

Sulu çözümlerden magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile N ve P gideriminin araştırılması

Investigation of N and P removal from aqueous solution by magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation

Mustafa ÖZTÜRK^{1*}, Ulusoy BALI²

¹Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.

mozturk@cumhuriyet.edu.tr

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.

ubali@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 14.04.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 15.09.2022

doi: 10.5505/pajes.2022.99894

Kabul Tarihi/Accepted: 24.10.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Azot (N) ve fosfor (P) arıtımının gerçekleştirildiği atıksu arıtma tesislerinde struvite veya magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, MAP) çökmesi oldukça önemli işletme problemlerinin doğmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda ticari bir değere sahip olması da MAP'ın kontrolü ve geri kazanımını önemli kılmaktadır. Bu kapsamda pH, Magnezyum (Mg): N ve N:P molar oranı, farklı Mg^{2+} kaynakları ve kalsiyum (Ca^{2+}) varlığının MAP kristalizasyonu üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kesikli deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar sabit bir Mg:N:P=1:1:1 oranında, optimum pH'nin 9 olduğunu ve bu pH'da N ve P giderme verimlerinin sırasıyla %79.4 ve %88.4 olarak gerçekleştiğini göstermiştir. N ve P için bu arıtma verimleri Mg:N oranının 1.25:1'e çıkarılmasıyla sırasıyla %87.6 ve %99.1'e yükselmiştir. N:P oranının 1:1.15'e çıkarılması ile N giderme verimi %96.4'e yükselmiş ancak P giderme verimi %96.1'e düşmüştür. %96'nın üzerinde N ve P giderme verimleriyle, en etkili Mg^{2+} kaynağının $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ olduğu bulunmuştur. Çözelti içerisinde Ca^{2+} bulunması durumunda, N giderme veriminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Ca^{2+} olmadığında >%96 olan N giderme veriminin, 1000 mg/L Ca^{2+} konsantrasyonunda %68.6'ya kadar düştüğü belirlenmiştir. Çökelti üzerinde yapılan XRD analizinde oluşumun MAP kristali olduğu, Ca^{2+} ilavesinde ise MAP'ın yerine Ca^{2+} ca zengin amorf bir yapının oluştuğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Arıtma, Azot, Fosfor, MAP, Nutrient giderimi, Struvite.

Abstract

Precipitation of struvite or magnesium ammonium phosphate ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, MAP) in wastewater treatment plants where nitrogen (N) and phosphorus (P) treatment is carried out causes very important operational problems. Also, since MAP has commercial value, its control and recovery is important. Therefore, batch experiments were conducted to examine the effects of pH, Magnesium (Mg): N and N:P molar ratio, different Mg^{2+} sources and the presence of calcium (Ca^{2+}) on MAP crystallization. Experimental results showed that at a constant Mg:N:P=1:1:1 ratio, the optimum pH was 9, and the N and P removal efficiencies at this pH were 79.4% and 88.4% respectively. These removal efficiencies for N and P increased to 87.6% and 99.1%, respectively, by increasing the Mg:N ratio to 1.25:1. By increasing the N:P ratio to 1:1.15, the N removal efficiency increased to 96.4%, but the P removal efficiency decreased to 96.1%. The most effective source of Mg^{2+} was found to be $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, with N and P removal efficiencies of over 96%. It was found that the N removal efficiency was significantly reduced in the presence of Ca^{2+} in the solution. It was determined that the N removal efficiency, which was >96% in the absence of Ca^{2+} , decreased to 68.6% at 1000 mg/L Ca^{2+} concentration. In the XRD analysis performed on the sediment, it was determined that the formation was a MAP crystal, and in the addition of Ca^{2+} , an amorphous structure rich in Ca^{2+} was formed instead of MAP.

Keywords: Treatment, Nitrogen, Phosphorus, MAP, Nutrient removal, Struvite.

1 Giriş

Evsel, endüstriyel ve tarımsal alanlardan gelen atıksuların, nütrient (N ve P) açısından oldukça zengin olduğu iyi bilinen bir gerçektir [1]. Nütrientlerin yanlış yönetimi, geleneksel uygulamalarla kontrol edilmesi zor olan; yüzey sularının ötrofikasyonu, toprak stabilitesinin bozulması, bitki köklerinin yanması ve sucul habitatın yok olması gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır [2].

Atıksularda nütrient kontrolü ise günden güne önem kazanmaktadır. Günümüzde P geri kazanımında tercih edilen başlıca yöntemler arasında kimyasal adsorpsiyon [3], biyolojik arıtma (gelişmiş biyolojik fosfor giderimi), membran ayırma tekniği [4] ve iyon değişimi [5] sayılabilmektedir. NH_4-N ise, atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri ile giderilmekle beraber, NH_4^+

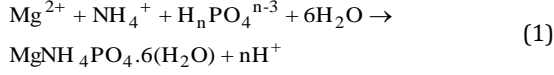
sıyırma, kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal oksidasyon gibi fizikokimyasal yöntemler de N gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Bu nütrientlerin geri kazanım yöntemleri karşılaştırıldığında, yüksek verimlilik, kolay kullanım ve düşük maliyet nedeniyle adsorpsiyon ile çöktürme en çok tercih edilen geri kazanım teknolojisi olarak kabul edilmektedir [7].

N ve P giderilmesinde kullanılan ve diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek arıtma verimi sağlayan diğer bir alternatif de kimyasal bir arıtma yöntemi olan MAP çöktürmesidir. MAP yüksek çözünürlüğü nedeniyle (25 °C, $K_{sp}=2.5 \times 10^{-13}$) ideal yavaş salınımlı bir gübre olarak kabul edilmektedir. Ayrıca MAP çöktürmesi ile aynı anda NH_4-N ve PO_4-P geri kazanılabilmektedir [5]. Gübre olarak da kullanılabilen MAP, buzağı gübresi [8], deri endüstrisi atıksuyu [9], atık çamur [10], endüstriyel atıksu [11], katı atık depolama

*Yazışılan yazar/Corresponding author

sahası sızıntı suyu [12] ve kanatlı gübresi atıksuyu [13] gibi kaynaklardan elde edilebilmektedir [14].

MAP; Mg^{2+} , amonyum (NH_4^+) ve fosfat (PO_4^{3-})'in eşit molar konsantrasyonundan oluşan beyaz renkli, yavaş serbestleşen, kristal yapıda inorganik bir maddedir. Mg^{2+} , P ve N için sırasıyla 1:1:1 molar oranında MAP oluşumunu veren genel reaksiyon aşağıda Eşitlik (1)'de verilmiştir. Bu eşitlikte $n = 0, 1$ veya 2 olabilmektedir [15].



Bu denklem MAP çökmesinin karmaşık olan kimyasının basitleştirilmiştir [16]. MAP çökmesi çekirdek oluşumu ve büyüme olarak iki aşamaya bölünebilmektedir. Çekirdek, öge iyonların kristal embriyolarını oluşturmayı birleştirdiği zaman meydana gelmektedir ve kristal büyümesi dengeye ulaşılan kadar devam eder [16].

Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de çökmeyle oluşan kristalin gerçekten MAP olup olmadığının kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'nın bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosestir [17]. Örneğin atıksuda Ca^{2+} 'nin de bulunması durumunda çökeltinin, pH'a bağlı olarak MAP değil $Ca_3(PO_4)_2$ olma olasılığı vardır. MAP kristallerinin ayırıcı bir ortohorhombik yapısı vardır ve X-Ray yolu ile tanımlanabilir. Bu yüzden kontrol amacıyla XRD (X-Ray defraktometresi) ile analizlerin yapılması gerekmektedir [18].

