçlarında bütün bitkilerin 0,5 gr strüvit için yaş

ağırlık, kuru ağırlık ve yaş boy bazında farklı miktarlarda büyüdüğünü tespit etmişlerdir. 200 gr toprakta 0,5 gr strüvit miktarının tüm bitkiler için verimli olduğunu belirtmişler ve 1 kg toprak için 2,5 gr strüvit miktarının uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise tere ve roka bitkileri için 1 kg toprakta kullanılabilecek en uygun strüvit miktarları sırasıyla 1,33 gr ve 4 gr olarak belirlenmiştir.



5. MALİYET ANALİZİ

Tez kapsamında biyolojik atık çamurların değerlendirilmesi ve arıtımı aynı akış şemasında gerçekleştirilerek minimum atık oluşumu ve maksimum atıktan geri kazanım gerçekleştirilmiştir. Çalışmada biyolojik atık çamurda herhangi bir çamur arıtım işlemi yapılmadan PEF tekniği ile çamurun ön arıtımı ve ardından katı faz ayrımı yapılarak sıvı fazda strüvit eldesi ve katı fazda ise anaerobik çürütme işlemi yapılmıştır. Bu çalışma ile arıtma çamuru daha bütüncül bir şekilde değerlendirilmiştir. Anaerobik çürüme işlemi sonrası oluşacak çamur atığı ise Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına İlişkin Yönetmelik Taslağı'na göre toprakta kullanılabilecektir.

Çalışma aşamalarında kullanılan proseslerin maliyet değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan PEF sistemi elektrik tüketimine neden olmaktadır. PEF sonrası çamurun karakteristik özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Çamurun sıvı fazı azot ve fosfor bakımından daha zengin olmakta ve çamur dezentegre olduğu için anaerobik çürüme performansı ve metan üretimi artmaktadır. Ayrıca PEF çıkışında çamurun sıcaklığı önemli ölçüde artmakta bu durum anaerobik çürütme tankının ısıtma ihtiyacını önemli ölçüde azaltmaktadır. Atık çamurdan strüvit eldesi aşamasında strüvit oluşumu için sisteme dışarıdan kimyasal ilavesi gerekmekte bu bir maliyet olarak karşımıza çıkmakla birlikte strüvitin gübre özelliği taşıması ülkemiz için önemli bir katma değer olarak karşımıza çıkmaktadır.

5.1. PEF Sistemi İçin Elektrik Gereksinimi

PEF sisteminde gücü hesaplamak için ise Eşitlik 5.1 kullanılmaktadır (Bolton vd., 2001; Kuşçu ve Eke, 2015).

$$P = U \times I \times \cos\theta \quad (5.1)$$

Burada P, güç oranını (W), U, voltajı (volt), I, akımı (amper) temsil etmektedir.

Akım 4,93 A olarak ampermetre ile ölçülmüştür. Voltaj ise 220 Volt olarak voltmetre ile ölçülmüştür. $\cos\theta$ ise $\cos\theta$ metre ile ölçülerek 0,8 olarak bulunmuştur. Eşitlik 5.1'e göre P (güç oranı), 0,86 kW olarak hesaplanmıştır. PEF sistemi için enerji gereksinimi saatte sistemden geçen katı madde değerine göre

belirlenmiştir. PEF sistemine verilen çamur debisi 6 mL/dk olarak alınmıştır. PEF sistemi saatte 360 mL çamuru arıtabilmektedir. Bu işlem sonunda tükettiği elektrik enerjisi 0,86 kW saattir. Bir litre çamur için bu değer 2,38 kW sa olmaktadır. PEF reaktörünün harcadığı enerji çamurun ağırlığına bağlı olarak 2,38 kW sa/kg olarak bulunmuştur. PEF sistemi için enerji gereksinim maliyeti Türkiye’de 0,23 TL/kW (2018 yılı sanayi elektriği ve gece fiyatı) olarak düşünüldüğünde 0,54 TL/kg sa olarak hesaplanmıştır. Euro cinsinden 0,1 € olarak hesaplanmıştır.

5.2. Kimyasal Sarfiyatı

Strüvit çöktürme aşamasında, PO₄ kaynağı olarak H₃PO₄ (fosforik asit) ve Mg kaynağı olarak MgCl₂·6H₂O (magnezyum klorür) kullanılmaktadır. pH ayarlaması için ise NaOH (kostik) bazı tercih edilmiştir. Çalışmamızda 1 Litre sıvı faz için kullanılan kimyasal miktarları ve maliyetleri Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Harcanan kimyasal miktarları ve maliyeti

Harcanan Kimyasal Miktarları ve Maliyeti			
Kimyasal Adı	H ₃ PO ₄	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaOH
1 Litre Sıvı Faz için	42 mL	1,02 gr	25 gr
Euro (€)	0,5	0,035	3,2
	Toplam = 3,7		

Bir litre PEF sonrası sıvı faz için için H₃PO₄ (Merck marka % 85’lik 2,5 L, 30 €), 42 mL (www.labor.com.tr); MgCl₂·6H₂O (Merck marka 1 kg, 34,68 €), 1,02 gr (www.turalab.com) ve NaOH (Sigma Aldrich marka 500 gr, 64,30 €), 25 gr (www.sigmaaldrich.com) kullanılmıştır. Tüm kimyasalların maliyeti ise 3,7 € olarak hesaplanmıştır. Kimyasal maliyetinin büyük bir kısmını NaOH oluşturmaktadır.

PEF sonrası 1 litre sıvı fazdan 35 gr strüvit elde edilmiştir. Strüvit gübresinin satış fiyatı bazı araştırmacılara göre 188-763 €/ton olarak belirtilmiştir (Dinar ve Schwabe, 2015). Bu çalışma için bu iki değer ortalaması (475,5 €/ton) alınarak strüvitten elde edilecek olan gelir hesaplanmıştır. Bu durumda 35 gr strüvit için elde edilecek olan gelir 0,016 € olarak hesaplanmıştır. 1 kg strüvit üretildiğinde ise 0,47 € gelir elde edilecektir.

5.3. Enerji Üretimi

Çalışma kapsamında 100 mL toplam hacmine sahip %50 çamur ve %50 aşı olacak şekilde hazırlanan örnekler anaerobik ayrışmaya tabi tutulmuş ve 25 gün sonunda arıtma çamurundan 427,4 mL (Bölüm 4.6.4 ve Şekil 4.41) metan üretimi gerçekleştirilmiştir. PEF sonrası katı fazın uçucu katı madde değeri 46 gr UAKM/L olarak ölçülmüştür. Katı madde cinsinden üretilen metan miktarı 25 gün sonra 185,82 L/kg UAKM olarak hesaplanmıştır. Çalışmada üretilen metan yüzdesi % 62-65 olarak ölçülmüştür. Biyogaz % 65 metan içerdiğine göre üretilen biyogaz miktarı 285,88 L biyogaz/kg UAKM olarak hesaplanabilir. 1 m³ biyogaz = 4.70 kWh elektrik kabulü ile üretilen biyogazın elektrik eşdeğeri 1,34 kW/kg UAKM olarak hesaplanabilir. Türkiye’de 0,23 TL/kW (2018 yılı sanayi elektriği ve gece fiyatı) olarak düşünüldüğünde kg başına 0,30 TL’lik, Euro olarak 0,05 €’luk bir kazanç elde edilebilecektir.

Ayrıca anaerobik çürüme işleminde ham arıtma çamurunun ısıtılması için enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerji gereksinimi Eşitlik 5.3’teki formül ile hesaplanmaktadır (Lindorfer vd., 2006).

$$Q = W \times C_p \times (T_{ilk} - T_{son}) \quad (5.3)$$

Burada Q, gerekli ısı enerjisini, C_p, gerekli ısı kapasitesini, W, çamur hacmini, T_{ilk} ve T_{son} ise arıtma çamurunun başlangıçtaki ve işletme aşamasındaki sıcaklığını temsil etmektedir.

Çamurun özgül ısı değeri 4200 J/kg °C (Lindorfer vd., 2006) dir. Yani 1 kg çamuru 1 °C artırmak için 4200 J yani 4200 W/sn (J=W/saniye) enerjiye ihtiyaç vardır. PEF sistemi uygulanmayan çamuru anaerobik olarak çürütmek istersek çürütücüye verilecek ısı miktarı (ısı kayıpları hariç) çamurun çürütücüye geldiği ilk sıcaklık ile mezofilik olarak çalıştırdığımız reaktör sıcaklığı arasındaki fark kadar ısıtılması gerekmektedir. Örneğin çamurun ilk sıcaklığı 10 °C ve işletme aşamasındaki sıcaklığı 35 °C ise çamuru 25°C kadar ısıtmamız gerekir. Bu değer hesaplandığında 105.000 J/kg yani 105 kW/kg olarak hesaplanır. 1 kg çamurun ısıtılması için 105 kW enerji gerektiğine göre ve elektrik maliyeti Türkiye’de

0,23TL/kW (2018 yılı sanayi elektriği ve gece fiyatı) olduğuna göre 24,15 TL/kg olarak hesaplanmıştır. Euro cinsinden 4,0 €/kg olarak hesaplanmıştır.

