

## Kesikli İşletim Durumunda Kimyasal Çöktürme İşlemiyle Atıksudan Fosfat Geri Kazanım Potansiyeli

N. Ö. YİĞİT, S. MAZLUM

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ISPARTA,*

**Özet:** Bu çalışma, atıksularda bulunan fosfatların arıtma proseslerinde giderilmeleri yerine tekrar geri kazanılabilmeye potansiyelini irdelemeyi amaçlamaktadır. Çalışmada, ham evsel atıksu numuneleri laboratuvar koşullarında doldur-boşalt işletim biçiminde ardışık olarak aerobik/anaerobik işletim koşullarına tabi tutulmuştur. Aerobik ve anaerobik kademelerden geçen numunelerin MLSS (Reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonu) muhteviyatının sıvı fazından ayrılması için de numuneler sakin çökeltim bırakılmıştır. Daha sonra üst suda bulunan fosfatların kalsiyum ile kimyasal bağ yapmasını temin etmek için üst suya kalsiyum hidroksit ilave edilmiş ve ardından da numunelerin pH değerleri amaçlanan değere getirilmiştir. Fosfatların gerek kendiliğinden apatit çekirdeği oluşturabilmesi ve gerekse ortamda destek materyali bulunması durumunda çekirdek oluşturabilme yetenekleri irdelenmiştir. Amonyum ve fosfatın birlikte özellikle çamur çürütücü üst sularında bir arada bulunabilmesi nedeniyle bu proses üst sularına sadece magnezyum iyonları ilave edilerek bu iyonların struvit bileşiği halinde uzaklaştırılabilir. Bu amaçla çürütülmüş arıtma çamurları üst suları gibi yüksek konsantrasyonlu ortamları yansıtmak için yüksek fosfat konsantrasyonu içeren yapay çözeltiler hazırlanmış ve struvit çökeltimi test edilmiştir. Bu test çalışmaları, en iyi fosfat çökeltmesinin gerçekleştiğinin bildirildiği 20°C ve 25°C sabit sıcaklarda orbital inkübatörde çalkalama işlemi uygulanarak yapılmıştır. Oluşan kimyasal çökeltilerin mekanik olarak sıvı fazdan ayrılabilme yeteneğini değerlendirebilmek için her bir numunenin bir kısmı santrifüjleme işlemine; diğer kısmı ise seluloz asetat filtre membranından süzme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sıvı ve katı fazların fosfat içeriklerinin değerlendirilmesi neticesinde kimyasal çökeltim için en uygun pH değerinin apatit için 9,50 ve struvit için 9,40 olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Evsel atıksu, ileri biyolojik fosfor giderimi, fosfat geri kazanımı, apatit, struvit

### Phosphate Recovery Potential From Wastewater by Chemical Precipitation at Batch Conditions

**Abstract:** This study aims to search the potential of phosphate recovery, instead of removal, from wastewater at the treatment plants. In the study raw wastewater samples were tested at fill-and-draw reactor conditions at laboratory conditions by aerobic/anaerobic sequential order. Suspensions were settled at quiescent settling conditions. Then calcium was added to the supernatant to form chemical bonds between calcium and phosphate ions followed by pH adjustment. The ability of apatite formation by itself as well as support-aided formation were tested. In the supernatants of biological digesters where phosphate and ammonia concentration is rich, struvite can be obtained at a high efficiency by adding magnesium ions into the medium. Hence solutions of such high concentrations of phosphates were prepared by adding phosphate compounds into the clean water and struvite precipitation was tested at these conditions. All the precipitation tests were carried out at 20°C and 25°C which were reported to be best interval for phosphate precipitation. For the mechanical separation, centrifugation at 2000 rpm and membrane filtration at 100 mbar vacuum pressure were tested. The recovered solid phases as well as supernatants were analyzed for phosphate content and it was concluded that the best pH interval was 9,50 for apatite and 9,40 for struvite.

**Key words:** Domestic wastewater, enhanced biological phosphorus removal, phosphate recovery, apatite, struvite.

### Giriş

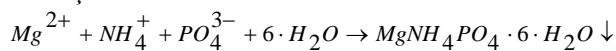
Apatit ve struvit ortofosfat bileşiklerinin suda çözünme kapasiteleri düşük olduğundan atıksulardan ve gübrelerden fosfat geri kazanımı için en uygun yöntem fosfatları bu kimyasal çökeltiler halinde geri kazanmaktır. Atıksulardan fosfatları geri kazanım proseslerinde biyolojik süreçte oluşan mikrobiyal askıda katı maddelerinden ayrılan üst suyun içerisine magnezyum veya kalsiyum metal tuzları ilave edilir ve fosfatlar kimyasal tortu halinde çökeltirilir. Apatit ve struvit bileşiklerinin katı halde yüksek saflık derecelerinde çökeltilebilmesi mümkündür. Geri kazanılan bu çökeltiler taşıma ve endüstriyel kullanım

için de uygunluk gösterir. Atıksulardan geri kazanılan apatit bileşiğinin saflık düzeyinin madencilik yoluyla çıkarılan ham kalsiyum fosfat materyallerinin saflığına yakın olduğu ifade edilmektedir [1]. Jones geri kazanılan bu fosfat bileşiklerinin gübre olarak kullanıma uygun olduklarını ve gübre endüstrisi tarafından satın alındığını ifade etmektedir. Struvit (magnezyum amonyum fosfat), apatite kıyasla hem endüstriyel hammadde hem de tarımsal gübre olarak kullanım için daha uygundur. Ancak struvit bileşiğini oluşturmak için atıksu içerisine magnezyum elementinin ilave

edilmesi gerektiğinden struvit geri kazanımında maliyet yüksek olmaktadır. Ancak struvit halinde fosfat çöktürme, struvitin amonyumu da bağlaması ve oluşan struvit kristallerinin kolay çökebilir olması nedenleriyle geri kazanımda daha çok tercih edilmektedir. Ortamın pH değerinin dışında kimyasal çöktürmede en önemli kontrol parametresi sıcaklık ve çözünürlüktür. Kimyasal çöktürme tepkimelerinde ortam sıcaklığının gerek çözünürlük ve gerekse reaksiyon hızı üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Belli sıcaklıktaki denge sabitleri ve reaksiyon hızları dikkate alınarak yaklaşık olarak çökebilecek fosfat miktarları teorik olarak hesaplanabilir. Çökelek oluşumu: çekirdek oluşması, kristal gelişimi ve katı olgunlaşması olmak üzere üç ardışık aşamada gerçekleşir. Çekirdek oluşumu endotermik bir aşama olduğundan bu oluşumu sağlayabilmek için çözelti ilgili maddelere aşırı doygun halde bulunmalıdır. Gerekli aşırı doygunluk sınır değeri, homojen çözeltilerde heterojen çözeltilere kıyasla daha yüksektir. Çökelek oluşturacak iyonik grupların kristal oluşturması çekirdek üzerinde gerçekleşir. Su ve atıksu arıtma proseslerinde gerçekleşen çöktürme aşaması genelde denge durumuna ulaşılmadan meydana gelir. Bu yüzden kristal büyüme hızının yüksek tutulması önemlidir [2].