MAP çökmesi arıtma tesislerinin çeşitli bölümlerinde uygun şartlar oluşması durumunda kendiliğinden de gerçekleşebilen bir proses olup böyle durumlarda karşımıza tıkanmalara sebep olan bir işletme problemi olarak çıkmaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı, ekonomik değeri de bulunan MAP'ın oluşmasını kontrol eden kimyasal proseslerin incelenmesi, bu oluşuma etki eden parametrelerin incelenerek optimum çökme şartlarının belirlenmesidir. Böylece arıtma tesislerinde MAP prosesinin geliştirilmesine ve daha iyi verim elde edilmesine yardımcı olacak veriler elde edilmiş olacaktır. Çalışma literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslandığında MAP oluşumuna etki eden parametrelerin incelenmesi konusunda benzerlik göstermektedir. Ancak diğer çalışmalardan farkı ise çalışmanın laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözelti kullanılarak yapılması ve MAP oluşumuna etki eden tüm faktörlerin sırasıyla denenerek en yüksek NH_4-N ve PO_4-P giderme veriminin araştırılmasının amaçlanmasıdır. Bu çalışma MAP oluşuma etki eden tüm faktörlerin sulu çözelti içerisinde denemesi bakımından özgünlük içermektedir.

2 Materyal ve metod

2.1 Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmalar VELD SCIENTIFICA marka FC6S model jar testi aparatında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 1 litrelik beheler kullanılmış, 500 mililitre hacminde çalışılmıştır. Hazırlanan sulu çözelti 5 dk. süreyle 200 rpm'de hızlı, 15 dk. süreyle 45 rpm'de yavaş karıştırmayı takiben 20 dk. süreyle çöktürülmüş ve üst sıvıdan analiz için alınan örnek 0.45µm por çapına sahip filtre kâğıdından süzülmüştür.

2.2 Sulu çözelti, reaktifler ve ölçüm yöntemleri

Atıksularda birçok farklı kirletici bir arada bulunduğundan MAP oluşumu atıksuyun tipine bağlı olarak ortamda bulunan diğer kirleticilerden etkilenmektedir. Bu nedenle çalışmada laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözelti kullanılarak

atıksu türüne bağlı etkiler ortadan kaldırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan sulu çözeltinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. Kullanılan distile su NÜVE marka distile su cihazından elde edilmiştir. Mg^{2+} kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO , NH_4^+ kaynağı olarak NH_4Cl ve PO_4^{3-} kaynağı olarak da $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ kullanılmıştır. Hazırlanan sulu çözeltinin NH_4-N , PO_4-P ve Mg^{2+} konsantrasyonları her bir deney setinde farklılık göstermekle birlikte, $Mg:N:P=1:1:1$ molar oranında NH_4-N , PO_4-P ve Mg^{2+} konsantrasyonları sırasıyla 114.8, 254.2 ve 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonlar literatürdeki farklı atıksu özellikleri baz alınarak belirlenmiştir. Sulu çözeltinin pH'ını ayarlamak amacıyla seyreltik NaOH veya H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerin yürütülmesi sırasında pH, WTW marka InoLab Level 2 model pH metre ile ölçülmüştür. Sistemin verimini belirlemek amacıyla sulu çözeltiden deneysel çalışmaların giriş ve çıkışında Mg^{2+} , NH_4-N ve PO_4-P analizleri, ayrıca etkisi incelenen Ca^{2+} analizi de yapılmıştır. Bu analizler hazır kitler kullanılarak MERCK marka NOVA 60 model Spectroquant spektrofotometrede yapılmıştır. Bunlara ek olarak elde edilen çökeltilerin X-Ray Difraktogramları (XRD) Rigaku DMAXIII marka XRD cihazıyla ölçülmüştür.

2.3 Deneysel prosedür

Deneysel çalışmalara öncelikle MAP'ın optimum çökme pH'ının belirlenmesiyle başlanmıştır. Bu amaçla iki set deney gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisinde sulu çözeltinin başlangıç pH'ı ayarlanmış daha sonra deney süresince pH'a müdahale edilmemiştir. Bu set deneye kontrolsüz pH deneyleri adı verilmiştir. İkinci set deneyde ise başlangıç pH'ları yine aynı değerlere ayarlanmış fakat birinci set deneyden farklı olarak söz konusu pH değerleri deney süresince seyreltik NaOH ve/veya H_2SO_4 ilavesi ile sürekli aynı değerde tutulmuştur. İkinci set deney sonuçlarından yola çıkılarak belirlenen optimum pH değerinde, daha sonra farklı $Mg:N$ molar oranlarında deneyler yürütülmüş ve maksimum N ve P gideriminin gerçekleştiği oran belirlendikten sonra farklı P:N oranlarında yürütülen deneylere geçilmiştir. Maksimum N ve P gideriminin gerçekleştiği P:N oranı da belirlendikten sonra farklı Mg^{2+} kaynaklarının etkisi incelenmiştir. En iyi verim elde edildiği pH, $Mg:N:P$ oranı ve Mg^{2+} kaynağı böylece belirlendikten sonra Ca^{2+} iyonunun MAP çökmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ca^{2+} ilavesi yapılmış ve yapılmamış numunelerin XRD analizleri yapılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

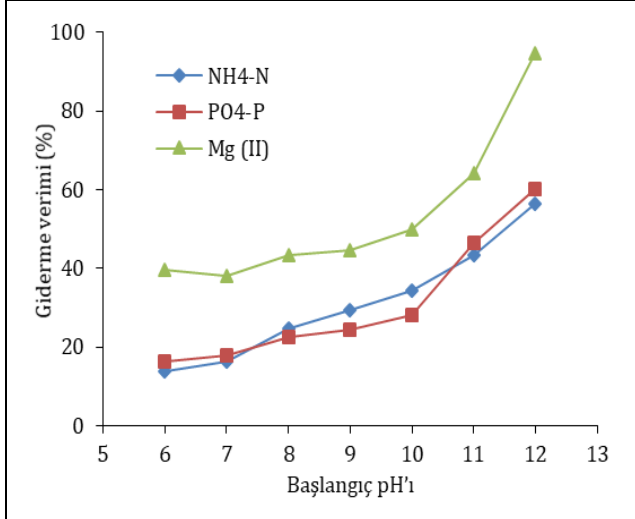
3.1 pH'ın etkisi

MAP çöktürmesinin verimini etkileyen en önemli unsur, pH'dır. MAP nötr ve alkalın koşullar altında az çözünürken, asidik pH'larda kolayca çözüldüğünden ortamın alkalın olması gerekmektedir [13],[19]. Seçilen pH aralığı ortam koşullarına, suyun yapısına, oluşabilecek kompleks türlere ve diğer katı fazlara göre değişmektedir.

Bu çalışma kapsamında pH'ın MAP çökme verimi üzerindeki etkisi iki aşamalı olarak incelenmiştir. Birinci aşamada sulu çözeltinin başlangıç pH'ı belirli bir değere ayarlanmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince pH'taki değişimlere müdahale edilmemiştir. İkinci aşamada ise aynı pH değerlerinde çalışılmış fakat başlangıç pH değeri reaksiyon boyunca seyreltik NaOH veya H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak aynı değerde sabit tutulmuştur. Bu iki aşamadan elde edilen sonuçlar aşağıda kontrolsüz ve kontrollü pH deneyleri adı altında sunulmuştur.

