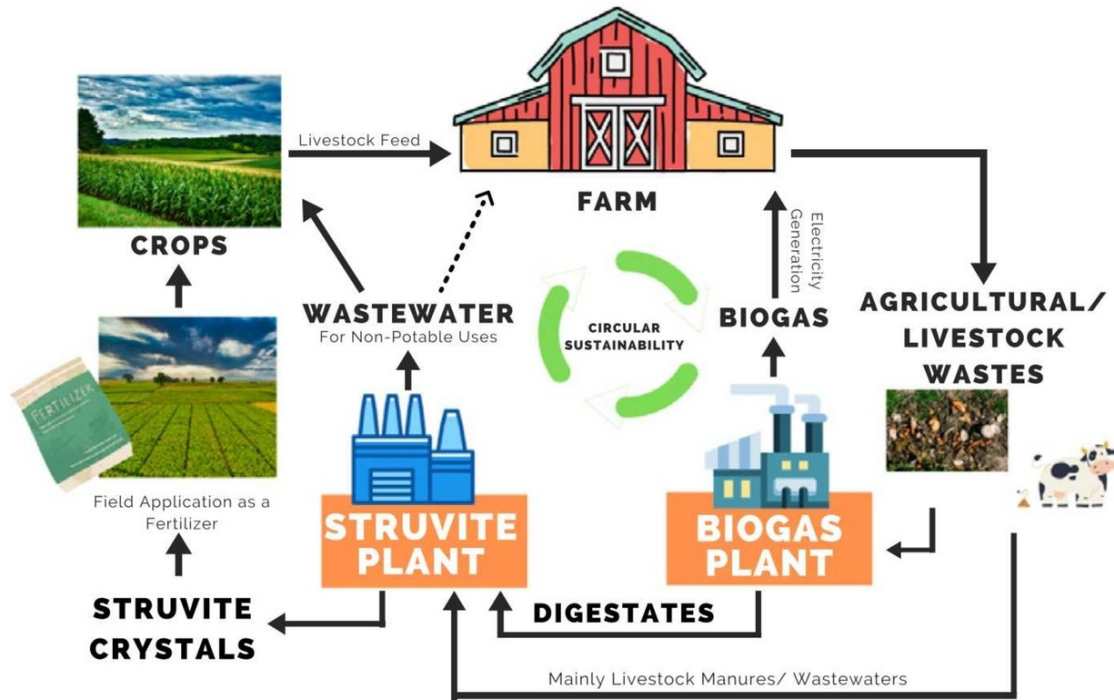


STRUVITE CYCLE

AN OVERVIEW



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor ve Amonyum Kazanma



Mart-2024

İçindekiler Tablosu

1. Giriş.....	3
2. Kimyasal İşlemlerle Fosfor Giderimi.....	9
2.1. Karıştırma Hızı.....	10
2.2. Kalsiyumla Çökeltme İşlemiyle Fosfor Giderimi.....	10
2.2.1. Sönmüş Kireç İle Fosfor Giderme İşlemine Müdahale Eden Faktörler	11
2.3. Strüvit Oluşumu Yoluyla Fosfor Giderimi.....	12
2.4. Fe ve Al İyonları ile Kristalizasyon Yoluyla Fosfor Giderimi	19
3. Kimyasal Fosfor Gideriminde Kullanılan Reaktör Tipleri Süreçler	21
4. Doz Hesaplama	22
5. Sonuç	24
6. Kaynaklar	26
Şekil 1-1. Tahmini Küresel Fosfor Rezervleri	4
Şekil 1-2. Şekil Global ve 27-AB'de Üretilen Kimyasal Gübre Miktarı.....	4
Şekil 2-1. pH'a Bağlı Olarak Fe, Al ve Ca Fosfat Çözünürlüğü.....	9
Şekil 2-2 Anaerobik Olarak Çürütülmüş Atıkla Aktifleştirilmiş Çamurdan Struvit Geri Kazanımı	13
Şekil 2-3. pH ve Mg:O Molar oranına Bağlı Olarak Struvit Çökmesi	15
Şekil 2-4. Borularda Oluşan MAP	16
Şekil 2-5. Anaerobik Çürütme Sonrası Susuzlaştırma İşlemi ve Sıvı Fazdaki Fosfat ve Amonyumun Kazanılması İşlem	17
Şekil 2-6. Basitleştirilmiş Struvit Çökeltme İşlemi.....	17
Şekil 2-7. Alüminyum Türleri Tarafından Yük Nötralizasyonunun Şematik Gösterimi	20
Şekil 3-1. Bir Fosfor Giderme Sisteminin Temsili. 1 ve 4: Mekanik Karıştırıcı; 2: Ca(OH) ₂ Çözeltisinin Hazırlanması İçin Tank; 3: Ca(OH) ₂ Dozaj Pompası; 5: pH Kontrolörü; 6: Hızlı Karıştırma Ünitesi; 7: Yerleşimci; 8: Su Deposunu Yeniden Kullanın; 9: Çamur Kurutma	21
Şekil 5-1 Avrupa'daki Struvit Geri Kazanım Süreçlerinin Sınıflandırılabilceği Üç Kategori.....	24
Şekil 5-2 Fosfat Geri Kazanımı	25
Tablo 1.1. Seçilen biyolojik atıklardaki fosfor içeriği.....	5
Tablo 1.2. Sıvı Fermente Üründen Fosfor ve Amonyum Giderme Ana Proseslerinin Karşılaştırılması	8
Tablo 2.1. Struvit kristalleşmesini etkileyen faktörler	18
Tablo 2.2. Hayvan Gübresinde Anaerobik Çürütme (AD) Çıkış Suyunun Strüvit Çökeltmesinde NH ₄ ⁻ ve PO ₄ ⁻ Kristalleşmesini Etkileyen İşletme Parametreleri	18