Anaerobik çürütücü öncesi PEF sistemi kullanıldığında çamurun çıkıştaki sıcaklığı 40 °C civarına kadar ulaşabilmektedir. Bu sebeple PEF ön arıtımı sonrasında çamurun anaerobik çürütülmesi için gerekli sıcaklık mezofilik şartlarda işleme uygun olacaktır. Bu nedenle çamurun ısıtılmasına gerek kalmayacak ve ısıtma maliyeti olmayacaktır. Çalışma sistemi için işletim ve maliyet tablosu Çizelge 5.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Çalışma sistemi işletim maliyet tablosu

	Maliyet (€/kg)	Kazanç (€/kg)
PEF sistemi	0,1	
Kimyasal tüketimi	3,7	
Strüvit üretimi		0,47
Metan üretimi		0,05
Çürütücü ısıtma ihtiyacı		4,0
TOPLAM	3,8 €/kg	4,52 €/kg

Çalışma sistemi için maliyet analizi hesaplandığında giderlerin toplamı 3,8 €/kg olarak elde edilecek kazançların toplamı ise 4,52 €/kg olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonunda % 4 katı madde içeriğine sahip çamurun PEF ön arıtımı sonrası sıvı fazdan strüvit ve katı fazın anaerobik çürütülmesi işlemleri sonrasında çamurun kilogramı başına 0,72 € kâr elde edilmektedir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Çalışmada çamur arıtımında azot ve fosfor geri kazanımı içeren bütüncül bir çamur arıtım yaklaşımı önerilmiştir. Biyolojik atık çamurdan yeni bir teknik olan PEF ön arıtım tekniği ile azot ve fosfor geri kazanımı ve akabinde çamurun anaerobik çürüme performansı araştırılmıştır. Azot ve fosfor geri kazanımı gübre özelliğine sahip olan strüvit formundadır. PEF ön arıtım tekniği yeni bir çamur dezentegrasyon yöntemidir. Dezentegrasyon ile çamurda bulunan organik maddeler sıvı faza geçmekte sıvı fazın organik içeriği artmaktadır. Çalışmada PEF sonrası sıvı fazda azot ve fosfor değerleri sırasıyla % 202 ve % 242 artmıştır. PEF sonrası sıvı faz azot ve fosfor içeriğinin fazla olması herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadan azot ve fosforun geri kazanılmasına imkân vermektedir. Çamurdan azot ve fosfor geri kazanımında kimyasal işlem uygulanmaması strüvit oluşumunda bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü asit yöntemi ile Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn gibi ağır metallerinin sıvı faza geçişleri artmaktadır. Asit yöntemi ile fosfor çözündürme çalışmamızda çamurda bulunan Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn ağır metalleri sırasıyla % 98, % 99,5, % 99, % 99, % 99,9, % 99,9, % 97 oranında sıvı faza geçmiştir. PEF işlemi ile yaptığımız çalışma sonucunda Cd ve Hg sıvı faza hiç geçmemiş Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ağır metalleri sırasıyla % 25, % 6, % 15, % 8, % 6 oranında sıvı faza geçmiştir. PEF sistemi kullanılarak ağır matallerden arındırılmış strüvit çökeltisi elde edilmektedir. Ayrıca elde edilen ağır metal değerleri, literatürde asit yöntemi ile strüvit eldesi yapılan çalışmalardaki çökelti içeriğinde tespit edilen ağır metal değerlerinden oldukça düşüktür. Bu durum ağır metal içeriği düşük strüvit elde edilmesinde ek arıtım ekipmanlarının kullanılmasına gerek duyulmadan daha saf strüvit oluşumuna imkân vermektedir.

Çalışmada strüvit oluşumu için en iyi koşulların belirlenebilmesi için yanıt yüzey yöntemi olan Box-Behnken Tasarımı (BBT) kullanılmıştır. BBT için sınır değerler bir dizi çalışmanın sonucunda elde edilmiştir. BBT ile proses optimizasyon işlemi yürütülmüş ve en iyi geri kazanım koşulları belirlenmiştir. Bu geri kazanım koşulları $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}/1,2:1:1,2$ ve pH 8,5 şeklindedir. Bu koşullar altında % 89,83 NH_4-N ve % 80,3 PO_4-P giderim verimleri olan en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Buna ek olarak çalışmanın en az amonyak kaybı ile

yürütülebilmesi için istatistiksel tasarım yöntemlerinin yanı sıra kimyasal denge programlarından faydalanılmıştır. Optimum değerler belirlendikten sonra elde edilen çökelti süzülerek kurutulmuş ve X-ray ışık kırınım (XRD) yöntemi ile faz belirleme işlemi yapılmıştır. Daha sonra oluşturulan bu kırınım deseni MATCH! ve Fullprof yazılımları kullanılarak okunmuş ve Rietveld yöntemi ile faz miktarları belirlenmiştir. Fullprof ile yapılan faz belirleme işlemi sonucunda çökelti içeriğinin % 61,7 Strüvit ve % 38,8 Nahpoite bileşiklerinden oluştuğu görülmüştür. Bu eşleşmeye ait örtüşme düzeyi indeksi (GOF) 1,67 ve Bragg faktörü % 47,4 olarak hesaplanmıştır. İdeal GOF değeri 1 olarak belirtilmektedir (Yan ve Shih, 2016). Fullprof ile yapılan eşleşme sonucunda istatistiksel sonuçların oldukça başarılı olduğu görülmüştür. BBT tasarımında elde edilen matrisin sıvı faz kompozisyonu Visual MINTEQ kullanılarak işlenmiş ve oluşabilecek olan türler ve bu türlere ait doygunluk indeksi (SI) değerleri belirlenmiştir. Visual MINTEQ, strüvit bileşiği için SI değerini sıfırın üzerinde hesaplamıştır bu değer ise strüvitin sıvı faz içeriğinde oluşabileceği anlamını taşımaktadır. Aynı zamanda oluşabilecek yan türler olarak kalsiyumlu ve magnezyumlu bileşikleri belirlemiştir. Ancak oluşması muhtemel türler için çalışma koşullarının (pH vb.) uygun olmaması sebebiyle bu türler oluşmamış ve XRD kırınım deseninde bu bileşiklere rastlanmamıştır. BBT deney matrisinde pH 8,5 olduğunda amonyak kaybı Visual MINTEQ ile % 13 olarak hesaplanmıştır. Bu % 13'lük fark olası bir kayıptır ve benzer sonuçlar Çelen ve Türker (2001) tarafından bulunmuştur. pH değerinin artması ile amonyak kaybının artacağı Visual MINTEQ ile tespit edilmiştir.

PEF sistemi sonrası katı faz olan çamur anaerobik stabilizasyona tabi tutulmuştur. Katı fazın 25 günlük 35 °C ± 1 sabit sıcaklıkta anaerobik çürüme performansı BMP testi ile incelenmiştir. 25 günlük arıtım süresince sistem pH aralığı 7,3-7,8 aralığında kalmıştır. Bu aralık literatürde metanojenler için uygun pH aralığında kalmaktadır (Lee vd., 2009b). Katı fazda, PEF öncesi çamura göre % 50 ÇKOİ ve % 34 AKM giderim veriminde artış elde edilmiştir. Ayrıca katı fazda kontrole göre kümülatif metan üretim miktarında 1,5 kat artış meydana gelmiş ve elde edilen metan gazı miktarı % 150 artış göstermiştir. Literatürde çamurun PEF ön arıtımı sonrası anaerobik olarak değerlendirilmesinde Choi vd. (2006),

kontrole göre 2,5 kat artış elde etmişlerdir. Ritmann vd. (2008) ise kontrole göre % 40 metan artışı gözlemlemişlerdir. Lee ve Rittmann (2011) ise kontrole göre % 33 metan artışı elde etmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen metan artış miktarı literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Çalışmada Box-Behnken Tasarımı ile optimizasyon işlemi yapılmış ve belirlenen en iyi koşullarda elde edilen çökeltide XRD ile faz belirleme işlemi yapılmıştır. Bu koşullarda elde edilen çökelti biriktirilerek fitotoksisite değerlendirmesi ve saksı denemesi yürütülmüştür. Fitotoksisite değerlendirmesinde çökelti içeriğinde % 38,8 sodyumlu bileşiğin olması sebebiyle tohumlar üzerinde toksik etki olduğu görülmüş ancak seyrelme miktarı arttırıldığında ise tohumların çimlenebildiği gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda sodyum elementinin olumsuz sonuçlarının olduğu ve çimlenmeyi geciktirdiği görülmüştür (Önal Aşçı ve Üney, 2016). Ancak bitkiler topraktan, sudan ve havadan zorunlu besin elementlerinin yanında sodyum bileşiğini de bünyelerine almaktadır (Karaman ve Kaya, 2015). Bu sebeple topraktaki etkisinin tespit edilmesi için saksı denemesi gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmaların bazılarında kullanılan bitki türüne bağlı olarak bitkilerin gübre ile olan temasında gübreden kaynaklı zarar görmediği belirtilmiştir (Li ve Zhou vd., 2003; Ryu vd. 2012; Gold vd., 2018). Bu amaçla farklı oranlarda strüvit dozu belirlenerek tere (*Lepidum sativum*) ve roka (*Eruca sativa*) gibi hızlı büyüeyebilen iki bitki üzerinde aynı koşullarda bitki gelişimleri gözlemlenmiştir. Saksı denemesinin sonucunda bitki çeşidine ve strüvit miktarına bağlı olarak farklı oranlarda geliştiği görülmüştür. Bu sonuç ise her bitkinin amonyum, potasyum, magnezyum ve sodyum gibi elementlere farklı miktarlarda ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Tere bitkisi için 0,5 gr strüvit ve roka bitkisi için ise 1,5 gr strüvit miktarında yaş ağırlık, kuru ağırlık, yaş boy ve kök uzunluğu bakımından en iyi gelişim oranlarına sahip olduğu görülmüştür. Tere bitkisi için kontrole göre yaş ağırlık, kuru ağırlık, yaş boy ve kök uzunluğu gelişimleri sırasıyla % 501, % 495, % 137, % 207 artış göstermiştir. Roka bitkisi için ise kontrole göre yaş ağırlık, kuru ağırlık, yaş boy ve kök uzunluğu gelişimleri sırasıyla % 495, % 511, % 152, % 254 artış göstermiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçların

elde edildiği görülmüştür (Li ve Zhou, 2003; Yetilmezsoy vd., 2009, Yetilmezsoy vd., 2013; Uysal vd., 2014; Ryu vd., 2012; Yetilmezsoy vd., 2018; Gold vd., 2018).