3.1.1 Kontrolsüz pH deneyleri

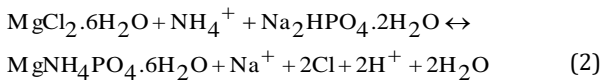
pH'in MAP çökmesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla başlangıç pH'ı 6 - 12 arasında yedi farklı değere (pH 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) ayarlanmıştır. pH ayarlamasını takiben Mg²⁺, N ve P kaynakları aynı anda suya ilave edilmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Mg:N:P molar oranı 1:1:1 olacak şekilde (NH₄-N, PO₄-P ve Mg²⁺ konsantrasyonları sırasıyla 114.8, 254.2 ve 200 mg/L) deneme gerçekleştirilmiş ve 20 dk. olan reaksiyon süresi sonuna kadar pH'a müdahale edilmemiştir. pH'taki değişime bağlı olarak elde edilen Mg²⁺, NH₄⁺ ve PO₄³⁻ giderme verimleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kontrolsüz pH koşullarında Mg²⁺, NH₄-N ve PO₄-P giderme verimleri.

Figure 1. Mg²⁺, NH₄-N and PO₄-P removal efficiencies under uncontrolled pH conditions.

Şekilden görüldüğü gibi düşük pH'larda N ve P giderme verimi düşük olurken, pH'taki artışa bağlı olarak verim de artma eğiliminde olmuştur. pH 6'da N ve P giderme verimleri sırasıyla %13.8 ve %16.2 iken, pH 12'ye çıkarıldığında verim de sırasıyla %56.4 ve %60.3'e yükselmiştir. Çözeltilerin çıkış pH'ları, farklı giriş pH'ları için (pH 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12) sırasıyla 6.7-7.04-7.03-7.07-7.3 ve 7.4 olarak ölçülmüştür. Çıkış pH değerlerinin genel olarak 7 civarında ölçülmesinin nedeni olarak, aşağıda Eşitlik (2)'de verilen reaksiyon gereği MAP oluşumu esnasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının çözeltinin pH'ını düşürdüğü, dolayısıyla MAP çözünürlüğünün arttığı ve buna bağlı olarak MAP oluşumunun durduğu şeklinde düşünülmektedir [20].



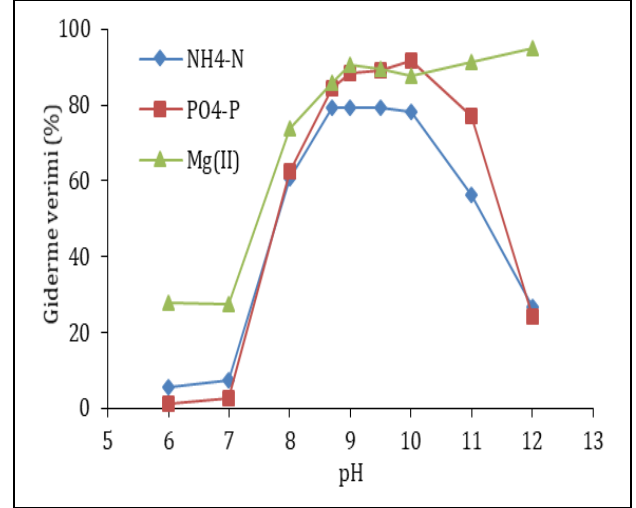
Düşük pH'larda MAP oluşur oluşmaz pH düştüğünden verim de düşmekte, yüksek pH'larda ise kısmen MAP oluşacak kadar pH yüksek değerlerde kalabilmekte dolayısıyla verim rölatif olarak daha yüksek olmaktadır [20].

3.1.2 Kontrollü pH deneyleri

İkinci aşamada ise aynı reaksiyon süresi, Mg:N:P molar oranı ve pH aralığı kullanılarak deneyler tekrarlanmış ve ekstra iki farklı pH değerinde (8.7 ve 9.5) daha deneyler yapılmıştır. Bu aşamada başlangıç pH'ları deney sonuna kadar aynı değerde tutulmuş ve 20 dk. reaksiyon süresi sonunda çıkış suyunda Mg²⁺, N ve P konsantrasyonları ölçülmüş ve nütrient giderme

verimleri hesaplanmıştır. Şekil 2'de sabit pH'da arıtma verimleri verilmiştir.

Şekil 2'den görüldüğü gibi pH 6 ve 7'de giderme verimleri hem N hem de P açısından çok düşükken, pH'ın yükselmesiyle beraber verim de hızla artmıştır.



Şekil 2. Kontrollü pH koşullarında Mg²⁺, NH₄-N ve PO₄-P giderme verimleri.

Figure 2. Mg²⁺, NH₄-N and PO₄-P removal efficiencies under controlled pH conditions.

pH 9-9.5 arasında NH₄-N ve PO₄-P giderme verimleri, birlikte değerlendirildiğinde, maksimum seviyeye ulaşmıştır. NH₄⁺ giderme verimi pH 6'da %5.5 iken pH 9'da %80'lere çıkmıştır. Düşük pH'larda elde edilen düşük verim değerlerinin nedeni düşük pH'larda MAP çözünürlüğündeki artıştır. pH 6 ve 9 değerlerinde P giderme verimleri ise sırasıyla %1.1 ve %88.4 olarak gerçekleşmiştir. Her ne kadar P giderme verimi pH 10'da %91.5'lerde ise de aynı pH'da N giderme verimi düşmeye başladığından optimum pH değeri olarak pH 9'un seçilmesi uygun görülmüş ve diğer deneyler kontrollü pH'da ve pH 9 değerinde yürütülmüştür. Tablo 1'de çeşitli atıksularda yürütülen MAP çöktürme deneylerinde çalışılan pH aralıkları ve bulunan optimum pH değerleri görülmektedir.

Tablo 1. Çeşitli pH aralıklarında yürütülen MAP çöktürme çalışmalarında elde edilen optimum pH değerleri.

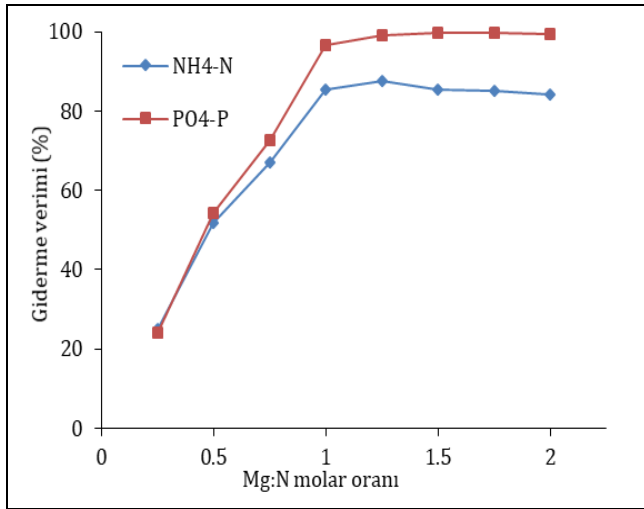
Table 1. Optimum pH values obtained in MAP precipitation studies conducted at various pH ranges.

Atıksu Örneği	Çalışılan pH Aralığı	Optimum pH	Referans
Sulu Çözelti	6-12	9-9.5	Bu çalışma
Deri Endüstrisi Kanatlı Gübresi Atıksuyu	8-10	8.5-9.3	[9]
Kok Endüstrisi	4.45-11	9	[13]
Gübre Endüstrisi	7.5-10.5	10.5	[21]
Kok Endüstrisi	8.5-11.2	8.2	[22]
Anaerobik Çürütücünün Üst Fazı	8-10.5	9.5	[23]
Domuz Çiftliği	6-10.5	8.8-9.4	[24]
Atıksuyu	9-11.5	10	[25]
Petrol ve Gaz Endüstrisi	8-10	9.5	[26]
Arıtma Çamuru Üst Suyu	7.17-10	9.5	[27]

Tablodan görüldüğü gibi yapmış olduğumuz çalışma kapsamında belirlenen optimum pH aralığı literatür ile kıyaslandığında benzerlik göstermektedir. pH 10'dan sonra hem N hem de P giderme verimleri düşerken Mg^{2+} giderme veriminin artmasının Mg^{2+} 'nin hidroksit kökü halinde çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir [9].

