



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Akışkan Yataklı Reaktörde Anaerobik Çürütücü Üst  
Sularından Strüvit Çöktürmesi İle Nütrient Geri Kazanımı**

Yüksek Lisans Tezi

**Mervenur Kılıç**

Haziran 2023



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Akışkan Yataklı Reaktörde Anaerobik Çürütücü Üst  
Sularından Strüvit Çöktürmesi İle Nutrient Geri Kazanımı**

Yüksek Lisans Tezi

**Mervenur Kılıç**

Danışman

**Prof. Dr. Erkan Şahinkaya**

Haziran 2023

## TEZ JÜRİSİ ONAYI

Mervenur KILIÇ tarafından hazırlanan “Akışkan Yataklı Reaktörde Anaerobik Çürütücü Üst Sularından Strüvit Çöktürmesi İle Nutrient Geri Kazanımı” başlıklı bu yüksek lisans tezi, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

### JÜRİ ÜYELERİ

### İMZA

#### **Tez Danışmanı:**

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA  
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

#### **Üyeler:**

Doç. Dr. Adem YURTSEVER  
Kurumu: İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Dr. Öğr. Üyesi Işık ÇOBAN  
Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA  
Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 30/ 05/ 2023

## BEYANLAR

### Yazım ve Kaynak Gösterme Kılavuzu Beyanı

Danışmanlığımda yazılan bu tezin APA yazım ve kaynak gösterme kılavuzunda belirtilen kurallara uygun olarak yapılandırıldığı ve bu kılavuzun metin içi kaynak gösterme standartlarının bu tezde tutarlı olarak uygulandığı tarafımdan incelenerek teyit edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

### Etik İkelere Sadakat Beyanı

Hazırladığım bu tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

İmza

Mervenur KILIÇ

## ÖZET

### Akışkan Yataklı Reaktörde Anaerobik Çürütücü Üst Sularından Strüvit Çöktürmesi İle Nütrient Geri Kazanımı

Kılıç, Mervenur

Yüksek Lisans Tezi, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

Haziran, 2023

Bu çalışmada anaerobik çürütme sonrası azot ve fosfor açısından zengin olan çürütücü üst sularından akışkan yataklı reaktör kullanılarak strüvit (MAP) çöktürmesi ile nütrient geri kazanımı araştırılmış ve strüvit çöktürmesini etkileyen parametreler incelenmiştir. Çalışmada anaerobik çürütme üst suyunu simüle edecek şekilde 750 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$  (53,57 mmol/L), 100 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$  (3,22 mmol/L) ve 116 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$  (4,84 mmol/L) içeren sentetik anaerobik çürütücü üst suyu hazırlanmıştır. Sentetik atıksuda  $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$  molar oranı 1,5/16,6/1 şeklindedir. Çalışma üç aşamada sürdürülmüş olup, ilk olarak hidrolik bekletme süresi (HRT) 15 dakika ile başlatılmış ve ardından aşamalı olarak 10, 5 ve 2,5 dakikaya düşürülmüştür. Bu aşamadaki her bir HRT değeri için analiz sonuçları incelendiğinde nütrient giderimi bakımından ciddi farklar olmadığı gözlemlenmiş olup, 2,5 dakika hidrolik bekleme süresinde dahi yüksek performansta strüvitin çöktürülebileceği gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında  $\text{Mg}^{2+}$  miktarının strüvit çökeltme performansına etkisinin incelenmesi için HRT 2,5 dakikada sabit tutularak  $\text{Mg}/\text{P}$  molar oranı 1/1, 1,5/1 ve 2/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. En yüksek  $\text{NH}_4\text{-N}$  ve  $\text{PO}_4\text{-P}$  giderim verimi,  $\text{Mg}/\text{P}$  molar oranı 2 olduğunda elde edilmiş olup, giderim verimleri, sırasıyla, yaklaşık %38 ve 99,7 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, bir önceki aşama esas alınarak  $\text{Mg}/\text{P}$  molar oranı 1,5/1 olarak hazırlanan sentetik atıksuya 1000 mg/L değerinde asetat ilave edilerek sistem performansına etkisi incelenmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, asetat ilavesinin yapıldığı ve yapılmadığı sentetik atıksuda  $\text{PO}_4\text{-P}$  giderim verimi %99'un üzerinde kalmıştır. Böylece uçucu yağ asidi varlığının strüvit çöktürme performansına herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Oluşan strüvit çökeleği

XRD cihazında incelenmiş olup, %90'nın üzerinde kristal yapıya sahip olduğu ve az miktarda safsızlıkların olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Akışkan yataklı reaktör; anaerobik çürütme üst suyu; fosfor geri kazanımı; nütrient geri kazanımı; strüvit



## ABSTRACT

### Nutrient Recovery From Anaerobic Digester Supernatant Using A Fluidized-Bed Reactor

Kılıç, Mervener

Master Thesis, Department of Environmental and Energy Systems Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

June, 2023. 44 Pages.

This study investigated nutrient recovery by struvite precipitation from anaerobic digester supernatant containing nitrogen and phosphorus at high concentrations using a fluidized-bed reactor. The molar ratio of  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  in synthetic wastewater was kept constant at 1.5/16.6/1, and the effects of three different parameters affecting struvite precipitation were tested. In the first phase, hydraulic retention time (HRT) in the system was reduced from 15 min to 2.5 min. No significant differences were detected in the nutrient removal performances at the investigated HRTs, and struvite could be precipitated at high performances even at an HRT of 2.5 min. In the second stage, the impact of Mg/P molar ratio on struvite precipitation performance was evaluated, and the system was fed at the molar ratios of 1/1, 1.5/1 and 2/1 at 2.5 min HRT. The highest  $NH_4-N$  and  $PO_4-P$  precipitation performances were around 38% and 99.7%, respectively, at an Mg/P molar ratio of 2. In the last stage, the impact of volatile fatty acid presence on the system performance was investigated by adding 1000 mg/L acetate to the synthetic wastewater at an Mg/P molar ratio of 1.5/1. Observing above 99%  $PO_4-P$  removal efficiency both in the presence and absence of acetate confirmed that VFA may not have adverse impact on struvite precipitation performance. The struvite precipitate formed was examined in the XRD device and it was observed that it had a crystal structure of over 90% and a small amount of impurities.

**Keywords:** anaerobic digester supernatant; fluidized-bed reactor; nutrient recovery; phosphorus recovery; struvite

## TEŞEKKÜRLER

Tez alıőmamın yrtlmesi sırasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA' ya, laboratuvar deneylerimde ve tez yazımında bana yardımcı olan Tülay Yılmaz'a, XRD ve ICP analizlerinde bana yardımcı olan ve makale yazımında desteklerini esirgemeyen Dr. Recep PARTAL'a, Dr. Öğr. Üyesi Emrah ŐIK'a, Dr. Özgür DOęAN'a ve Prof. Dr. Mehmet KİTİŐ'e ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemen eőime, anneme ve babama teőekkür ederim.

**Haziran, 2023**

**Mervenur KILIÇ**

# İÇİNDEKİLER

TEZ JÜRİSİ ONAYI.....	iii
BEYANLAR.....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜRLER .....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER TABLOSU .....	xii
KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 STRÜVİT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ .....	2
1.1.1 Strüvit Çökelme İşlemini Etkileyen Faktörler .....	4
<i>pH'nın strüvit oluşumuna etkisi .....</i>	4
<i>Sıcaklığın strüvit oluşumuna etkisi .....</i>	5
<i>Reaksiyon süresinin strüvit oluşumuna etkisi.....</i>	5
<i>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranının strüvit oluşumuna etkisi .....</i>	6
<i>Mg<sup>2+</sup> Kaynağı'nın strüvit oluşumuna etkisi .....</i>	6
<i>Yabancı İyonların strüvit oluşumuna etkisi .....</i>	6
1.1.2 Strüvit Geri Kazanım Teknolojileri.....	7
<i>Ostara Prosesi .....</i>	7
<i>Multiform Harvest Prosesi .....</i>	9
<i>Crystalactor Prosesi .....</i>	11
<i>PHOSNIX Prosesi .....</i>	12
<i>AIRPREX Prosesi .....</i>	14
<i>NuReSys Prosesi .....</i>	15
<i>ANPHOS Prosesi .....</i>	16
<i>PHOSPAQ Prosesi .....</i>	17
1.1.3 Strüvit Çöktürme Prosesi ile Fosfor ve Azot Giderim Uygulamaları.....	18
2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE HEDEFLERİ.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1 Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması .....	20

3.2	Akışkan Yataklı Reaktör .....	21
3.3	Strüvit Çöktürmesi ve Uygun Koşulların Belirlenmesi .....	23
3.4	Deneylerde Çalışılan Analizlerin Bilgileri .....	25
3.4.1	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N Analizi.....	25
3.4.2	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P Analizi .....	26
3.4.3	Sertlik Analizi.....	27
3.4.4	Mg <sup>2+</sup> Analizi .....	27
3.4.5	Strüvit Kristallerinin Karakterizesi .....	27
3.4.6	Visual MINTEQ .....	28
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	28
4.1	Strüvit Çöktürmesinde Optimum HRT Değerinin Belirlenmesi .....	28
4.2	Strüvit Çöktürmesinde Mg <sup>2+</sup> 'un Çökelme Performansına Etkisinin İncelenmesi .....	40
4.3	Uçucu Yağ Asitlerin Strüvit Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi .....	45
5.	SONUÇLAR.....	46
	KAYNAKÇA.....	47

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Strüvit ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) kristallerinin yüzde ağırlık bakımında içeriği .....	3
Tablo 2. Strüvit oluşumunda reaksiyon sürelerinin değişimi ve giderim yüzdeleri ....	5
Tablo 3. İşletme Koşulları (sıcaklık: $\sim 25^\circ C$ pH reaktör girişi:8,5 reaktör içi: 8,3) .....	23
Tablo 4. Farklı reaktörler kullanarak yapılan strüvit ve fosfor geri kazanım çalışmaları ve performans özeti .....	33
Tablo 5. Asetat bulunması ve bulunmaması durumunda $PO_4-P$ ve $NH_4-N$ giderim verimleri.....	45



## ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1. İstenmeyen strüvit oluşumu sebebiyle tıkanan boru (Fattah, 2012) .....	3
Şekil 2. Ostara prosesinin şematik gösterimi (Britton vd. (2009) ve Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır) .....	8
Şekil 3. Ostara PEARL prosesi şematik gösterimi (Lee, 2018'den uyarlanmıştır) .....	9
Şekil 4. Multiform Harvest prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır) .....	10
Şekil 5. Crystalactor prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır) .....	12
Şekil 6. PHOSNIX prosesinin şematik gösterimi (Ueno ve Fujii (2001)'den uyarlanmıştır) .....	13
Şekil 7. AirPrex prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd., 2019 'den adepte edilmiştir) .....	15
Şekil 8. NuReSys prosesinin şematik gösterimi (Desmidt vd. (2014)'den uyarlanmıştır) .....	16
Şekil 9. ANPHOS prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır) .....	17
Şekil 10. ANPHOS prosesi neticesinde elde edilen strüvit (Langeveld, 2019) .....	17
Şekil 11. PHOSPAQ prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır) .....	18
Şekil 12. Akışkan yataklı reaktörün şematik görünümü .....	22
Şekil 13. Çalışmada kullanılan akışkan yataklı reaktörün görünümü .....	23
Şekil 14. Akışkan yataklı reaktörde strüvit birikimi .....	25
Şekil 15. Çalışmada alınan birkaç numunenin küvet test kiti ile amonyum azotu miktarının spektrofotometre cihazında ölçümü $\text{NH}_4^+$ - N analizi .....	26
Şekil 16. $\text{PO}_4$ kalibrasyonu .....	26
Şekil 17. Farklı HRT değerlerinde $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim veriminin değişimi (Giriş $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu 91 mg/L'dir.) .....	30
Şekil 18. Farklı HRT değerlerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin değişimi (Giriş $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 750 mg/L'dir.) .....	30
Şekil 19. Farklı HRT değerlerinde Mg giderim veriminin değişimi (Giriş Mg konsantrasyonu 116 mg/L'dir.) .....	31
Şekil 20. (a) Uygun HRT'nin belirlenmesi aşamasında reaktörde oluşan strüvit çökeleğinin görünümü (b) Reaktör kapatıldıktan 20 dakika sonrası .....	40
Şekil 21. Farklı Mg/P molar oranlarında $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim veriminin değişimi .....	42
Şekil 22. Farklı Mg/P molar oranlarında $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin değişimi .....	42
Şekil 23. Farklı Mg/P molar oranlarında Mg giderim veriminin değişimi .....	42
Şekil 24. (a) $\text{Mg}^{+2}/\text{PO}_4^{-3}$ molar oranı 1,5/1 de oluşturulan strüvit çökeleğinin XRD analizi sonucu (b) Ürünün Rietveld iyileştirme grafiği .....	44
Şekil 25. İkinci aşama sonucunda elde edilen strüvitin çökeltisinin görünümü .....	44

## KISALTMALAR

MAP : Magnezyum Amonyum Fosfat

HRT : Hidrolik Bekletme Süresi

Mg : Magnezyum

P : Fosfor

N : Azot

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> :Amonyum

PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> : Fosfat

FBR : Akışkan yataklı reaktör (Fluidized Bed Reactor)

CSTR : Devamlı karıştırılmalı tank reaktör (Continuously Stirred Tank Reactor)

XRD : X-Ray Diffraction

ICP : Inductively Coupled Plasma

## 1. GİRİŞ

Atıksularda bulunan nutrientlerin uygun bir şekilde giderimi olmaksızın alıcı ortama deşarjı ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Özellikle, fosforun alıcı su kütlelerine kontrolsüz deşarjı su kütlelerinde ötrofikasyon ile sonuçlanmaktadır (Ghosh vd., 2019). Fosforun atıksudan giderimi için birçok fiziko-kimyasal, biyolojik ve/veya hibrit yöntemler tercih edilmektedir (Bunce vd., 2018). MAP (magnezyum-amonyum-fosfat) ya da strüvit geri kazanımı olarak adlandırılan kimyasal yöntem; magnezyum, amonyum ve fosfatın belirli bir stokiyometrik molar oranında varlığı durumunda ( $Mg^{2+}:NH_4^+-N:PO_4^{3-}P = 1:1:1$ ) çökmesini amaçlamaktadır (Yetilmezsoy vd., 2017). Fosforun strüvit formunda geri kazanımı halihazırda idrar, yoğunlaştırılmış çamur, anaerobik olarak çürütülmüş atıksu ve hayvan atıkları dahil olmak üzere farklı atıklar üzerinde denenmiştir (Liu vd., 2021). Ayrıca, her bir litre atık başına 1000 mg civarında strüvit geri kazanım potansiyeli olduğu literatürde bildirilmiştir (Doyle ve Parsons, 2002).

Atıksu arıtma tesislerinin işletimi sırasında amaçlanmayan bir şekilde meydana gelen strüvit birikintileri pompa ve boru hatlarında tıkanıklara sebep olmaktadır (Uysal vd., 2010). Bu durum ayrıca sistemin genel olarak performansını düşürmekte ve işletme maliyetini arttırmaktadır. Bu sebeple strüvit geri kazanımı yapılması (özellikle mümkün ise anaerobik reaktör öncesinde, değil ise anaerobik reaktör ve susuzlaştırma sonrası süzöntü suyunda) hem nütrientlerin geri kazanımı hem de işletme maliyetinin ve sorunlarının azaltılması için önemli bir alternatiftir. Yapılan bir çalışmada, orta ölçekli bir arıtma tesisi için strüvit birikintilerinin remediasyonun bir yılda 100.000 ABD Dolarına mal olacağı bildirilmiştir (Baur vd., 2002). Strüvitin kontrollü bir biçimde geri kazanımı, pompa ve boru hatlarında tıkanıkları engellemenin yanı sıra tarım alanında gübre kaynağı olarak kullanımını kolaylaştırmaktadır (Fukumoto vd., 2011). Shim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, FBR'de domuz çiftliği atıksuyundan strüvit geri kazanımı sırasında elde ettikleri strüvitteki P yüzdesinin, piyasada bulunan fosfor gübrelerinden daha yüksek olduğunu rapor edilmiştir (Shim vd., 2020). Ayrıca atıksu arıtımı sırasında

üretilen çamur hacmi %49 oranında azaltılabileceğinden, çamur bertarafına olumlu katkı sağlayacağı bildirilmiştir (Woods vd., 1999).

Artan nüfus ile birlikte her geçen gün tarımsal üretim ve buna bağılı olarak ta gübre kullanımı artmaktadır. 2021 yılı TÜİK kimyasal gübre kullanımı verilerine göre, ülkemiz 12.546.543 ton [Azotlu (%21 N): 8.511.183 ton, Fosforlu (%17 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 3.726.914 ton ve Potaslı (%50 K<sub>2</sub>O): 30.8446 ton] kimyasal gübre kullanmıştır (“TÜİK - Veri Portalı”, 2021). Ülkemiz maalesef yurt dışından önemli miktarda fosfor gübresi ithal etmektedir. Ülkemizin 2015 yılı fiziki toplam olarak kimyasal gübrelerin ithalat miktarları 2.736.000 ton’dur (Eraslan vd., 2020).

Artan nüfus ile birlikte her geçen gün tarımsal üretim ve buna bağılı olarak gübre kullanımı da artış göstermektedir. Elde edilen çökeltinin gübre olarak kullanılması proses maliyetini düşürmek ile birlikte doğal kaynakların korunması yönünden çok fazla önem arz etmektedir.

Literatürde strüvit giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış olmakla birlikte, akışkan yataklı reaktörlerde sistem performansını etkileyen parametreler üzerine kapsamlı ve detaylı çalışmada sınırlı olup, bu çalışmada literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda FBR sistemi kullanarak yapılan strüvit çöktürme çalışmaları incelendiğinde 10 dakika hidrolik bekletme süresinin altında çok az sayıda çalışmanın bulunması çalışmayı özgün kılmaktadır. İlgili literatür dikkate alınarak anaerobik çürütme sonrası oluşan çürütücü üst suları simüle edilecek şekilde sentetik atıksu hazırlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler ileride pilot ölçekli ve sonrasında da tam ölçekli sistemlerin kurulmasında kullanılabilecektir.

## 1.1 STRÜVİT (MAP) ÇÖKTÜRMESİ

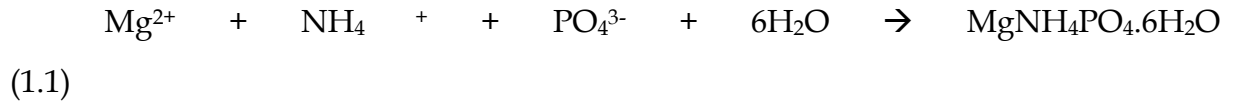
Atıksularda hem amonyağın hem de fosfatın gideriminin sağlanması için magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ilk defa 1939 senesinde denenmiştir. MAP çöktürmesinde yönelik olarak ilk çalışmalar, anaerobik proseslerde boru çeperlerinde ve ekipmanlarda amaçlanmayan çökelmelerin ve tıkanmaların önlenmesine

yöneliktir (Parsons vd., 2001; Demirbilek, 2002). İstenmeyen strüvit oluşumu sebebiyle tıkanan boru fotoğrafı Şekil 1’de verilmiştir.