Yıllık açığa çıkan evsel arıtma çamurları miktarı net olarak bilinmemektedir. Ancak 1,38 milyon ton/ yıl olduğu tahmin edilmektedir (Aksu, 2008; Uzun ve Bilgili, 2011). Atık suların arıtımında ortaya çıkan arıtma çamurları, arıtılmadan çevreye verildiklerinde çevrede hasar oluşturabilecek katı-sıvı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Yüksek miktarda organik madde, besin elementi, patojen mikroorganizma ve çok miktarda su içerdikleri için arıtılmaları gerekmektedir. Ancak çamur bertaraf işlemleri arıtma tesisinin toplam yatırım maliyetinin % 20-30' unu, işletme maliyetinin ise % 50'sini oluşturmaktadır (Yıldız vd., 2009). Bu çalışmada atık çamurun anaerobik olarak değerlendirilmesinden önce PEF sistemi kullanılarak dezentegrasyon işlemi sonucunda elde edilen yüksek organik madde içeriğine sahip çamur kullanıldığında anaerobik arıtım performansında artış gözlemlenmiştir. Ayrıca anaerobik çürümeye yüksek azot ve fosfor içeriğine sahip çamurun ayrışması ile sıvı faza geçen azot ve fosfor yüklerinin artması en önemli problemlerdendir. Bu çalışmada anaerobik arıtım öncesi çamurdaki azot ve fosfor geri kazanım amacı ile alındığı için anaerobik çürümeye için azot ve fosfor yükleri azaltılmıştır. Bu sayede anaerobik çıkış suyundan kaynaklı işletim problemlerinin minimize edileceği düşünülmüştür. Anaerobik çıkış suyundan azot ve fosfor giderimi için ek arıtıma ihtiyaç duyulmayacaktır.

Bu tez çalışmasında ise PEF ön arıtım tekniği kullanılarak arıtma çamurlarından azot ve fosfor geri kazanımının yapılabileceği görülmüştür. Çalışma kademelerinde açığa çıkan bütün atıklar değerlendirilmiş ve sonuçta sıfır atık felsefesi ile arıtma çamurlarının değerlendirilebileceği gösterilmiştir. Arıtma sistemlerinin başarısı verimliliği yanında kullanılabilirliği ve maliyeti ile paralellik göstermektedir. Tez kapsamında önerilen arıtma sisteminin işletim maliyeti hesaplanmıştır. Arıtma sisteminde maliyetler PEF reaktör için elektrik maliyeti ve strüvit oluşumu için kimyasal maliyetidir. Bu maliyetlerin toplamı 3,8 €/kg'dır. Buna karşın arıtma sisteminin kazançları strüvit gibi değerli ürün ve anaerobik çürümeye sonrası oluşan metan gibi enerji kaynağıdır. Ayrıca anaerobik çürümeye işlemi için gerekli yüksek sıcaklık PEF reaktörü sonrası çamurun ısınması

nedeniyle gerekmemektedir. Bu da PEF arıtımı sonrası ham çamurun ısıtma gereksinimi olmadığı için kazanç sağlanmaktadır. Ayrıca strüvit gübresi, metan ve ısı gereksinim maliyetleri değerlendirildiğinde 4,52 €/kg'dır bir kazanç elde edilmektedir. Sonuç olarak PEF sistemini içeren bütünleşik çamur arıtım yöntemi çamur işletim maliyeti tesis maliyetinin % 50 sini oluşturan diğer klasik çamur arıtım yöntemleri ile kıyaslandığında işletim maliyeti yönünden oldukça önemli katkılar sağladığı görülmektedir. Bu önerilen sistemde işletim maliyeti neredeyse sıfırlanarak kazanç elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada PEF ön arıtım tekniği ile azot ve fosfor geri kazanımı ve akabinde çamurun anaerobik çürüme performansı değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda hem strüvit oluşumu hem de çamurun anaerobik çürütülmesi açısından önemli kazançlar sağlanabileceği gösterilmiştir. PEF ön arıtım tekniği ile arıtma çamurlarından strüvit şeklinde azot ve fosfor geri kazanım çalışmalarına literatürde henüz rastlanmamıştır. Bu çalışmanın bütüncül bir yaklaşımda önerilmesi arıtma çamurlarının arıtılmasında ve geri kazanımında önemli bir kaynak oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aksu, T., 2008. Isparta Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinde Oluşan Çamurun Bertaraf Stratejilerinin Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Anderson, G.K., Yang, G., 1992. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. *Water Environment Research*. 64, 53-59.
- Andrews, G., 2018. Gardening and Water Quality Protection: Understanding Nitrogen Fertilizers. Oregon State University Extension Service.
- APHA, AWWA, WEF., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. American Public Health Association, American Water Work Association. Water Environment Federation: Washington, DC.
- Appels, L., Baeyens, J., Degre`ve, J., Dewil, R., 2008. Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Aludge. *Progress in Energy and Combustion Science*.
- Arakane , M., Imai ,T., Murakami , S., Takeuchi , M., Ukita , M., and Higuchi T., Sekine, M., 2007. Determination of Optimum Operating Parameters on Phosphorus Recovery in MAP Process Using Solubilized Excess Sludge with Subcritical Water Process. *Proceeding of Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities*. Antalya, Turkey.
- Asgharipour, M.R., Sirousmehr, A.R., 2012. Comparison of Three Techniques for Estimating Phytotoxicity in Municipal Solid Waste Compost. *Scholars Research Library. Annals of Biological Research*.
- Atay, Ş., Akbal, F., 2016. Classification and Effects of Sludge Disintegration Technologies Integrated into Sludge Handling Units: An Overview.
- Avcı, Y., 2015. Phosphorus Recovery As a Struvite From Sewage Sludge Applying Box -Behnken Experimental Design Method. Graduate School of Natural and Applied Sciences. Dokuz Eylül University.
- Avrupa Birliği Başkanlığı, Dışişleri Bakanlığı, 2003. Avrupa Birliği Müktesebatının Üstlenilmesine İlişkin Türkiye Ulusal Programı. https://www.ab.gov.tr/_196.html
- Aydın, M.E., Kara, G., 2006. Organize Sanayi Atıksularının Zehirliliği. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*. Konya.
- Ayol, A., 2005a. Enzymatic Treatment Effects on Dewaterability of Anaerobically Digested Biosolids-I: Performance Evaluations. *Process Biochemistry*.

- Ayol, A., Filibeli, A., Sır, D., Kuzyaka, E., 2007. Arıtma Çamurlarının Biyolojik Dezentegrasyonu: Enzimatik Arıtımın Çamur Minimizasyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji. İzmir.
- Atwater, J.W., Jasper, S., Mavinic, D.S., Koch, F.A., 1983. Experiments Using Daphnia to Measure Landfill Leachate Toxicity. Water Research.
- Babu, V.S., Kumar, S.S., Murali, R.V., Rao, M.M., 2011. Investigation and Validation of Optimal Cutting Parameters for Least Surface Roughness in EN24 with Response Surface Method. International Journal of Engineering, Science and Technology.
- Baier, U., Schmidheiny, P., 1997. Enhanced Anaerobic Degradation of Mechanically Disintegrated Sludge. Water Science and Technology.
- Baldan Pakdil, N., Filibeli, A., 2007. Arıtma çamurlarında fosfor salınmasını etkileyen parametrelerin Box-Wilson deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmesi. Su Kirlenmesi Kontrolü. İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi.
- Banks, E., Chianelli, R., Korenstein, R., 1975. Crystal chemistry of struvite analogs of the type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ (M^+ : potassium (1^+), rubidium (1^+), cesium (1^+), thallium (1^+), ammonium (1^+). Inorganic Chemistry.
- Barak, P., Stafford, A., 2006. Struvite: A Recovered And Recycled Phosphorusfertilizer. In: Proceedings of the Wisconsin Fertilizer, Agrilime and PestManagement Conference. Madison, Wisconsin.
- Barat, R., Bouzas, A., Marti, N., Ferrer, J., Seco, A., 2009. Precipitation Assessment in Wastewater Treatment Plants Operated for Biological Nutrient Removal: A Case Study in Murcia, Spain. Journal of Environmental Management.
- Barral, M.T., Paradelo, R., 2011. A Review on the Use of Phytotoxicity as a Compost Quality Indicator. Dynamic Soil, Dynamic, Plant. Global Science Books.
- Bassett, H., Bedwell, W. L. 1933. Studies of phosphates. Part I. Ammonium Magnesium Phosphate and Related Compounds. Journal of Chemical Society. 854–871.
- Baş, C., 2010. Cevap Yüzeyi Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. İstatistik Anabilim Dalı. Ankara.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F., 1997. Phosphate Removal in Anaerobic Liquors by Struvite Crystallization Without Addition of Chemicals: Preliminary Results. Pergamon. Elsevier Science.

- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., and Cecchi, F., 2000. Struvite Crystallization: A Feasible and Reliable Way to Fix Phosphorus in Anaerobic Supernatants. *Water Research*, 34, 3033–3041.
- Ben Omar, N., Entrena, M., and Gonz'ales-Muñoz, M.T., 1994. Effects of pH and Phosphate on the Production of Struvite by *Myxococcus Xanthus*. *Geomicrobiology Journal*. 12, 81–90.
- Berg, U., Schaum, C., 2005. Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Sludge Ashes Applications in Germany and Northern Europe. *Proceeding of First National Sludge Symposium NSS, Izmir*.
- Beyhan, M., Kaçikoç, M., 2014. Evaluation of Water Quality from the Perspective of Eutrophication in Lake Eğirdir, Turkey. *Water, Air and Soil Pollution*.
- Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S., Beckie, R.D., 2007. A Solubility and Thermodynamic Study of Struvite. *Environmental Technology*.
- Biau, D.J., Jolles, B.M., MD, Porcher, R., 2010. P Value and the Theory of Hypothesis Testing, An Explanation for New Researchers. *Clinical Orthopaedics and Related Research*.
- Bolat, İ., Kara, Ö., 2017. Bitki Besin Elementleri: Kaynakları, İşlevleri, Eksik ve Fazlalıkları. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi. Journal of Bartın Faculty of Forestry*. 218-228.
- Bolton JR, Bircher KG, Tumas W and Tolman CA, 2001. Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure and Applied Chemistry*. 73, 627–637.
- Bougrier, C., Delgene` s, J.-P.,Carre`re, H., 2006. Combination of Thermal Treatments and Anaerobic Digestion to Reduce Sewage Sludge Quantity and Improve Biogas Yield. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Bouropoulos, N.C., and Koutsoukos, P.G., 2000. Spontaneous Precipitation of Struvite from Aqueous Solutions. *Journal of Crystal Growth*. 213, 381–388.
- Bowden, J.W., Nagarajah, S., Barrow, N.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1980. Describingthe Adsorption of Phosphate, Citrate and Selenite on a Variable Charge Mineralsurface. *Australian Journal of Soil Research*. 18, 49–60.
- Braak, E., Auby, S., Piveteau, S., Marie-Line, F., 2016. Phosphorus Recycling Potential Assessment by a Biological Test Applied to Wastewater Sludge. *Environmental Technology*.
- Bressan, R.A., 2008. Stres Fizyolojisi 591-620. *Bitki Fizyolojisi*. Palme Yayıncılık, Ankara.