3.2 Mg:N molar oranının etkisi

MAP çöktürmesinde önemli parametrelerden biri de Mg:N oranıdır. MAP çöktürmesi genellikle atıksularda amonyak giderimi için Mg^{2+} ve PO_4^{3-} ilave edilerek uygulanmaktadır. İlave edilen Mg^{2+} ve PO_4^{3-} dozu MAP oluşum verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Mg:N molar oranının MAP çökmesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Mg:N molar oranı 0.25 ile 2 aralığında (0.25-0.5-0.75-1-1.25-1.5-1.75-2) değiştirilerek deneyler yapılmıştır. 0.25-0.5-0.75-1-1.25-1.5-1.75-2 Mg:N molar oranları için Mg^{2+} konsantrasyonları sırasıyla 216.9-433.8-650.7-867.6-1084.5-1301.4-1518.3-1735.2 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde pH 9'da, N:P molar oranı ise 1:1'de (NH_4-N ve PO_4-P konsantrasyonları sırasıyla 500 ve 1105.7 mg/L) sabit tutulmuştur. Mg:N molar oranının bir fonksiyonu olarak elde edilen nütrient giderme verimleri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. pH 9'da Mg:N molar oranına bağlı olarak NH_4-N ve PO_4-P giderme verimleri.

Figure 3. NH_4-N and PO_4-P removal efficiencies at pH 9 depending on the Mg:N molar ratio.

Bu set deneylerde başlangıç NH_4-N konsantrasyonu sabit tutulmuş, Mg konsantrasyonu değiştirilmek suretiyle Mg:N molar oranı değiştirilmiştir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi Mg:N molar oranının artışıyla N ve P giderme verimleri de artmış ve Mg:N=1.25:1 oranında hem N hem de P giderme verimleri maksimum değerine ulaşırken, bu oranın üzerinde nütrient giderme verimlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Mg:N molar oranı 0.25 iken ancak %24 lük bir N ve P giderme verimi elde edilirken, bu verim Mg:N=1.25:1 oranında N ve P için sırasıyla %87.6 ve %99.1 olarak gerçekleşmiştir. Verimin çok düşük olduğu oranlar 1:1:1 olan stokiyometrik dozun altındaki dozlardır. Yani stokiyometrik altı dozlarda Mg^{2+} sınırlayıcı element olmakta ve nütrient giderme verimini düşürmektedir. Tablo 2'de çeşitli araştırmacılar tarafından yürütülen MAP çöktürme deneylerinde elde edilen optimum Mg:N molar oranları verilmektedir.

Gerek Tablo 2'deki ve gerekse bu çalışmadan elde edilen veriler değerlendirildiğinde Mg^{2+} 'nin stokiyometrik dozun üzerinde

ilave edilmesi durumunda N ve P gideriminde artışlar meydana geldiği görülmektedir.

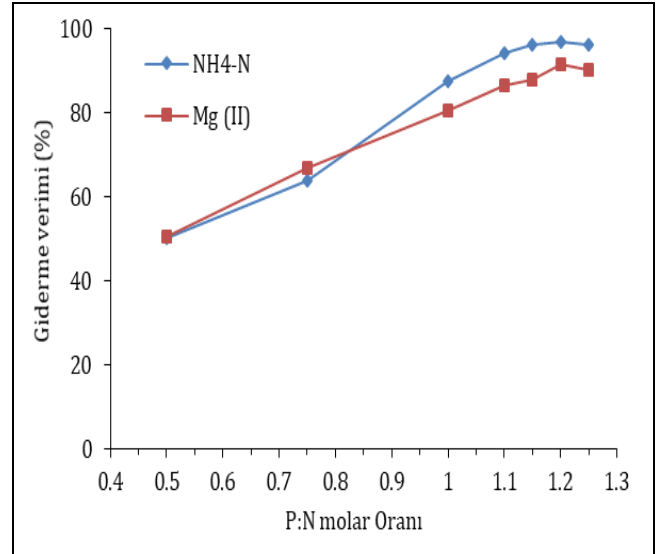
Tablo 2. Çeşitli MAP çöktürme deneylerinde bulunan optimum Mg:N oranları.

Table 2. The optimum Mg:N ratios obtained in various MAP precipitation experiments.

Optimum Stokiyometrik Doz (Mg:N)	Referans
1.25	Bu çalışma
1.3	[9]
1.5	[13]
1.5	[21]
2	[23]
1.5	[26]
1.3	[28]
2.5	[29]

3.3 P:N molar oranının etkisi

P:N oranının nütrient giderme verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla P:N molar oranı 0.5 ile 1.25 arasında (0.5-0.75-1-1.1-1.15-1.2-1.25) değiştirilmek suretiyle deneyler yapılmıştır. 0.5-0.75-1-1.1-1.15-1.2-1.25 P:N molar oranları için PO_4-P konsantrasyonları sırasıyla 552.8-829.2-1105.7-1216.2-1271.5-1326.8-1381,9 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde pH 9'da, Mg:N molar oranı ise daha önce belirlenen optimum oranda (1.25:1) sabit tutulmuştur (Mg^{2+} ve NH_4-N konsantrasyonları sırasıyla 1084.5 ve 500 mg/L). Reaksiyon sonucunda elde edilen giderme verimleri ise Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. pH 9'da P:N molar oranına bağlı olarak NH_4-N ve Mg^{2+} giderme verimleri.

Figure 4. NH_4-N and Mg^{2+} removal efficiencies at pH 9 depending on the P:N molar ratio.

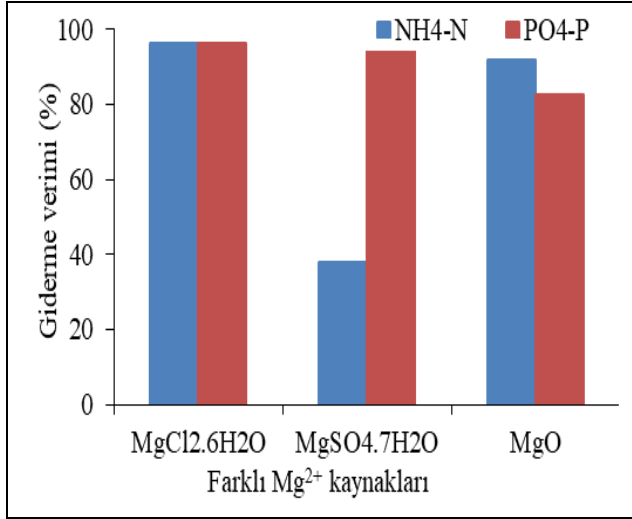
Başlangıç NH_4-N konsantrasyonu sabit tutulmuş, PO_4^{3-} konsantrasyonu değiştirilmek suretiyle P:N molar oranı ayarlanmıştır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi P:N molar oranının artışıyla N ve Mg^{2+} giderme verimleri de artmış ve P:N=1.15:1 oranında N ve Mg^{2+} giderme verimleri maksimum değerine ulaşmış, bu oranın üzerinde verimde önemli bir değişim olmamıştır. P:N molar oranı 0.5 iken, %50.2'lik bir N giderme verimi elde edilirken, P:N=1.15:1 oranında %96.4 olarak gerçekleşmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler değerlendirildiğinde PO_4^{3-} 'nin stokiyometrik dozun üzerindeki

miktarlarda ilave edilmesi durumunda N gideriminde artışlar meydana geldiği görülmektedir.