**Şekil 1.** İstenmeyen strüvit oluşumu sebebiyle tıkanan boru (Fattah, 2012)

Strüvit, eşit molar derişimlerinde magnezyum ( $Mg^{2+}$ ), amonyum ( $NH_4^+$ ) ve fosfatın ( $PO_4^{3-}$ ) bir arada olmasıyla oluşmaktadır (Türker ve Çelen, 2007). Strüvitin molekül ağırlığı 245 g/mol ve 1 g amonyum azotu ile 18 g ağırlığında strüvit oluşmaktadır (Shin ve Lee, 1998). Strüvit oluşumunu ifade eden genel tepkime denklemi 1.1 bağıntısında verilmiştir (Doyle ve Parsons, 2002).



Strüvit ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) kristallerinin yüzde ağırlık bakımında içeriği Tablo 1.’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Strüvit ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) kristallerinin yüzde ağırlık bakımında içeriği (Durrant vd., 1999; Demirbilek, 2002)

İçerik	Strüvit kristali bileşenlerinin teorik % ağırlıkları
Mg	9,8
$NH_4$	7,3
$PO_4$	38,8

Strüvit çöktürmesi, diğer fosfor giderim uygulamalarına göre kolay uygulanabilir olması, fazla miktarda fosfat ve amonyak giderebilmesi, proses sonucunda elde edilen çökeltinin gübre olarak kullanılabilir olması, fosfat endüstrisinde bir ham madde olması ve çimentolarda bağlayıcı madde olarak kullanılması strüvit prosesinin farklı alanlarda kullanımının mümkün olduğunu göstermektedir (Kıvanç vd., 2011).

### 1.1.1 Strüvit Çökeltme İşlemini Etkileyen Faktörler

Strüvit çökeltme prosesini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, Mg<sup>+2</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> molar oranı, Mg kaynağı ve yabancı iyonlar.

#### *pH'nın strüvit oluşumuna etkisi*

pH, strüvit oluşum işlemini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çünkü, çözünürlük ve doyma ifadeleri pH'ya bağlıdır. (Liu vd., 2012). Strüvit çöktürme prosesinde pH'ın ayarlanması için çoğunlukla NaOH, CaOH veya MgOH<sub>2</sub> dozlaması gerçekleştirilir (Doyle ve Parsons, 2002). Magnezyum bazlı kimyasal ile dozlamamanın avantajı, çözeltinin çökeltme özelliğinin artması ve bu şekilde strüvit çökeltmesi ve geri kazanılması için gereken pH'ı düşebilmesidir (Münch ve Barr, 2001). pH ayarlaması için kullanılan bir başka yöntem ise çözeltinin havalandırılmasıdır. Havalandırma işlemi, karbondioksiti meydana çıkarır ve böylece çözeltinin karbonat kimyasını değiştirerek pH'ta artışa sebep olur (Doyle ve Parsons, 2002). Strüvit oluşumunda atıksu özelliklerine bağlı olarak en uygun pH'nın 6-8 değer aralığında olduğu belirlenmiştir (Stratful vd., 2001).

Hao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, %90'dan fazla strüvit içeriği elde ettikleri optimum pH aralığının saf su ile yapılan denemelerde 7.5 ile 9.0 arasında, musluk suyu ile yapılan çalışmalarda ise 7.0 ile 7.5 arasında olduğu belirtilmiştir (Hao vd., 2008). Kuşçu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, pulsed electric field (PEF) tekniği ile kanalizasyon çamurundan strüvit geri kazanımı

için optimum koşullar araştırılmıştır. Box-Behnken metodolojisi (BBD) ile pH'ın 8.5 ve  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranının 1,2/1/1,2 olduğu koşullarda %89,83  $NH_4-N$  ve %80,30  $PO_4-P$  giderim verimi sağlamışlardır. Ayrıca elde edilen çökeleğin %61,7 strüvit ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) ve %38,3 nahpoit ( $Na_2HPO_4$ ) içerdiğini bildirmişlerdir (Kuşçu ve Eke, 2021).

### *Sıcaklığın strüvit oluşumuna etkisi*

Sıcaklık, strüvit oluşumunu etkileyen diğer faktörler ile karşılaştırıldığında etkisi daha az olan bir faktördür. Sıcaklık, ürün çözünebilirliğini, reaksiyon sabitlerini ve pH'yı etkileyebileceği için strüvit çökelti oluşumunun verimini etkilemektedir (Durrant vd., 1999). Yapılan farklı bir çalışmada ise 20°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde çözünürlüğün etkilenmediği belirlenmiştir (ATALAY, 2006). Strüvit çöktürmesi proseslerinde tercih edilen uygun sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir (Maekawa vd., 1995).

### *Reaksiyon süresinin strüvit oluşumuna etkisi*

Strüvit çöktürmesi proseslerinde belirlenecek reaksiyon süreleri araştırmacılara göre çok farklılık göstermektedir. Domuz çiftliği atıksuları kullanılarak yapılan bir çalışmada ise reaksiyon süresi 60 dakika seçilmiştir (Maekawa vd., 1995). Farklı bir çalışmada ise reaksiyon süresinin 1 dakikadan 180 dakikaya arttırılmasıyla kristal boyutunun 0,1 mm'den 3 mm'ye arttığı sonucunu varılmıştır (Stratful vd., 2001). Tablo 2'de belirtildiği gibi reaksiyon süresinin 1dk'dan 180 dk'ya arttırılması ile elde edilen verimler gösterilmiş olup, önemli bir artış olmadığı görülmektedir.

**Tablo 2.** Strüvit oluşumunda reaksiyon sürelerinin değişimi ve giderim yüzdeleri

(Stratful vd., 2001)

Zaman (dk)	$Mg^{+2}$ giderimi(%)	$NH_4^+$ giderimi (%)	$PO_4^{3-}$ giderimi (%)
1	91	49	87
60	96	55	95

---

180	95	51	91
-----	----	----	----

---

### ***Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranının strüvit oluşumuna etkisi***

Strüvit çökeltisi oluşumu için magnezyum, amonyum ve fosfor bileşenlerinin molar oranları en az 1/1/1 olmalıdır (Durrant vd., 1999). Yapılan bir çalışmada Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranı 1/1,2/1 olarak çalışılmış ve bu oranlarda en fazla amonyum giderim veriminin %87 olduğu gözlemlenmiştir (Zhang vd., 2012). Süzüntü suları ile yapılan bir çalışmada Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranı 1,5/1/1 ve pH 9,0 iken %89,4 amonyum giderim veriminin sağlandığı gözlemlenmiştir (Uysal vd., 2010).

### ***Mg<sup>2+</sup> Kaynağı'nın strüvit oluşumuna etkisi***

Strüvit çöktürme prosesinin gerçekleşebilmesi için sisteme magnezyum ilave edilmekte olup, bu magnezyum kaynağı sistemin verimini ve maliyetini etkilemektedir (Güneş, 2008). Shin ve Lee tarafından gerçekleştirilen çalışmada kok endüstrisi atıksuları kullanılmış ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), deniz suyu ve kuş gübresi denenmiştir. Bu magnezyum kaynakları kullanarak sırasıyla %83, %62 ve %72 değerlerinde amonyak; %97, %95 ve %99 değerlerinde fosfor giderildiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; deniz suyu kullanımında verimin düşük olması sebebiyle kuş gübresi ve magnezyum klorürün kullanımı üzerinde durulmuştur. Kuş gübresinin maliyeti magnezyum klorüre göre daha düşük olması sebebi ile magnezyum kaynağı olarak kuş gübresinin kullanılması önerilmiştir (Shin ve Lee, 1998).

### ***Yabancı İyonların strüvit oluşumuna etkisi***

Sistemde karmaşıklık oluşturuvcu iyonların mevcut olması strüvit çöktürme verimini olumsuz etkilemektedir. Strüvit çöktürme prosesini etkileyecek kimyasallar şu şekilde sıralanabilir; MgPO<sub>4</sub><sup>-</sup> (magnezyum fosfat), MgHPO<sub>4</sub><sup>0</sup> (magnezyum hidrojen fosfat), MgH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> (magnezyum dihidrojen fosfat), MgOH<sup>+</sup> (magnezyum hidroksit), NaHPO<sub>4</sub><sup>-</sup> (sodyum hidrojen fosfat) ve NaPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (sodyum fosfat) (Kolçak 1999;

Demirbilek, 2002). Strüvit çökeleği oluşumunu önleyen başka bir parametrede ortamda bulunan kalsiyum ve potasyum iyonlarının fosfor ile tepkimeye girmesidir. Tepkime sonucunda kalsiyum fosfat ve magnezyum potasyum fosfat oluşabilmektedir. Bu olay fosfor giderimini sağlamak fakat amonyum giderimini önlemesi sebebiyle tercih edilmemektedir (Huang vd., 2011).

### 1.1.2 Strüvit Geri Kazanım Teknolojileri

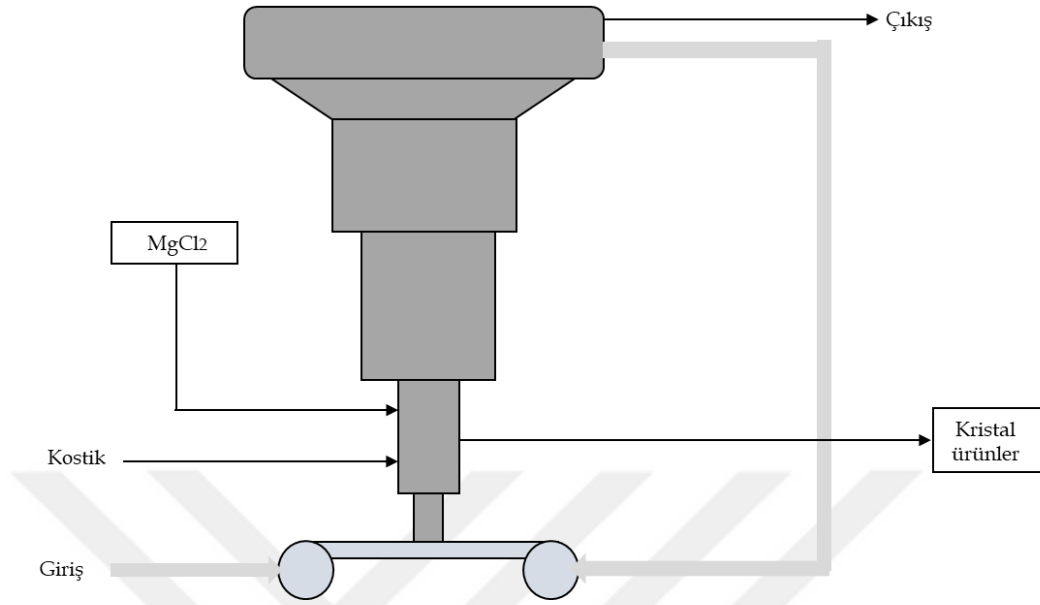
Anaerobik çürütücü süpernatandan strüvit geri kazanımı, çoğu zaman giriş sıvısı olarak çamur likörleri kullanan fosfor ve magnezyum tuzlarının kristalleştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Strüvit oluşumunda kullanılan en önemli prosesler akışkan yataklı reaktör (FBR), sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR) ve çökeltme prosesleridir (K. S. Le Corre vd., 2009). FBR'nin en popüler teknoloji olmasının bir nedeni, katı ve sıvı alıkonma sürelerindeki farklılığın strüvit çökeleklerinin gelişimi üzerindeki olumlu etkisidir (Ghosh vd., 2019).

#### *Ostara Prosesi*

Anaerobik çürütme sırasında, Ostara yöntemi genellikle fosforu çürütücü üst suyundan ve susuzlaştırma sıvısından geri kazanmak için kullanılır. Artan çaplarda fazla sayıda reaktif alana sahip, yukarı akışlı akışkan yataklı bir reaktörde kontrollü kimyasal ilavesiyle kristalleştirmeyi esas almaktadır (Britton vd., 2009). Ek olarak, sıradan bir tek çaplı akışkan yataklı reaktörden daha iyi parçacık boyutu sınıflandırması sağlar, böylelikle boyutuna göre ürün parçacıklarının seçici olarak toplanmasını sağlamaktadır. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 2' de verilmiştir.

Mg:P molar oranını 1:1'in kısmen üzerinde tutmak için reaktöre dışarıdan magnezyum klorür çözeltisi ( $MgCl_2$ ) verilmektedir. Bunun sebebi ise magnezyumun anaerobik olarak sindirilmiş likörde sınırlayıcı bileşen olmasıdır. pH'ı istenilen seviyeye yükseltmek için çoğunlukla sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH) ilave edilmektedir (Ghosh vd., 2019). Bu prosenin, anaerobik çürütücü süpernatatından

da %85-95 arasında P geri kazanım potansiyeline sahip olduğu bildirilmiştir (Egle vd., 2016).



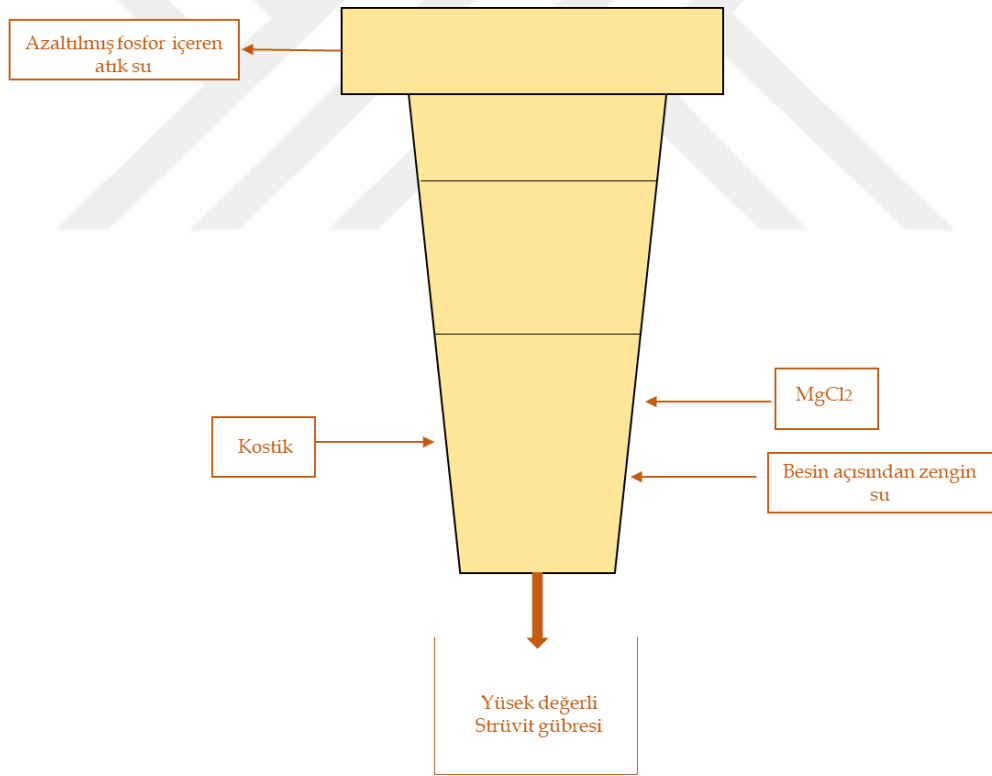
**Şekil 2.** Ostara prosesinin şematik gösterimi (Britton vd. (2009) ve Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır)

Ghosh vd. (2019) tarafından yapılan literatür taramasında aktarıldığına göre; ABD'de bulunan Durham İleri Atıksu Arıtma Tesisi Ostara teknolojisini kullanmaktadır. Bu tesisin iki aylık işletim sonrasında günde ortalama 1,1 ton strüvit üretimi gerçekleştirilerek girişteki fosforun %20'sinin geri kazanıldığı bildirilmiştir (Benisch vd., 2009). Ayrıca, Ostara teknolojisinin arıtma tesisinin toplam işletme maliyetini %2 oranda azalttığı öngörülmektedir (Egle vd., 2016).



Strüvit kristalleri reaktörün en alt kısmında toplanmaktadır (Ghosh vd., 2019). Bu proses, gıda işleme ve domuz çiftliği atıkları için kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu proses, anaerobik çürütme ve susuzlaştırma süreçlerinden sonra gerçekleştirilmektedir (Kattaki vd., 2016).