Fosfat, değişik gruplar ile  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  gibi su içerisinde az çözünen bileşikler halinde çöktürülebilir. Bunlar arasından hidroksiapatit nispeten kararlı bir yapıya sahip olduğundan bu fosfatlar bu bileşik halinde çöktürülmesi arıtma tesislerinde fosfat geri kazanılmasında uygulanmaktadır. Hidroksiapatitin tipik doğal sulardaki çözünürlük konsantrasyonu belli pH ve sıcaklık durumunda termodinamik açıdan kararlı bir yapı sergiler. Özellikle yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan karbonat iyonları çökelmeyi geciktirir [3]. Ayrıca magnezyum ve florür iyonları da kalsiyum fosfat bileşiklerinin oluşum şeklini ve oluşacak kalsiyum fosfat bileşiğinin türünü etkiler. Jones apatit çöktürme için optimum pH aralığının 8-9,8 arasında olduğunu belirtmiştir. Normal su sıcaklığı ve basınçta en kararlı kalsiyum fosfat bileşiği doygunluk konsantrasyonu çok yüksek olmayan hidroksiapatit'tir. Örneğin dikalsiyum fosfat dihidrat (DCPD), ortokalsiyum fosfat (OCP) ve trikalsiyum fosfat (TCP) bileşikleri hidroksiapatite geçiş aşamalarını oluşturan bileşiklerdir [4].

Struvit, eşit molar konsantrasyonlarda magnezyum, amonyum ve fosfat gruplarının oluşturduğu bir bileşiktir. Beyaz kristal yapısında olan bu bileşik iyi derecede çökebilme özelliğine sahiptir ve aşağıda verilen tepkime ile oluşur.



Struvit çöktürme, çekirdek oluşumu ve büyüme aşamaları olmak üzere iki safhada gerçekleşir: Çekirdek, ortamda bulunan iyonların kristal tohumu oluşturmak üzere birleşmeleri sonucu oluşur ve dengeye ulaşmaya kadar kristal büyümesi devam eder. Struviti oluşturan iyonlarla sürekli olarak beslenen akış sistemlerinde, örneğin atıksu arıtma tesislerinde, kristal büyümesi sürekli [5]. Anaerobik çamur çürütücülerin üst suyundan ve bu aşama sonrasındaki çamur işleme proseslerinden gelen üst

sularda çözülmüş ortofosfat konsantrasyonu 500 ile 1000 mg/L seviyesine kadar yükselir. Düşük halde amonyum ve ortofosfat içeren bu üst suların fosfatları geri kazanmak için kalsiyum ilavesi ile (kireç halinde) kimyasal çöktürme uygulanması; kimyasal çöktürmeden geçen üst suyun içerisindeki amonyumu gidermek için ise üst suyu tesisin girişine (ya da biyolojik sürecin başlangıcına) yönlendirerek nitrifikasyon ve denitrifikasyon süreçlerine tabi tutulabilir. Ancak fosfat ve amonyumun konsantrasyonunda bir arada bulunduğu bu üst suların amonyum ve fosfatların magnezyum ile bileşik oluşturması sağlanarak struvit halinde de çöktürülebilirler [6]. Struvit bileşiğinde  $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]/[\text{PO}_4^{3-}]$  iyonları molar oranının 1/1/1 olduğu göz önünde bulundurulursa struvit bileşiğinin yüksek oranda fosfat içerdiği ve bu nedenle etkili biçimde fosfat giderimi gerçekleştirileceği görülür. Ancak yüksek amonyum konsantrasyonlarında ve yüksek alkaliniteye sahip bazı ortamlarda struvit çökelmesi olumsuz etkilenebilir [7]. Ayrıca asetatların da struvit oluşumunu engellediği ifade edilmektedir [8].

Struvit çöktürmesinin gerçekleşmesi için optimum pH aralığının 8,5-9,5 arasında olduğu rapor edilmiştir [9]. Struvit, su ve bazı çözeltilerde çözünmez; ancak kuvvetli asidik çözeltilerde çözünür. Örneğin pH değerinin 4,5 dan 5'e yükselmesinin çözünürlükte önemli düşüşlere sebep olacağı belirtilmektedir. Yükselen pH değeriyle birlikte çözünürlüğün azalması belli bir değere kadar devam eder [10]. Struvit çökelmesinin oluşabilmesi için üç iyonun ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$ ) ortamda bir minimum konsantrasyonda bulunması ve kristal hale geçmesi gerekir. Struvitin fiziksel olarak çöktürülebilmesi için (yeterli çökelme hızına sahip olabilmesi için) kristal boyutunun belli bir büyüklüğü aşması gerekir. Bu kristallerin boyutunun ulaşabileceği maksimum etkili çapın 0,4 mm olduğu ifade edilmektedir [11]. Struvit oluşumunda fiziksel şartlar da büyük öneme sahiptir [10]. Her ne kadar ortalama struvit kristal büyüklüğü esas olarak çekirdek oluşum hızından etkilense de, struvit kristalinin şekli aşırı doygunluğa ve safsızlıkların varlığına bağlı olarak da değişir [12]. Hem aerobik hem de anaerobik arıtma çamurlarının üst sularında bulunan fosfatların struvit halinde kimyasal çöktürme pratik açıdan oldukça uygulanabilir.

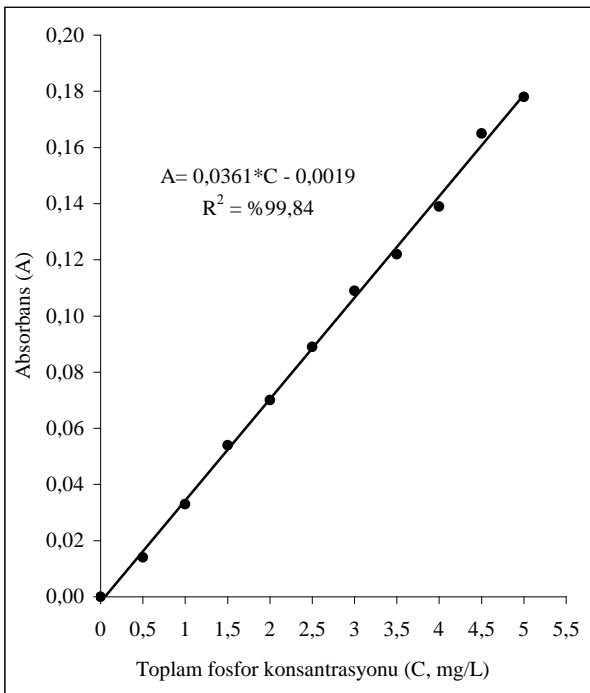
Ancak, arıtılmış atıksularda (üst sular) fosfat konsantrasyonlarının düşük seviyelerde bulunması halinde fosfatların kimyasal çöktürme güçlükle gerçekleştirilebilmektedir. Bu nedenle biyolojik süreçlerin yer aldığı arıtma tesislerinde kimyasal çöktürmenin gerçekleştirilebilmesi için belli bir fosfat konsantrasyonu düzeyine ulaşılması gereklidir. Bu amaçla eğer fosfat geri kazanımı amaçlanıyorsa biyolojik süreçlerin ileri biyolojik fosfor giderimi gerçekleştiren prosesler haline dönüştürülmesi gereklidir.