1. Giriş

Döngüsel ekonomi konseptinin uygulanması, ekonomik kullanım için malzemeleri, enerjiyi ve besinleri korumak için doğanın döngülerini kullanmalıdır. Döngüsel ekonomi ve değerli yan ürünlerin yeniden kullanımı ile ilişkili sürdürülebilir kalkınma, dünya çapında ilgi görmektedir.

Fosfor (P), tüm yaşam formları için gerekli olan önemli bir sınırlayıcı besindir. Fosfor (P), bitki büyümesi için gerekli olan birincil besindir.

Fosfor (P), yenilenemeyen bir kaynak olarak kabul edilir ve bitkisel ve hayvancılık üretiminde yeri doldurulamaz. Fosforlu kayalardan fosforlu gübrelerin yoğun üretimi, ticari ve uygun fiyatlı küresel fosfor rezervlerinin hızla tükenmesine katkıda bulunmaktadır.

Tarımda fosfatın ikamesi yoktur.

Atıksudan, atıklardan ve hayvan gübresinden besin geri kazanımı sürdürülebilir, uygun maliyetli ve çevre dostu bir fosfor kaynağına olanak sağlayabilir.

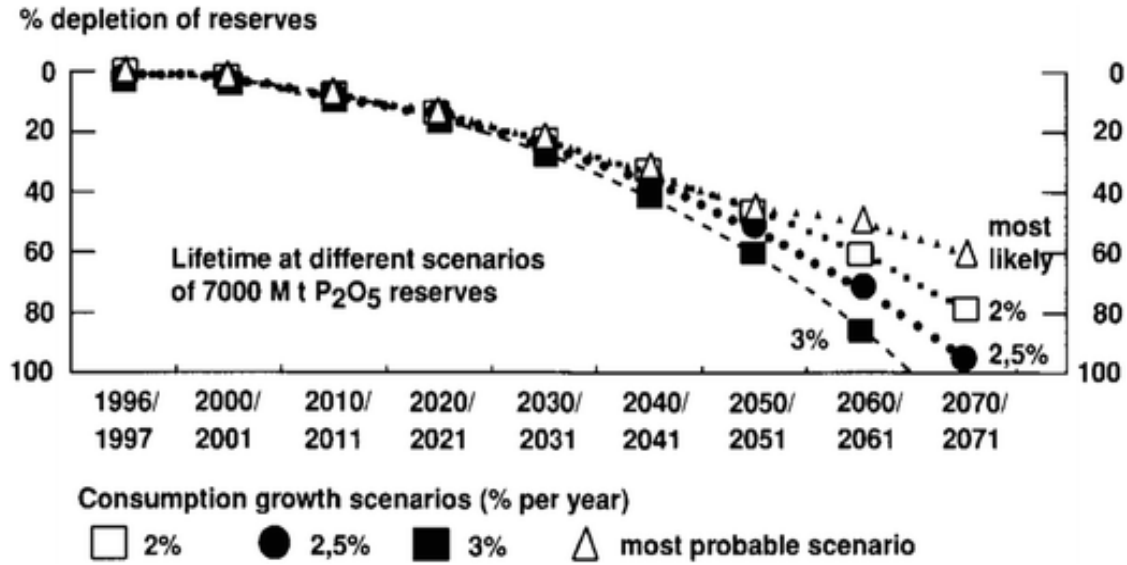
Anaerobik arıtmada elde edilen sıvı fermente ürün fosfor bakımından zengindir.