- Bridger, G.L., Salutsky, M.L., and Starosika, R., 1961. Metal Ammonium Phosphates As Fertilizers. 140th Meeting of the American Chemical Society. Chicago, Illinois.
- Brooks, R., 1970. Heat Treatment of Sewage Sludge. *Water Pollution Control*.
- Buchanan J. R., Mote C. R. and Robinson R. B., 1994. Thermodynamics of Struvite Formation. *American Society of Agricultural Engineers*. 37(2), 617-621.
- Buchynska, A., 2017. Phosphorus Recovery Through Struvite Precipitation: Testing of Parameters Which Enhance Phosphorus Recovery. Norwegian University of Life Sciences. Faculty of Environmental Science and Technology. Department of Environmental Sciences. Master's Thesis. Norway.
- Burns, R.J., Finlayson, B., 1982. Solubility Product of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate at Various Temperatures. *The Journal of Urology*.
- Butz P., Tauschner B., 2002. Emerging technologies: Chemical Aspects. *Food Research International*. 35, 279-284.
- Buyana, T., 1997. *Molecular Physics*. World Scientific.
- Capdevielle, A., Sy'korová, E., Biscans, B., Béline, F., Daumer, M.L., 2013. Optimization of Struvite Precipitation in Synthetic Biologically Treated Swine Wastewater—Determination of the Optimal Process Parameters. *Journal of Hazardous Materials*.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2004. Improvement of Anaerobic Digestion Operation and Digested Sludge Characteristics Using Chemical and Thermal Pretreatment. In: 10th world congress of Anaerobic Digestion, Montreal, Canada.
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I., 2010. Pretreatment Methods to Improve Sludge Anaerobic Degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*.
- Cartmell, E., Clay, S., Smith, R., Withey, S., 2004. Application of Mechanical Pre-Treatments for Improving The Digestibility of Waste Activated Sludge. *Proceedings 10th World Congress Montre' al. Canada*.
- Catti, M., Ferraris, G., Franchini-Angela, M., 1977. The Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Competition Between Coordination and Hydrogen Bonds Locality: Synthetic Note: Displacement Parameters from ICSD, Biso (H1) Invented. *Acta Crystallographica*. 3449-3452.
- Chen, M., Graedel, T.E., 2015. The Potential for Mining Trace Elements from Phosphate Rock. *Journal of Cleaner Production*. 9, 337-346.

- Choi, H., Jeong S.W., Chung, Y., 2006. Enhanced Anaerobic Gas Production of Waste Activated Sludge Pretreated by Pulse Power Technique. *Bioresource Technology*. 97, 198–203.
- Choi, H.B., Hwang, K.Y., Shin, E.B., 1997. Effects on Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Pre-Treatment. *Water Science Technology*.
- Chu, C.P., Feng, W.H., Chang, B.W., Chou, C.H., Lee, D.J., 1999. Reduction in Microbial Density Level Through Freezing and Thawing. *Water Research*.
- Chu, J.P., Lee, D.J., 2004. Effect of Pre-Hydrolysis on Floc Structure. *Journal of Environmental Management*.
- Coe, F.L., Evan, A., Worcester, E., 2005. Kidney Stone Diseases. *The Journal of Clinical Investigations*, 115, 2598–2608.
- Coleman, L.C., Robertson, B.T., 1981. Nahpoite Na_2HPO_4 , A New Mineral from the Big Fish River Area, Yukon Territory. *Canadian Mineralogist. Journal of the Mineralogical Association of Canada*. 373-376.
- Cornel, P., Schaum, C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science and Technology*, 59, 6, 10691076.
- Crystal Impact, 2019. www.crystalimpact.com Erişim Tarihi: 19.04.2019
- Çelen, İ., Türker, M., 2001. Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents. *Environmental Technology*.
- Çelen, İ., Buchanan, R.J., Burns, R.T., Robinson, R.B., Raman, D.R., 2007. Using a Chemical Equilibrium Model to Predict Amendments Required to Precipitate Phosphorus As Struvite in Liquid Swine Manure. *Water Research*. 1689-1696.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., Meesschaert, B., 2015. Global Phosphorus Scarcity and Full-scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Dahiru, T., 2008. P Value, A True Test Of Statistical Significance? A Cautionary Note. *Annals of Ibadan Postgraduate Medicine*.
- David, W.I.F., 2004. Powder Diffraction: Least-Squares and Beyond. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Rietveld, H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*.
- Davis, M., 2015. Atıksu Mikrobiyolojisi Su ve Atıksu Mühendisliği Tasarım Esasları ve Uygulamaları. *Water and Waste Water Engineering*. Editör: Toröz, İ., Övez, S. Ankara. Nobel Yayınevi.

- Demir, Ö., Aksu, B., Özsoy, Y., 2017. İlaç Formülasyonu Geliştirilmesinde Deney Tasarımı (DoE) Seçimi ve Kullanımı. Marmara Pharmaceutical Journal.
- Demir, S., 2013. Box–Behnken Dizaynı İle Maya Endüstrisi Atıksularından Elde Edilen Map'in Bitki Besin Elementi Alımı Üzerine Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi. Isparta.
- Demircioğlu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi: Optimum Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları. Tarım Makinaları Bilimi Dergisi. İzmir.
- Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J. Degrève, J., 2007. Peroxidation Enhances the Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Biosolids, Journal of Hazardous Materials.
- Dinar, A., Schwabe, K., 2015. Handbook of Water Economics. Edward Elgar Publishing.
- Dinnebier, R., Scardi, P., Madsen, I., Rietveld, H., Izumi, F., Ikeda, T., Stephens, P.W., Huq, A., Rodríguez-Carvajal, J., Cox, D.E., Scarlett, N.V.Y., Madsen, I.C., Cranswick, L.M.D., David, W.I.F., Dušek, M., Petricek, V., Wunschel, M., van Smaalen, S., 2001. Rietveld Refinement from Powder Diffraction Data. Commission On Powder Diffraction International Union Of Crystallography.
- Doğan, S., Aygün, A., Argun, M.E., Esmeray, E., 2018. Optimization of Struvite Precipitation for Landfill Leachate Treatment. Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering.
- Doolittle, P., 2014. Ascorbic Acid Method for Phosphorus Determination. University of Wisconsin Madison.
- Doyle, J.D., Oldring, K., Churchley, J., Parsons, S.A., 2002. Struvite Formation and the Fouling Propensity of Different Materials. Water Research.
- Doyle, J.D., Philp, R., Churchley, J., Parsons, S.A., 2000. Analysis of Struvite Precipitation in Real and Synthetic Liquors. Institution of Chemical Engineers.
- Durrant, A.E., M.D., Stratful, I., Lester, J.N., 1999. Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use As a Raw Material by the Phosphate Industry. Environmental Technology. 7, 749-758.
- Ebbers, B., Ottosen, L.M., Jensen, P.E., 2015. Electrodialytic Treatment of Municipal Wastewater and Sludge for the Removal of Heavy Metals and Recovery of Phosphorus. Electrochimica Acta, Elsevier.

- Edahwati, L., Sutiyono, S., Perwitasari, D.S., Muryanto, S., Jamari, J., Bayuseno, A.P., 2016. Effects of the Optimised pH and Molar Ratio on Struvite Precipitation in Aqueous System. Web of Conferences.
- Elliott, A., Mahmood, T., 2007. Pretreatment Technologies for Advancing Anaerobic Digestion of Pulp and Paper Biotreatment Residues. Water Research.
- Emekçi, E., Apan, M., Kara, T., 2005. Tuzluluğun Bitki Gelişimine Etkisi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 118-125.
- Engelhart, M., Krüger, M., Kopp, J., Dichtl, N., 1999. Effects of Disintegration on Anaerobic Degradation of Sewage Sludge in Downflow Stationary Fixed Film Digester. II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste Barcelona.
- Erden, G., Filibeli, A., 2009. Ultrasonic Pre-Treatment of Biological Sludge: Consequences for Disintegration, Anaerobic Biodegradability, and Filterability. Society of Chemical Industry. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.
- Erden, G., Filibeli, A., 2010. Ozone Oxidation of Biological Sludge: Effects on Disintegration, Anaerobic Biodegradability, and Filterability. American Institute of Chemical Engineers. Environmental Progress & Sustainable Energy.
- Eskicioğlu, C., Kennedy, K.J., Droste, R.L., 2006. Characterization of Soluble Organic Matter of WAS Before And After Thermal Pretreatment. Water Research.
- Fang, H.H., Liu, H., 2002. Effect of pH on Hydrogen Production from Glucose by a Mixed Culture. Biosource Technology.
- Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brand, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., Dos Reis, P.S., Souza, A.S., Dos Santos, W.N.L., 2017. Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. Analytica Chimica Acta.
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A., 2009. Anaerobik Arıtma. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, 2006s, İzmir.
- Filibeli, A., Erden, G., 2006. Arıtma Çamuru Miktarının Azaltılması ve Özelliklerinin İyileştirilmesi Amacıyla Yapılan Ön İşlemler. Su Kirlenmesi Kontrolü. İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi.
- Friedrich, W., Knipping, P., von Laue, M., 1913. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Annals of Physics.