Bu çalışmada fosfatların geri kazanım için apatit ve struvit halinde kimyasal çöktürülebilirliği laboratuvar ortamında test edilmiştir. Çalışma kapsamında fosfatların kimyasal çöktürme için en uygun olduğu bildirilen 20°C ve 25°C işletim sıcaklıkları test edilmiştir. Uygulanan seri testler sonrasında gerek üst sular ve gerekse elde edilen kimyasal çökelekler analiz edilerek fosfat içerikleri belirlenmiştir.

## Materyal ve Metot

### Analitik Metotlar

**Toplam fosfor:** Toplam fosfor analizi, 450°C'de asidik termal parçalama ile organik bağlı fosforların ortofosfatlara dönüştürülerek tayin edilmesi esasına göre yapılmıştır [13]. pH ayarlamasını müteakiben askorbik asit yöntemi ile kolorimetrik olarak Novaspec II spektrofotometresinde 880 nm dalga boyundaki absorbans değerleri okunmuştur. Oluşturulan kalibrasyon doğrusundan (ve eşitliğinden) absorbansı belirlenen numunelerin fosfor konsantrasyonları belirlenmiştir. 219,5 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tartılıp 1000 mL saf suda çözülmüş (bu çözeltinin 1 mL'si 50µg PO<sub>4</sub>-P değerine eşdeğerdir) ve bu çözeltiden kalibrasyon eğrisinin hazırlanması için 0,5 ile 5,0 mg/L fosfat konsantrasyonu aralığında çözeltiler hazırlanmıştır. Belli fosfor konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri Şekil.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Fosfor kalibrasyon doğrusu

**Amonyum ve amonyak azotu:** Atıksu numuneleri üzerinde yapılan amonyum ve amonyak tayinleri Nessler metoduna göre HACH DR/2000 marka spektrofotometrede yapılmıştır [14].

**Kalsiyum (Ca<sup>2+</sup>):** Kalsiyum analizi EDTA (Etilendiamintetraasetik asit) metodu ile titrimetrik yöntemle yapılmıştır (EDTA, kalsiyum ve magnezyum içeren suya ilave edildiğinde önce kalsiyum ile birleşir. pH değeri yeterince yüksek olduğunda kalsiyum doğrudan

EDTA ile tayin edilir: Bunun nedeni magnezyumun yüksek pH değerlerinde magnezyum hidroksit halinde çökmesidir [13].

**Magnezyum (Mg<sup>2+</sup>):** Magnezyum analizi HACH DR/2000 spektrofotometrede Calmagite Colorimetric metodu ile yapılmıştır [14].

**Bulanıklık:** Numunelerin bulanıklığı absorptometrik metoda göre HACH DR/2000 spektrofotometrede FTU (formazin turbidity unit) biriminde ölçülmüştür [14].

**Askıda katı madde (AKM):** Askıda katı madde miktarı, 100 mL hacmindeki atıksu numunelerinin 0,45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtre kâğıdından süzülmesi ile belirlenmiştir. (Filtre kâğıdı üzerinde kalan katı kısım etüvde 103°C'de 1 saat kurutulduktan sonra desikatörde soğutularak tekrar tartılmış ve filtre kâğıdının sabit kütlesi ile olan farkından askıda katı madde miktarı tayin edilmiştir) [13].

**Yüzey anyonik madde:** Kristal Violet metoduyla ve benzer ekstraksiyonu yardımıyla spektrofotometrik yöntemle HACH DR/2000 spektrofotometrede yapılmıştır [14].

**Bentonit kili:** Tohum materyali olarak apatit çökeltiminde test edilen bentonit kili, gözenekli ve genelde koloidal forma sahiptir. Temel özellikleri aşağıdaki Çizelge.1'de verilen bentonit kili Isparta Göltaş Çimento Fabrikasından temin edilmiştir.

Çizelge 1. Bentonitin kimyasal bileşimi [15]

Bileşim yada özellik	%
SiO <sub>2</sub>	62,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,20
TiO <sub>2</sub>	0,89
CaO	0,50
Na <sub>2</sub> O	1,78
K <sub>2</sub> O	2,66
MgO	2,40
SO <sub>3</sub>	-
Yanma kaybı	5,70
Diğer	1,27

## Deneyel Çalışmalar

### Apatit çökeltimi

30 L hacmindeki bir tank sırasıyla aerobik biyolojik oksidasyon ve çökeltim aşamalarından oluşan iki safhali doldur-boşalt tipi kesikli reaktör biçiminde işletilmiştir. Evsel atıksu karakteri taşıyan bir kanalizasyon mecrasından alınan atıksular difüzörlü havalandırma ile sırası ile 6 saat havalandırma ve 30 dakika çökeltim işlemlerine tabi tutulmuştur. Her çökeltim sonrasında MLSS'den (Mikrobiyal askıda katı madde) ayrılan üst su, ham atıksu ile yenilenmiş ve tekrar 6 saatlik havalandırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede MLSS konsantrasyonunun 2000 mg/L mertebesine ulaşmasından sonra fosfat çökeltimi test çalışmalarına geçilmiştir. İleri biyolojik fosfor giderimi proseslerinde oksijensiz kademede elektron alıcısı olarak nitratların da bulunmaması gerektiğinden [16, 17] biyolojik ortamda nitrifiye edici mikroorganizmaların gelişiminin kontrol altında tutulması için reaktör içerisinde sürekli olarak 3~5 mg/L mertebesinde ATU (ally-thio-urea) konsantrasyonu bulundurulmuştur. Bu sayede nitratların oluşması ve bu

nedenle anaerobik aşamada fosfatların salınması ihtimalinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

Yapılan kesikli test çalışmaları her defasında 1500 mL aerobik mikrobiyal kültür içeren süspansiyon (MLSS), 2000 mL hacimli behere aktarılmış ve anaerobik koşulların gelişimi için kavanoz testi cihazında 2 saat süreli olarak düşük hızda (15 devir/dakika) karıştırılmıştır. Bu sayede MLSS'in homojen biçimde askıda halde kalması sağlanırken; aynı zamanda bu düşük karıştırma hızı sayesinde yüzey yenilenmesinin ve buna bağlı olarak da havadan oksijen kazanımının en aza indirilmesi amaçlanmıştır. 2 saatlik karıştırma periyodunu müteakiben MLSS'in çökmesi için aynı ortamında 1 saat süreli sakin çökeltim aşamasına geçilmiştir. Çökeltim işleminden sonra ise üst sudan alınan numuneler kimyasal çökeltim testlerine tabi tutulmuştur.