Bowers ve Westerman (2005) tarafından yapılan deneylerin sonuçları değerlendirildiğinde bu teknoloji ile P geri kazanımının gerçekleştirilmesinde pH'ın artışı,  $Mg^{2+}$  ilavesindeki artışa kıyasla daha önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Bowers ve Westerman, 2005). Sikosana göre (2015), Multiform Harvest prosesi, Cape Flats Atıksu Arıtma Tesisi için Ostara'dan 2,5 kat daha ucuz işletme maliyetlerine sahip olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda, bu prosesin dezavantajı, pazarlanabilir ürünler üretmek için daha fazla işlem gerektiren düşük dereceli strüvit kristallerinin üretilmesidir (Sikosana, 2015)



**Şekil 4.** Multiform Harvest prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır)

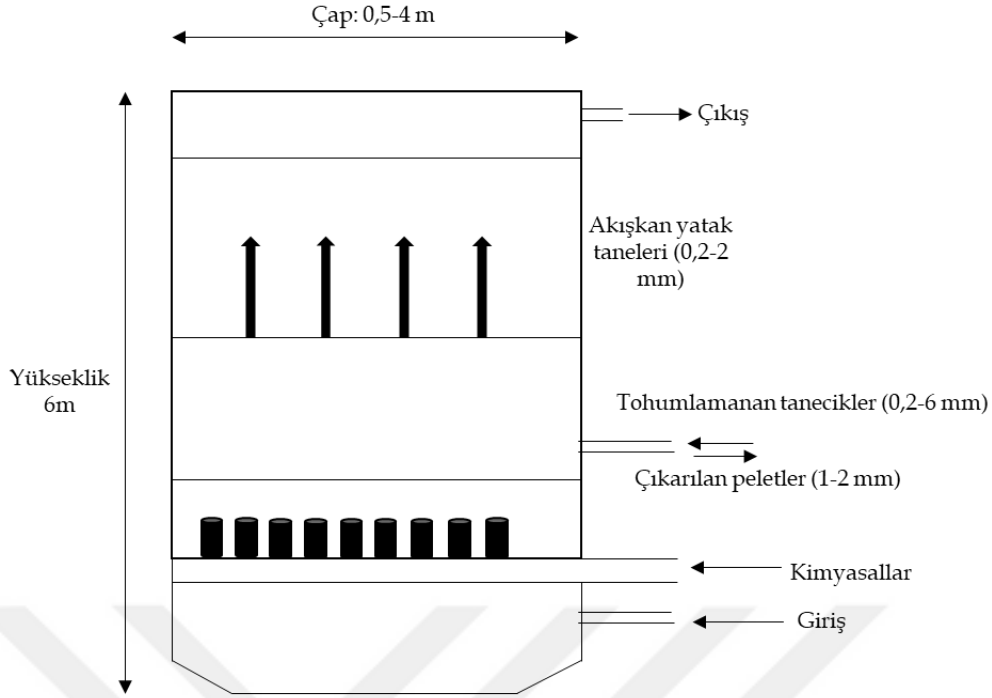
### *Crystalactor Prosesi*

Crystalactor olarak bilinen silindirik akışkan yataklı reaktörde, fosfat içeren atıksu alttan yukarı doğru beslenmektedir. Kum veya diğer uygun tohum materyali ile reaktöre kısmen doldurulur. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 5'te verilmiştir. Bu proses, başlangıçta üçüncül arıtma prosesi olarak uygulanmıştır. Ancak son on yılda atık sularındaki fosfat konsantrasyonlarının düşmesiyle, fosfor zenginleştirme prosesinden daha konsantre bir akım olarak yan akım prosesi olarak uygulamanın daha ekonomik hale geldiği görülmüştür (Morse vd., 1998). Crystalactor teknolojisinin önemli bir avantajı, fosfor gideriminin ilave çamur üretmemesidir. Reaktife bağlı olarak fosfor, kalsiyum fosfat, potasyum magnezyum fosfat veya magnezyum amonyum fosfat olarak çökebilir (Ghosh vd., 2019). Piekema ve Giesen'e (2001) göre, kalsiyum fosfat olarak çökmesinde, atık fosfor konsantrasyonu 0.5 mg/L olurken, diğer fosfatlar halinde çökmesinde 5-10 mg/L arasında değişen atık fosfor konsantrasyonları gözlenir (Piekema ve Giesen, 2001.)

Crystalactor prosesi kullanılarak, atıksu arıtma tesisi girişindeki fosforun %40'ını geri kazanabilir (Egle vd., 2016). Durrant ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada peletlerin %40 ila %50 oranında kalsiyum fosfat içerdikleri belirtilmiştir (Durrant vd., 1999).

Bu prosesin bir faydası, konvansiyonel çöktürme prosesinde dört aşamada (koagülasyon, flokülasyon, ayırma ve susuzlaştırma) gerçekleştirilen işlemin tek bir reaktörde birleştirilmesidir (Ghosh vd., 2019).

Fosfat geri kazanımı için ilk tam ölçekli uygulama 1988 yılında Hollanda'daki Westerbork belediye atıksu arıtma tesisinde yapılmıştır. Tesis operasyonel olarak başarılı olmuştur. Uygulanan prosesle çamur oluşumu engellenmiş ve elde edilen peletler fosfat işleme sektörü tarafından tekrardan kullanılmıştır. Hollanda'da evlerde fosfat içermeyen deterjanların kullanılmasıyla belediye atıksularındaki fosfat konsantrasyonları ciddi miktarda düşmüş ve bu nedenle, Crystalactor tarafından atıksudan doğrudan fosfat giderimi artık ekonomik olarak uygun olmamaya başlamış ve sistem işleme kapatılmıştır (Desmidt vd., 2014).

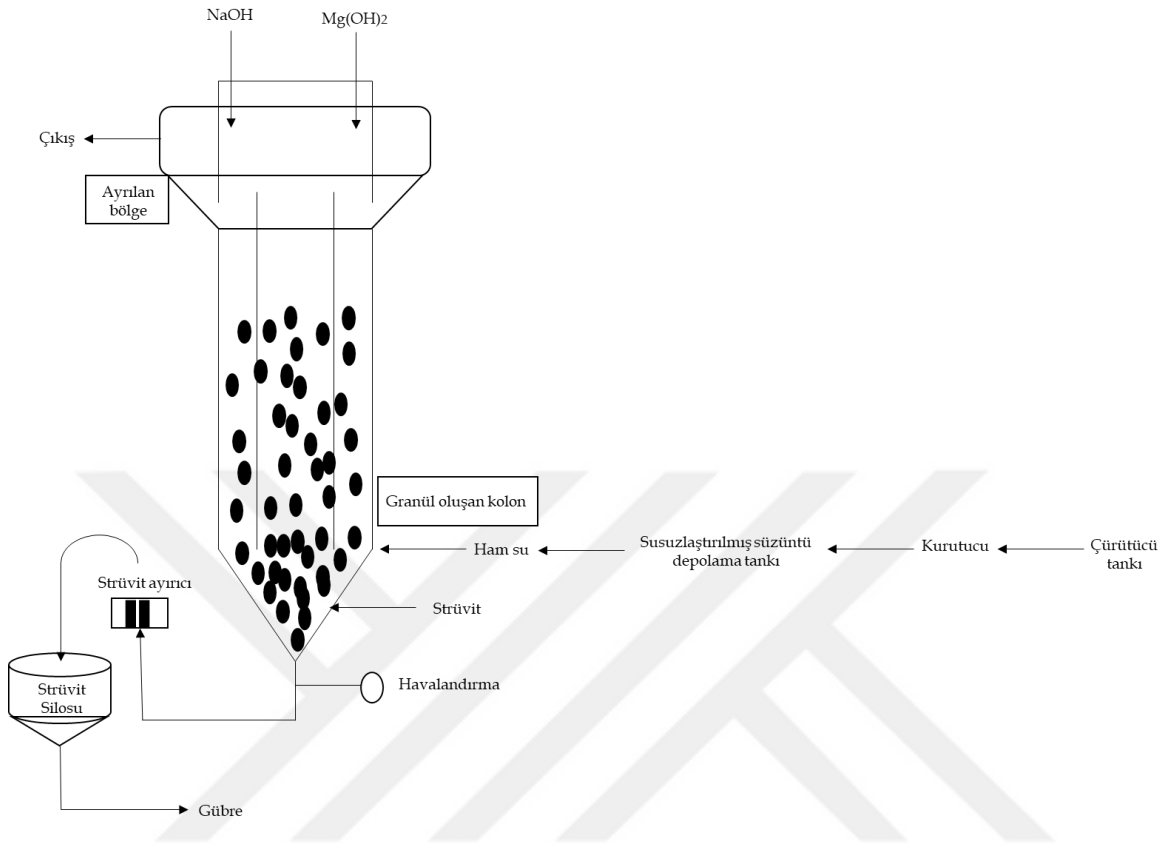


**Şekil 5.** Crystalactor prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır)

### **PHOSNIX Prosesi**

Japonya'da Unitika Ltd. tarafından geliştirilen PHOSNIX, atıksu arıtma prosesinin yan akımlarından fosforu geri kazanma özelliğine sahiptir (Ghosh vd., 2019). Atıksu, akışkan yataklı reaktörün tabanına enjekte edilmektedir. Reaktör kolonunda, kristal gelişimi için tohumlama malzemesi olarak granüle strüvit yatağı yerleştirilmektedir. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 6'da verilmiştir. Yatağın akışkanlaştırılması, Ostara ve Crystalactor teknolojilerinde yapıldığı gibi partikül boyutunu sıvı hızına ayarlamak yerine kolonun dibine hava enjekte edilerek sağlanmaktadır. Çok ince parçacıklardan oluşan magnezyum hidroksit, struvit çökmesi için magnezyum sağlamak üzere eklenilmektedir (Jeyanayagam vd., 2012). Magnezyum-fosfat molar oranını 1:1'de tutmak için magnezyum hidroksit ilave edilmektedir ve sodyum hidroksit ilavesi ve hava sıyırma ile pH 8,2-8,8'de tutulur Parçacıkların 0,5-1,0 mm arasındaki bir boyuta gelmesi için 10 günlük bir kristal tutma süresi gerekmektedir (Ueno ve Fujii 2001). Ueno ve Fujii'ye (2001) göre, bu işlem %90'lık bir fosfor giderim

verimliliği ile 500-550 kg/gün strüvit üretebildiği gözlemlenmiştir (Ueno ve Fujii 2001).



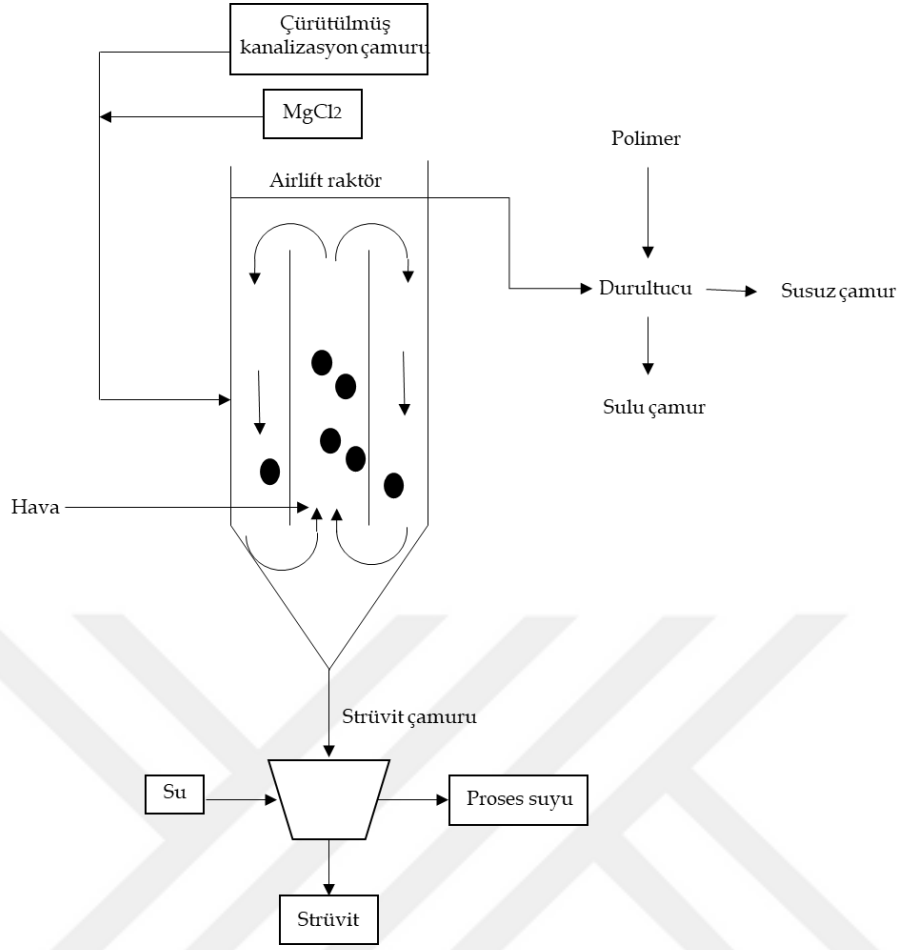
**Şekil 6.** PHOSNIX prosesinin şematik gösterimi (Ueno ve Fujii (2001)'den uyarlanmıştır)

Japon kanalizasyon arıtma işlerinde, 2001'den beri iki tam ölçekli strüvit geri kazanım ünitesi faaliyet göstermektedir (Desmidt vd., 2014). Bunlardan biri Fukuoka Şehri Batı Atıksu Arıtma Merkezi ve diğeri Shimane Prefecture Lake Shinji Doğu Temiz Merkezidir. Üretilen strüvit, Yüksek Performanslı Kompleks Gübreler kategorisinde bir gübre olarak yer almaktadır. Elde edilen strüvit, kimyasal gübre üretiminde ham madde olarak gübre üreticilerine sunulmaktadır. Üretilen strüviti satın alan gübre işletmeleri, onu diğeri inorganik ve organik maddelerle harmanlayarak azot, fosfor ve potasyum oranlarını dengelemektedirler. Üretilen gübreler yaygın olarak çeltik, sebze ve çiçeklerde kullanılmaktadır (Desmidt vd., 2014).

### *AIRPREX Prosesi*

AirPrex teknolojisi, ikincil bir strüvit geri kazanımı amacıyla susuzlaştırma süreci dahil edilerek geliştirilmiştir (Ghosh vd., 2019). CO<sub>2</sub> sıyırma yoluyla pH ayarlanarak strüvitin bir CSTR'de çökmesi sağlanır. MgCl<sub>2</sub> magnezyum kaynağı olarak eklenmektedir. Reaktörün havalandırılmış bölgelerinde, hava kabarcıkları çamurun yukarı doğru kaldırılmasına yardımcı olmaktadır. Çamur yüzeye ulaştığında, reaktörün dışına alınarak sakin bölgede çökeltme yapılmaktadır. Strüvit sürekli olarak reaktörün tabanından alınır. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 7'de verilmiştir. AirPrex prosesinin, ekonomik faydalarının yaklaşık %70'i, biyokatıların ve polimer kullanım maliyetlerinin düşürülmesinden, tasarrufların yaklaşık %20'si, strüvit ile ilişkili daha düşük bakım gereksinimlerinden ve %10'u da gübre satışlarından elde edilen potansiyel gelirden kaynaklanmaktadır (Zhou vd., 2019).

Bu proses Almanya ve Hollanda'daki dört atıksu arıtma tesisinde uygulanmaktadır. Bu proses, tesislerde çürütülmüş çamurun sıvı fazından fosfatın %85-90'ını strüvit çöktürmesi ile gidermek amacıyla kullanılmaktadır (Desmidt vd., 2014). Suda çözünürlüğü dışında, geri kazanılan strüvitin kalite bakımında Alman gübre mevzuatına uygun olduğu bildirilmiştir (Desmidt vd., 2014). Sonuç olarak, geri kazanılan strüvit gübre olarak satılabilmektedir.

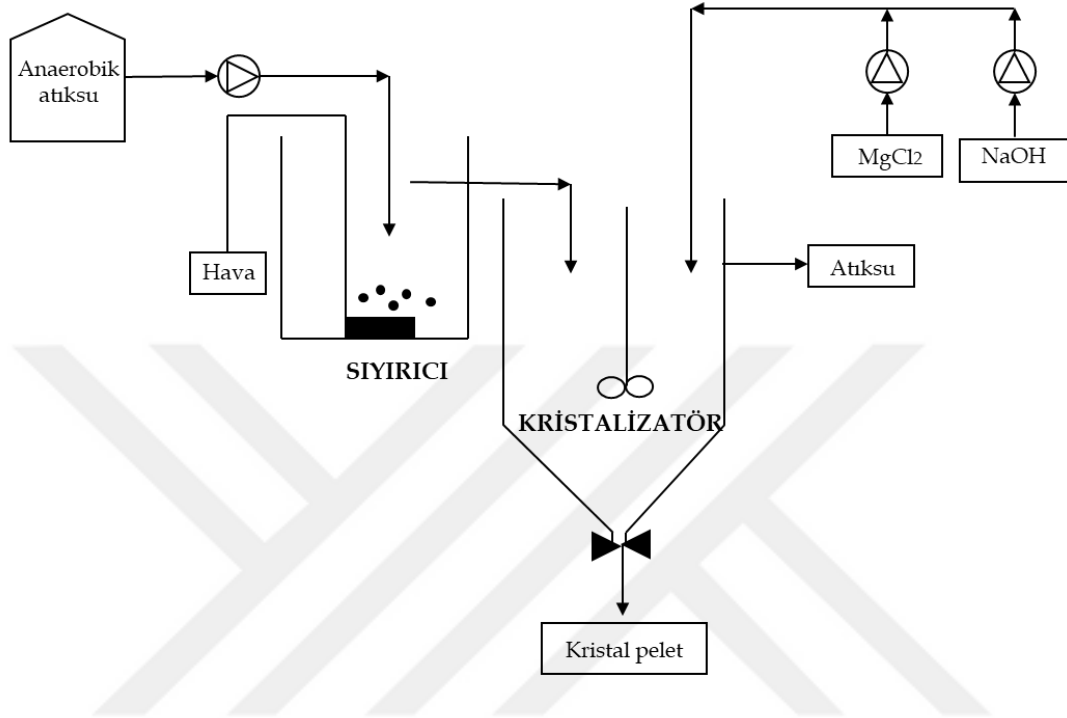


Şekil 7. AirPrex prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd., 2019 'den adepte edilmiştir)

### NuReSys Prosesi

Besin Geri Dönüşüm Sistemleri (NuReSys), karıştırıcıya sahip CSTR tipi bir teknolojidir. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 8'de verilmiştir. Bu proses, atık su arıtma uygulanmasının yanı sıra, gübre arıtma, süt endüstrisi gibi daha geniş bir atık su kaynağı yelpazesinde de kullanılabilir ve P'nin yaklaşık %80-85'i geri kazanılmaktadır. Ayrıca bu teknoloji ile ilgili ekipmanlar mevcut anaerobik ve aerobik/anoksik havuzlar arasına kolaylıkla kurulabilmektedir (Ye vd., 2017). pH 8,5-8,7 arasında olduğu zaman strüvit, kristalleşmektedir. NaOH, pH'ı ayarlamak için kullanılırken, MgCl<sub>2</sub> de magnezyum kaynağı olarak kullanılmaktadır (Ghosh vd., 2019). Strüvit peletlerini toplamak için belirli aralıklarda reaktör temizlenir. Tam ölçekli kurulum için Moerman ve ark. (2009), bu sistemin %70-75 aralığında P

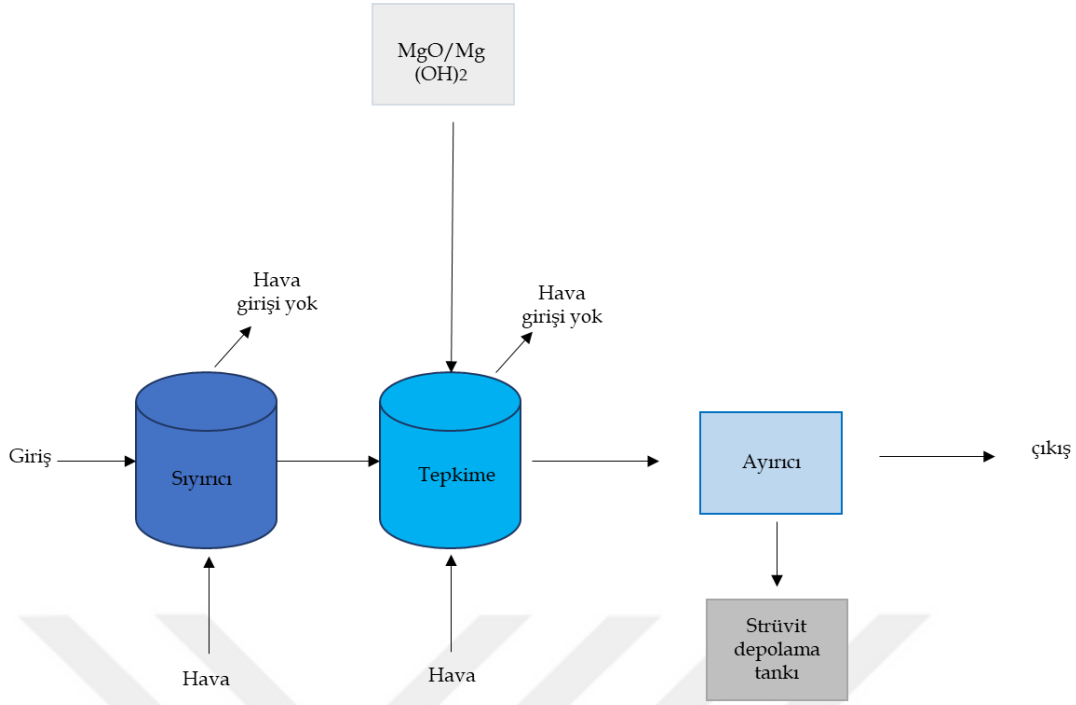
giderim verimliliğine ulaşabileceğini belirtmiştir (Moerman vd., 2009). Bu yöntem, hava sıyırma ve kristalleştirme için ayrı reaktörlerin gereksiniminden dolayı daha büyük bir ayak izi ihtiyacına sahiptir. Karıştırıcıların kullanılması nedeniyle, bu proses daha fazla enerji tüketimine sahiptir (Ghosh vd., 2019).