Sıvı fermente üründe bulunan fosfor ve amonyum gibi temel besin elementlerini geri kazanıp tarım alanlarında biyo-gübre olarak kullanmak mümkündür.

Özellikle evsel atıksularda, potasyum (1000–2000 mg/L), fosfor (100–500 mg/L) ve azot (10.000–12.000 mg/L) gibi yüksek besin konsantrasyonu nedeniyle gübreler için yenilenebilir bir kaynak olarak ilgi çekici olmuştur. Evsel atıksudaki toplam N'nin yaklaşık %50-80'i, toplam K'nın %50-90'ı ve toplam P'nin %45-50'si idrardan, ancak idrar toplam atıksu hacmine yalnızca yaklaşık %1'ünü oluşturmaktadır.

Fosfor (P), bitkilerin büyümesi için gerekli ancak yenilenemeyen temel bir makro besin elementlerinden biridir. Gübre üretim pazarı, doğal, yenilenemeyen fosfor kaynaklarının %80'ini fosfat kayası formunda kullanır. Mevcut ekstraksiyon ve tüketim oranları kullanılarak, bu “kolayca kullanılabilir” fosfor kaynakları, **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'de g österildiği gibi önümüzdeki 45-100 yıl içinde tükenecektir. Fosfat kayası er ya da geç yetersiz kalacaktır. Ayrıca, bu rezervler tükendikçe kalite kaçınılmaz olarak daha değişken hale gelecek ve daha düşük fosfor konsantrasyonlarına ve daha yüksek safsızlıklara yol açacaktır. Bu nedenle yüksek besin konsantrasyonuna sahip olduğu bilinen evsel atıksularda, arıtma çamurunda, hayvan gübrelerinde, bazı sanayi atıksularında ve anaerobik arıtma tesisi fermente ürünlerinde ciddi oranda fosfor bulunur ve alıcı ortama zarar vermemesi için geri kazanılması ve gübre olarak kullanılması gerekir.

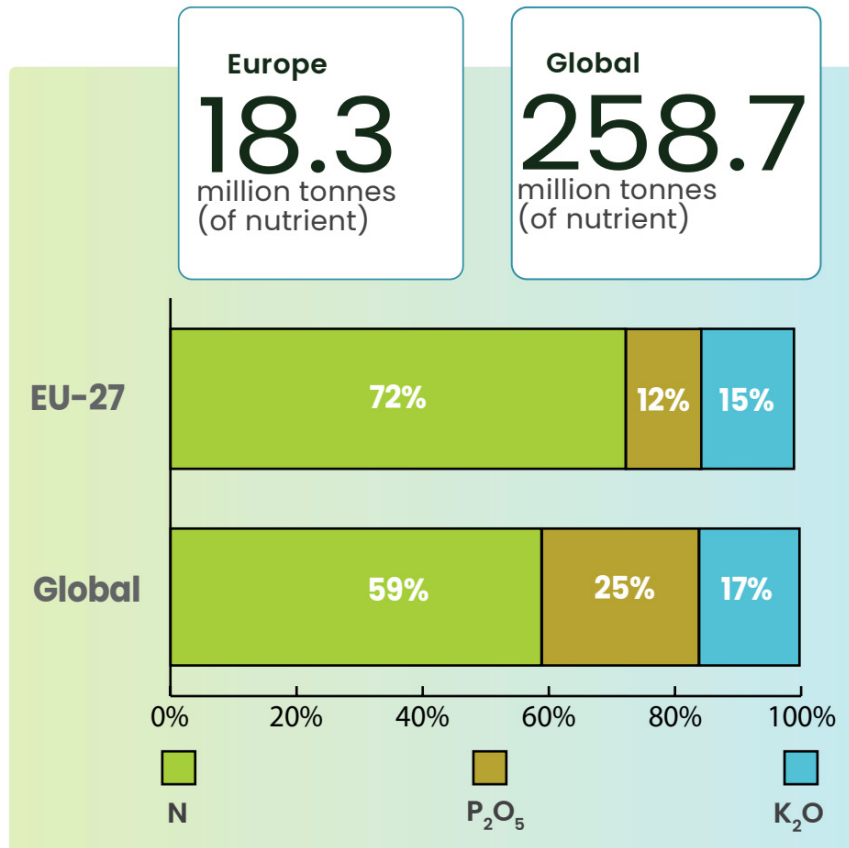
Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma



Şekil 1-1. Tahmini Küresel Fosfor Rezervleri

Dünyada kimyasal gübre üretimi yılda 258,7 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kimyasal gübrenin 64,7 milyon tonu kimyasal P_2O_5 gübresidir.