Apatit (kalsiyum fosfat) kristallerinin oluşumunun çok uzun süre alması durumu dikkate alınarak apatit çökeltiminde kristal oluşumunu hızlandırmak amacıyla destek materyali olarak bentonit kullanılarak yukarıda verilen test çalışmaları tekrarlanmıştır. Ayrıca destek materyali olarak bentonitin kullanılmasında optimum bentonit miktarının tespit edilmesi amacıyla farklı bentonit dozları test edilmiştir. Bu çalışmada apatit çökeltimi, 7-11 pH aralığında pH değeri 0,5 artırılarak test edilmiştir. Metal fosfat bileşiklerinin çözünürlüklerinin sıcaklıktan yüksek mertebede etkilendiği göz önüne alınarak çözünürlüğün en az olduğu [6] ve ayrıca gerçek uygulamalarda da ekonomik olarak uygulanabilir olabilecek 20-25°C sıcaklıkları test edilmiştir.

#### **Struvit çökeltimi**

Üst su içerisindeki konsantrasyon fosfatlar kireç çökeltimi ile; amonyum da üst suların tesisin girişine (ya da biyolojik kademenin girişine) yönlendirilerek nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesi ile giderilebilir. Anaerobik olarak çürütülmüş çamur üst suyunda ve bunu takip eden susuzlaştırma aşamalarında fosfat konsantrasyonlarının 500 ile 1000 mg/L seviyelerine yükselebildiği belirtilmiştir [6].

Amonyum ve fosfatın birlikte üst suda bir arada bulunabilmesi nedeniyle bu proses üst sularına sadece magnezyum iyonları ilave edilerek bu iyonların struvit bileşiği halinde uzaklaştırılması sağlanabilir. Bu amaçla çürütülmüş arıtma çamurları üst suları gibi yüksek konsantrasyonlu ortamları yansıtmak için yüksek fosfat konsantrasyonu içeren yapay çözeltiler hazırlanmış ve struvit çökeltimi test edilmiştir. Bu çalışmada struvit çöktürmenin gerçekleştiği optimum dozajları belirlemek için test pH değerleri 7,60, 8,50, 8,80, 9,20, 9,40, 10,00, ve 10,50 olarak seçilmiştir.

## **Sonuçlar**

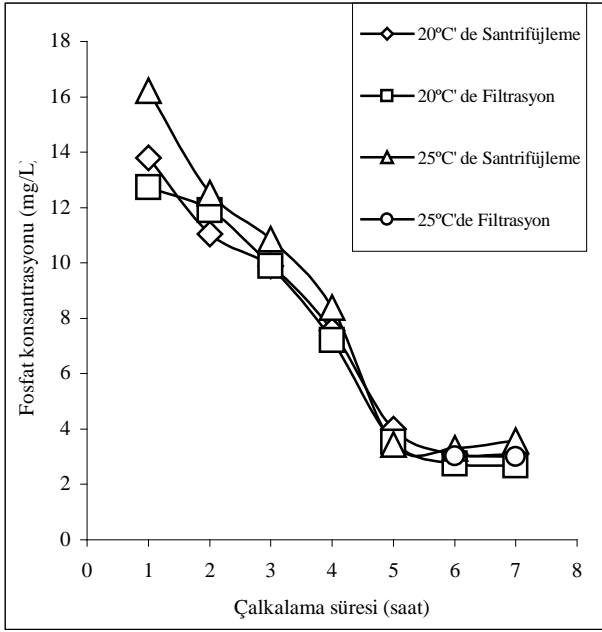
#### **Apatit Çökeltimi**

Kanalizasyondan alınan ham atıksu doldur-boşalt olarak işletilen bir tank reaktörde biyolojik havalandırma işlemine tabi tutulmuş ve aktif çamur oluşması ve istenilen konsantrasyonuna ulaşması sağlanmıştır. Kanalizasyondan alınan ham atıksuyun özellikleri 120 mg AKM/L, 9 mg

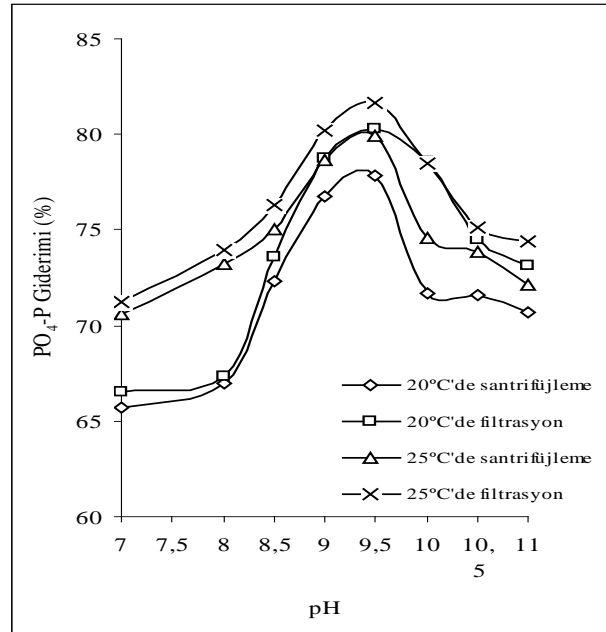
TP/L, 66 mg TKN/L, 60 mg Ca<sup>2+</sup>/L, 235 mg TÇM/L, litrede 2,50 mg yüzey aktif madde ve pH değeri 7,78 olarak ölçülmüştür. Biyolojik tank içerisindeki MLSS konsantrasyonu 2000 mg/L değerine ulaştığında aerobik ünitiden alınan numuneler anaerobik aşamaya aktararak 2 saat boyunca 15 devir/dakika hızında karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saatlik çökeltim periyodunu müteakiben çözeltiler içerisindeki konsantrasyonlar 14 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, 60 mg Ca<sup>2+</sup>/L ve 40 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l olarak ölçülmüştür. Üst su numuneleri 20°C sıcaklıkta orbital inkübatörde apatit çekirdeklerinin oluşumu için 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 saat çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Her bir numunenin bir kısmı santrifüjleme işlemi ile ayırma işlemine tabi tutulmuş diğer kısmı ise 0,45 µm selüloz asetat filtre kağıdından süzümüştür. Aynı işlemler 25°C sıcaklıkta 125 mg AKM/L, 8,50 mg TP/L, 64,50 mg TKN/L, 73 mg Ca<sup>2+</sup>/L, 208 mg TÇM/L, litrede 2,50 mg yüzey aktif madde ve pH değeri 7,78 olan ham atıksu numunelerinde tekrarlanmıştır. Şekil 2'de görüleceği üzere 3 saate varan çalkalama periyodu apatit çekirdeğinin oluşumunda önemli bir role sahip değildir. 4 ve 5 saat süreli çalkalama işlemi fosfat ve kalsiyum giderim verimleri yükselmeye başladığından apatit kristallerinin bir miktar oluştuğu söylenebilir. 6 saat işlem süresi ile sağlanan fosfat ve kalsiyum giderim verimleri daha önceki işlem sürelerindeki verimlere kıyasla daha yüksek olduğundan apatit kristallerinin oluştuğu söylenebilir. 7 saat işlem süresi sonunda ise apatit kristallerinin gelişimi belirgin biçimde gözlenmiştir. Ancak 6 saat işlem süresi sonundaki fosfat ve kalsiyum giderim verimleri ile 7 saat işlem süresi sonundaki fosfat ve kalsiyum giderim verimleri birbirlerine çok yakın değerlerdir. Tekrarlanan deneylerin sonucunda apatit çökeltiminde optimum çalkalama süresi 6 saat olarak tespit edilmiştir (Şekil 2). 6 saatlik çalkalama süresinde elde edilen fosfat giderim verimleri Şekil 3'de; kalsiyum giderim verimleri ise Şekil 4'de verilmiştir.