- Frost, R.L., Palmer, S.J., Xi, Y., 2011. A Raman Spectroscopic Study of the Mono-Hydrogen Phosphate Mineral Dorfmanite $\text{Na}_2(\text{PO}_3\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and In Comparison with Brushite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 132-136.
- Gachovska, T.K., Subbiah, J., Thippareddi, H., Marx, D., Williams, F., 2013. Inactivation of E.Coli Affected by Medium Conductivity in Pulsed Electric Field. The Institute of Electrical and Electronics Engineers.
- Gadekar, S., Pullammanappallil, P., 2010. Validation and Applications of a Chemical Equilibrium Model for Struvite Precipitation. *Environmental Modeling and Assessment*. 201-209.
- Galván-D'Alessandro, L., Carciochi, R.A., 2017. Fermentation Assisted by Pulsed Electric Field and Ultrasound: A Review. *Journal Fermentation*.
- Ganrot, Z., Dave, G., Nilsson, E., 2007. Recovery of N and P from Human Urine Byfreezing, Struvite Precipitation and Adsorption to Zeolite and Active Carbon. *Bioresource Technology*. 98, 3112–3121.
- Geng, Y., Zhang, B., Dud, L., Tanga, Z., Lia, Q., Zhoua, Z., Yina, X., 2016. Improving Methane Production During the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Cao-Ultrasonic Pretreatment and Using Different Seed Sludges. *Procedia Environmental Sciences*.
- Ghosh, G., Mohan, K., Sarkar, A., 1996. Characterization of Soil-Fertiliser P Reactionproducts and their Evaluation As Sources of P for Gram (*Cicer arietinum* L.). *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 46, 71–79.
- Giesen, A., 2009a. Presentation: Precovery with the Crystalactor Process. Presentation in Baltic 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 2830, 2009. Berlin.
- Giesen, A., van der Molen, J.G., 1996. The Crystalactor: Wastewater Treatment by Crystallization Without Waste Production. Technical Report. Netherlands.
- Gong, W., Li, Y., Luo, L., Luo, X., Cheng, X., Liang, H., 2018. Application of Struvite-MAP Crystallization Reactor for Treating Cattle Manure Anaerobic Digested Slurry: Nitrogen and Phosphorus Recovery and Crystal Fertilizer Efficiency in Plant Trials. *International Journal Environmental Research and Public Health*.
- Güney, K., Weidelenner, A. and Krampe, J., 2008. Phosphorus Recovery from Digested Sewage Sludge As MAP by the Help of Metal Ion Separation. *Water research*.
- Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.-P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., Walter, F., 2008. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the Potassium Equivalent of Struvite-A New Mineral. *European Journal of Mineralogy*.

- Han, G.H., Hur, H.G., Kim, S.D., 2006. Ecotoxicological Risk of Pharmaceuticals From Wastewater Treatment Plants in Korea: Occurrence and Toxicity To *Daphnia Magna*.
- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Freche, M., Pibouleau, L., 2011. Temperature Impact Assessment on Struvite Solubility Product: a Thermodynamic Modeling Approach. *Biochemical Engineering Journal*.
- Hao, X.D., Wang, C.C., Lan, L., van Loosdrecht, M.C.M., 2008. Struvite Formation, Analytical Methods and Effects of pH and Ca^{2+} . *Water Science and Technology*.
- Heinzmann, B., 2009. P-Recovery in Berlin from Pilot Scale Experiments to Large Scale Application. Presentation in Baltic 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice.
- Herald, E., F Rahmawati, F., Putra, H., Putra, D.P., 2017. Application of Quantitative XRD on the Precipitation of Struvite from Brine Water. *Materials Science and Engineering*.
- Hermann, L. 2009a. Recovery of Phosphorus from Wastewater Treatment. A review.
- Hermann, L. 2009b. Prec recovery from Sewage Sludge Ashes by Thermochemical Treatment. Presentation in Baltic 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September.
- Hill, R.J., Howard, C.J., 1985. Peak Shape Variation in Fixed-Wavelength Neutron Powder Diffraction and Its Effect on Structural Parameters Obtained by Rietveld Analysis. *Journal of Applied Crystallography*.
- Hong, S.M., Park, J.K., Lee, Y.O., 2004. Mechanisms of MW Irradiation Involved in the Destruction of Fecal Coliforms From Biosolids. *Water Research*.
- Hou, L., Ji, D., Zang, L., 2018. Inhibition of Anaerobic Biological Treatment: A Review. *Earth and Environmental Science*.
- How Can Chemical Equilibrium Help You? <https://www.mineql.com/> Erişim Tarihi: 14.02.2016
- Huang, H., Liu, J., Ding, L., 2015. Recovery of Phosphate and Ammonia Nitrogen from the Anaerobic Digestion Supernatant of Activated Sludge by Chemical Precipitation. *Journal of Cleaner Production*. 102, 437-446.
- Hunter, B.A., Howard, C.J., 1998. Lhpm A Computer Program For Rietveld Analysis of X-Ray And Neutron Powder Diffraction Patterns. Australian Nuclear Science And Technology Organization. Lucas Heights Research Laboratories.

- Inagaki, N., Suzuki, S., Takemura, K., Miyata, A., 1997. Enhancement of Anaerobic Sludge Digestion by Thermal Alkaline Pre-treatment. Proceedings of the Eighth International Conference on Anaerobic Digestion. Japonya.
- International Centre for Diffraction Data, 2019. Erişim Tarihi: 14.02.2019 www.icdd.com
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P., Parsons, S.A., 2002. Potential Phosphorus Recovery by Struvite Formation. Water Research 36, 1834-1842.
- Jia, G., Zhang, H., Krampe, J., Muster, T., Gao, B., Zhu, N., Jin, B., 2017. Applying A Chemical Equilibrium Model for Optimizing Struvite Precipitation for Ammonium Recovery from Anaerobic Digester Effluent. Journal of Cleaner Production.
- Johnston, A.E., and Richards, I.R., 2003. Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. Soil Use and Management.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J., 2002. MW Heating Applications in Environmental Engineering-A Review. Resources, Conservation and Recycling.
- Kapustin, Y.L., Pudovkina, Z.V., Bykova, T.Y., 1982. Dorfmanite, A New Mineral. International Geology Review. 111-115.
- Karaman, R., Kaya, M., 2015. Mercimeğe (Lens esculanta Moench) Uygulanan Farklı Klor Tuzu ve Dozlarının Kimi İlk Gelişme Özelliklerine Etkisi. Tarım Bilimleri dergisi. Journal of Agricultural Sciences.
- Kawai, Y., Ikegami, H., Sato, N., Matsuda, A., Uchino, K., Kuzuya, M., Mizuno, A., 2010. Industrial Plasma Technology. Wiley-VCH. Weinheim.
- Kern, J., Heinzmann, B., Markus, B., Kaufmann, N., Soethe, N. and Engels, C. 2008. Recycling and Assessment of Struvite Phosphorus from Sewage Sludge, Agricultural Engineering International.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The Anaerobic Digestion of Solid Organic Waste. Waste Management.
- Kim, J., Park, C., Kim, T.K., Lee, M., Kim, S., Kim, S.E.W., Lee, J., 2003. Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge. Journal Of Bioscience And Bioengineering.
- Kim, M., Han, D., Kim, D., 2015. Selective Release of Phosphorus and Nitrogen from Waste Activated Sludge with Combined Thermal and Alkali Treatment. Bioresource Technology. 190, 522-528.
- Kimyasal Madde Fiyatı Bilgisi, Fosforik Asit (H₃PO₄), 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019. www.labor.com.tr

- Kimyasal Madde Fiyatı Bilgisi, Magnezyum Klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019. www.turalab.com
- Kimyasal Madde Fiyatı Bilgisi, Sodyum Hidroksit (NaOH , Kostik), 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019. www.sigmaaldrich.com
- Knezevic, Z., Mavinic, D.S., Anderson, B.C., 1995. Pilot Scale Evaluation of Anaerobic Codigestion of Primary and Pretreated Waste Activated Sludge. Water Environment Research.
- Koch, F.A., Mavinic, D.S., Yonemitsu, N. and Britton, A.T. 2009. Fluidized Bed Wastewater Treatment. US 7622047 B2.
- Kofina, A. N., & Koutsoukos, P. G. (2005). Spontaneous Precipitation of Struvite from Synthetic Wastewater Solutions. Crystal Growth and Design, 489–496.
- Koners, U., Toepfl, S., Heinz, V., Camacho, P., Ginestet, Knorr, P. Knorr, D., 2004. Application of Pulsed Electric Field Treatment for sludge reduction on waste water treatment plants. 2nd European Pulsed Power Symposium. International Society on Pulsed Power Applications.
- Kopplow, O., Barjenbruch, M., Heinz, V., 2004. Sludge Pretreatment with Pulsed Electric Fields. Water Science and Technology.
- Koutsopoulos, S., 2002. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Crystals: A Review Study on the Analytical Methods. Wiley Periodicals.
- Kraber, S., 2013. How to Get Started with Design Expert Software? Stat-Ease, Minneapolis.
- Kuscu, O.S., Sponza, D.T. 2005. Performance of Anaerobic Baffled Reactor (ABR) Treating Synthetic Wastewater Containing P-Nitrophenol. Enzyme and Microbial Technology. 888–895.
- Kuscu, Ö.S., Eke, E., 2015. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by a Pulsed High-Voltage Discharge Process; Process Optimization and Combination with Fe^{+2} and H_2O_2 . Society of Chemical Industry. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.
- Kvick, A., 2017. X-Ray Diffraction. Materials Science Applications. European Synchrotron Radiation Facility. Elsevier. Grenoble, France.
- Kwon, G., Kang, J., Nam, J., Kim, Y., Jahng, D., 2017. Recovery of Ammonia Through Struvite Production Using Anaerobic Digestate of Piggery Wastewater and Leachate of Sewage Sludge Ash. Environmental Technology.
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019 <http://www.mikrotestcihazlari.com>

- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<http://www.unitermlab.com>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://radwag.com>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://tr.hach.com>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://www.binder-world.com>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://www.grantinstruments.com>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://www.sigma-zentrifugen.de>
- Laboratuvar Cihazları Görselleri ve Bilgileri, 2019. Erişim Tarihi: 22.04.2019
<https://www.vacuubrand.com>
- Lay, J.J., Li, Y.Y., Noike, T., Endo, J. and Ishimoto, S., 1997. Analysis of Environmental Factors Affecting Methane Production from High-Solids Organic Waste. *Water Science and Technology*. 36, 6-7, 493-500.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A., 2007. Impact of Reactor Operation on Success of Struvite Precipitation from Synthetic Liquors. *Environmental Technology*. 28, 11, 1245-1256.
- Le Corre, K.S., Jones, E.V., Hobbs, P., Parsons, S.A., 2009. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 39, 433-477.
- Le Corre, K-S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S-A., 2005. Impact of Calcium on Struvitecrystal Size, Shapeand Purity. *Journal of Crystal Growth*.
- Lee, D.H., Behera, S.K., Kim, J., Park, H.S., 2009b. Methane Production Potential of Leachate Generated from Korean Food Waste Recycling Facilities: A Lab Scale Study. *Waste Management*. 29, 876-882.
- Lee, H.Y., Uhm, H.S., Choi, H., Jung, Y.J., Kang, B.K., Yoo, H.C., 2003. Underwater Discharge and Cell Destruction by Shockwaves. *Journal of the Korean Physical Society*. 42, 880-884.
- Lee, I.S., E. Rittmann, B., 2011. Effect of Low Solids Retention Time and Focused Pulsed Pre-Treatment on Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. *Bioresource Technology*. 2542-2548.