Şekil 8. NuReSys prosesinin şematik gösterimi (Desmidt vd. (2014)'den uyarlanmıştır)

### ANPHOS Prosesi

Hollanda'da Colsen tarafından oluşturulan ANPHOS prosesi, iki ayrı reaktörde gerçekleştirilmektedir. İlk reaktör, CO<sub>2</sub>'yi sıyırıcısı pH'ı arttırmak için atıksuyu havalandırması için kullanılmaktadır. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 9'da ve toplu olarak alınan ANPHOS işleminden strüvit fotoğrafı Şekil 10'da verilmiştir. İkinci reaktörde, strüvit kristalleşmesini geliştirmek için Mg kaynağı olarak MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> ilave edilmektedir (Ghosh vd., 2019). Bu proses sonrasında fosforun %80-90'nı geri kazanabilir. Kurutma işlemi sonrasında da elde edilen Strüvit doğrudan gübre olarak kullanılabilir (Desmidt vd., 2014).



Şekil 9. ANPHOS prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)'dan uyarlanmıştır)



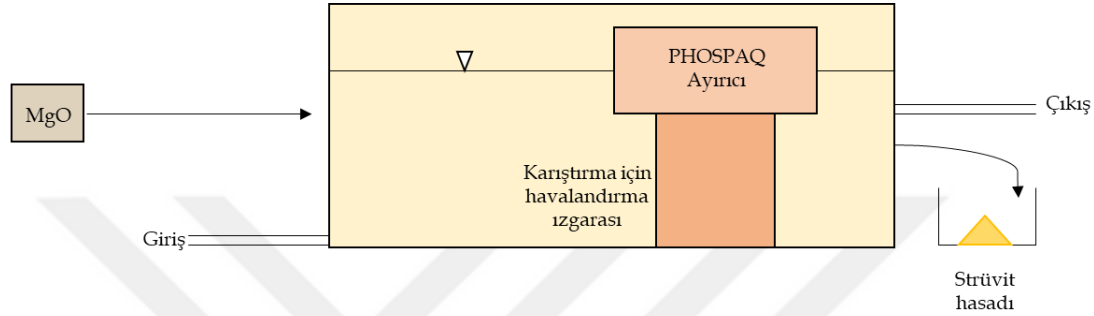
Şekil 10. ANPHOS prosesi neticesinde elde edilen strüvit (Langeveld, 2019)

### *PHOSPAQ Prosesi*

PHOSPAQ prosesi, Paques tarafından geliştirilmiştir. Havalandırılmalı sürekli karıştırmalı bir tank reaktöründe strüvit çöktürmesiyle fosfatı geri kazanmak için kullanılmaktadır. Strüvitin reaktör içinde kalabilmesi için tankta özel bir ayırıcı sistem bulunmaktadır (Ye vd., 2017). Bu proses, pH'yı 8,2-8,3 arasında tutarak ve

MgO ilavesi ile strüvit çöktürmek için havalandırmalı bir reaktör kullanılmaktadır. Strüvit, bir hidrosiklon kullanılarak reaktörün tabanından alınır, ardından bir vidalı pres ile bir kaba aktarılır (Ghosh vd., 2019). Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 11’de verilmiştir.

Bu proses, Hollanda’da Lomm’da, Olburgen’de ve Birleşik Krallık’ta Severn Trent’in Stoke Bardolph’ta tam ölçekli kurulumları mevcuttur. Bu proses ile Lomm atıksu arıtma tesisinde %75’e kadar P-geri kazanım verimliliği sağlamıştır (Remy vd., 2013)



Şekil 11. PHOSPAQ prosesinin şematik gösterimi (Ghosh vd. (2019)’dan uyarlanmıştır)

### 1.1.3 Strüvit Çöktürme Prosesi ile Fosfor ve Azot Giderim Uygulamaları

Literatür incelemesi yapıldığında strüvit çöktürme prosesi konusunda birçok çalışmanın mevcut olduğu görülmektedir.

Miles ve Ellis, strüvit çöktürme prosesini uygulayarak anaerobik olarak arıtılmış atıksulardan nütrient giderimi konusunda çalışmıştır. Strüvit çöktürmesi ile amonyum gideriminin sağlanması için en uygun şartlar araştırıldığında fosfat kaynağı olarak  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (potasyum fosfat) ve magnezyum kaynağı olarak MgO (magnezyum oksit) kullanılmıştır. Çalışma  $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$  molar oranı 1,25/1/1 ve pH 9-9,5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 1500 mg/L azot konsantrasyonu ile çalışmaya başlanılmış olup, strüvit çöktürme prosesi sonucunda bu değer 10 mg/L’den daha da aşağılara düşerek %99 azot giderim verimi sağlanmıştır (Miles ve Ellis, 2001).

Zengin (2001) tarafından hazırlanan yüksek lisans tezinde strüvit çöktürme uygulamasında büyükbaş hayvan deri işleme sanayisi atıksularını kullanarak deneysel çalışmalar yapmıştır. Çalışmaları sonucunda, strüvit çökeleği oluşumunun süreden çok etkilenmediğini hatta kısa sürelerde fazla miktarda amonyak gideriminin sağlandığı belirlenmiştir. Çalışmalar pH'nın 9-9,5 aralığında maksimum amonyak giderim veriminin sağlandığını göstermiştir. Bu şartlarda başlangıç amonyak konsantrasyonu 575 mg/L'den 63 mg/L'ye azaltılarak %90 amonyak giderim verimi sağlanmıştır (Zengin, 2001).

Türker ve Çelen tarafından yapılan strüvit çöktürmesi ile azot giderebilirliği çalışmasında melas arıtımının yapıldığı endüstriyel anaerobik stabilizasyon işlemi sonucu oluşan süzüntü suları kullanılmıştır. Çalışmada fosfat kaynağı olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (fosforik asit) magnezyum kaynağı olarak MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (magnezyum klorür) kullanılmış, Mg<sup>+2</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> molar oranı 1,2/1/1,2 ve pH 8,5 koşullarında gerçekleştirilmiştir. Strüvit çöktürme sonucunda %92 amonyum giderim verimi sağlanmıştır. Sıvı halden belirli periyotlarda numuneler alınmış ve magnezyum konsantrasyonu ölçümü yapılmıştır. Böylece strüvit çökeleği oluşum süresinin bulunması çalışılmıştır. Çalışma sonucunda strüvit çökeleğinin oluşumu için 1 dakika kadar kısa sürelerin yeterli olacağına karar verilmiştir (Türker ve Çelen, 2007).

Uludağ-Demirer ve Othman tarafından strüvit çöktürme uygulamasında evsel atıksu arıtımı sonucunda elde edilen atık aktif çamuruna anaerobik stabilizasyon uygulanmasının ardından oluşan süzüntü suyu kullanılmıştır. Çalışmada yüksek amonyum ve fosfat gideriminin gerçekleşmesi için gerekli Mg<sup>+2</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> molar oranı ve pH değerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışma, 8-9 pH aralığında gerçekleştirilmiş ve optimum pH değerinin 9 olduğu belirlenmiştir. Mg<sup>+2</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> molar oranı 1/1/1 şeklinde yapılan çalışma sonucunda %64 azot ve %63 fosfor giderim verimi sağlanmıştır (Uludag-Demirer ve Othman, 2009).

## 2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE HEDEFLERİ

Literatürde strüvit giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış mevcuttur. Ancak akışkan yataklı reaktörlerde sistem performansını etkileyen parametreler üzerine kapsamlı ve detaylı çalışma sınırlıdır. Bu çalışmada literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda FBR sistemi kullanarak yapılan strüvit çöktürme çalışmaları incelendiğinde 10 dakika hidrolik bekletme süresinin altında çok az sayıda çalışmanın bulunması çalışmayı özgün kılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ve hedefleri şu şekilde sıralanabilir;

- Anaerobik çürütme sonrası azot ve fosfor açısından zengin olan çürütücü üst sularından akışkan yataklı reaktör kullanılarak strüvit (MAP) çöktürmesi ile nütrient geri kazanımı gerçekleştirmek,
- FBR sistemi kullanarak 2-10 dakika gibi kısa hidrolik bekletme süresinde strüvit çöktürme işlemini gerçekleştirmek,
- Strüvit çöktürmesi ile atıksulardan azot ve fosfor gideriminin aynı anda sağlamak,
- Strüvit çöktürmesi ile tanklarda, makinelerde ve borularda çökeleklerin oluşumunun azaltılması neticesinde tesiste bakım maliyetlerinin önemli oranda düşmesini sağlamak,
- Bu çalışmada elde edilen verilerin, ileride pilot ölçekli ve sonrasında da tam ölçekli sistemlerin kurulmasında kullanılmasını sağlamaktır.

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

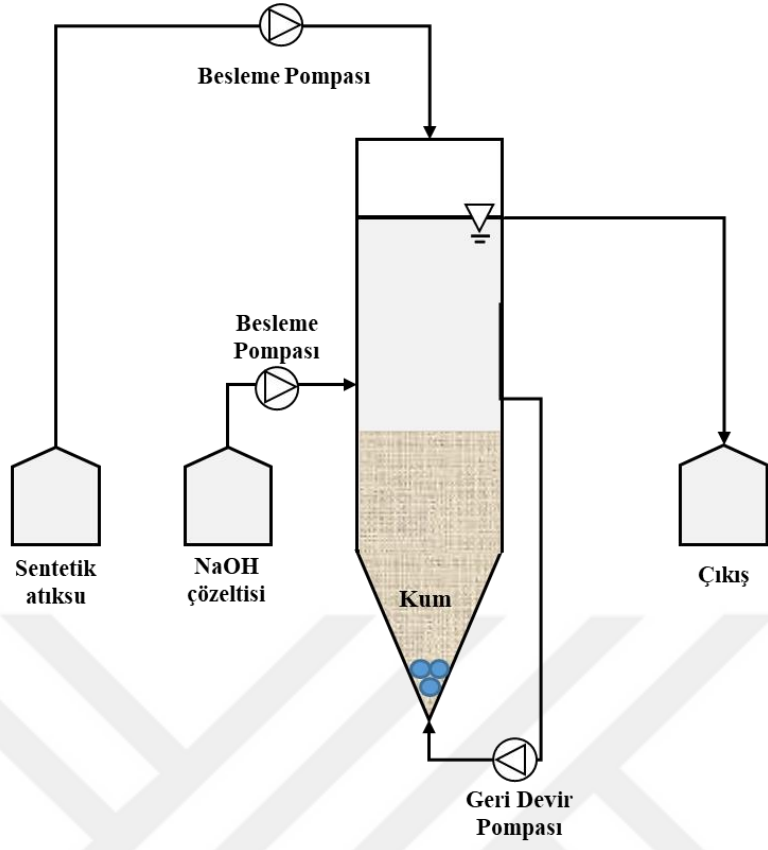
### 3.1 Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması

Çalışmada, evsel atıksu arıtımı yapan bir tesiste üretilen çamurun anaerobik olarak çürütülmesi neticesinde üretilen süpernatantın simüle edilmesi için ilgili literatür göz önüne alınarak (Crutchik vd., 2017; Guan vd., 2021; Liu vd., 2021; Marti vd., 2008), 750 mg/L NH<sub>4</sub>-N (53,57 mmol/L), 100 mg/L PO<sub>4</sub>-P (3,22 mmol/L) ve 116 mg/L Mg<sup>2+</sup> (4,84 mmol/L) içerecek şekilde birinci aşama için musluk suyu, ikinci ve

üçüncü aşama için saf su kullanılarak sentetik anaerobik çürütücü üst suyu hazırlanmıştır. Bu durumda,  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı sentetik atıksuda 1,5/16,6/1'dir. Daha sonra ise Tablo 3'de de sunulduğu üzere  $PO_4-P$  konsantrasyonu 300 mg/L'ye yükseltilmiş ve çalışmanın amacına bağlı olarak  $Mg^{2+}$  konsantrasyonu değiştirilmiştir.  $Mg^{2+}$  kaynağı olarak  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , amonyum kaynağı olarak  $NH_4Cl$  ve fosfat kaynağı olarak  $KH_2PO_4$  kullanılmıştır. Sentetik atıksu ve NaOH çözeltisinin reaktöre beslemesi yapılırken iki ayrı hat kullanılarak besin tankında çökeltme önlenmiştir.

### 3.2 Akışkan Yataklı Reaktör

Çalışma için tasarlanan akışkan yataklı reaktörün şematik görünümü Şekil 12'de ve çalışmada kullanılan akışkan yataklı reaktörün görünümü Şekil 13'de verilmiştir. Reaktörün alt kısmına 5 adet bilye konulmuş ve reaktörde çökeltme oluşum hızını arttırmak amacıyla 210 mL hacminde ve 353 g ağırlığında silis akvaryum kumu eklenmiştir. Tüm deney setlerinde reaktör oda sıcaklığında (25 °C) çalıştırılmıştır. Belirli oranlarda hazırlanan sentetik atıksu reaktörün iç kısmına üstten beslenirken, NaOH ise reaktörün sol kısmında bulunan hattan dozlanmıştır. Reaktördeki kum ve çökeleğin akışkanlığını sağlamak için içsel sirkülasyon yapılmış ve reaktörün üst kısmından alınan su alt kısmından sisteme geri verilmiştir.



Şekil 12. Akışkan yataklı reaktörün şematik görünümü



**Şekil 13.** Çalışmada kullanılan akışkan yataklı reaktörün görünümü

### 3.3 Strüvit Çöktürmesi ve Uygun Koşulların Belirlenmesi

Çalışma temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır (Tablo 3). İlk aşamada optimum HRT değerini belirlemek amacıyla,  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı 1,5/16,6/1 şeklinde sabit tutularak sistem 2,5 ile 15 dakika arasında değişen farklı HRT değerlerinde çalıştırılmıştır. Sisteme NaOH ilave edilerek reaktör girişinde pH değeri 8,5 ve karışım sonrası reaktörün içerisindeki ortalama pH değeri 8,3 olarak ölçülmüştür.

**Tablo 3.** İşletme Koşulları (sıcaklık:  $\sim 25^\circ C$  pH reaktör girişi: 8,5 reaktör içi: 8,3)

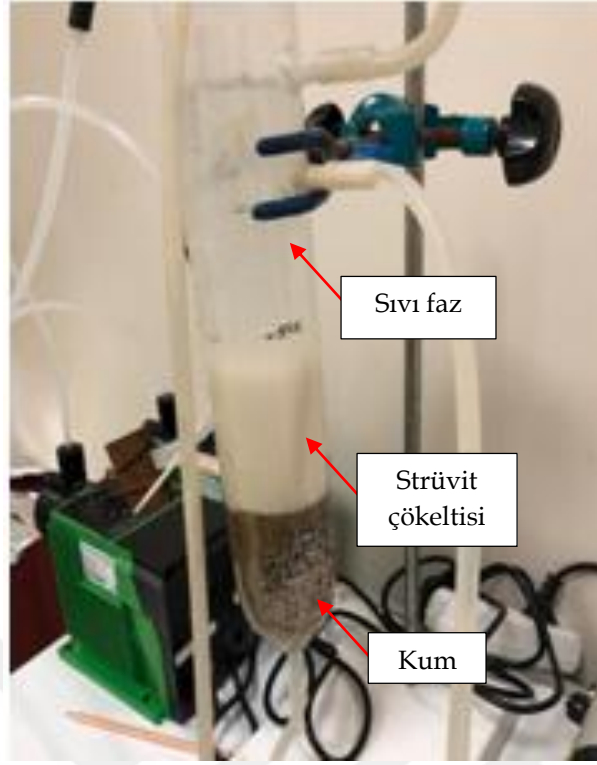
	Değerler	
Aşama-1	$Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ (molar oran)	1,5/16,6/1
	$Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ (mmol/L)	4,84/53,57/3,23
	HRT (dak)	15/10/5/2,5
Aşama-2	$Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ (molar oran)	1/5,35/1

	1,5/5,35/1
	2/5,35/1
<b>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mmol/L)</b>	10/53,57/10
	15/53,57/10
	20/53,57/10
<b>HRT (dak)</b>	2,5
<b>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (molar oran)</b>	1,5/5,35/1
<b>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mmol/L)</b>	15/53,57/10
<b>Aşama-3</b>	
<b>HRT (dak)</b>	2,5
<b>Asetat (mg/L)</b>	1000

İkinci aşamada ise Mg<sup>2+</sup>'un çökelme performansına etkisinin belirlenmesi amacıyla sistemde bir önceki aşamadaki pH değeri ve amonyum konsantrasyonu sabit tutulmuş olup, Mg<sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranı 1/1, 1,5/1 ve 2/1 değerleri için sistem performansı değerlendirilmiştir (Tablo 3). Bu aşamada sentetik atıksu, saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Anaerobik reaktör çıkışında genellikle uçucu yağ asitleri de kalacağından, son aşamada (Tablo 3), Mg<sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranı 1,5/1 olan sentetik atıksuya 1000 mg/L değerinde asetat ilave edilerek sistem performansına etkisi değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında reaktör iki saat çalıştırdıktan sonra reaktörün stabil koşullara (sıvı fazda kararlı koşulların oluşumu) ulaştığı kabul edilerek 15 dakika aralıklarda 4 numune alınmış, diğer aşamalarda ise reaktör 2 saat çalıştırdıktan sonra 10 dakika aralıklar ile 4 numune alınmış ve işletim sonlandırılmıştır. Dolayısıyla, her bir HRT için reaktör yaklaşık 3 saat çalıştırılmış olup, reaktör hacminin 12 ile 72 katı kadarlık bir besleme yapılmıştır. Reaktördeki düşük HRT (15-2,5 dakika) süreleri dikkate alınarak, su fazında kararlı koşulların oluştuğu (sıvı fazda konsantrasyonların değişmediği) düşünülmüştür. Her bir HRT denemesinden sonra strüvit reaktörden alınmayarak sistemde bırakılmıştır. Şekil 14'de strüvitin biriktiği reaktöre ait bir fotoğraf verilmiştir.