#### **Bentonit ile apatit çökeltimi**

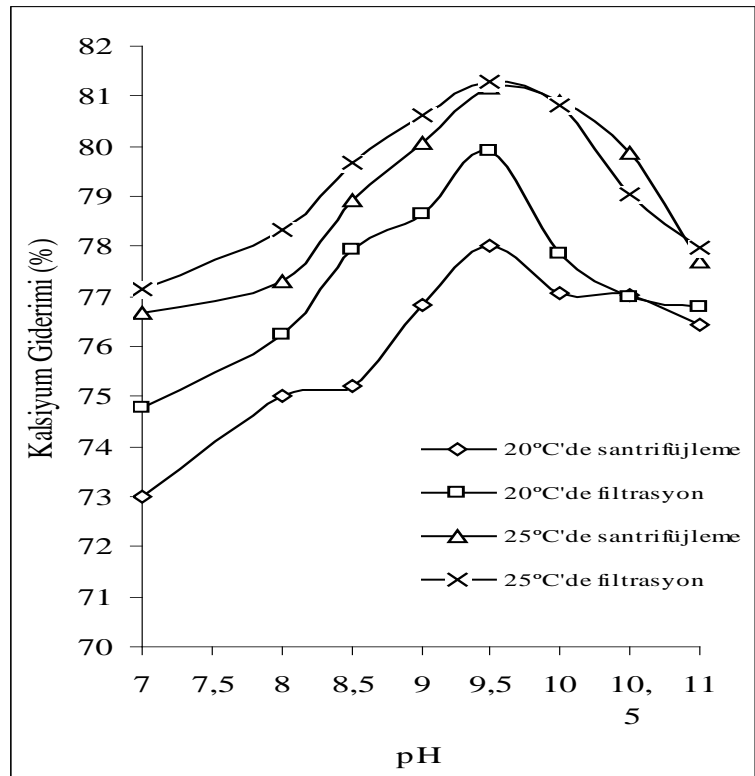
Apatit çökeltiminde daha kısa sürede daha kararlı çekirdek gelişimini sağlamak amacıyla anaerobik safhadan alınan üst su numunelerine bentonit materyali ilave edilerek test çalışmaları tekrar edilmiştir. Bu amaçla 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L bentonit dozajları farklı pH değerlerinde (7,00, 8,00, 8,50, 9,00, 9,50, 10,00, 10,50 ve 11,00), 1 saat süre ile 70 devir/dakika hızında 20°C ve 25°C sıcaklıkta çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Kanalizasyondan alınan ham atıksuyun özellikleri 135 mg AKM/L, 8,75 mg TP/L, 69,50 mg TKN/L, 73 mg Ca<sup>2+</sup>/L, 280 mg TÇM/L, litrede 2,50 mg yüzey aktif madde ve pH değeri 7,92 olarak tespit edilmiştir. Şekil 5'den görüleceği üzere optimum bentonit dozajı 20 mg/L olarak bulunmuş olup bu konsantrasyonun aşılması durumunda oluşan tortuların kristal özellik göstermediği ve düzensiz çökeltilerin oluştuğu gözlenmiştir. Kendiliğinden kristallenme deneylerinde olduğu gibi bentonit kullanılması durumunda da optimum pH değerinin 9,50 mertebesinde olduğu görülmüştür. Şekil 6'da görüldüğü üzere sıcaklıktaki artış fosfat giderim veriminde artışa neden olmaktadır.



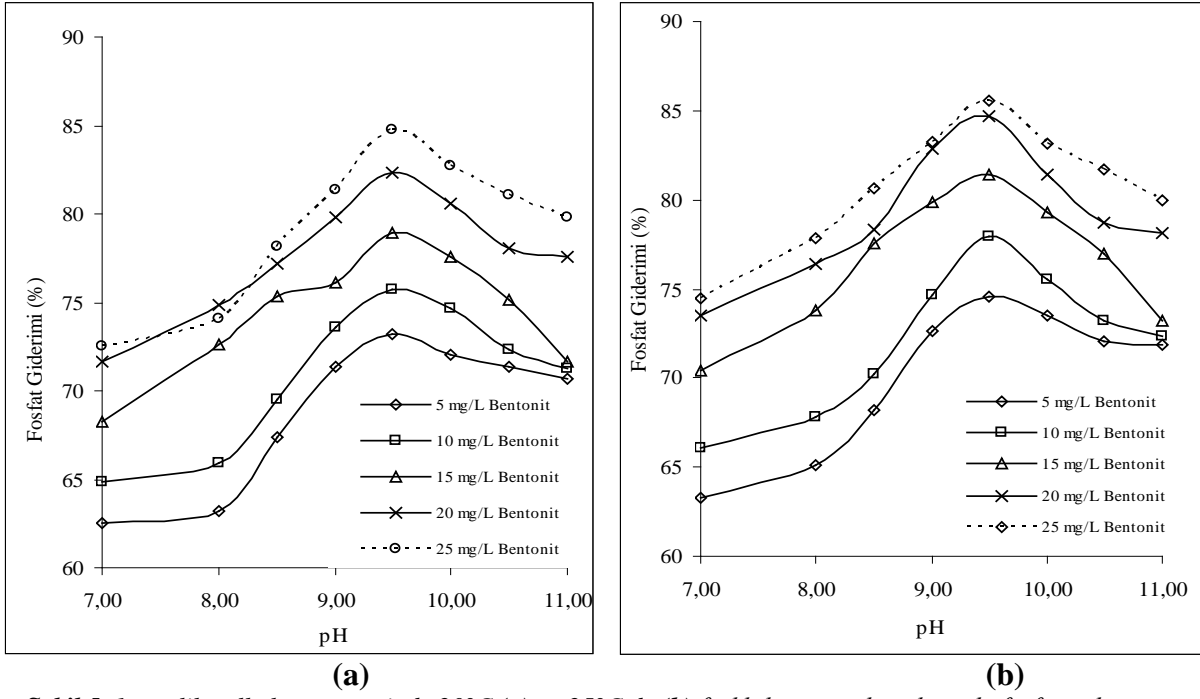
Şekil 2. Farklı temas sürelerinde çalkalanan numuneler içerisindeki kalıntı fosfat konsantrasyonu