3.4 Farklı Mg²⁺ kaynaklarının etkisi

MAP çöktürmesinin oluşabilmesi için sisteme ilave edilen Mg²⁺ kaynağı, sistemin verimine ve maliyetine olan etkisi nedeniyle önemli bir faktördür. Bu nedenle farklı Mg²⁺ kaynaklarının nütrient giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı Mg²⁺ kaynaklarının MAP çökmesi, dolaylı olarak da nütrient giderme verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla pH 9'da, Mg:N:P molar oranı ise optimum değerler olarak belirlenen 1.25:1:1.15 oranlarında (NH₄-N, PO₄-P ve Mg²⁺ konsantrasyonları sırasıyla 500, 1271.5 ve 1084.5 mg/L) sabit tutulmuştur. Mg²⁺ kaynakları olarak MgCl₂.6H₂O, MgSO₄.7H₂O ve MgO kullanılmıştır. Farklı Mg²⁺ kaynaklarının bir fonksiyonu olarak elde edilen nütrient giderme verimleri Şekil 5'te verilmiştir.

N ve P giderme verimi; Mg²⁺ kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O kullanıldığında %96 iken, kaynak olarak MgO kullanıldığında, N ve P için sırasıyla %92 ve %82'ye düşmüştür.



Şekil 5. Farklı Mg²⁺ kaynaklarının NH₄-N ve PO₄-P giderme verimleri.

Figure 5. NH₄-N and PO₄-P removal efficiencies of different Mg²⁺ sources.

Mg²⁺ kaynağı olarak MgSO₄.7H₂O kullanıldığında N giderme verimi %38'e düşmüştür. PO₄³⁻ giderme verimi ise %92 olarak bulunmuştur. Mg²⁺ kaynağı olarak MgSO₄.7H₂O kullanıldığında N giderme veriminin düşerken P giderme veriminin artması, muhtemelen Mg²⁺'nin PO₄³⁻ ile bileşik oluşturmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir [20],[30].

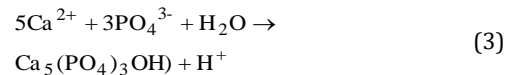
Yapılan literatür taramasında farklı Mg²⁺ kaynaklarının struvit kristalizasyonunda araştırıldığı görülmüştür. MgCl₂.6H₂O+Na₂HPO₄.12H₂O, MgO+H₃PO₄ ve MgSO₄.7H₂O+Ca(H₂PO₄).H₂O olarak üç farklı kimyasal kombinasyonunun araştırıldığı bir çalışmada NH₄-N giderme verimi kombinasyonlar için sırasıyla % 92, % 36 ve % 70 olarak bulunmuştur. Burada en etkili Mg²⁺ kaynağının MgCl₂.6H₂O olduğu görülmektedir [30]. Başka bir çalışmada farklı Mg:P oranlarında Mg²⁺ kaynağı olarak MgO ve MgCl₂ nin etkisi incelenmiştir. pH 9.4'te, MgCl₂ ilavesiyle, P gideriminin artan Mg:P oranı ile lineer olarak arttığı ve Mg:P=1'de % 99 giderimin elde edildiği tespit edilmiştir. Ancak MgO için en yüksek P gideriminin, pH 9.1 ve Mg:P=1 olması durumunda %95 olduğu görülmüştür [31]. Başka bir çalışmada ise MAP çöktürme

işlemini ucuzlatmak amacıyla deniz suyu kullanılmıştır. Bu çalışmada, deniz suyu içerisinde Ca²⁺ iyonları bulunmasına rağmen, saf MAP kristalleri elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür [32].

3.5 Ca²⁺'nın etkisi

MAP oluşumunu kontrol eden parametrelerden biri de kalsiyum (Ca²⁺) gibi ortamda bulunan yabancı iyonların varlığıdır [18]. Teorik olarak çözeltide bulunan safsızlıklar çöktürülecek olan herhangi bir bileşiğin aktif büyüme bölgelerini bloke ederek kristal büyüme hızını etkileyebilir ve dolayısıyla kristal boyutunun artmasını da inhibe edebilirler. Atıksulardan MAP kristalizasyonunda ise atıksu bünyesinde çok sayıda yabancı iyon mevcuttur (K, Cl⁻, Ca²⁺, CO₃²⁻, Zn vb.) ve bunlar kristal yüzeyinde absorplanarak MAP oluşumunu inhibe edebilirler. Gerçekten de MAP çöktürme prosesinin büyük ölçekte başarılı ve ekonomik olabilmesi için nihai ürünün özellikleri ve miktarı büyük önem taşımaktadır. Bir başka ifadeyle geri kazanılan kristalin saflık ve büyüklüğü gübre olarak tekrar kullanımı için kontrol edilmelidir. Toplama, taşıma ve araziye uygulama gibi pratik nedenler açısından oluşturulan granüllerin gücü yeterli olmalıdır. Yapılan bir çalışmada Ca²⁺ ve HCO₃⁻ yokluğunda MAP oluşumunun gözlemlendiği, ancak Mg:Ca:HCO₃⁻ = 2:1:1 oranının altında azaldığı ve 1:2:2 oranında ise MAP oluşumunun gerçekleşmediği bildirilmektedir [33]. Domuz atıksularında yapılan başka bir deneyde ise düşük Mg:Ca (2.25:1) ve yüksek N: P (3:1) oranlarının olması durumunda P'nin % 90'ından fazlasının MAP kristalleri olarak kazanıldığı bildirilmektedir [34]. Başka bir çalışmada, hem Ca²⁺ hem de Fe³⁺ iyonlarının MAP kristallerinin oluşumunu önemli ölçüde engellediği ve etkilerin farklı pH koşulları altında değiştiği bildirilmektedir. Bu çalışmada çökelti içerisindeki MAP ağırlığı ile giriş suyundaki Ca:Mg molar oranı arasında negatif doğrusal bir korelasyon olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte, Fe³⁺ iyonlarının struvit kristalleşmesinde daha etkili bir inhibitör olduğu da bildirilmektedir [35]. Başka bir araştırmada, çözeltide bulunan yüksek K⁺ ve Ca²⁺ konsantrasyonlarının saf struvit oluşumunu engelleyebileceği ve nütrientlerin giderilmesini önemli ölçüde düşürdüğü bulunmuştur [29].

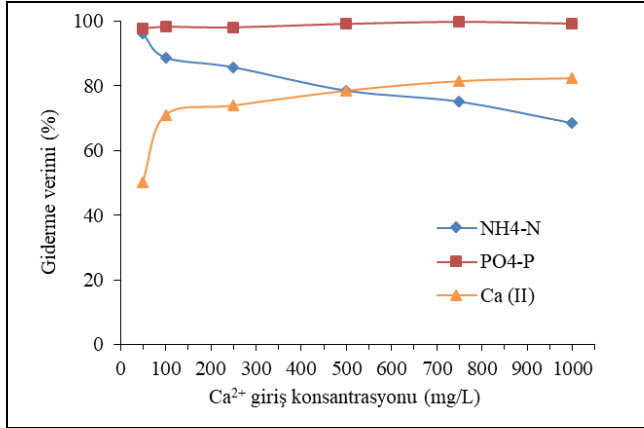
[36] tarafından yayınlanan bir çalışmada İngiltere'deki farklı arıtma tesislerinde, çamur çöktürme üst sınırlarında Mg:Ca molar oranının 1:1.4 ile 1:3.7 arasında değiştiği bildirilmiştir. MAP çöktürmesinin gerçekleştirildiği bir sistemde çözelti içerisinde Ca²⁺'da bulunuyorsa ilk MAP kristali çekirdeğinin oluşumu için geçecek süre uzamakta ve kristal büyüme hızı negatif yönde etkilenmektedir [37]. Ca²⁺ iyonları PO₄³⁻'lerle reaksiyona girerek aşağıda Eşitlik (3)'te verilen reaksiyon gereği, atıksularda zayıf kristalleşme özellikleri gösteren hidroksiapatit şeklindeki Ca-PO₄'leri oluşturur [38].