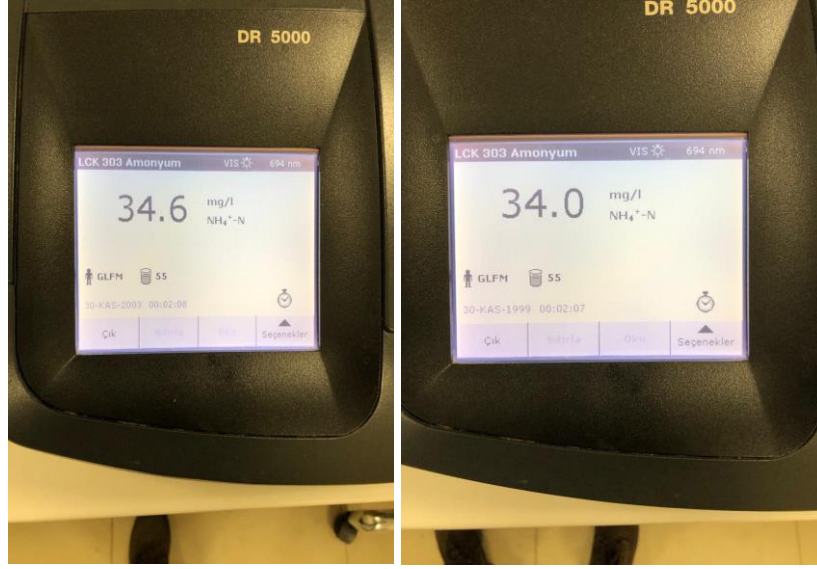


Şekil 14. Akışkan yataklı reaktörde strüvit birikimi

### 3.4 Deneylerde Çalışılan Analizlerin Bilgileri

#### 3.4.1 $\text{NH}_4^+$ - N Analizi

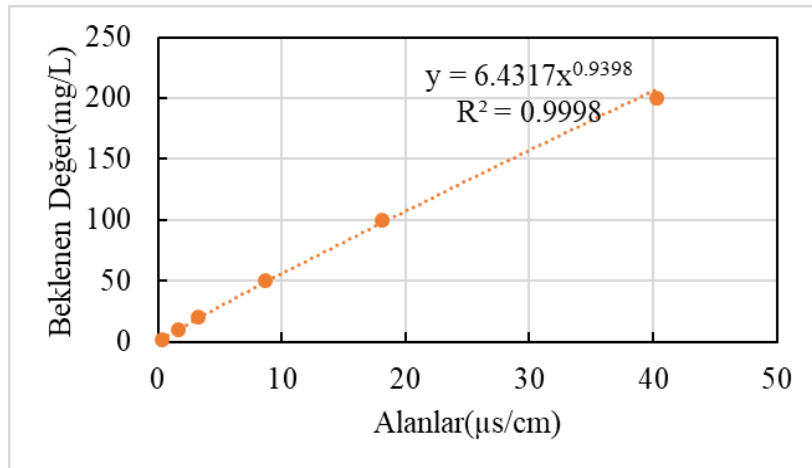
Amonyum azotu analizi küvet test kiti (HACH-LCK 303) ve Hach-Lange DR5000 spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda kullandığımız sentetik atıksuda amonyum miktarının fazla olması sebebiyle amonyum azotu için alınan numuneler 20 kat seyreltme işlemi uyguladıktan sonra analiz tamamlanmıştır. Seyrelme işleminden sonra numuneden 0,2 mL alınarak küvetin içerisine eklenir. Küvetin kapağı kapatılır ve kapakta bulunan kimyasal ile karışması için iyice çalkalanır. 15 dakika bekledikten sonra küvetin etrafı iyice temizlenmiş ve spektrofotometre cihazına yerleştirilerek okuma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada alınan birkaç numunenin küvet test kiti ile amonyum azotu miktarının spektrofotometre cihazında ölçümü  $\text{NH}_4^+$  - N analiz fotoğrafı Şekil 15’de verilmiştir.



**Şekil 15.** Çalışmada alınan birkaç numunenin küvet test kiti ile amonyum azotu miktarının spektrofotometre cihazında ölçümü  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  analizi

### 3.4.2 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ Analizi

Fosfat analizi iyon kromatografisi (Dionex ICS-5000+, Thermo Fisher Scientific, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak iyon kalibrasyonu hazırlanmış (Şekil 16) ve grafiği çizilerek denklem elde edilmiştir. Analiz için alınan numuneler santrifüj edilmiştir. Sonrasında numuneden 6 mL alınarak tüpe konulmuş ve iyon kromatografi cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir.  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  analizi için oluşturulan  $\text{PO}_4$  kalibrasyon grafiği Şekil 16'da verilmiştir.



**Şekil 16.**  $\text{PO}_4$  kalibrasyonu

### 3.4.3 Sertlik Analizi

Sertlik analizi EDTA titrasyon metodu ile Standart Metotlar'da tarif edildiği gibi ölçülmüştür (APHA, 2005). Sertlik analizi için buffer çözeltisi ve 0.01M EDTA titrant hazırlanmıştır. Numuneden 25 mL alınarak üzerine 25 mL saf su, 2 mL buffer çözeltisi ve 2 damla indikatör eklenerek 3-5 saniye beklenmiştir. EDTA çözeltisi ile renk mordan mavi renge dönünceye kadar titre edilmiş ve kullanılan çözelti miktarı not edilerek aşağıda belirtilen formül ile sertlik hesabı yapılmıştır.

$$\text{Sertlik (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{A*B*1000}{V}$$

Burada,

A = EDTA sarfiyatı

B = 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> cinsinden eşdeğeri

V = numune hacmi

### 3.4.4 Mg<sup>2+</sup> Analizi

Strüvitin temel öğelerinden biri olan magnezyum, ICP (PerkinElmer NexION 300XX ICP-MS) cihazı kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. Bu amaçla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nden destek alınmıştır.

### 3.4.5 Strüvit Kristallerinin Karakterizesi

Strüvit çökeltisinin kristal yapısını analiz etmek için X-Ray Kırınımı (XRD) tekniği kullanıldı. XRD analizi için D8 ADVANCE ECO Bruker (Almanya) kullanıldı. Cihazda LYNXEYE\_XE\_T dedektörü kullanılmıştır. ID modundaki ölçümler için CuK $\alpha$  ışınlaması ( $\lambda=0.154060$  nm, 40 kV, 25 mA) yapıldı. Tarama aralığı 5-75 $^\circ$  (2 $\theta$ ), 0,02 $^\circ$  adım/0,5 s ile uygulandı. Faz tanımlaması, ICDD PDF4 üzerinde Search/Match ile gerçekleştirilmiştir. TOPAS4 yazılımında Rietveld-arıtma ile kantitatif değerlendirmeler yapıldı. Kristal yapı verileri, AMCSD veri tabanından

elde edildi. Bu amaçla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nden destek alınmıştır.

### 3.4.6 Visual MINTEQ

Sulu çözelti ve katı fazlarda denge türleşmesini ve çıkış değeri ile giderim verimlerini hesaplamak için bir kimyasal denge modeli olan Visual MINTEQ (Visual MINTEQ 3.1) programı kullanılmıştır. Bu program sonuçları ile deneysel veriler kıyaslanmıştır. Bu modelde strüvit için  $\log K_s$  değeri -13,26 olarak alınmıştır. Rontelap ve arkadaşları tarafından deneysel olarak strüvit için  $pK_{sp}$  ( $-\log(K_s)$ ) değeri 13,26 olarak belirlenmiştir (Rontelap vd., 2007b). İlgili model kullanılarak doygunluk değerleri, aktivite değerleri, çökelek miktarları ile sıvı fazdaki anyon ve katyonların tamamının konsantrasyonları belirlenmiştir.

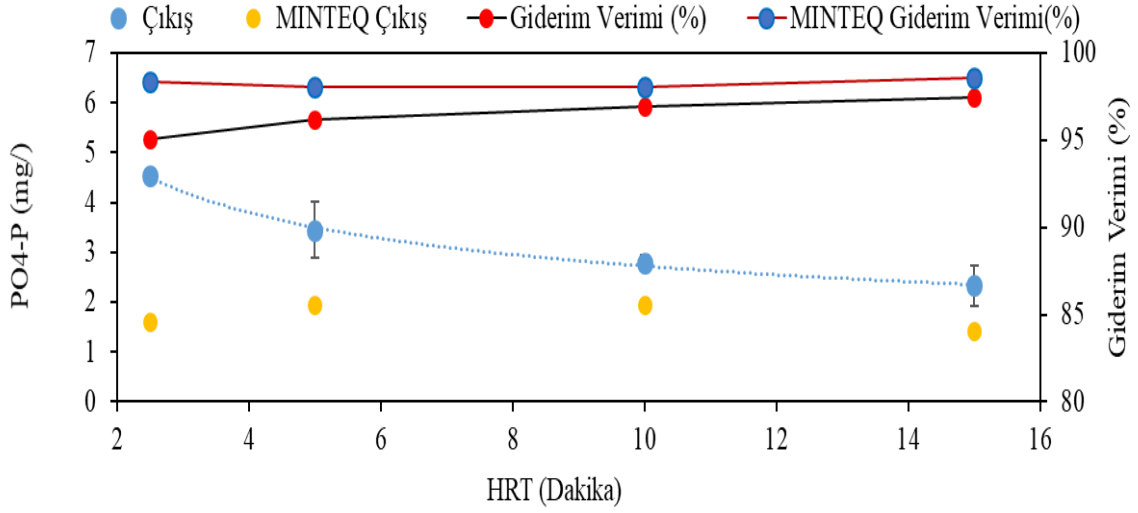
## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Strüvit Çöktürmesinde Optimum HRT Değerinin Belirlenmesi

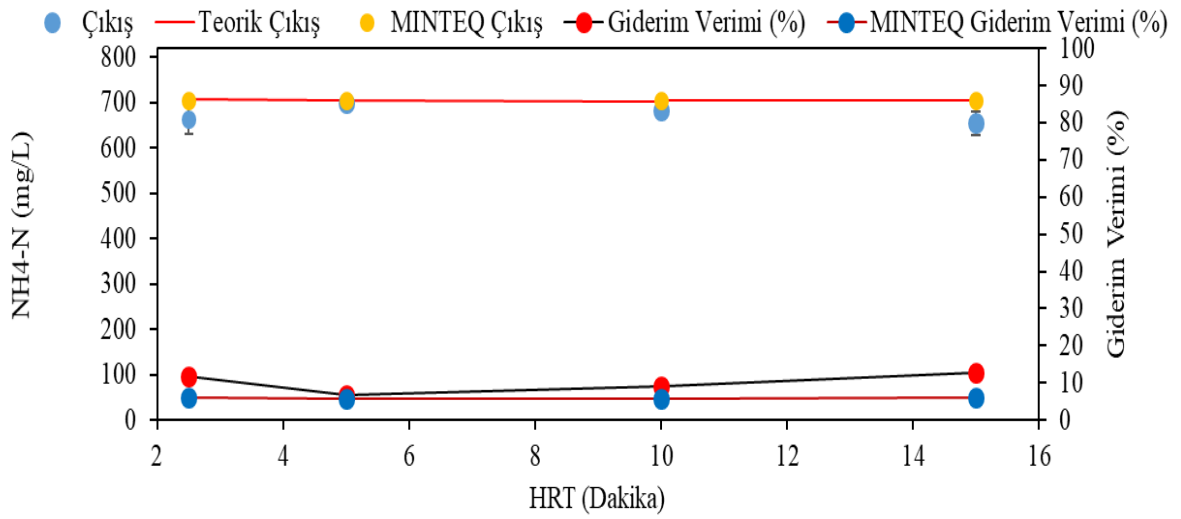
Çalışmanın ilk aşamasında strüvit çöktürmesi için uygun HRT belirlenmesi amacıyla  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranları 1,5/16,6/1,0 olacak şekilde sentetik atıksu hazırlanmış ve reaktörün HRT'si sırasıyla 15, 10, 5 ve 2,5 dakika olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır (Tablo 3). Testler sonucunda her HRT değerinde birbirine yakın seviyede giderim gerçekleşmiştir (Şekil 17-19). Sentetik atıksuda ortalama  $PO_4$ -P konsantrasyonu 91 mg/L olup denemeler sonucunda düşük HRT'lere rağmen çıkış değeri 4,5 mg-P/L'nin altında kalmıştır.  $PO_4$ -P giderim verimleri ise HRT 15, 10, 5 ve 2,5 dakika için sırasıyla %97, 97, 96 ve 95 olarak gözlenmiştir. Visual MINTEQ programı doğal sular için metal türleşmesi, sorpsiyon, çözünürlük dengesi, gibi birçok hesaplamalar için kullanılan kimyasal denge modelidir. MINTEQ programı kullanılarak hesaplandığında ise ortalama %98,3  $PO_4$ -P giderim verimi hesaplanmıştır (Şekil 17). MINTEQ programı kullanılarak elde edilen değerler denge haline ait veriler olup, ulaşılabilecek en düşük değerler olarak da düşünülebilir. Dolayısıyla, elde edilen konsantrasyonlar denge halindeki konsantrasyonlara yakın

olup, daha fazla giderim verimi ancak daha uzun hidrolik bekletme süreleri ile elde edilecektir. Deneysel sonuçlar ile MINTEQ tarafından tahmin edilen değerlerin yakın mertebelerde olması, pratik olarak oldukça yüksek çöktürme performansına işaret etmektedir. Sentetik atıksuda ortalama  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  konsantrasyonu 750 mg/L olup, HRT değişimiyle amonyum giderim veriminde ciddi değişiklikler gözlemlenmemiştir.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  giderim verimleri ise HRT 15, 10, 5 ve 2,5 dakika için sırasıyla %13, 9, 7 ve 12 olarak gözlemlenmiştir. MINTEQ programı kullanılarak hesaplandığında ise ortalama %5,9  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  giderim verimi hesaplanmıştır (Şekil 18). Sentetik atıksuda ortalama  $\text{Mg}^{2+}$  konsantrasyonu 116 mg/L olup, giderim verimleri ise HRT 15, 10, 5 ve 2,5 dakika için sırasıyla %63, 60, 52 ve 61 olarak gözlemlenmiştir. MINTEQ programı kullanılarak hesaplandığında ise ortalama %65,6  $\text{Mg}^{2+}$  giderim verimi hesaplanmıştır (Şekil 19). Dolayısıyla, özellikle HRT 15 dakikada elde edilen çöktürme veriminin denge halindeki giderim verimine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Literatürde strüvit için pKsp değerleri 9,41 ile 13,36 arasında değişmektedir (Rahaman vd., 2006). Ronteltap ve arkadaşları (2007) tarafından deneysel olarak strüvit için pKsp değeri 13,26 olarak belirlenmiş olup, bu değer literatürde 12,6 ile 13,36 arasında değiştiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, standart çözünürlük ürünlerinin aktivitelerinin hesaplanmasında pH değerlerine bağlı olarak tüm iyon türlerinin ve aktivite değerlerinin de dikkate alınması önemlidir. Haliyle, anaerobik çürütücü suları veya idrar gibi kompleks sıvılar için bu tür hesaplar oldukça zordur (Ronteltap vd., 2007b). Bu çalışma kapsamında her ne kadar sentetik su ile çalışmalar yürütülmüş olsa da, MINTEQ programının kullanılabilirliği test edilerek deneysel verilerle kıyaslanmıştır. Modelde strüvit için MINTEQ tarafından uygun görülen pKsp (13,26) direkt olarak alınmış olup, bu değer Ronteltap ve arkadaşları (2007) tarafından deneysel olarak belirlenen standart strüvit çözünürlük değeriyle aynıdır.

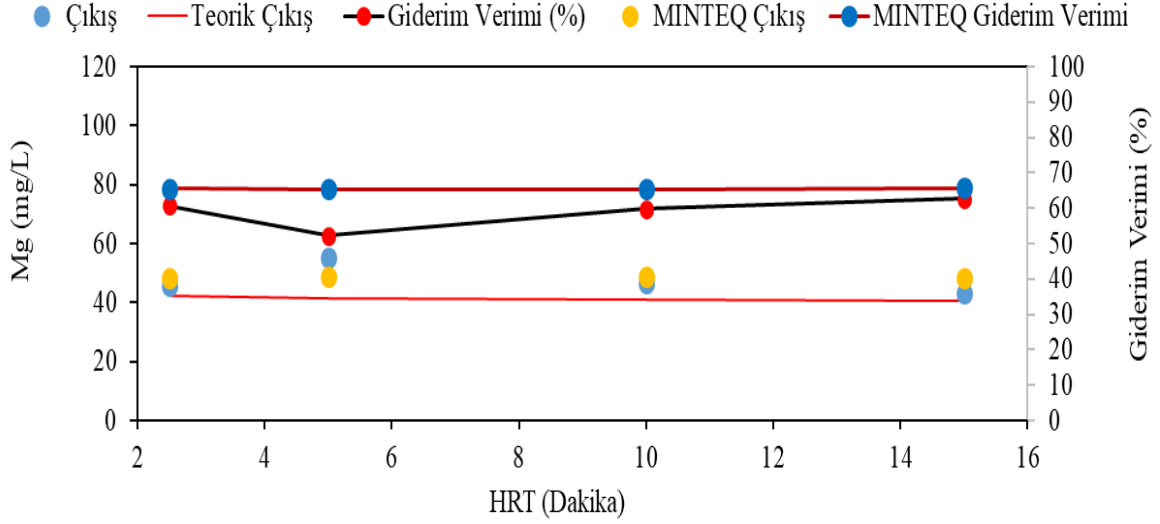
Aşağıda Şekil 17-18-19'da da görüldüğü üzere MINTEQ çıktıları ile deneysel veriler oldukça uyumlu sonuçlar vermiş olup, farklı koşullar için model kullanılarak tahminlerin yapılabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 17.** Farklı HRT değerlerinde PO<sub>4</sub>-P giderim veriminin değişimi (Giriş PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonu 91 mg/L'dir.)



**Şekil 18.** Farklı HRT değerlerinde NH<sub>4</sub>-N giderim veriminin değişimi (Giriş NH<sub>4</sub>-N konsantrasyonu 750 mg/L'dir.)