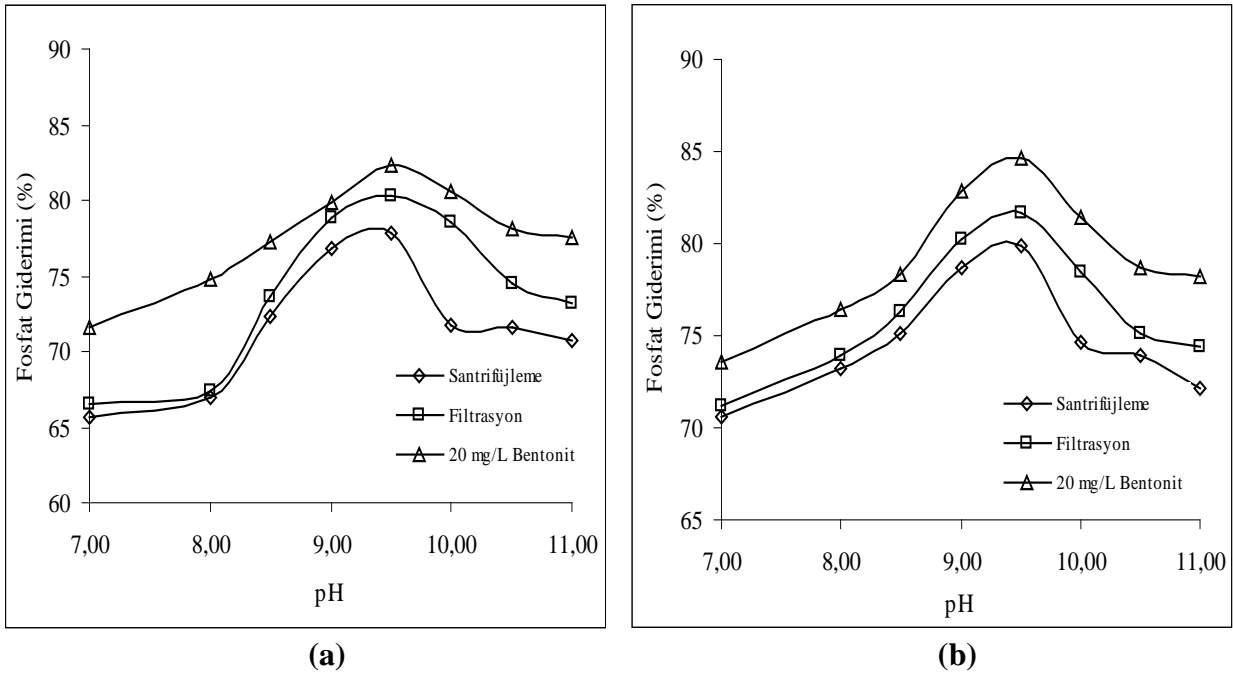
Şekil 3. 6 saatlik çalkalama süresinde numunelerdeki fosfat giderim verimi



Şekil 4. 6 saatlik çalkalama süresinde numunelerdeki kalsiyum giderim verimi



Şekil 5. 1 saatlik çalkalama süresinde 20°C (a) ve 25°C de (b) farklı bentonit dozajlarında fosfat giderim verimleri

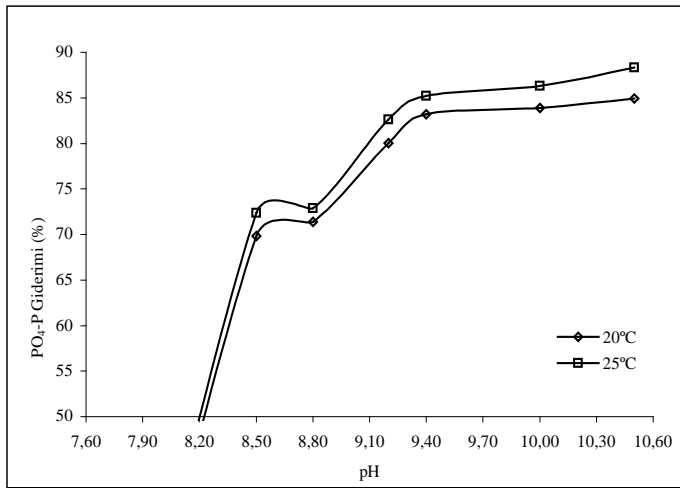


Şekil 6. Farklı ayırma işlemlerinde (santrifüjleme, süzme ve bentonit eklenmesinde) 20°C (a) ve 25°C de (b) fosfat giderim verimleri

### Struvit Çökeltimi

Fosfat ve amonyum konsantrasyonunda bir arada bulunduğu anaerobik çamur çürütücü üst suları, kimyasal çökeltim işlemine tabi tutularak amonyum ve fosfatlar magnezyum ile bileşik yapılararak struvit halinde daha kolay çöktürülebilir. Bu amaçla yapay olarak hazırlanmış numunelerde fosfat konsantrasyonu 120-200 mg/L arasında seçilmiş ve test çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda çamur çürütücü üst sularını temsil edebilmek amacıyla yapay olarak hazırlanmış solüsyonlar 20°C ve 25°C de orbital inkübatörde 100 d/d çalkalama hızında 2 saat süreli olarak struvit oluşumu için çalkalama işlemine

tabi tutulmuştur. Çalkalama süresi sonunda numuneler, inkübatör içerisinde çalkalama sıcaklığında kristallerin çökmesi için 30 dakika bekletilmiştir. Oluşan struvit kristalleri 0,45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat membran filtreden 1 mbar vakum etkisi altında filtre kâğıdından süzülerek fiziksel olarak faz ayrılması amaçlanmıştır. Şekil 7'de görüleceği üzere bu testlerde 20°C ve 25°C de optimum pH aralığı 9,20 ile 9,40 arasında bulunmuştur. Bunun nedeni pH 9,80 değerinin üzerinde amonyumun amonyak gazı halinde havaya geçmesi; daha yüksek pH değerlerinde ise magnezyum fosfat çökeltilerinin oluşmasıdır.