- Lee, I.S., Parameswaran, P., Alder, M.J., Rittmann, B.E. 2010. Feasibility of Forced Pulsed Treated Waste Activated Sludge As a Supplemental Electron Donor for Denitrification. *Water Environment Research*. 2315–2323.
- Lee, S-h., Kumar, R., Jeon, B-H., 2016. Struvite Precipitation Under Changing Ionic Conditions in Synthetic Wastewater: Experiment and Modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Lee, C.G., Alvarez, P.J.J., Kim, H.G., Jeong, S., Lee, S., Lee, K.B, Lee, S.H., Choi, J.W., 2018. Phosphorous Recovery from Sewage Sludge Using Calcium Silicate Hydrates. *Chemosphere*. 1087-1093.
- Lefevere, B., Beelen, V., Lefoulon, A., Van Den Hende, S., 2015. Analysis of Dissolved Ammonium (NH_4^+). *EnAlgae*.
- Levlin, E., 1998. Sustainable Sludge Handling Metal Removal and Phosphorus Recovery. <http://www.energiomiljo.org/kth/Polishproject/JPS3s73.pdf>
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Young, B., 2019. A New Thermodynamic Approach for Struvite Product Quality Prediction. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L., 2003. Recovery of Ammonium-Nitrogen from Landfill Leachate As a Multi-Nutrient Fertilizer. *Ecological Engineering*.
- Lindorfer, H., Kirchmayr, R., Braun, R., 2006. Self-Heating of Anaerobic Digesters Using Energy Crops. *Water Science and Technology*.
- Lira-Hernández, I. A., Barrientos-Hernández, F. R., Pérez-Labra, M., García-Mercado, A. M., Romero-Serrano, J. A., 2016. Comments about Rietveld Analysis and Tolerance Factor: Y Doped BaTiO_3 . *Preprints*. www.preprints.org
- Liu X., Hu Z., Wang J., Wen G., 2014. Effect of Hydraulic Retention Time and Seed Material on Phosphorus Recovery and Crystal Size from Urine in an Air-Agitated Reactor. *Water Science and Technology*.
- Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W., Li, J., 2008. Prediction of Methane Yield at Optimum pH for Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Bioresource Technology*. 99, 882–888.
- Liu, X., Tao, Y., W, G., Kong, F., Zhang, X., Hu, Z., 2016. Influence of Soil and Irrigation Water pH on the Availability of Phosphorus in Struvite Derived from Urine Through a Greenhouse Pot Experiment. *Agricultural and Food Chemistry*. 64, 3324-3329.
- Liu, C., Huang, Y., Shen, W., Cui, J., 2001. Kinetics of Hydroxyapatite Precipitation at pH 10 to 11. *Biomaterials*. 301-306.

- Liu, Y.H., Rahman, M.M., Kwag, J.H., Kim, J.H., Ra, C.S., 2011. Eco-friendly Production of Maize Using Struvite Recovered from Swine Wastewater As a Sustainable Fertilizer Source. *Asian-Australian Journal of Animal Science*. 24, 1699–1705.
- Loeffler, M., Schmidt, W., Schuhmann, R., Röttering, A. 2001. Treatment of Sewage Sludge with Pulsed Electric Fields. *International Conference on Pulsed Power Applications Gelsenkirchen*. 27-29.
- Lozano, J.A.F., Sanvicente, L., 2002. Multinutrient Phosphate-Based Fertilizers from Seawater Bitterns. *Interciencia Caracas*.
- Lu, X., Shih, K., Li, X.Y., Liu, G., Zeng, E.Y., Wang, F., 2016. Accuracy and Application of Quantitative X-Ray Diffraction on the Precipitation of Struvite Product. *Water Research*.
- Luff, B.B., Reed, R.B., 1980. Thermodynamic Properties of Magnesium Potassium Orthophosphate Hexahydrate. *Journal of Chemical and Engineering Data*.
- Maekawa, T., Liao, C., Freng, X., 1995. Nitrogen and Phosphorus Removal for Swine Wastewater Using Intermittent Aeration Batch Reactor Followed by Ammonium Crystallization Process. *Water Research*. 2643-2650.
- Manohar, M., Joseph, M.J., Selvaraj, T., Sivakumar, D., 2013. Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools. *International Journal of Scientific and Engineering Research*.
- Massey, M.S., Davis, J.G., Ippolito, J.A., Sheffield, R.E., 2009. Effectiveness of recovered Magnesium Phosphates as Fertilizers in Neutral and Slightly Alkaline Soils. *Journal of Agronomy*. 323–329.
- Melia, P.M., Cundy, A.B., Sohi, S.P., Hooda, P.S., Busquets, R., 2017. Trends in the Recovery of Phosphorus in Bioavailable Forms from Wastewater. *Chemosphere*. 381-395.
- Merlo, R., 2011. Struvite Formation and Control Evaluation. Brown and Caldwell. San Jose/Santa Clara Water Pollution Control Plant. California.
- Metcalf ve Eddy, 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Mc Graw Hill, New York.
- Miles, A., Ellis, T.G., 2001. Struvite Precipitation Potential for Nutrient Recovery from Anaerobically Treated Wastes.
- Mocker, M., Löh, I., Stenzel, F., 2011. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge. http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2011_wm/2011_WM_751_766_Mocker.pdf Erişim tarihi: 14.02.2019.

- Moerman, W., Carballab, M., Vandekerckhovec, A., Derycked, D., Verstraeteb, W., 2009. Phosphate Removal in Agro-Industry: Pilot- and Full-Scale Operational Considerations of Struvite Crystallization. Water Research.
- Montag, D., Gethke, K. and Pinnekamp, J. 2007. A Feasible Approach of Integrating Phosphate Recovery as Struvite at Waste Water Treatment Plants. Proceedings of the IWA Specialist Conference: Moncton, New Brunswick, Canada, June. Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy.
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., 1998. Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies. The Science of the Total Environment. Elsevier.
- Mukaka, M.M., 2012. Statistics Corner: A guide to Appropriate Use of Correlation Coefficient in Medical Research. Malawi Medical Journal. 69-71.
- Muryanto S, Bayuseno A P., 2014. Influence of Cu^{2+} and Zn^{2+} As Additives on Crystallization Kinetics and Morphology of Struvite. Powder Technology.
- Müller, J.A., Winter, A. ve Stunkmann, G., 2004. Investigation and Assessment of Sludge Pre-Treatment Processes. Water Science and Technology. 97-104.
- Münch, E., Barr, K., 2000. Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams. Water Research. 151-159.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson Cook, D.C., 2009. Response Surface Methodology. Process and Product Optimization Using Designed Experiments. Third Edition. Wiley.
- Nah, I., Kang, Y., Hwang, K., Song, W., 2000. Mechanical Pretreatment of Waste Activated Sludge For Anaerobic Digestion Process. Water Research.
- Nawa, Y. 2009. Prec recovery in Japan the PHOSNIX Process. A Poster from Baltic 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L., 2003. Struvite Precipitation in Anaerobic Swine Lagoon Liquid: Effect of pH and Mg:P Ratio and Determination of Rate Constant. Bioresource Technology.
- Nieminen, J., 2010. Phosphorus Recovery and Recycling From Municipal Wastewater Sludge. Aalto University. School of Science and Technology', Department of Civil and Environmental Engineering. A Master of Science Thesis Submitted for inspection in Espoo.
- Ocak, H.H., 2005. Hidroksiapatit Kristalizasyonunun Biblok Kopolimerlerle Kontrolü. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

- Ohlinger, K.N., R. J. Mahmood, R.J., 2003. Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model. World Water and Environmental Resources Congress in Philadelphia.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D., 1998. Predicting Struvite Formation in Digestion. Water Research. 3607–3614.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, JR. L.Y., McCarty, P. L. 1979. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. Water Research. 485-492.
- Oziembłowski, M., Kopeć, W., 2005. Pulsed Electric Fields (PEF) As An Unconventional Method of Food Preservation. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences. 31-35.
- Önal Aşçı, Ö., Üney, H., 2016. Farklı Tuz Yoğunluklarının Macar Fiğinde (*Vicia pannonica* Crantz) Çimlenme ve Bitki Gelişimine Etkisi. Akademik Ziraat Dergisi. 29-34.
- Öncel, I., Üstün, S., Keleş, Y., 2004. Bitki Fizyolojisi Laboratuvar Klavuzu. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye Yayınları. 48.
- Özdikicierler, O., Eren, İ., 2016. Optimizasyon ve Modelleme Süreçlerinde Cevap Yüzey Metodu Yaklaşımı. Türkiye 12. Gıda Kongresi. 5-7 Ekim. Edirne.
- Öztürk, İ., 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları. Su Vakfı.
- Pal, M., 2017. Pulsed Electric Field Processing: an Emerging Technology for Food Preservation. Journal of Experimental Food Chemistry.
- Pe´rez-Elvira, S.I., Diez, P.N., Fdz-Polanco, F., 2006. Sludge Minimisation Technologies. Reviews in Environmental Science and BioTechnology.
- Peltola, R.J., Laine, V.H., Kautola, H., Kymalainen, M.A.L., 2004. Impact Grinding As Pre-Treatment Method for Biowaste and Sludge. 10th World Congress Montre´ al, Canada.
- Penaud, V., Delgenes, J.P., Moletta R., 1999. Thermo-Chemical Pretreatment of a Microbial Biomass: Influence of Sodium Hydroxide Addition on Solubilization and Anaerobic Biodegradability. Enzyme Microbial Technology.
- Petzet, S., Cornel, P., 2009. Preccovery from Sewage Sludge and Sewage Sludge Ashes. Presentation in Baltic 21. Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management.
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R. J., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y., 2011. Ultrasonic Pretreatment Of Sludge: A Review. Ultrasonics Sonochemistry.