Sonuç olarak Ca²⁺, MAP oluşumunu, PO₄³⁻ iyonları için yarışarak veya MAP'ın kristalizasyonuna girişim yaparak iki şekilde negatif yönde etkileyebilmektedir [38].

Ca²⁺'nın MAP çökmesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla pH 9'da, Mg:N:P oranı 1.25:1:1.15 ve giriş Ca²⁺ konsantrasyonları 50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg/L olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Mg²⁺, N, P ve Ca²⁺ kaynakları aynı anda suya ilave edilmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Toplam 20 dk. olan reaksiyon süresi sonunda kadar pH 9'da sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresi sonunda ölçülen nütrient

giderme verimleri Şekil 6'da verilmiştir. Ca^{2+} kaynağı olarak $CaCl_2$, NH_4^+ kaynağı olarak NH_4Cl , PO_4^{3-} kaynağı olarak $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ ve Mg^{2+} kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır.

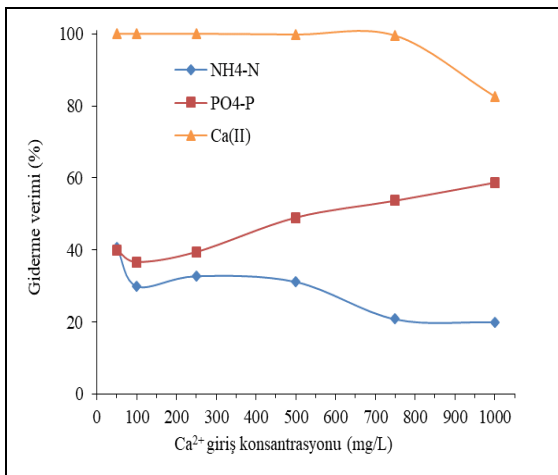


Şekil 6. Çeşitli Ca^{2+} giriş konsantrasyonlarında NH_4 -N ve PO_4 -P giderme verimleri ve reaksiyon sonunda kalan Ca^{2+} yüzdesi.

Figure 6. NH_4 -N and PO_4 -P removal efficiencies at various Ca^{2+} input concentrations and the percentage of Ca^{2+} remaining at the end of the reaction.

Şekil 6'dan görüldüğü gibi pH 9'da Ca^{2+} konsantrasyonu 50 mg/L'den 1000mg/L'ye doğru arttıkça NH_4 -N giderme verimi orantılı olarak azalmaktadır. Ca^{2+} konsantrasyonu 50 mg/L iken NH_4 -N giderme verimi %96 iken, Ca^{2+} konsantrasyonu 1000 mg/L'ye çıktığında NH_4 -N giderme verimi %67'ye düşmüştür. Çıkış PO_4 -P konsantrasyonunun düşük çıkmasının sebebi; Ca^{2+} konsantrasyonu düşük olduğunda MAP oluştuğu, yüksek olduğunda ise $Ca_3(PO_4)_2$ ve/veya türevlerinin oluştuğu olarak düşünülmektedir [29].

Ayrı bir çalışmada ise yine aynı konsantrasyonlarda, Ca^{2+} 'nın MAP çökmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ancak burada sulu çözeltinin başlangıç pH'ları 9'a ayarlandıktan sonra Ca^{2+} , Mg^{2+} , N ve P kaynakları aynı anda eklenmiştir ve toplam 20 dk. olan reaksiyon sonuna kadar pH'a müdahale edilmemiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Kontrolsüz pH'da, çeşitli Ca^{2+} giriş konsantrasyonlarında NH_4 -N ve PO_4 -P giderme verimleri ve reaksiyon sonunda kalan Ca^{2+} yüzdesi.

Figure 7. NH_4 -N and PO_4 -P removal efficiencies at various Ca^{2+} input concentrations at uncontrolled pH and the percentage of Ca^{2+} remaining at the end of the reaction.

Deneyler sonunda yapılan ölçümlerde Ca^{2+} 'ya hemen hemen hiç rastlanmamıştır. NH_4 -N ve PO_4 -P konsantrasyonları ise çıkışta oldukça yüksek ölçülmüştür. Ca^{2+} konsantrasyonu 50 mg/L'den, 1000 mg/L'ye yükseldiğinde NH_4 -N giderme verimi, %41'den, %20'ye düşmüştür. PO_4 -P'da ise tam tersi görülmüştür, Ca^{2+} konsantrasyonu 50 mg/L'den, 1000 mg/L'ye yükselince; PO_4 -P giderme verimi %40'dan, %59'a yükselmiştir.

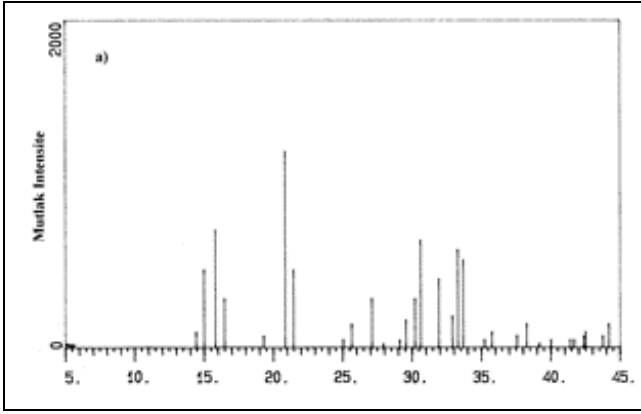
Bu durumun sebebinin başlangıçta NH_4 -N'in bir kısmının MAP oluşturması ve pH'ın düşmesiyle oluşumun gerçekleşmemesi, bu sırada Ca^{2+} iyonunun PO_4^{3-} iyonuyla reaksiyona girerek $Ca_3(PO_4)_2$ oluşturması olarak düşünülmektedir [29],[38].

Şekil 8'de MAP standardının, bu çalışma kapsamında belirlenen optimum koşullarda yürütülen deneylerden elde edilen çökeltinin (pH:9, Mg:N:P=1.25:1:1.15) ve Mg:Ca molar oranı 1:2 olacak şekilde ortama Ca^{2+} ilave edilmesi durumunda elde edilen çökeltinin XRD analiz sonuçları verilmektedir.