Şekil 7. Farklı pH değerlerinde fosfat giderim verimleri

25°C'de pH değerlerine bağlı olarak magnezyum/amonyum/fosfat molar oranını yaklaşık 1/1/1 oranında alarak çöktürme işlemine başlanılan numunelerden 2 saatlik çalkalama işleminden sonra

numunelerde geriye kalan (bakiye) magnezyum, amonyum ve fosfat molar oranları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Çöktürme işleminden sonra pH değerlerine bağlı olarak numunede kalan magnezyum, amonyum ve fosfat ( $PO_4-P$ ) molar konsantrasyonları ve molar oranları ( $T=25^\circ C$ ).

pH	Çözültide kalan bakiye madde konsantrasyonları			
	$Mg^{2+}$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$NH_4^+$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$PO_4-P$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4-P$
7,60	3,69	3,53	3,77	1,05 / 1,0 / 1,07
8,50	1,29	1,35	1,07	1,21 / 1,26 / 1,0
8,80	1,19	1,24	1,05	1,13 / 1,18 / 1,0
9,20	1,13	1,09	0,67	1,69 / 1,63 / 1,0
9,40	0,85	1,09	0,57	1,49 / 2,07 / 1,0
10,00	0,99	1,35	0,53	1,87 / 2,55 / 1,0
10,50	1,03	1,47	0,45	2,1 / 3,0 / 1,0

### Tortu Analiz Sonuçları

Kendiliğinden apatit kristal oluşumunun gerçekleştiği ve bentonitin destek materyali olarak kullanıldığı işlemlerde optimum pH değeri 9,50 olarak gözlendiğinden tortu analizleri bu pH değerinde alınan tortular üzerinde yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 3 ve Çizelge 4'de verilmiştir. Belli miktardaki tortu 490 mL saf su içerisine eklenmiş ve 10 mL konsantrasyon  $H_2SO_4$  ilave edilerek 400°C sıcaklıkta 1,5 saat kaynatılarak çözünmesi ve ayrışması sağlanmıştır. Soğutma işleminden sonra pH ayarlaması yapılarak çözeltiden fosfat, amonyum azotu ve kalsiyum oranları belirlenmiştir. Çizelge 3'den görüleceği üzere oluşan tortular üzerinde yapılan analizlerde tortu içerisinde ölçülebilir konsantrasyonlarda amonyum olmadığı tespit edilmiştir. Oluşan tortularda sadece fosfat ve kalsiyum yüzdeleri belirlenmiştir.

Yukarıda açıklandığı gibi aynı çözünme ve ayrışma işlemleri pH 9,50 değerinde bentonit destekli çöktürme sonucu oluşmuş tortular üzerinde de uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir. Struvit çöktürmesinin meydana geldiği optimum pH değeri 9,40 olarak gözlendiğinden bu pH değerinde oluşan tortular üzerinde yapılan analiz sonuçları Çizelge 5'de verilmiştir. Aynı çözünme ve ayrışma işlemi struvit tortularına da uygulanmıştır. Oda sıcaklığına getirilen ve pH değerleri ayarlanan numuneler fosfat, amonyum ve magnezyum konsantrasyonları belirlenmek üzere analiz edilmiştir. Sonuçlar, kullanılan katı struvit taneciklerinin miktarına göre yüzde değerler olarak verilmiştir.

**Çizelge 3.** Kendiliğinden apatit kristal oluşumunda, pH 9,50 değerinde oluşan tortular üzerinde yapılan analizler.

Numune No	Tortunun oluştuğu			PO <sub>4</sub> -P muhteviyatı (%)	Ca <sup>2+</sup> muhteviyatı (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> muhteviyatı (%)
	Sıcaklık (°C)	Çalkalama süresi (Saat)	Fiziksel ayırma biçimi			
1	20	6	Santrifüjleme	56,30	40,50	-
2	20	6	Süzme	56,75	41,70	-
3	25	6	Santrifüjleme	57,10	41,60	-
4	25	6	Süzme	57,45	41,75	-

**Çizelge 4.** Bentonitin çekirdek materyali olarak kullanıldığı çökeltim işleminde pH 9,50 değerinde oluşan tortular üzerinde yapılan analizler.

Numune No	Tortunun oluştuğu			PO <sub>4</sub> -P muhteviyatı (%)	Ca <sup>2+</sup> muhteviyatı (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> muhteviyatı (%)
	Sıcaklık (°C)	Çalkalama süresi (Saat)	Kullanılan bentonit dozu (mg/L)			
1	20	1	10	55,60	39,60	-
2	20	1	15	56,20	40,35	-
3	25	1	20	57,30	41,20	-
4	25	1	25	57,85	42,85	-

**Çizelge 5.** pH 9,40 değerinde gerçekleştirilen çökeltim işlemi sonucu oluşan tortular üzerinde yapılan analiz sonuçları.

Numune No	Çökeltim Öncesi Konsantrasyon			Tortu muhteviyatı		
	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	PO <sub>4</sub> -P (%)
1	90	70	120	10,80	9,50	40,10
2	105	82	140	10,20	9,00	40,90
3	120	95	160	11,10	10,10	41,70
4	135	105	180	10,50	10,30	40,85
5	150	120	200	10,45	9,80	41,20

## Değerlendirme

20°C ve 25°C sıcaklıkta kendiliğinden kristallenme ile gerçekleşen apatit çökeltimi çalışmalarında değişik pH değerleri (7,00, 7,50, 8,00, 8,50, 9,00, 9,50, 10,00, 10,50 ve 11,00) ve farklı çalkalama sürelerinde (1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 saat) oluşan apatit tortuları santrifüjleme yöntemiyle fiziksel ayırma işlemine ve 0,45µm gözenek çapına sahip filtre kağıdından süzülerek faz ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca Çalışma kapsamında apatit çökeltiminde kristallerin daha kısa zamanda gelişmesini sağlamak için çekirdek materyali olarak bentonit kili belli dozlarda (5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L) test edilmiştir. Kendiliğinden kristal oluşumu denemelerinde olduğu gibi aynı sıcaklıklarda (20°C ve 25°C) ve aynı pH değerlerinde deneysel gözlemler yapılmıştır. Tüm u işlemler sonucunda 1, 2 ve 3 saatlik çalkalama işlemine tabi tutulan numunelerde fosfat ve kalsiyum giderim verimleri çok düşük seviyede kaldığından dikkate değer apatit kristallerinin oluşmadığı kanaatine ulaşılmıştır. 4 ve 5 saat çalkalama süresine tabi tutulan numunelerde ise fosfat ve