**Şekil 19.** Farklı HRT değerlerinde Mg giderim veriminin değişimi (Giriş Mg konsantrasyonu 116 mg/L'dir.)

Amonyum giderim verimleri dikkate alındığında ise farklı atıksu kaynakları için literatürde yüksek giderim verimleri bildirilmiştir. Uludağ-Demirer ve Othman (2009) tarafından strüvit çöktürme uygulamasında evsel atıksu artımı sonucunda elde edilen atık aktif çamurun anaerobik stabilizasyonu neticesinde oluşan süzüntü suyu kullanılmıştır. Çalışmada yüksek amonyum ve fosfat gideriminin gerçekleşmesi için gerekli  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı ve pH değerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, pH 8-9 aralığında çalışma gerçekleştirilmiş ve optimum pH değerinin 9 olduğu ve çökelek oluşumunun 5-10 dakika kadar kısa sürelerde olduğu gözlenmiştir.  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı 1/1/1 şeklinde yapılan çalışma sonucunda %64 azot ve %63 fosfor giderim verimi elde edilmiştir (Uludag-Demirer ve Othman, 2009). Başka bir çalışmada ise, büyükbaş hayvan deri işleme sanayisi atıksularından strüvit çöktürme sırasında %90 amonyak giderim verimi sağlanmıştır (Zengin, 2001). Miles ve Ellis (2001) tarafından yapılan çalışmada ise, strüvit çöktürme prosesini uygulayarak anaerobik olarak arıtılmış atıksulardan nütrient giderimi konusunda çalışmıştır. Strüvit çöktürmesi ile amonyum gideriminin sağlanması için en uygun şartlar araştırıldığında fosfat kaynağı olarak  $KH_2PO_4$  (potasyum fosfat) ve magnezyum kaynağı olarak MgO (magnezyum oksit) kullanılmıştır. Çalışmada  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı 1,25/1/1 ve pH 9-9,5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 1500 mg/L azot konsantrasyonu ile

çalışmaya başlanılmış olup, strüvit çöktürme prosesi sonucunda bu değer 10 mg/L'den daha aşağılara düşerek %99 azot giderim verimi sağlanmıştır (Miles ve Ellis, 2001). Türker ve Çelen (2007) tarafından yapılan çalışmada melas arıtımının yapılan anaerobik stabilizasyon tesisi süzöntü sularından strüvit çöktürmesi ile azot giderimi araştırılmıştır. Çalışmada fosfat kaynağı olarak  $H_3PO_4$  ve magnezyum kaynağı olarak  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  kullanılmıştır.  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı 1,2/1/1,2 ve pH 8,5 koşullarında çöktürme prosesi gerçekleştirilmiştir. Strüvit çöktürme sonucunda ilk amonyum geri kazanımı %92 ile hızlı bir strüvit çökeltisi (gerekli süre < 1 dakika) elde edilmiş ve bu, beşinci aşamada kademeli olarak %77'ye düştüğü gözlenmiştir (Türker ve Çelen, 2007). Mevcut çalışmada ise amonyum giderim verimi %7 ile %13 arasında değişmiştir. Çalışmamızda gözlenen düşük amonyum giderim veriminin nedeni ise yukarıda özetlenen çalışmalarda  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranı stokiyometrik değere (1/1/1) yakın iken, mevcut çalışmada gerçek anaerobik çürütme sonrası üst suyunu temsil etmek adına amonyum konsantrasyonu oldukça yüksek tutularak amonyum konsantrasyonu P konsantrasyonunda molar bazda 16,6 kat fazladır. Ayrıca, çıkış amonyum azotu konsantrasyonları, Şekil 18'de görüldüğü üzere teorik değerlere çok yakındır. Dolayısıyla, proste azot giderim performansı  $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$  molar oranına bağlıdır.

**Tablo 4.** Farklı reaktörler kullanarak yapılan strüvit ve fosfor geri kazanım çalışmaları ve performans özeti

Kullanılan Reaktör Tipi	Atıksu Karakteristiği	Giriş Konsantrasyonlar	Çıkış Konsantrasyonlar	Molar Oran	HRT	Verim (%)	Referans
Semi- CSTR	Domuz gübresi atıksuyu	-	-	Mg/N/P:1/1/1	20 gün	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: >%80	(Romero-Güiza vd., 2014)
CSTR	Tarımsal ve hayvansal gübre atıksuyu	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 3907 ± 105 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 60,5 ± 0,7 mg/L	-	Mg/N/P:1,5/1/1	13 gün	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: %97,4	(Yilmazel ve Demirer, 2011)
CSTR	İdrar	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 4591±85,3 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 217 ± 19,8 mg/L	-	Mg/P:1,33	11 sa	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : % 99,4	(Ronteltap vd., 2010)
CSTR	Sentetik idrar	Mg <sup>2+</sup> :13 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 378 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 196 mg/L	-	N/Mg/P: 4,3/1/1	4.35 sa	P: % 90	(Aguado vd., 2019)
CSTR	Hayvansal atıksu	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 3809,83 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 60,01 mg/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 2610,78 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 4,30 mg/L	Mg/ P:1/1	4 sa	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: %93 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: %31,47	(Nagarajan vd., 2023)
CSTR	Sentetik atıksu	Mg <sup>2+</sup> :129 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :1387 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 781 mg/L	-	N/Mg/P: 9,4/1/1	125 dk	P: % 88	(Stratful vd., 2004)
CSTR	Sentetik atıksu	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 40 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 460 mg/L	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 33 ± 2,0 mg/L	Mg/P:1,1	0.57 sa	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: % 96 (çökelme verimi)	(Wilsenach vd., 2007)
CSTR	Sentetik domuz	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -N: 1,775Mg/L	-	N/Mg/P:1/1,2/1,1	10 dk (karıştırma)	P: ~ % 98,9 N: ~ %85	(Siciliano vd., 2020)

	atıksuyu	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 221mg/L			bölgesi için 3 sa (tüm reaktör için)		
CSTR	Gübre endüstrisi atıksu	$\text{PO}_4^{3-}$ : 1483mg/L	-	$\text{Mg/N/P}$ :1/1/1	-	$\text{PO}_4^{3-}$ : 98,6-99,5	(Hutnik vd., 2013)
CSTR	Anaerobik olarak arıtılmış atıksu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 2500 mg/L	-	$\text{Mg/N/P}$ :1/1/1	-	$\text{NH}_4^+$ : %95	(Escudero vd., 2015)
CSTR	Sığır gübresi atıksuyu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 100-700 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 10-60 mg/L	-	$\text{Mg/N/P}$ :1,6/1,2/1	-	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %100 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : %90	(Gong vd., 2018)
CSTR	Hayvansal atıksu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 3000 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 183 mg/L	-	-	-	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %44	(Szymańska vd., 2020)
CS Batch Reactor	Domuz gübresi atıksuyu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 225-519 mg/L	-	$\text{Mg/N/P}$ :2,2/1/4,8	$\text{SRT/HRT}$ :20 gün	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : %95	(Uludag- Demirer vd., 2005)
Batch Reactor	Domuz gübresi atıksuyu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 589-607 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 21-22 mg/L	-	-	> 60 gün	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %64 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : %55	(Luo vd., 2019)
Batch Reactor	Domuz gübresi atıksuyu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 800 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 10-30 mg/L	-	-	56 gün	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %75	(Wrigley vd., 1992)
Jar Test	Domuz gübresi atıksuyu	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 2360 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : 1591,2 M- mg/L	-	$\text{Mg/P}$ : 3,2/1	36 gün	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %98	(Moody vd., 2009)
Air-Lift	Domuz	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 1725-	-	$\text{Mg/N/P}$ :1,2/1/1	10 dk	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ : %97	(Kim vd.,

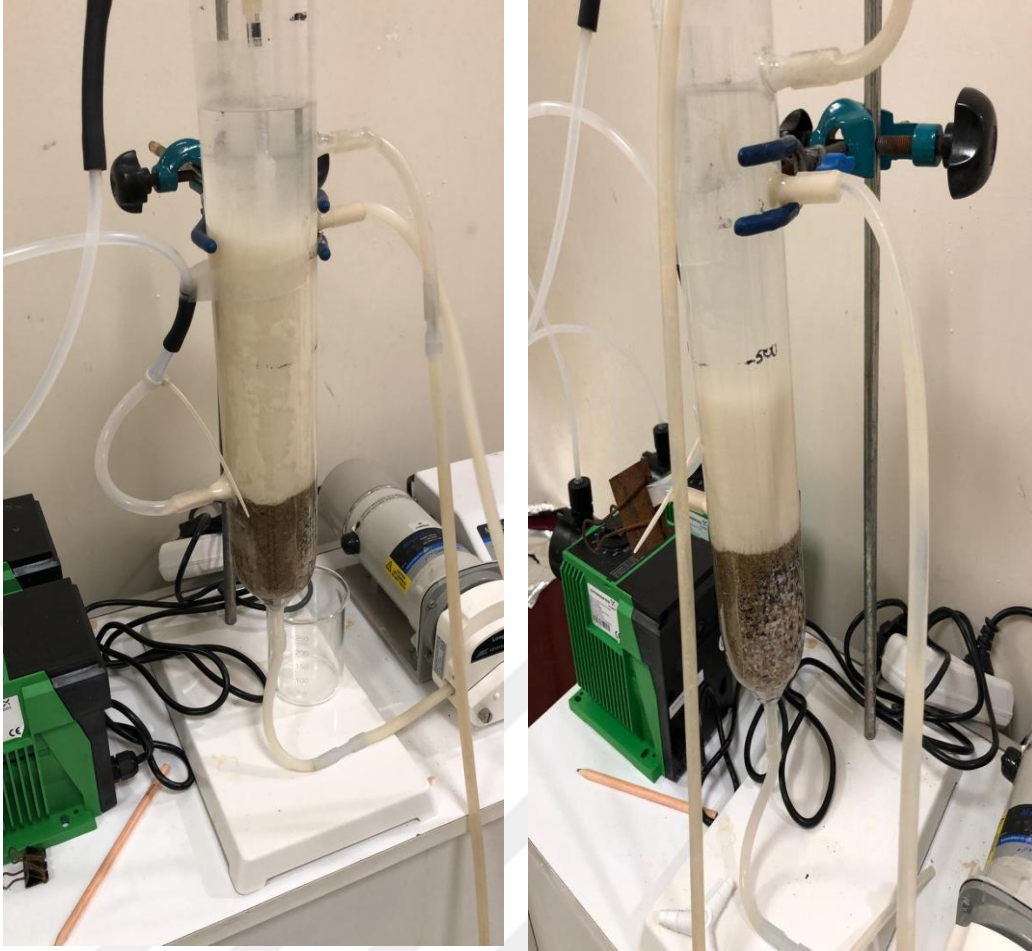
Reaktör	gübreli atıksuyu	1825 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 226-216 mg/L			(karıştırma bölgesi için) 3 sa (tüm reaktör için)	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> %95	2017)
Stirred Tank Reactor	Sentetik atıksu	<b>Mg<sup>2+</sup>:</b> 60,6 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 87,4 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 80,3 mg/L	<b>PO<sub>4</sub>-P:</b> 14,9 mg/L	<b>N/Mg/P:</b> 2,4/0,9/1	630 dk	<b>P:</b> %81,4	(Pastor vd., 2008)
FBR	Sentetik atıksu	<b>Mg<sup>2+</sup>:</b> 14,7-34,3 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 11,3-112,9 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 25 mg/L	-	<b>Mg/P:</b> 1,25 <b>N/P:</b> 7,5	2-48 sa (Optimum 12 sa)	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> >%90	(Lu vd., 2017)
FBR	Sentetik atıksu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 45-55 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 10-12,5 mg/L	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 20-40 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 0,5-7 mg/L	-	2 sa	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> <%40 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> >%80	(Guadie vd., 2013)
FBR	Domuz atıksuyu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 6131,5 ± 349,8 mg/L <b>O-P:</b> 112,2 ± 8,1mg/L	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 5149,4 ± 1,099.2 mg/L <b>O-P:</b> 7,7 ± 2,9 mg/L	<b>Mg/P:</b> 1,3	1-5 sa	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> %16,0 ± 6.6 <b>O-P:</b> %93,1 ± 1.2	(Shim vd., 2020)
FBR	Konsantre çamur üst suyu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 166,46 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 188,20 mg/L	-	<b>Mg/P:</b> 1,2 (Optimum)	30-90 dk (Optimum 90 dk)	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> %30,98-46,62 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> %82,50-83,71	(Y. Li vd., 2023)
FBR	Sentetik atıksu	-	-	<b>N/P:</b> 1/1	3 sa	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> %98.51 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> %99.22	(Z.-G. Liu vd., 2021)
FBR	Anaerobik çürütücü üst suyu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 971 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 236 mg/L	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> 848 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> 6,4 mg/L	<b>Mg/P:</b> 1,0	2 sa	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:</b> %13 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:</b> %97 (geri kazanım)	(Shimamura vd., 2007)

						oranı %94)	
FBR	Sentetik atıksu	<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 12 veya 116 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 42 veya 363 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 12,5 veya 120 mg/L	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 2,5 ± 0,5 veya 22±4,2 mg/L	<b>Mg/P</b> :1,25 <b>N/P</b> : 7,5	2 sa	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : % 93-98	(Guadie, Xia, Jiang, vd., 2014)
FBR	Sentetik atıksu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 40-60 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 10-13mg/L	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : <5 Mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : <1 Mg/L (FBR-MBR)	-	6 sa	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : <% 40 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : >% 85 (yalnız FBR)	(Guadie, Xia, Zhang, vd., 2014)
FBR	Domuz atıksuyu simüle eden sentetik atıksu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 304 mg/L <b>P</b> : 89 mg/L	-	<b>Mg/P</b> :1/1	110-274 dk	<b>P</b> : %77,7-90,6	(Xu vd., 2019)
FBR	Sentetik insan idrarı (Urine)	<b>Mg<sup>2+</sup></b> :238±41 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> :472±21 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 766±11 mg/L	-	<b>P/Mg/N</b> :1/1,4/1,2	150 dk	<b>P</b> : %96,57 <b>K</b> : %68,40	(Guan vd., 2021)
FBR	Sentetik atıksu	<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 1,2-2,3 mM	-	<b>Mg/N/P</b> : 1/2/2	1-24 sa	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : %79 <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : %56 <b>Mg</b> : %70	(Kristell S Le Corre vd., 2007)
FBR	Sentetik atıksu	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 30 mg/L <b>Mg</b> : 51,4 mg/L <b>P</b> : 66,4 mg/L	-	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Mg<sup>2+</sup></b> : 1/1,1/1	1 sa	<b>NH<sub>4</sub></b> : %82,0	(Wang vd., 2020)
FBR	Anaerobik çürütücü üst suyunu simüle eden sentetik atıksu	<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 3,7-4,6 mmol/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 42,6-43,5 mmol/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> : 1,8 mmol/L	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 0,1-0,07 mmol/L	<b>Mg<sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> : 2,3/1,0/25,0	51 dk (tüm reaktör hacmi) 10-13,5 dk (reaksiyon	<b>P</b> : %94-96 <b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	(Crutchik vd., 2018)

					bölgesi hacmi)		
FBR	Anaerobik çürütücü üst suyu	Mg <sup>2+</sup> : 12,3 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 757,4 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 76,1 mg/L	-	Mg/P: 2,76 N/P: 71,7	4,44 dk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: ~8% Mg <sup>2+</sup> : ~63% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: ~%76 (Sunulan verilerden hesaplanmıştır.)	(Iqbal vd., 2008)
FBR	Anaerobik çürütücü üst suyu	Mg <sup>2+</sup> : 0,5-0,6 mmol/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 70-70,4 mmol/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 1,1-2,2 mmol/L	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 0,7-0,75 mmol/L	P/N: 1/64 Mg/P: 1,5 (eklenen mol /gerikazanılan mol)	1,3-2,6 dk	P: %77	(Crutchik vd., 2017)
FBR	Sentetik atıksu	P: 6,45 mM Ca: 22,58 mM	-	(Ca)/(P) <sub>0.3.5</sub>	3,5 dk	P: %92 Ca: %92 (Kristalizasyon oranı her ikisinde de %85)	(Ha vd., 2022)
FBR	Sentetik insan idrarı (Urine)	P: 850 mg/L K: 1830 mg/L	-	Mg/K: 1.25	-	P: %98.4 K: %70.5	(Le vd., 2020)
FBR	Anaerobik çürütücü üst suyunu simüle eden sentetik atıksu	Mg <sup>2+</sup> : 116 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 750 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 100 mg/L	Mg <sup>2+</sup> : 47.7mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 674.7 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 3.27 mg/L (ortalama değerlerdir)	Mg <sup>2+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 1,5/16,6/1	15-2,5 dk	Mg <sup>2+</sup> : % 58.9 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: % 10 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: % 96.4	Bu çalışma
		Mg <sup>2+</sup> : 240 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 750 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 310 mg/L	Mg <sup>2+</sup> : 6 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 813 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: 19.49	Mg <sup>2+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 1/5,35/1	2,5 dk	Mg <sup>2+</sup> : % 97 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: % 0 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P: % 94.78	

			mg/L				
		<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 360 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 750 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 310 mg/L	<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 122 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 574 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 1.48 mg/L	<b>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> :1,5/5,35/1		<b>Mg<sup>2+</sup></b> : % 67 <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : % 23 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : % 99.61	
		<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 480mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 750 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 100 mg/L	<b>Mg<sup>2+</sup></b> : 232 mg/L <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : 468 mg/L <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : 1.22 mg/L	<b>Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> :2/5,35/1		<b>Mg<sup>2+</sup></b> : % 54 <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b> : % 38 <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P</b> : % 99.68	

Iqbal ve arkadaşları FBR'de anaerobik çürütücü üst suyu kullanarak strüvit çöktürme uygulamasını değerlendirmişlerdir. Sistemi besleyen suyun ortalama  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ve  $PO_4^{3-}$  miktarları sırasıyla 12,3, 757,4 ve 76,1 mg/L'dir. Sistemin HRT değeri 4,44 dakikadır. Bu belirtilen koşullarda strüvit çöktürmesi gerçekleştirilerek ortalama %75  $PO_4$ -P geri kazanım verimi elde etmişlerdir (Iqbal vd., 2008) (Tablo 4). Mevcut çalışmamızda da hemen hemen aynı miktarda  $NH_4^+$ -N (750 mg/L) içeren sentetik çürütücü suyu kullanarak daha düşük HRT (2,5 dk) değerinde daha yüksek  $NH_4^+$ -N (%12) giderim verimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada ise, anaerobik çamur çürütücü çıkış suyundan FBR'de strüvit geri kazanımı sırasında, sistemde HRT değeri 1,3-2,6 dakika arasında değişmiş ve harici  $Mg^{2+}$  ilavesi ile farklı  $PO_4^{3-}/NH_4^+$  oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Atıksudaki P konsantrasyonunun 10 ila 30 mg/L olması durumunda P geri kazanımının %77 civarından olduğu ve ayrıca 3 dakikadan daha kısa bir süre içerisinde strüvit oluşumunun gerçekleştiği bildirilmiştir (Crutchik vd., 2017) (Tablo 4). Fakat bizim çalışmamızda genel olarak yüksek P konsantrasyonuna (91 mg/L) ve düşük HRT (2,5 dk) değerine rağmen görece yüksek giderim verimi (%95) elde edilmiştir. Çalışma sırasında strüvit oluşumuna dair fotoğraflar Şekil 20'de sunulmuştur.