- Pinnekamp, J., Montag, D., Gethke, K., Herbst, H. 2007. Rückgewinnung Eines Schadstofffreien, Mineralischen Kombinationsdüngers MAP aus Abwasser und Klärschlamm.
- Pino-Jelcic, S.A., Hong, S.M., Park, J.K., 2006. Enhanced Anaerobic Biodegradability and Inactivation of Fecal Coliforms and Salmonella Spp. In Wastewater Sludge by Using Microwaves. Environmental Research
- Qiao, W., Wang, W., Xun, R., Lu, W., Yin, K., 2008. Sewage Sludge Hydrothermal Treatment by MW Irradiation Combined with Alkali Addition. Journal of Materials Science.
- Qin B., Pothakamury U.R., Vega H., Martin O., Barbosa-Canovas G.V., Swanson B.G., 1995. Food Pasteurization Using High Intensity Pulsed Electric Fields. J. Food Tech. 49, 12, 55-60.
- Quass, D. W., 1997. Pulsed Electric Field Processing in The Food Industry. A status Report on Pulsed Electric Field. Electric Power Research Institute. 23-35.
- Ravishankar, S., Zhang, H., Kempkes, M.L., 2008. Pulsed Electric Fields. Food Science and Technology International. 429.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B. A., Lettinga, G., Field, J. A. 1997. Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions. Water Science and Technology. 65-72.
- Regy, S., Mangin, D., Klein, J-P., Lieto, J., 2001. Phosphate Recovery by Struvite Precipitation in a Stirred Reactor. Phosphate Recovery in Waste Water by Crystallization. Central Europe Energy Partners.
- Remmen, K., Niewersch, C., Wintgens, T., Yüce, S., Wessling, M., 2017. Effect of High Salt Concentration on Phosphorus Recovery from Sewage Sludge and Dewatering Properties. Journal of Water Process Engineering. Elsevier.
- Ren, H-Y., Liu, B-F., Kong, F., Zhao, L., Ren, N., 2015. Hydrogen and Lipid Production from Starch Wastewater by Co-Culture of Anaerobic Sludge and Oleaginous Microalgae with Simultaneous COD, Nitrogen and Phosphorus Removal. Water Research.
- Rittmann, B.E., Lee, H.S., Zhang, H., Alder, J., Banaszak J.E., Lopez, R., 2008. Full-Scale Application of Focused-Pulsed Pre-Treatment for Improving Biosolids Digestion and Conversion to Methane. Water Science and Technology.
- Rittmann, B.E., Mayer, B., Westerhoff, P., Edwards, M., 2011. Capturing the Lost Phosphorus. Chemosphere. 846-853.
- Roentgen, W.C., 1895. Über eine neue Art von Strahlen. In: Sitzungsbericht der Würzburg Physik und Medicin Gesellschaft.

- Ronteltap, M., 2009. Phosphorus Recovery from Source Separated Urine Through the Precipitation of Struvite. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. The degree of Doctor of Technical Sciences. Switzerland, Zürich.
- Ryu, H.D., Lee, S.III., 2016. Struvite Recovery from Swine Wastewater and Its Assessment as a Fertilizer. Environmental Engineering Research.
- Ryu, H.D., Limb, C.S., Kang, M.K., Lee, S.III., 2012. Evaluation of Struvite Obtained from Semiconductor Wastewater as a Fertilizer in Cultivating Chinese Cabbage. Journal of Hazardous Materials.
- Saktaywin, W, Tsuno, H, Nagare, H, Soyama, T, 2005. Advanced Sewage Treatment Process with Excess Sludge Reduction and Phosphorus Recovery. Water Research.
- Salerno M.,B. , Lee, H.S., Parameswaran, P., E. Rittmann, B. 2009. Using a Pulsed Electric Field as a Pretreatment for Improved Biosolids Digestion and Methanogenesis. Water Environment Research. 831-839.
- Sathasivan, A., 2016. A. Biological Phosphorus Removal Processes for Wastewater Treatment. Water and Wastewater Treatment Technologies. Encyclopedia of Life Support Systems. <http://www.eolss.net> (Erişim Tarihi: 11.02.2016).
- Schaum, C. 2007. Procedure for a Future Sewage Sludge Treatment: Sewage sludge Conditioning and Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge Ash. Techniques for Precovery from Wastewater, Sewage Sludge 98 and Sewage Sludge Ashes an Overview. Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. Berlin.
- Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N. 2005. Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash. 9 12 August 2005. Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment. Johannesburg, South Africa.
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G. and Lijmbach, A.C.M., 2001. Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry.
- Schulze-Rettmer, R., 1991. The Simultaneous Chemical Precipitation Of Ammonium and Phosphate in the Form of Magnesium-Ammonium-Phosphate. Water Science and Technology.
- Selim, Sh.M., Zayed, M.S., Atta, H.M., 2012. Evaluation of Phytotoxicity of Compost During Composting Process. Nature and Science.
- Shamsi, K., Sherkat, F., 2009. Application of Pulsed Electric Field in Non-Thermal Processing of Milk. Asian Journal of Food and Agro-Industry. 216-244.

- Shen, Y., Ogejo, J.A., Bowers., K.E., 2011. Abating The Effects of Calcium on Struvite Precipitation in Liquid Dairy Manure. American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Shiba, N.C., Ntuli,F., 2017. Extraction and Precipitation of Phosphorus from Sewage Sludge. Waste Management.
- Shih, K., Yan, H., 2016. The Crystallization of Struvite and Its Analog (K-Struvite) from Waste Streams for Nutrient Recycling. Environmental Materials and Waste.
- Shin, H.S., Lee, S.M., 1998. Removal of Nutrients in Wastewater by Using Magnesium Salts. Environmental Technology. 283-290.
- Song, Y., Yuan, P., Zheng, B., Peng, J., Yuan, F., Gao, Y., 2007. Nutrients Removal and Recovery by Crystallization of Magnesium Ammonium Phosphate from Synthetic Swine Wastewater. Chemosphere. 319-324.
- Speece, R.E. 1996. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater. Tennessee: Archaea Press.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2001. Conditions Influencing the Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate. Water Research. 4191-4199.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- SUSAN, 2008. SUSAN Newsletter. Erişim Tarihi: 14.02.2019 http://www.susan.bam.de/publications/0801_newsletter_susan.pdf
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., 2007. Removal and Recovery of Phosphorous from Swine Wastewater by Demonstration Crystallization Reactor and Struvite Accumulation Device. Bioresource Technology.
- Sülük, K., Tosun, İ., Ekinci, K., 2017. Co-Composting of Two-Phase Olive-Mill Pomace and Poultry Manure with Tomato Harvest Stalks. Environmental Technology.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, KI., Bildan, LNS., 1997 Effects of Thermochemical Pretreatment on the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. Water Science and Technology.
- Tang, B., Yu, L., Huang, S., Luo, J., Zhuo, Y., 2010. Energy Efficiency of Pre-Treating Excess Sewage Sludge with MW Irradiation. Bioresource Technology.
- Taylor, A., Frazier, A., Gurney, E., 1963. Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates. Transactions of the Faraday Society.

- Thapa, S., Ha, T.Y., Lee, H., Adelodun, A.A., Min, J.Y., 2018. Recovery of Ammonium Ion As Struvite from Flue Gas Scrubbing Wastewater. *Journal of Material Cycles and Waste Management*.
- Tiquia, S.M., 1999. Evaluating Phytotoxicity of Pig Manure from the Pig-on-Litter System. *Agricultural Research and Development Center. ABD*.
- Toby, B.H., 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction*.
- Tong, C. H., Yang, X. E., & Pu, P. M., 2003. Degradation of Aquatic Ecosystem in the Catchment of Mu-Ge Lake and Its Remediation Countermeasures. *Journal of Soil and Water* www.royalhaskoningdhv.com
- Tünay, O., Kabdaslı, I., Orhon, D., Kolçak, S., 1999. Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters. *Water Science and Technology*. 225-228.
- Tyagi, V.K., Lo, S. 2013. Sludge: A Waste or Renewable Source for Energy and Resources Recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 708-728.
- Tyagi, V.K., Lo, S.L., 2011. Application of Physico-Chemical Pretreatment Methods to Enhance the Sludge Disintegration and Subsequent Anaerobic Digestion: An up to Date Review. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*.
- Uludag-Demirer, S., Othman, M., 2009. Removal of Ammonium and Phosphate from the Supernatant of Anaerobically Digested Waste Activated Sludge by Chemical Precipitation. *Bioresource Technology*.
- Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD). Council Directive 91/271/EEC. 1991.
- Urdalen, I. 2013. Polyphosphate Accumulating Organisms Recent Advances in the Microbiology of Enhanced Biological Phosphorus Removal.
- Uysal, A., Demir, S., Sayılğan, E., Eraslan, F., Küçükyumuk, Z., 2014. Optimization of Struvite Fertilizer Formation Frombaker's Yeast Wastewater: Growth and Nutrition of Maize and Tomato Plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 3264–3274.
- Uysal, A., Tuncer, D., Kır, E., Sardohan Köseoğlu, T., 2017. Recovery of Nutrients from Digested Sludge as Struvite with A Combination Process of Acid Hydrolysis and Donnan Dialysis. *Water Science and Technology*.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D., Demirer, G.N., 2011. Anaerobik Olarak Çürütülmüş Arıtma Çamurlarından Strüvit Çöktürmesiyle Nütrient Geri Kazanımı. *Su Kirlenmesi Kontrolü İTÜ Dergisi*. 25-32.