Oluşan apatit tortularının ayrılması işleminde uygulanan yöntemlerden süzme işlemi, santrifüjleme işlemine kıyasla fosfat giderimi bakımından % 2-3 daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun sebebi oluşan apatit taneciklerinin çok küçük olmasından dolayı süzme işlemi ile filtre kağıdında optimum bentonit dozajı da 20 mg/L olarak belirlenmiştir. 20 mg/L bentonit dozajında pH 9,50 değerinde 1 saat

kalsiyum giderim verimleri nispeten yüksek olduğundan apatit kristallerinin düşük düzeyde de olsa oluştuğu söylenebilir. 6 saat çalkalama süresi ile sağlanan fosfat ve kalsiyum giderim verimlerinin daha önceki işlem sürelerindeki numunelerin verimlerine kıyasla belirgin biçimde yüksek olduğundan bu çalkalama süresinde apatit kristallerinin oluştuğu söylenebilir (oluşan kristaller çıplak gözle görülebilecek boyuttadır). 7 saat süreli çalkalama işlemine tabi tutulan numunelerde santrifüjleme işlemleri sonucunda gözlenen fosfat giderim verimleri, 6 saat süreli çalkalama işlemine tabi tutulan numunelerdeki fosfat giderim veriminden belirgin bir farklılık göstermemiştir. Bu nedenle 20°C ve 25°C sıcaklıkta apatit çökeltiminde optimum çalkalama süresinin 6 saat olduğu söylenebilir. Yapılan deneysel çalışmalarda apatit oluşumunun gerçekleştiği, optimum pH değerinin ise 8,50 ile 9,50 aralığında olduğu ve en yüksek fosfat giderim veriminin de (%78-80) pH 9,50 değerinde olduğu görülmüştür.

tutulabilmesi olabilir. 25°C sıcaklıkta apatit çökeltimi testlerinde optimum çalkalama süresi olarak 6 saat ve optimum pH değeri ise 9,50 olarak gözlenmiştir. Bu denemelerde fosfat ve kalsiyum giderimleri sırasıyla % 79 ve 81'dir. Bentonitin destek materyali olarak kullanıldığı apatit çökeltimi çalışmalarında optimum pH değeri 9,50 ve çökeltim işlemi süresinde üst sudan fosfat giderimi, kendiliğinden kristal oluşumu durumunda elde edilen (6



e pH 9,50 değerinde) fosfat giderim verimlerine göre %2-3 daha yüksektir. Sonuç olarak aynı özellikteki atıksu üzerinde bentonitin destek materyali olarak kullanılması ile 6 saatlik kristal oluşum süresi 1 saate düşmektedir. Bu veriler dikkate alınarak destek materyalinin tortu oluşumunu hızlandırdığı söylenebilir.

Bu çalışmada struvit (magnezyum amonyum fosfat) çöktürme ile fosfatların geri kazanılması test edilmiştir. Denemelerin yapıldığı her iki sıcaklık değerinde de (20°C ve 25°C) 2 saatlik çalkalama işlemi sonunda optimum pH değeri 9,4 olarak tespit edilmiştir. pH 10 değerinden büyük pH değerlerinde üst suda amonyum konsantrasyonu azalma eğilimi göstermiş; oluşan kristaller üzerinde yapılan analizlerde ise amonyuma rastlanmamıştır. Bunun nedeni, pH 9,8'den büyük değerlerde amonyumun amonyak

formuna geçip gaz halde sıvı fazından gaz fazına geçmesi olabilir. Çizelge 6'da struvit çöktürme için optimum pH değerleri verilmiştir. 20°C ve 25°C sabit sıcaklıkta yapılan struvit çöktürme denemelerinde, apatit çöktürme testlerinden elde edilen fosfat giderim verimlerine paralel olarak, 25°C sıcaklıktaki fosfat giderim verimi 20°C sıcaklıktaki fosfat giderim verimine göre %2-3 oranında daha yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada pH 8 değerinin üzerinde ve 20°C ve 25°C sıcaklıkta kalsiyumun varlığı apatit oluşumunda kayda değer sonuçlar vermektedir. Apatit tortuları büyük boyutta değildir ve struvit tortuları gibi kolay çökebilir değildir. Atıksu numuneleri üzerinde yapılan testlerde ise apatit çekirdeklerinin oluşumu ve tortuların çökmesinin yaklaşık 6-7 saat sürdüğü gözlemlenmiştir.

**Çizelge 6. Optimum struvit presipitasyonu için literatürden derlenen pH değerleri.**

Kaynak	Optimum pH Değeri	Atıksu Türü
Rettmer, 1991	8-10	Evsel atıksu
Tünay vd., 1997	8,5-9,3	Deri endüstrisi
Ohlinger vd., 1998	10,3	Evsel atıksu çamuru
Li vd., 1999	8,5-9	Sızıntı suyu
Miles ve Ellis, 2001	9	Hayvan atıkları
Münch ve Barr, 2001	8,5	Evsel atıksu çamuru
Bu çalışma	9,4	Yapay hazırlanmış su

## Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: 597

## Kaynaklar

- [1] Jones V. E., 2001. Recent Scientific and Technical Developments: Calcium Phosphate Precipitation, Scope Newsletter. 41, 8-15.
- [2] Snoeyink, V. L. & Jenkins, D., 1980. Water Chemistry. Wiley & Sons, 109876543, 463. NY.
- [3] Tünay, O., 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul, 155s.
- [4] House, W. A., 1999. The Pyhsico-Chemical Conditions for the Precipitation of Phosphate with Calcium. *Environmental Tech.*, 20(7), 727-733.
- [5] Ohlinger, K. N., Young, T. M. & Schroeder, E. D., 1998. Predicting Struvite Formation in Digestion. *Water Res.*, 32, 3607-3614.
- [6] Booker, N. A., Priestley, A. J. & Fraser, I. H., 1999. Struvite Formation in Wastewater Treatment Plants: Opportunities for Nutrient Recovery. *Environmental Tech.*, 20(7), 777-782.
- [7] Beavon, J. ve Heatley, J. G., 1962. The Occurrence of Struvite in Microbial Cultures. *J. Gen. Microbiol.*, 31, 167-169.
- [8] Rivadenerya, M. A., Ramos-Cormenzana, A. & Garcia-Cervigon, A., 1983. Bacterial formation of struvite. *Geomicrobiol J.*, 3, 151-163.
- [9] Rettmer, R. S., 1991. The Simultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in the form of Magnesium-Ammonium-Phosphate, *Water Sci. Tech.*, 23, 659-667.
- [10] Loeventhal, R. E., Kornmuller, U. R. C. & Herden, E. P., 1994. Modelling Struvite Precipitation in Anaerobic Treatment Systems. *Water Sci. Tec.*, 30, 107-116.
- [11] Marickar, Y. M. F. & Koshy, P., 1987. Scanning Electron Microscopic Study of Effect of Various Agents on Urinary Crystal Morphology. *Scanning Microscopy*, 1(2), 571-577.
- [12] Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I. & Lester, J. N., 1999. Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use a Raw Material by the Phosphate Industry. *Environmental Tech.*, 20(7), 749-758.
- [13] APHA (American Public Health Association), 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Sixteenth Edition, Washington, DC, USA, 1268p.
- [14] HACH Water Analysis Handbook, 1989. HACH Company, Colorado, USA, 691p.
- [15] Türkiye Bentonit Sanayi Envanteri, 1982
- [16] S. Mazlum, N. Mazlum. Enhanced Bio-P Removal in Two-Stage Biological Treatment, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol.9, No.5/6, 2000.
- [17] S. Mazlum, F. Şengül. Effect of Operating Parameters on Enhanced Biological Phosphorus Removal, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol.9, No.5/6, 2000