(a)

(b)

**Şekil 20.** (a) Uygun HRT'nin belirlenmesi aşamasında reaktörde oluşan strüvit çökeleğinin görünümü (b) Reaktör kapatıldıktan 20 dakika sonrası

#### 4.2 Strüvit Çöktürmesinde $Mg^{2+}$ 'un Çökeltme Performansına Etkisinin İncelenmesi

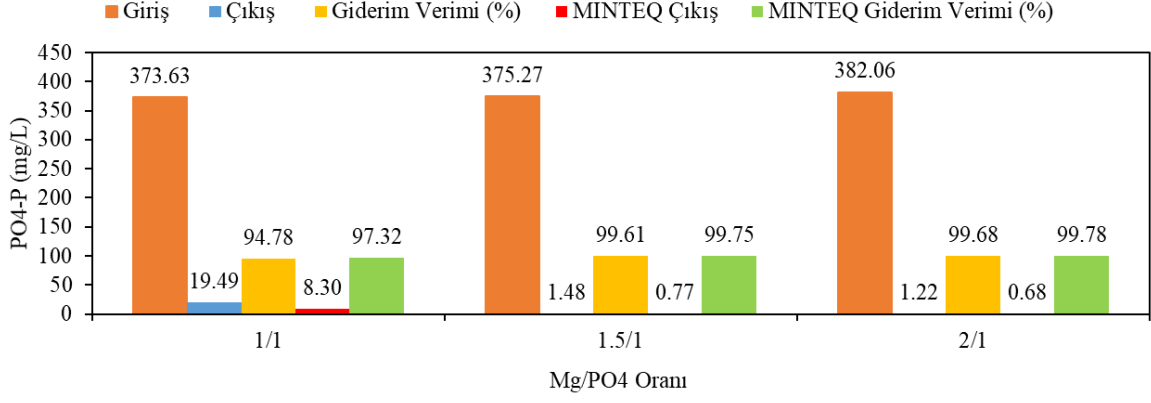
Çalışmanın ikinci aşamasında strüvit çöktürmesinde  $Mg^{2+}$ 'un çökeltme performansına etkisinin incelenmesi için Mg/P molar oranı 1/1, 1,5/1 ve 2/1 olacak şekilde saf su kullanılarak sentetik atıksu hazırlanmıştır. Bir önceki aşamada belirlenen HRT değerinde (2,5 dakika) reaktör çalıştırılarak strüvit çöktürmesi farklı Mg/P molar oranlarında çalışılmıştır.

$Mg^{2+}$ /P molar oranının sırasıyla 1/1, 1,5/1 ve 2/1 olduğunda  $Mg^{2+}$  giderim verimi sırasıyla %97, 67 ve 54 şeklinde azaldığı,  $PO_4$ -P giderim veriminin ise, sırasıyla, %95,

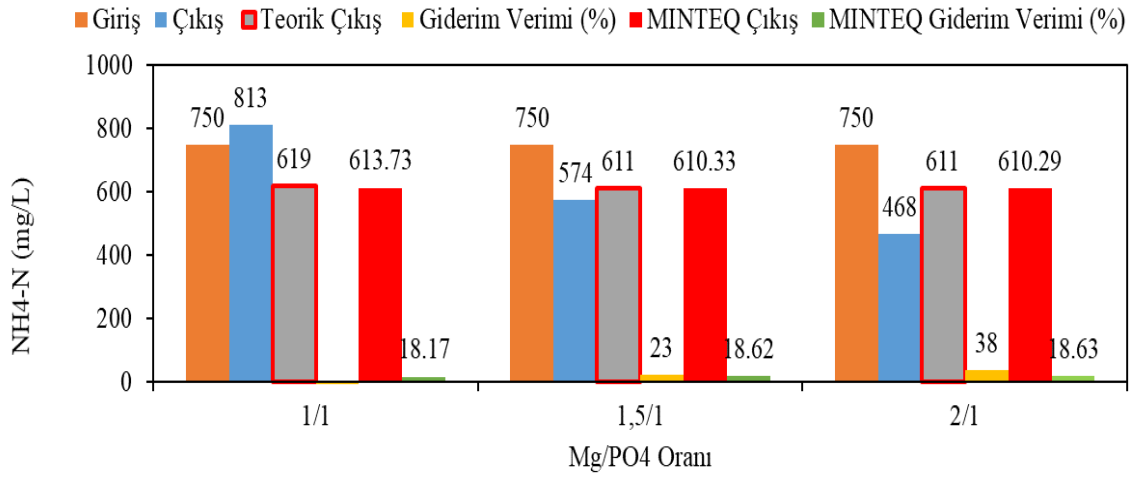
99,6 ve 99,7 şeklinde arttığı gözlenmiştir. Yapılan analizlerin büyük bir kısmında çıkış değerleri teorik olarak hesaplanan çıkış değerlerinin kısmen altında kaldığı görülmektedir. MINTEQA ile Mg/P molar oranının 1/1 durumunda PO<sub>4</sub>-P çöktürme verimi %97 olarak belirlenmiş, oranın 1,5/1 ve 2/1 olması durumunda ise verimin >99 olduğu tespit edilmiştir. Mg/P molar oranının 1/1, 1,5/1 ve 2/1 olması durumu için MINTEQA ile Mg<sup>2+</sup> giderim verimleri, sırasıyla, %97, 67 ve 50 olarak belirlenmiş olup, deneysel verilere oldukça yakın sonuçlar gözlenmiştir.

En yüksek NH<sub>4</sub>-N ve PO<sub>4</sub>-P giderim verimi, Mg<sup>2+</sup>/P molar oranının 2/1 olması durumunda gözlenmiş olup, giderim verimleri sırasıyla %38 ve 99,7 olarak belirlenmiştir (Şekil 21-22). Gerek elde edilen yüksek giderim verimi ve gerekse dışarıdan eklenecek olan Mg<sup>2+</sup> dan tasarruf etmek amacıyla en uygun Mg/P oranının 1,5/1 olduğuna karar verilmiştir. Crutchik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu durumu desteklemekte olup, tam ölçekli FBR'de anaerobik çamur çürütücü çıkış suyu santrifüjlenmiş ve reaktöre beslenmiştir. Strüvit geri kazanımı sırasında 1 mol çökeltilmiş P başına 1,5 mol Mg(OH)<sub>2</sub>'ye ihtiyaç olduğu rapor edilmiştir (D. Crutchik vd., 2017). Rahaman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, strüvit geri kazanımı için 1 ile 1,6 arasında Mg/P oranları denenmiş ve yüksek Mg/P oranlarında daha iyi P giderim performansı elde edilmiştir (Rahaman vd., 2008).

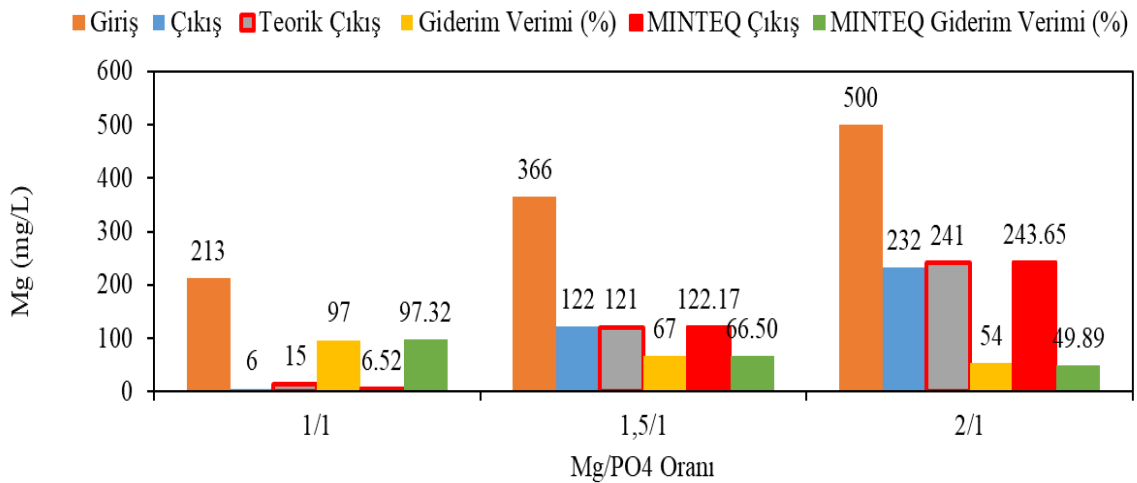
1,5/1 Mg/P oranında elde edilen strüvit çökeltisinin XRD ve Rietveld-iyileştirme grafikleri Şekil 24'te verilmiştir. Rietveld-iyileştirme grafiklerinde (Şekil 24b), kırmızı çizgi deneysel verileri, mavi çizgi uyum ve gri çizgi fark eğrisidir. Dikey mavi çubuklar, Bragg yansıma konumlarını gösterir. Kristalli minerallerin kantitatif analizi, X-ışını dahili standart yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Kırınım modelinden önce bilinen miktarda bir iç standart (örn. çinko oksit) eklendi. Bu şekilde mutlak faz büyüklükleri elde edilmiştir. Numunedeki amorf (ve diğer safsızlıklar) fazların miktarı kütle bazında belirlendi. Ayrıca, Şekil 24'te 002'den sonra 160'ye yakın bir değerle yüksek bir oryantasyon gözlemlendi. Çökeltinin %90'dan fazla bir kristal yapıya sahip olduğu görüldü ve küçük safsızlıklar tespit edildi, bu da strüvit çökeltmesinin yüksek performansını daha da doğruladı. (Şekil 24).



Şekil 21. Farklı Mg/P molar oranlarında PO<sub>4</sub>-P giderim veriminin değişimi

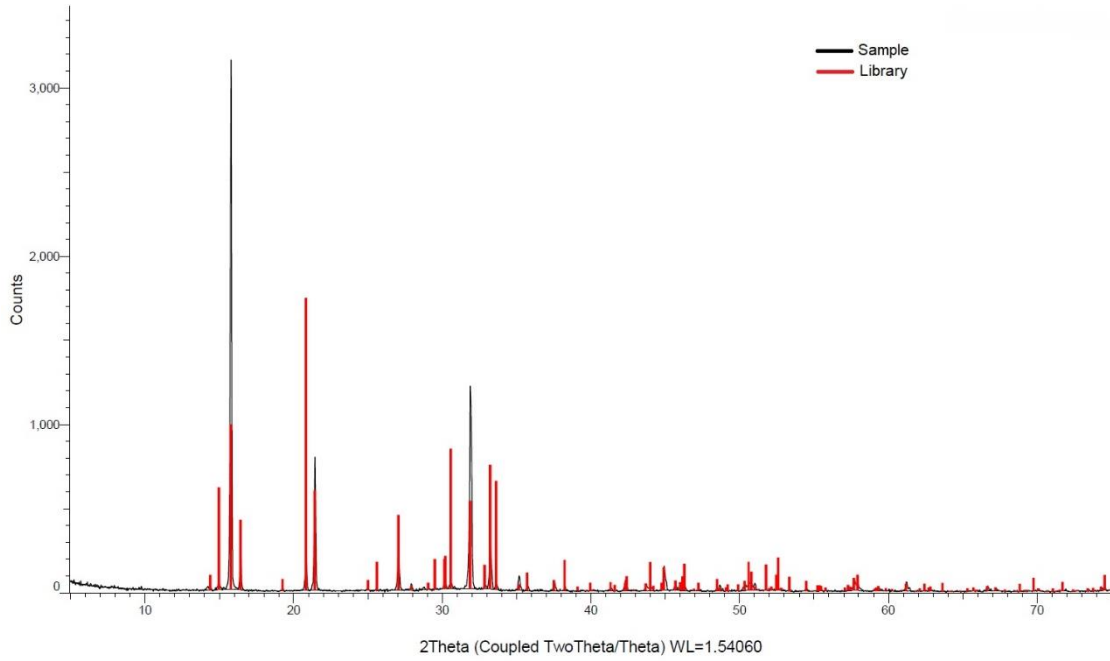


Şekil 22. Farklı Mg/P molar oranlarında NH<sub>4</sub>-N giderim veriminin değişimi

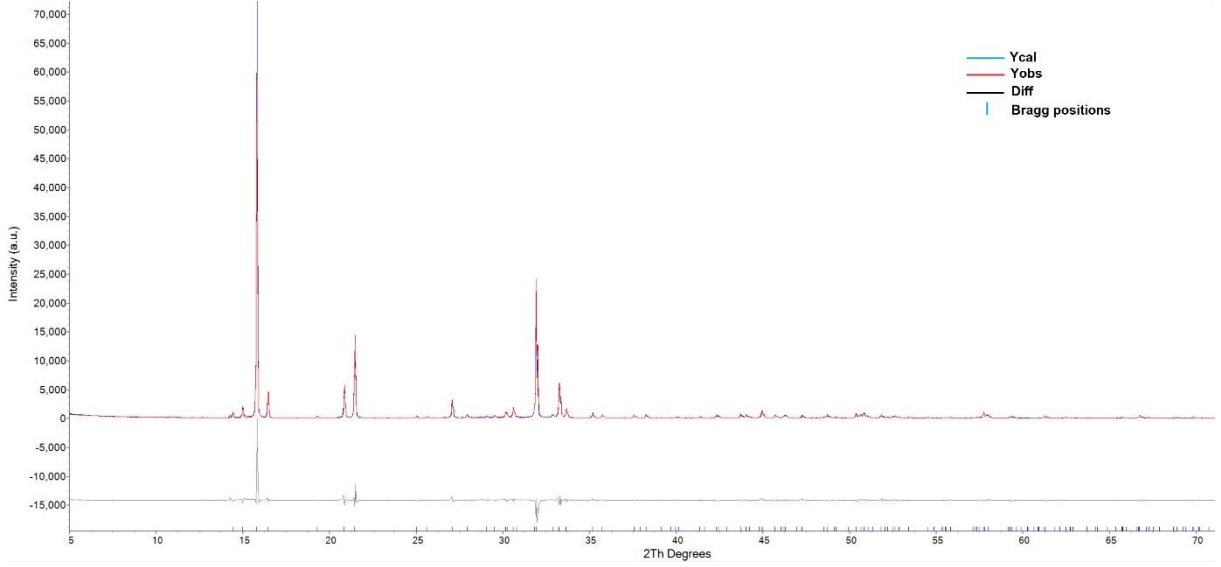


Şekil 23. Farklı Mg/P molar oranlarında Mg giderim veriminin değişimi

Şekil 21 ve 22’de ayrıca, çöktürülen P konsantrasyonları ile teorik olarak her bir mol P için birer mol  $Mg^{2+}$  ve  $NH_4^+$  çöktürüldüğü dikkate alınarak, teorik çıkış konsantrasyonları hesaplanmış ve deneysel veriler ile kıyaslanmıştır. Şekillerden de görüldüğü gibi genel olarak deneysel çıktılar ile MINTEQ model ve teorik çıkış değerleri uyum içeresindedir. Çalışma sırasında oluşan strüvite ilişkin bir fotoğraf Şekil 25’de sunulmuştur.



(a)



(b)

**Şekil 24.** (a)  $Mg^{+2}/PO_4^{-3}$  molar oranı 1,5/1 de oluşturulan strüvit çökeleğinin XRD analizi sonucu (b) Ürünün Rietveld iyileştirme grafiği



**Şekil 25.** İkinci aşama sonucunda elde edilen strüvitin çökeltisinin görünümü

Çalışmanın ilk aşamasında, HRT aşamalı olarak 15, 10, 5 ve 2,5 dakika şeklinde düşürülmüş olup, analiz sonuçları değerlendirildiğinde en uygun HRT değeri 2,5

dakika olarak seçilmiştir. İkinci aşamada ise farklı Mg/P molar (1/1; 1,5/1 ve 2/1) oranları test edilmiş olup, en uygun oranın 1,5/1 olduğu belirlenmiştir. Hem literatürden edindiğimiz bilgiler ile hem de çalışmaya başlamadan önce reaktör dışında uygun pH değeri için çalışmalar yapılmıştır. Böylece tüm aşamalarda pH ortalama 8,5 değerinde tutulmuş olup, bu değer strüvit çöktürmesinin gerçekleşmesi için uygun bir değer olduğu gözlenmiştir. Son olarak, reaktör tabanına kum eklenilmesinin çekirdekleşme sürecine yardımcı olduğu ve çökelek oluşum kinetiğini arttırdığı düşünülmektedir.

### 4.3 Uçucu Yağ Asitlerin Strüvit Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi

Anaerobik reaktör çıkışında genellikle uçucu yağ asitleri de bulunabileceği göz önüne alınarak, bir önceki aşamada Mg/P molar oranı 1,5/1 olarak hazırlanan sentetik atıksuya 1000 mg/L değerinde asetat ilave edilmiş ve sistem performansına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5'te sunulmuştur.

**Tablo 5.** Asetat bulunması ve bulunmaması durumunda PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>4</sub>-N giderim

Mg/P Molar oranı	NH <sub>4</sub> -N			PO <sub>4</sub> -P		
	Giriş (mg/L)	Ortalama±stdv Çıkış (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Ortalama ±stdv Çıkış (mg/L)	Giderim (%)
1,5/1	750	574±62,23	23,74	375,27	1,48±0,30	99,52
1,5/1 (Asetatlı)		644±62,23	14,13	271,75	0,49±0,10	99,84

verimleri

Analiz sonuçları, uçucu yağ asitleri varlığının strüvit çöktürme performansını olumsuz etkilemediği ve P giderim performansının her iki koşul için de %99 üzerinde kaldığını göstermiştir. Mg/P/N molar oranının 1/1/1 ve pH'nın 9,5 olduğu koşullarda asetat, propiyonat ve bütiratın strüvit oluşumuna etkisinin araştırıldığı bir çalışmada P giderim verimi VFA eklemesiyle %90'dan %92'ye yükselmiştir.