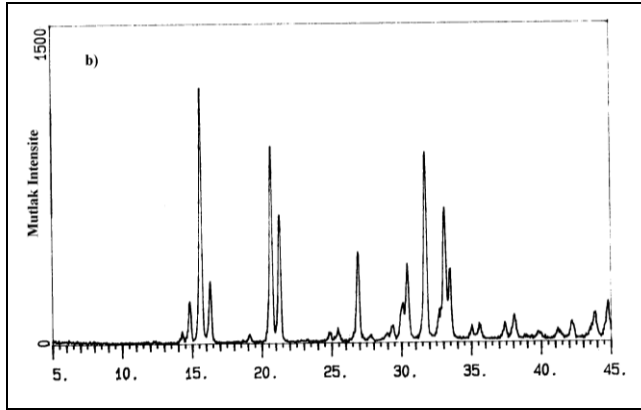
XRD analizi genellikle mineral tipi tanımlamasında (kalitatif analizde) kullanılmaktadır. XRD tekniği temel olarak bir X-ışını kaynağından alfa (α), beta (β) parçacıkları üretilerek bir mineral üzerine yönlendirilmesi ve yönlendirilen parçacığın minerale ait kristal yapısına bağlı olarak yansıma açılarının tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Üretilen parçacığın kırınım özellikleri mineralin kafes sistemi ile ilgili detaylı bilgi vermektedir ve analizlerde bu ölçülen değerlere göre yapılmaktadır [39]. Şekil 8(a)'da standart MAP kristalinin ve Şekil 8(b)'de Ca^{2+} ilavesi yapılmadan elde edilen çökeltinin XRD'si verilmiştir. İki şekil kıyaslandığında MAP standardı ile Ca^{2+} ilavesi yapılmadan elde edilen çökeltinin XRD sonuçlarının çakıştığı (piklerin pozisyon ve yoğunlukları) görülmektedir. Bu durum çökeltinin ağırlıklı olarak MAP olduğunu göstermektedir. Ortama Mg:Ca molar oranı 1:2 olacak şekilde Ca^{2+} ilave edildiğinde ise gözle görülür jelimsi yapıya sahip bir çökelti elde edilmiştir. Bu çökeltinin XRD'si Şekil 8(c) ortamda makrokristalin bir yapı oluşmadığını ve Ca^{2+} 'nın ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda amorf bir yapının oluşmasına neden olduğunu göstermektedir. Söz konusu molar oranda elde edilen tek pikin $Ca_3(PO_4)_2$ türevidir olduğu belirlenmiştir.

4 Sonuçlar

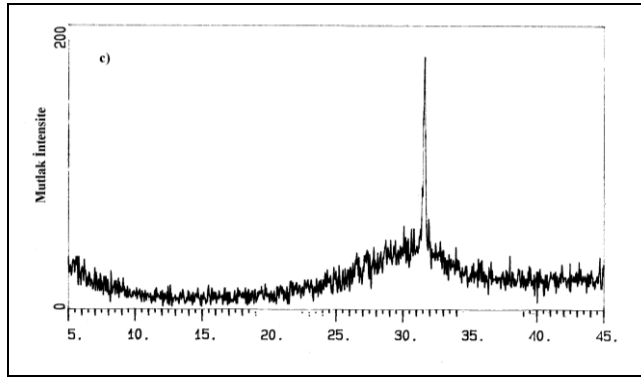
Bu çalışmada MAP çöktürmesi ile sulu çözeltiden N ve P gideriminin araştırılması amaçlanmıştır. Yürütülen deneylerde elde edilen veriler, MAP çökmesinin N ve P'nin birlikte arıtımında oldukça etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. MAP'ın geniş bir pH aralığında oluşabilirdi ancak, N ve P giderimi açısından değerlendirildiğinde en uygun pH'ın 9-9.5 aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MAP oluşumunda Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} teorik olarak 1:1:1 stokiyometrik molar oranında birleşmesine rağmen, N ve P giderilmesi açısından proses değerlendirildiğinde; Mg^{2+} ve PO_4^{3-} 'nin belirli oranlarda fazla olmasının nütrient giderme verimini arttırdığı gözlemlenmiştir. Çalışmamız kapsamında optimum oran Mg:N:P=1.25:1:1.15 olarak bulunmuştur. pH 9'da ve belirlenen bu oranda N ve P giderme verimleri sırasıyla %96.4 ve %96.1 olarak gerçekleşmiştir. Mg^{2+} 'nın stokiyometrik dozun altındaki değerlerinin ise hem N hem de P giderme verimini önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, N ve P gideriminde sırasıyla %96.4 ve %96.1 verim sağlayarak en uygun Mg^{2+} kaynağı olarak bulunmuştur. Diğer Mg^{2+} kaynakları olan $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO için N ve P giderme verimleri sırasıyla %38-%97.2 ve %91.8-%82.4 olarak tespit edilmiştir.



(a): 2 θ



(b): 2 θ



(c): 2 θ

Şekil 8(a): MAP standardının, (b): Mg:N:P=1.25:1:1.15 molar oranı ve pH=9'da elde edilen çökeltilerin ve (c): Mg:Ca=1:2 molar oranında elde edilen çökeltilerin XRD analizleri.

Figure 8. XRD analyzes of (a): The MAP standard, (b): The precipitate obtained at a molar ratio of Mg:N:P=1.25:1:1.15 and pH=9 and (c): The precipitate obtained at a molar ratio of Mg:Ca=1:2.

Yapılan çalışmada, çözelti içerisinde Ca^{2+} bulunmasının MAP oluşumunu negatif yönde etkilediği belirlenmiştir. Ca^{2+} 'nın, N giderme verimini düşürdüğü, MAP kristalizasyonunu etkilediği ve kristal MAP'tan çok amorf bir maddenin oluşmasına neden olduğu XRD analizlerinden görülmüştür. Ca^{2+} konsantrasyonunun 0 mg/L'den 1000 mg/L'ye çıkarılması durumunda 1000 mg/L olması durumunda, N giderme verimi %96.4'ten %68.6'ya düşmüştür.

Çalışmada farklı pH'larda, farklı Mg:N ve Mg:P molar oranlarında elde edilen sonuçlar, literatürdeki diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Ayrıca farklı Mg^{2+} kaynaklarının ve çözelti içerisinde Ca^{2+} 'nın varlığının MAP oluşumuna etkisine diğer çalışmalarla desteklenmektedir. Bu çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan farkı ise çalışmanın sulu çözelti hazırlanarak yapılması ve MAP oluşumuna etki eden tüm faktörlerin denenerek, NH_4-N ve PO_4-P giderme veriminin en yüksek olduğu optimum şartların araştırılmasıdır. Bu sayede atıksuyun türüne bağlı olarak bir arada bulunan birçok farklı kirleticinin MAP oluşumuna olabilecek etkisi ortadan kaldırılmıştır. Bu nedenlerle çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5 Conclusions

In this study, it was aimed to investigate the removal of N and P from aqueous solution by MAP precipitation. The results obtained in the experiments carried out showed that MAP precipitation is a very effective method for the co-removal of N and P. MAP can be formed in a wide pH range, but when evaluated in terms of N and P removal, it has been determined that the most suitable pH is in the range of 9-9.5. In addition, although Mg^{2+} , NH_4^+ and PO_4^{3-} theoretically combine at a stoichiometric molar ratio of 1:1:1 in the formation of MAP, when the process is evaluated in terms of N and P removal; It has been observed that the excess of Mg^{2+} and PO_4^{3-} at certain rates increases the nutrient removal efficiency. In our study, the optimum ratio was found to be Mg: N: P=1.25:1:1.15. At pH 9 and at this determined rate, the N and P removal efficiencies were 96.4% and 96.1%, respectively. It was determined that the values of Mg^{2+} below the stoichiometric dose significantly decreased both the N and P removal efficiency. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ was found to be the most suitable Mg^{2+} source, providing 96.4% and 96.1% efficiency in N and P removal, respectively. The N and P removal efficiencies for $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and MgO, which are other Mg^{2+} sources, were found to be 38%-97.2% and 91.8%-82.4%, respectively. In the study, it was determined that the presence of Ca^{2+} in solution negatively affected the formation of MAP. XRD analyzes showed that Ca^{2+} reduces the N removal efficiency, affects MAP crystallization, and causes an amorphous substance to form instead of crystalline MAP. When the Ca^{2+} concentration was increased from 0 mg/L to 1000 mg/L, the N removal efficiency decreased from 96.4% to 68.6%.