- Uzun, P., Bilgili, U., 2011. Arıtma Çamurlarının Tarımda Kullanılma Olanakları. Journal of Agricultural Faculty of Uludag University. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 135-146.
- Valo, A., Carrère, H., Delgenès, J.P., 2004. Thermal, Chemical and Thermo-Chemical Pre-Treatment of Waste Activated Sludge for Anaerobic Digestion, Journal of Chemical Technology and Biotechnology.
- Wang, J.; Burken J.G.; Zhang X.J.; Suampalli R., 2005. Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH. Journal of Environmental Engineering.
- Wang, W., Williams, J.M., 1988. Screening and Biomonitoring of Industrial Effluents Using Phytotoxicity Tests. Environmental Toxicology and Chemistry.
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimization of the Anaerobic Digestion of Agricultural Resources. Bioresource Technology.
- Weemaes, M., Verstraete, W., 1998. Evaluation of Current Wet Sludge Disintegration Techniques. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.
- Weideler, A., Brechtel, K., Maier, W., Krampe, J., Rott, U. (2005) Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge as MAP. IWA/WISA Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment. Johannesburg, South Africa.
- Weideler, A., Maier, W., Krampe, J., 2007. Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge. Water Environment Federation Technical Exhibition Conference.
- Westerman, P-W., 2009. Phosphorus Recovery from Concentrated Wastewater with a Continuous-Flow Struvite Crystallizer. Research Report Environment. North Carolina State University. April.
- Whitaker, A., Jeffery, J. W., 1970. The Crystal Structure of Struvite, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica.
- Wiench, D.M., Jansen, M., 1983. Kristallstruktur von Wasserfreiem Na_2HPO_4 , Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 95-101.
- Woo, B., Goldhardt, J., 2015. Ultrasonic Sludge Disintegration is a “Bubbly” Solution for an Anaerobic Digestion or BNR Process. OVIVO, USA.
- Wouters, P.C., Dutreux, N., Smelt, J.P.P.M., Lelieveld, H.L.M. 1999. Effects of Pulsed Electric Fields on Inactivation Kinetics of *Listeria innocua*. Applied and Environmental Microbiology.

- Wu, Y., Zhou, S., 2012. Improving the Prediction of Ammonium Nitrogen Removal Through Struvite Precipitation. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Xu, D.c., Zhong, C.q., Yin, K.h., Peng, S.h., Zhu, T.t., Cheng, G., 2017. Alkaline Solubilization of Excess Mixed Sludge and the Recovery of Released Phosphorus as Magnesium Ammonium Phosphate. *Bioresource Technology*.
- Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G., Shao, L., 2012. Recovery of Phosphorus as Struvite from Sewage Sludge Ash. *Journal of Environmental Sciences*.
- Xu, K., Li, J., Zheng, M., Zhang, C., Xie, T., Wang, C., 2015. The Precipitation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate for P and K Recovery from Synthetic Urine. *Water Research*.
- Xu, K., Wang, C., Liu, H., Qian, Y., 2011. Simultaneous Removal of Phosphorus and Potassium from Synthetic Urine Through the Precipitation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate. *Chemosphere*.
- Yan, H., Shih, K., 2016. Effects of Calcium and Ferric Ions on Struvite Precipitation: A New Assessment Based on Quantitative X-ray diffraction Analysis. *Water Research*. 310-318.
- Yang, R.J., Li, S.Q., Zhang, Q.H., 2004. Effects of Pulsed Electric Fields on the Activity of Enzymes in Aqueous Solution. *Food Chemistry and Toxicology. Journal Of Food Science*.
- Yang, X. E., Wu, X., Hao, H. L., He, Z. L., 2008. Mechanisms and Assessment of Water Eutrophication. *Journal of Zhejiang University Science*. 197–209.
- Yang, S., Jin, P., Wang, X., Zhang, Q., Chen, X., 2016. Phosphate Recovery Through Adsorption Assisted Precipitation Using Novel Precipitation Material Developed from Building Waste: Behavior and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 246-254.
- Yetilmezsoy, K., Kocak, E., Akbin, H.M., Özçimen, D., 2018. Utilization of struvite Recovered from Highstrength Ammonium-Containing Simulated Wastewater As Slow-Release Fertilizer and Fireretardant Barrier. *Environmental Technology*.
- Yetilmezsoy, K., Sapci-Zengin, Z., 2009. Recovery of Ammonium Nitrogen from the Effluent of UASB Treating Poultry Manure Wastewater by MAP Precipitation As a Slow Release Fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*.
- Yetilmezsoy, K., Sertyeşilışık, B., Kocak, E., Sapci-Zengin, Z., 2009. Ameliorative Effect of Different Doses of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Precipitate Recovered from the Effluent of UASB Treating Poultry Manure Wastewater: Growth of *Lolium perenne*. *Journal of Food, Agriculture and Environment*.

- Yetilmezsoy, K., Türkdoğan, F.I., Günay, A., Yılmaz, T., Kaleli, M., 2013. Medicinal Plants Grown In Soil Amended With Struvite Recovered From Anaerobically Pretreated Poultry Manure Wastewater. *The Journal of Animal and Plant Sciences*. 23-1, 261-270.
- Yi, W., Lo, K.V., Mavinic, D.S., Liao, P.H., and Koch, F., 2005. The Effects of Magnesium and Ammonium Additions on Phosphate Recovery from Greenhouse Wastewater. *Journal of Environmental Science and Health*. 363-374.
- Yiğit, N.Ö., Mazlum, S., 2006. Kesikli İşletim Durumunda Kimyasal Çöktürme İşlemiyle Atıksudan Fosfat Geri Kazanım Potansiyeli. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 116-124.
- Yıldız, Ş., Yılmaz, E., Ölmez, E., 2009. Evsel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri: İstanbul Örneği. *Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*. Haziran. İstanbul.
- Yılmazel Y.D., Uysal A., Demirer, G.N., 2011. Recovery of Nutrients from Anaerobic Co Digestion Effluents of Poultry Manure and Sewage Sludge as Struvite. *Nutrient Recovery and Management*.
- Yu, Q., Lei, H.Y., Li, Z., Li, H.L, Chen, K., Zhang, X.H., Liang, R.L., 2010. Physical and Chemical Properties of Waste-Activated Sludge After MW Treatment. *Water Research*.
- Yuan, Z., Pratt, S., Batstone, D., 2012. Phosphorus Recovery from Wastewater Through Microbial Processes. *Current Opinion in Biotechnology*.
- Zabranska, J., Dohanyos, M., Jenicek, P., Kutil, J., Cejka, J., 2006. Mechanical and Rapid Thermal Disintegration Methods of Enhancement of Biogas Production-Full Scale Applications. *IWA Specialized Conference: Sustainable Sludge Management: State of The Art, Challenges And Perspectives*. Moscow, Russia.
- Zdybiewska, M.W., Kula, B., 1991. Removal of Ammonia Nitrogen by The Precipitation Method, On The Example Of Some Selected Waste Waters. *Water Science and Technology*.
- Zhang, D., Chen, Y., Jilani, G., Wu, W., Liu, W., Han, Z., 2012. Optimization of Struvite Crystallization Protocol for Pretreating the Swine Wastewater and Its Impact on Subsequent Anaerobic Biodegradation of Pollutants. *Bioresource Technology*. Elsevier.
- Zhang, H., 2010. Sludge Treatment to Increase Biogas Production. *Royal Institute of Technology. Department of Land and Water Resources Engineering*. Stockholm, Sweden.

Zhang, H., Banaszak J.,E., Parameswaran, P., Alder, J., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann B. E., 2009. Focused-Pulsed Sludge Pre-Treatment Increases the Bacterial Diversity and Relative Abundance of Acetoclastic Methanogens in a Full-Scale Anaerobic Digester.

Zhang, T., Jiang, R., Deng, Y., 2017. Phosphorus Recovery by Struvite Crystallization from Livestock Wastewater and Reuse as Fertilizer: A Review. Chapter from the Book Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. Intech Open Science.

Zucconi, F.M., Pera, A, Forte, M., De Bertoldi, M., 1981b. Evaluating toxicity of Immature Compost. 54-57.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ekin EKE
Doğum Yeri ve Yılı : Uşak, 1988
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ekin_eke@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Uşak Yabancı Dil Ağırlıklı Lise, 2006
Lisans : SDÜ, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği

Mesleki Deneyim

Devrim Altın Çevre Danışmanlık Mühendislik 2013-2014

Yayınlar

- Kuscu O.S., Eke E., 2012. Zeytinyağı Üretim Prosesi Sonrası Açığa Çıkan Karasuyun Yüksek Gerilimli Darbe Tekniği ile Arıtımı. CEVKOS, İstanbul.
- Kuscu O.S., Eke E., 2014. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by a Pulsed High-Voltage Discharge Process; Process Optimization and Combination with Fe^{+2} and H_2O_2 . Journal of. Chemical Tegnology and Biotechnology, DOI 10.1002/jctb.4406.
- Kuşçu, Ö.S., Eke, E., Çört, N., 2015. Evsel ve Endüstriyel Arıtma Çamurlarının Karakteristik Özelliklerinin Değerlendirilmesi. 7.Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY'2015), 14-16.10. Gazianatep/Türkiye.
- Kuşçu, Ö.S., Çört, N., Eke, E., 2015. Darbeli Elektrik Alan (PEF) Tekniği ile Arıtma Çamurlarının Anaerobik Stabilizasyon Öncesi Önartıtımı 7.Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY'2015), 14-16.10. Gazianatep/Türkiye.
- Eke E., Kuscu O.S., 2015. Zeytin Karasuyunun Modifiye Yüksek Gerilimli Darbe Tekniği ile Arıtımı. Ulusal Çevre Kongresi, 23.10.2015. Afyon/Türkiye.

Kuscu, O.S., Eke, E., Gürdinç, M., Yıldırım, F., Uluca, T., 2018. COD and Nutrient Removal from Wastewater by Duckweed (*Lemna Minor* L.). 6th Academia Scientific Meeting International Congress of Agriculture and Environment. Proceeding Book. Antalya.

Kuscu, O.S., Eke E., 2018. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Sewage Sludge and Struvite Production. Academia Journal of Engineering and Applied Sciences, ICAE. Special Issue. 2587-1897.