Ayrıca, düşük moleküler ağırlıklı asitlerin (VFA'lar),  $Mg^{2+}$  veya  $NH_4^+$  ile zayıf kompleksleşme kabiliyetine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Lin vd., 2020). VFA'ların PHA üretim maliyetini ve fazla çamur miktarını azaltmak için karbon kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada, Mg ilavesi ile pH 10,5'de %93 performansla P geri kazanımı elde edildiği ve amonyum geri kazanımının ise pH'nın 8'den 10'a yükseltilmesiyle arttığı bildirilmiştir (Mengmeng vd., 2009).

## 5. SONUÇLAR

Anaerobik çürütme sonrası azot ve fosfor açısından zengin olan çürütücü üst sularından, akışkan yataklı reaktör kullanılarak strüvit (MAP) çöktürmesi ile nütrient geri kazanımı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. HRT aşamalı olarak 15, 10, 5 ve 2,5 dakika şeklinde düşürülmüş olup,  $PO_4$ -P giderim verimi sırasıyla %97,4, 97, 96,2 ve 95 olarak belirlenmiştir. Çalışma koşullarında en uygun HRT olarak 2,5 dakika seçilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında farklı Mg/P molar (1/1; 1,5/1 ve 2/1) oranları denenmiş olup, en uygun oranın 1,5/1 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, anaerobik üst sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunabilecek asetatın strüvit çöktürme prosesine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, akışkan yataklı bir reaktör ile klasik çöktürme proseslerine göre HRT açısından oldukça hızlı ve etkin bir şekilde strüvit çöktürmesi yapılabileceği belirlenmiştir. Aynı zamanda oluşan strüvit çökeleği XRD cihazında taranmış, %90'nın üzerinde kristal yapıya sahip olduğu ve az miktarda safsızlıkların olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen ümit verici sonuçlar, özellikle çok hızlı çökelek oluşum kinetiği ve düşük HRT değerleri, FBR sisteminin gerçek atıksularda pilot ölçekli olarak test edilmesinin gerektiğini göstermektedir. Pilot ölçek testlerle hidrolik işletim şartları, dozaj noktaları, geri devir oranları, üniteden çökelek çekilmesi, çekilen çökeleğin müteakip işlenmesi/kurutulması gibi parametreler ve tasarım kriterleri optimize edilebilir.

## KAYNAKÇA

- Aguado, D., Barat, R., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2019). P-recovery in a pilot-scale struvite crystallisation reactor for source separated urine systems using seawater and magnesium chloride as magnesium sources. *Science of The Total Environment*, 672, 88–96. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.03.485>
- Ali, F. E. İ. A. G., & Esetlili, İ. Z. K. B. Ç. (2020). Gübre üretim ve tüketiminde mevcut durum ve gelecek. *Türkiye Ziraat Mühendisliği IX. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı-2*, 435.
- APHA. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Baur, R., Benisch, M., Clark, D., & Sprick, R. G. (2002). Struvite control-A common and nuisance. *WEFTEC 2002*, 480–495.
- Benisch, M., Baur, R., Britton, A., Neethling, J. B., & Oleszkiewicz, J. A. (2009, January). Startup of the first commercial phosphorus recycling facility in the US at Durham AWWTP. In *WEFTEC 2009* (pp. 102-119). Water Environment Federation.
- Bowers, K. E., & Westerman, P. W. (2005). Performance of cone-shaped fluidized bed struvite crystallizers in removing phosphorus from wastewater. *Transactions of the ASAE*, 48(3), 1227–1234. <https://doi.org/10.13031/2013.18523>
- Britton A, Prasad R, Balzer B, Cubbage L (2009) Pilot testing and economic evaluation of struvite recovery from dewatering centrate at HRSD's Nansmond WWTP. In: *Proceedings of the international conference on nutrient recovery from wastewater streams*. pp 193– 202
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8.
- Crutchik, D., Morales, N., Vázquez-Padín, J. R., & Garrido, J. M. (2017). Enhancement of struvite pellets crystallization in a full-scale plant using an industrial grade magnesium product. *Water Science and Technology*, 75(3), 609–618. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.527>
- Crutchik, Dafne, Rodrigues, S., Ruddle, D., & Garrido, J. M. (2018). Evaluation of a low-cost magnesium product for phosphorus recovery by struvite crystallization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 1012–1021.
- DEMİRBILEK A., (2002). İstanbul teknik ünversitesi fen bilimleri ensttüsü Deniz

suyunun magnezyum kaynağı olarak magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde kullanılması yüksek lisans tezi.

- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B. (2014). Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>, 45(4), 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- Doyle, J. D., & Parsons, S. A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water research*, 36(16), 3925–3940.
- Durrant, A. E., Scrimshaw, 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 (United Kingdom)*, 20(7), 749–758. <https://doi.org/10.1080/09593332008616870>
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., & Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment*, 571, 522–542. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.07.019>
- Eraslan, F., Nal, A., Güneş, A., Erdal, brahim, Coşkan, A., Demirel Üniversitesi, S., Fakültesi, Z., Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, T., & Üniversitesi, A. (2020). Türkiye’de kimyasal gübre üretim ve tüketim durumu, sorunlar, çözüm önerleri ve yenilikleri.
- Escudero, A., Blanco, F., Lacalle, A., & Pinto, M. (2015). Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 413–419. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.01.004>
- Fattah, K. P. (2012). Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(6), 548.
- Fukumoto, Y., Suzuki, K., Kuroda, K., Waki, M., & Yasuda, T. (2011). Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and NO during swine manure composting. *Bioresource technology*, 102(2), 1468–1474.
- Ghosh, S., Lobanov, S., & Lo, V. K. (2019). An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19063–19077.
- 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 of Environmental Research and Public Health* 2018, Vol. 15, Page 1397, 15(7), 1397. <https://doi.org/10.3390/IJERPH15071397>

- Guadie, A., Xia, S., Jiang, W., Zhou, L., Zhang, Z., Hermanowicz, S. W., Xu, X., & Shen, S. (2014). Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4), 765–774.
- Guadie, A., Xia, S., Zhang, Z., Guo, W., Ngo, H. H., & Hermanowicz, S. W. (2013). Simultaneous removal of phosphorus and nitrogen from sewage using a novel combo system of fluidized bed reactor–membrane bioreactor (FBR–MBR). *Bioresource technology*, 149, 276–285.
- Guadie, A., Xia, S., Zhang, Z., Zeleke, J., Guo, W., Ngo, H. H., & Hermanowicz, S. W. (2014). Effect of intermittent aeration cycle on nutrient removal and microbial community in a fluidized bed reactor-membrane bioreactor combo system. *Bioresource Technology*, 156, 195–205.
- Guan, Q., Zeng, G., Song, J., Li, Y., Yang, L., Wang, Z., & Liu, C. (2021). Highly efficient phosphorus and potassium recovery from urine via crystallization process in a fluidized bed reactor system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105623.
- Güneş, E. (2008). Eysel Atıksuların Doğal Ortam Sıcaklıklarında Havasız Çamur Yataklı Reaktörde Arıtımı Ve İlave Kimyasal Arıtma Uygulamaları. <http://hdl.handle.net/11527/8967>
- Gysin, A., Lycke, D., & Wirtel, S. (2018). The Pearl® and WASSTRIP® processes (Canada). Phosphorus: Polluter and Resource of the Future Schaum C (ed.), IWA Publishing, London, 359-66.
- Ha, T.-H., Mahasti, N. N. N., Lu, M.-C., & Huang, Y.-H. (2022). Application of low-solubility dolomite as seed material for phosphorus recovery from synthetic wastewater using fluidized-bed crystallization (FBC) technology. *Separation and Purification Technology*, 303, 122192.
- Hao, X.-D., Wang, C.-C., Lan, L., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2008). Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca<sup>2+</sup>. *Water Science and Technology*, 58(8), 1687–1692.
- Huang, H., Xu, C., & Zhang, W. (2011). Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresource Technology*, 102(3), 2523–2528. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.11.054>
- Hutnik, N., Kozik, A., Mazienczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2013). Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Research*, 47(11), 3635–3643. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.04.026>
- Iqbal, M., Bhuiyan, H., & Mavinic, D. S. (2008). Assessing Struvite Precipitation in a Pilot-Scale Fluidized Bed Crystallizer. *Environmental technology*, 29(11), 1157–1167.
- Jeyanayagam, S., Hahn, T., Fergen, R., & Boltz, J. (2012). Nutrient recovery, an emerging component of a sustainable biosolids management program.

- Proceedings of the Water Environment Federation, 2, 1078-1088.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management*, 49, 437-454.
- Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2017). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12-18. <https://doi.org/10.4491/EER.2016.037>
- Kıvanç, B., Mühendisliği, K., & Dalı, A. (2011). Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi.
- Kolçak, S., 1999. Atıksulardan Kimyasal Çöktürme ile Azot Giderimi ve Deri Endüstrisinde Bir Uygulama, Yük. Lis. Tez., İTÜ
- Kuşçu, Ö. S., & Eke, E. (2021). Recovery of Struvite from Sewage Sludge Using Pulsed Electric Field Technique and Process Optimization. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(7), 1-18.
- Langeveld, K. (2019). Phosphorus recovery into fertilizers and industrial products by ICL in Europe. *Phosphorus recovery and recycling*, 235-252.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701640573>, 39(6), 433-477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- Le Corre, Kristell 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, V.-G., Vu, C.-T., Shih, Y.-J., Bui, X.-T., Liao, C.-H., & Huang, Y.-H. (2020). Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123282.
- Lee, R.M. Ostara Nutrient Recovery Solutions, Ohio Nutrient Workshop, November 2018
- Li, Y., Xu, D., Lin, H., Wang, W., & Yang, H. (2023). Nutrient released characteristics of struvite-biochar fertilizer produced from concentrated sludge supernatant by fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*, 325, 116548.
- Li, Z., Ren, X., Zuo, J., Liu, Y., Duan, E., Yang, J., Chen, P., & Wang, Y. (2012). Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in 7-Aminocephalosporanic Acid Wastewater. *Molecules* 2012, Vol. 17, Pages 2126-2139, 17(2), 2126-2139. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES17022126>
- Lin, H., Chen, Y., Shen, N., Deng, Y., Yan, W., Ruhyadi, R., & Wang, G. (2020). Effects of individual volatile fatty acids (VFAs) on phosphorus recovery by magnesium

- ammonium phosphate. *Environmental Pollution*, 261, 114212.
- Liu, X., Wang, Y., & Chang, J. (2021). A review on the incorporation and potential mechanism of heavy metals on the recovered struvite from wastewater. *Water Research*, 207, 117823.
- Liu, Z.-G., Min, X.-B., Feng, F., Tang, X., Li, W.-C., Peng, C., Gao, T.-Y., Chai, X.-L., & Tang, C.-J. (2021). Development and simulation of a struvite crystallization fluidized bed reactor with enhanced external recirculation for phosphorous and ammonium recovery. *Science of the Total Environment*, 760, 144311.
- Lu, B., Xu, J., Zhang, M., Pang, W., & Xie, L. (2017). Phosphorus removal and recovery from wastewater by highly efficient struvite crystallization in an improved fluidized bed reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(11), 2879–2885.
- Luo, Z., Wang, D., Yang, J., Huang, H., & Su, G. (2019). Nitrogen removal from digested piggery wastewater using fermented superphosphate within the pretreatment stage and an MAP fertilizer pot test. *Journal of Cleaner Production*, 212, 372–380. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.12.052>
- Maekawa, T., Liao, C. M., & Feng, X. D. (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Research*, 29(12), 2643–2650. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00153-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00153-C)
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141(1–3), 67–74.
- Mengmeng, C., Hong, C., Qingliang, Z., Shirley, S. N., & Jie, R. (2009). Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation. *Bioresource technology*, 100(3), 1399–1405.
- Miles, A., & Ellis, T. G. (2001). Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Water Science and Technology*, 43(11), 259–266.
- Moerman, W., Carballa, M., Vandekerckhove, A., Derycke, D., & Verstraete, W. (2009). Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization. *Water Research*, 43(7), 1887–1892. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.02.007>
- Moody, L. B., Burns, R. T., & Stalder, K. J. (2009). Effect of Anaerobic Digestion on Manure Characteristics for Phosphorus Precipitation from Swine Waste. *Applied Engineering in Agriculture*, 25(1), 97–102. <https://doi.org/10.13031/2013.25430>
- Morse GK, Brett SW, Guy JA, Lester JN (1998) Phosphorus removal and recovery technologies. *Sci Total Environ* 212:69–81. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00332-X)
- Müh Zeynep ATALAY, Ç. (2006.). İstanbul teknik üniversiteis fen bilimleri enstitüsü

yabancı iyonların struvit çöktürmesi kinetiği üzerine etkilerinin araştırılması yüksek lisans tezi.

- Münch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water research*, 35(1), 151-159.
- Nagarajan, A., Goyette, B., Raghavan, V., Bhaskar, A., & Rajagopal, R. (2023). Nutrient recovery via struvite production from livestock manure-digestate streams: Towards closed loop bio-economy. *Process Safety and Environmental Protection*, 171, 273-288. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2023.01.006>
- Parsons, S. A., Wall, F., Doyle, J., Oldring, K., & Churchley, & J. (2001). Assessing the Potential for Struvite Recovery at Sewage Treatment Works. *Environmental Technology*, 22(11), 1279-1286. <https://doi.org/10.1080/09593332208618188>
- Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., & Seco, A. (2008). A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology*, 99(14), 6285-6291. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.12.003>
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., Lu, X., 2018. A Comprehensive Review of the Available Media and Approaches for Phosphorus Recovery from Wastewater. *Water, Air, Soil Pollut.* 2018 2294 229, 1-28. <https://doi.org/10.1007/S11270-018-3706-4>
- Piekema, P., & Giesen, A. (2001). Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments.
- Rahaman, M. S., Ellis, N., & Mavinic, D. S. (2008). Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Science and Technology*, 57(5), 647-654.
- Rahaman, M. S., Mavinic, D. S., Bhuiyan, M. I. H., & Koch, F. A. (2006). Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results. *Environmental Technology*, 27(9), 951-961. <https://doi.org/10.1080/09593332708618707>
- Remy M, Driessen W, Hendrickx T, Haarhuis R (2013) Recovery of phosphorus by formation of struvite with the PHOSPAQ process. In: 18th European Biosolids and Organic Resources Conference RECOVERY. Manchester, UK
- Romero-Güiza, M. S., Astals, S., Chimenos, J. M., Martínez, M., & Mata-Alvarez, J. (2014). Improving anaerobic digestion of pig manure by adding in the same reactor a stabilizing agent formulated with low-grade magnesium oxide. *Biomass and Bioenergy*, 67, 243-251. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2014.04.034>
- Ronteltap, M., Maurer, M., & Gujer, W. (2007a). Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, 41(5), 977-984. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.046>
- Ronteltap, M., Maurer, M., & Gujer, W. (2007b). Struvite precipitation

- thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, 41(5), 977–984.  
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.11.046>
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine - Influencing factors on particle size. *Water Research*, 44(6), 2038–2046. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.12.015>
- Shim, S., Won, S., Reza, A., Kim, S., Ahmed, N., & Ra, C. (2020). Design and optimization of fluidized bed reactor operating conditions for struvite recovery process from swine wastewater. *Processes*, 8(4), 422.
- Shimamura, K., Ishikawa, H., Tanaka, T., & Hirasawa, I. (2007). Use of a seeder reactor to manage crystal growth in the fluidized bed reactor for phosphorus recovery. *Water environment research*, 79(4), 406–413.
- Shin, H. S., & Lee, S. M. (1998). Removal of Nutrients in Wastewater by using Magnesium Salts. *Environmental Technology*, 19(3), 283–290.  
<https://doi.org/10.1080/09593331908616682>
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G. M., & Molinari, R. (2020). Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, 12(18), 7538.
- Sikosana, M. (2015). A technological, economic and social exploration of phosphate recovery from centralised sewage treatment in a transitioning economy context. <https://open.uct.ac.za/handle/11427/13750>
- Stratful, I., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 35(17), 4191–4199. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00143-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00143-9)
- Stratful, I., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2004). Removal of Struvite to Prevent Problems Associated with its Accumulation in Wastewater Treatment Works. *Water Environment Research*, 76(5), 437–443.  
<https://doi.org/10.2175/106143004X151491>
- Szymańska, M., Sosulski, T., Bożetka, A., Dawidowicz, U., Wąs, A., Szara, E., Malak-Rawlikowska, A., Sulewski, P., van Puijssen, G. W. P., & Cornelissen, R. L. (2020). Evaluating the Struvite Recovered from Anaerobic Digestate in a Farm Bio-Refinery as a Slow-Release Fertiliser. *Energies* 2020, Vol. 13, Page 5342, 13(20), 5342. <https://doi.org/10.3390/EN13205342>
- TÜİK - Veri Portalı. (2021). Tarihinde 09 Mayıs 2023, adresinden erişildi  
<https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Tarim-111>
- Türker, M., & Çelen, I. (2007). Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresource Technology*, 98(8), 1529–1534. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.06.026>
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G. N., & Chen, S. (2005). Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, 40(12), 3667–3674.

<https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2005.02.028>

- Uludag-Demirer, Sibel, & Othman, M. (2009). Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresource Technology*, 100(13), 3236–3244. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.02.030>
- Ueno Y, Fujii M (2001) Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environ Technol* 22:1373– 1381. <https://doi.org/10.1080/09593332208618196>
- Uysal, A., Yilmazel, Y. D., & Demirer, G. N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 248–254.
- Wang, J., Gong, H., Liu, X., Wei, Z., & Wang, K. (2020). Optimizing induced struvite crystallization in a fluidized bed reactor for low-strength ammonium wastewater treatment. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 202, 95–104.
- Wilsenach, J. A., Schuurbijs, C. A. H., & van Loosdrecht, M. C. M. (2007). Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, 41(2), 458–466. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.10.014>
- Woods, N. C., Sock, S. M., & Daigger, G. T. (1999). Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants. *Environmental technology*, 20(7), 663–679.
- Wrigley, T. J., Webb, K. M., & Venkitachalm, H. (1992). A laboratory study of struvite precipitation after anaerobic digestion of piggery wastes. *Bioresource Technology*, 41(2), 117–121. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90180-6)
- Xu, K., Ge, L., & Wang, C. (2019). Effect of upflow velocity on the performance of a fluidized bed reactor to remove phosphate from simulated swine wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 140, 78–83. <https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2019.03.015>
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., ... & Jia, H. (2017). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 576, 159–171.
- Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Kocak, E., & Akbin, H. M. (2017). Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis. *Journal of cleaner production*, 152, 88–102.
- Yilmazel, Y. D., & Demirer, G. N. (2011). Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2010.512925>. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.512925>
- Zengin, G. E. (2001). Deri Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Fosfat

Çöktürmesinin Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zhang, D. M., Chen, Y. X., Jilani, G., Wu, W. X., Liu, W. L., & Han, Z. Y. (2012). Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresource Technology*, 116, 386-395.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.03.107>

Zhou, K., Remy, C., Kabbe, C., & Barjenbruch, M. (2019). Comparative environmental life cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex® systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 2427-2440.