The results obtained in the study at different pHs and different Mg:N and Mg:P molar ratios are similar to other studies in the literature. In addition, the effect of different Mg^{2+} sources and the presence of Ca^{2+} in solution on MAP formation is supported by other studies. The difference of this study from other studies in the literature is that the study is carried out by preparing an aqueous solution and all the factors affecting the formation of MAP are tested, and the optimum conditions with the highest NH_4-N and PO_4-P removal efficiency are investigated. In this way, the possible effect of many different pollutants, depending on the type of wastewater, on the formation of MAP has been eliminated. For these reasons, it is thought that this study will contribute to the literature.

6 Teşekkür

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin (CÜBAP) M-257 No.lu projesi tarafından desteklenmiştir.

7 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada; Mustafa ÖZTÜRK fikrin oluşması, literatür taraması, analizlerin gerçekleştirilmesi, yazım, eleştirel inceleme ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi başlıklarında, Ulusoy BALİ fikrin oluşması, tasarımın yapılması, kullanılan malzemelerin temin edilmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur"

"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır"

9 Kaynaklar

- [1] Kumari S, Jose S, Tyagi M, Jagadevan S. "A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater". *Journal of Cleaner Production*, 254, 1-14, 2020.
- [2] Yetilmezsoy K, Kocak E, Akbin HM, Özçimen D. "Utilization of struvite recovered from high-strength ammonium-containing simulated wastewater as slow-release fertilizer and fire-retardant barrier". *Environmental technology*, 41(2), 153-170, 2020.
- [3] Guaya D, Valderrama C, Farran A, Armijos C, Cortina JL. "Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminium oxide modified natural zeolite". *Chemical Engineering Journal*, 271, 204-213, 2015.
- [4] Lee WPC, Mah SK, Leo CP, Wu T, Chai SP. "Performance studies of phosphorus removal using cross-flow nanofiltration". *Desalin Water Treat*, 52(31-33), 5974-5982, 2014.
- [5] Li S, Zeng W, Xu H, Jia Z, Peng Y. "Performance investigation of struvite high-efficiency precipitation from wastewater using silicon-doped magnesium oxide". *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 15463-15474, 2020.
- [6] Oztekin M, Akgul V, Duyar A, Gocer S, Cırık, K. "Design of Ammonium Stripping Tower and Optimization of Ammonium Removal From Landfill Leachate". *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(4), 188-196, 2020.
- [7] Acelas NY, Martin BD, Lopez D, Jefferson B. "Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media". *Chemosphere*, 119, 1353-1360, 2015.
- [8] Schuiling RD, Andrade A. "Recovery of struvite from calf manure". *Environmental Technology*, 20, 767-768, 1999.
- [9] Tünay Ö, Kabdaşlı I, Orhon D, Ateş E. "Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey". *Water Science Technology*, 32(12), 1-9, 1995.
- [10] Jaffer Y, Clark TA, Pearce P, Parsons SA. "Potential phosphorus recovery by struvite formation". *Water research*, 36(7), 1834-1842, 2002.
- [11] El Diwani G, El Rafie S, El Ibiari NN, & El-Aila HI. "Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer". *Desalination*, 214(1-3), 200-214, 2007.
- [12] Kim D, Ryu HD, Kim MS, Kim J, Lee, SI. "Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate". *Journal of Hazardous materials*, 146(1-2), 81-85, 2007.
- [13] Yetilmezsoy K, Sapci-Zengin Z. "Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer". *Journal of Hazardous materials*, 166(1), 260-269, 2009.
- [14] Rahman MM, Liu Y, Kwag JH, Ra C. "Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil". *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 2026-2030, 2011.
- [15] Barbosa SG, Peixoto L, Meulman B, Alves MM, Pereira MA. "A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources". *Chemical Engineering Journal*, 298, 146-153, 2016.
- [16] James DD, Simon AP. "Struvite Formation, Control and Recovery". *Water Research*, No, 36, s. 3925-3940, 2002.
- [17] Özcan P. "Mezbaha Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi İle Azot Giderimi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 53, 2001.
- [18] Doyle JD, Parsons SA. "Struvite formation, control and recovery". *Water Research*, 36, 3925-3940, 2002.
- [19] Chirmuley DG. "Struvite precipitation in WWPTS, causes and solutions". *Water-Melbourne then Artarmon*, 21, 21-21, 1994.
- [20] Liu Z, Zhao Q, Wei L, Wu D, & Ma L. "Effect of struvite seed crystal on MAP crystallization". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(11), 1394-1398, 2011.
- [21] Shin HS, Lee SM. "Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts". *Environmental Technology*, 19, 283-290, 1997.
- [22] Arnold DW, Wolfram WE. "Ammonia removal and recovery from fertilizer complex wastewaters". *30th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, 760-767, 1975.
- [23] Zydbyewska MW, Kula B. "Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected wastewaters". *Water Science Technology*, 24(7), 229-234, 1991.
- [24] Booker NA, Priestly AJ, Fraser IH. "Struvite formation in wastewater treatment plants, opportunities for nutrient recovery". *Environmental Technology*, 20, 777-782, 1999.
- [25] Zhang DM, Chen YX, Jilani G, Wu WX, Liu WL, Han ZY. "Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants". *Bioresource technology*, 116, 386-395, 2012.
- [26] Selçuk Kuşçu Ö, Celik V. "Recovery of nitrogen and phosphorus in sewage sludge by pulsed electrical field technique and struvite production". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 25(6), 700-704, 2019.
- [27] Hu L, Yu J, Luo H, Wang H, Xu P, Zhang Y. "Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation". *Chemical Engineering Journal*, 382, 1-12, 2020.

- [28] Siegrist H. "Nitrogen removal from digester supernatant comparison of chemical and biological methods". *Water Science Technology*, 34(1-2), 399-406, 1996.
- [29] Huang H, Xu C, Zhang W. "Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology". *Bioresource technology*, 102(3), 2523-2528, 2011.
- [30] Li XZ, Zhao QL. "MAP precipitation from landfill leachate and seawater bittern waste". *Environmental Technology*, 23(9), 989-1000, 2002.
- [31] Wilsenach JA, Schuurbiens CAH, Van Loosdrecht MCM. "Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation". *Water Research*, 41(2), 458-466, 2007.
- [32] Crutchik DGJM, Garrido JM. "Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater". *Water Science and Technology*, 64(12), 2460-2467, 2011.
- [33] Bayuseno AP, Schmahl WW. "Crystallization of struvite in a hydrothermal solution with and without calcium and carbonate ions". *Chemosphere*, 250, 1-10, 2020.
- [34] Capdevielle A, Sýkorová E, Biscans B, Béline F, Daumer ML. "Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater-Determination of the optimal process parameters". *Journal of hazardous materials*, 244, 357-369, 2013.
- [35] Yan H, Shih K. "Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation, A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis". *Water Research*, 95, 310-318, 2016.
- [36] Parsons SA, Wall F, Doyle J, Oldring K, Churchley J. "Assesing the potential for struvite recovery at sewage treatment works". *Environmental Technology*, 22(11), 1279-1286, 2001.
- [37] Bouropoulos NC, Koutsoukos PG. "Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions". *Journal of Crystal Growth*, 213, 381-388, 2000.
- [38] Le Corre KS. Understanding struvite crystallisation and recovery. PhD Thesis, Cranfield University, Cranfield, UK, 2006.
- [39] Yünsel TY, Ersoy A, Ehsani A. "X-Işını Difraksiyonu Yöntemi ile Kantitatif Mineral İçeriği Tayini ve Çalışma Şartlarının Etkisi". *Artıbilim, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 16-28, 2019.