Avrupa Birliği ülkelerinde yılda 18,3 milyon tondan fazla kimyasal gübre üretilmektedir. Bu gübrenin yaklaşık 2,2 milyon tonu kimyasal P_2O_5 gübresidir. Bu, dünya üretiminin yalnızca 29'da biridir.



Şekil 1-2. Global ve 27-AB'de Üretilen Kimyasal Gübre Miktarı

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

AB27'deki hayvancılık çiftlikleri tarafından yılda tahminen 2 milyar ton (140 milyon ton kuru madde) çiftlik gübresi üretilmekte ve yaklaşık 5 milyon ton P_2O_5 (2-3 kg/ton) besin maddesi kaynağı içermektedir. Bu, dünya hayvan gübresi üretiminin yalnızca onda biri olup, tahminlere göre yılda 15-20 milyar ton hayvan gübre üretildiği tahmin edilmektedir.

Hayvan gübreleri önemli bir P kaynağıdır.

Avrupa'da topraklara P girdisinin sadece %36'sının birincil kaynaklardan (kaya fosfatı) geldiği, buna karşılık %63'ünün hayvan ve insan kaynaklı olduğu dikkate alındığında gübre, anaerobik çürütme atıkları ve kanalizasyon çamuru olarak ekili alanlara uygulanan atıklar, bu atık akışlarının sürdürülebilir yönetiminin öncelikli bir hedef olduğunu göstermektedir.

Hayvan gübresi, büyük miktarlarda organik madde, azot bileşikleri (idrardan ürik asit, dışkıdan organik azot) ve fosfor (esas olarak tahıl bazlı bir diyetin kalıntısı olarak fitik asit) içeren sindirilmemiş (stabilize edilmemiş) gıda atığıdır. Ham hayvan gübresi ayrıca hormonlar, antibiyotikler ve patojenler gibi doğrudan toprakta gübre olarak kullanımını engelleyen bir dizi istenmeyen bileşen içerir.

Tablo 1.1. Seçilen Bazı Biyo-Atıklardaki Fosfor İçeriği

Biyokütle ve biyoatık	P içeriği
Domuz gübresinin sıvı kısmı	0,203 gr/L
Hayvan çiftliği gübresi	4,10 g/kg – 18,3 g/kg DM
Hayvan çiftliği gübresi bulamacı	67,5–101,0 mg/L
Domuz gübresi	1,9 gr/kg
Kümes hayvanları altlığı	13,6 gr/kg
Mezbaha atığı	1,79 gr/kg DM
Sığır kemikleri	104 gr/kg DM
Domuz kemikleri	93,6 g/kg DM
Kümes hayvanları kemikleri	85,2 g/kg DM
Balık kemiği külü	172 gr/kg
Tavuk kemiği külü	155 gr/kg
Sığır eti kemik külü	142 gr/kg
Kanalizasyon çamuru külü	80 gr/kg
Kanalizasyon çamuru külü	88,4 gr/kg
Kanalizasyon çamuru	25,68 gr/kg
Şeker kamışı atığı	5,30 gr/kg
Lahana atıkları	0,26 gr/kg
Gıda atığı	4,2 g/kg

DM: Kuru Madde



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Tablo 1.1 incelendiği zaman hayvan kemiklerinin önemli miktarda fosfor içerdiği görülmektedir. Hayvan kemiği yan ürünü, diğer hayvan atıklarına kıyasla çok yüksek P içeriği ile karakterize edilir. Sığır, balık ve kümes hayvanı kemiğinin P içeriği kuru ağırlık bazında >%10,5'tir.

Hayvan kemiğindeki fosfor termal işlemle geri kazanılabilmektedir ve bu işlem teşvik edilmektedir.

Belediye atıksu arıtma tesislerinden (WWTP) oluşan susuzlaştırılmış çamur suyu, önemli düzeyde P (120–160 mg/l PO_4^{-3}) içeren bir sıvıdır.

Birçok çalışmaya göre, bu potansiyel küresel fosfor ihtiyacının %15-20'sine karşılık gelmektedir. Bu nedenle fosfat geri kazanımı kanalizasyon arıtımında yüksek önceliğe sahip olmalıdır. Avrupa Birliği tahminleri, yıllık olarak üretilen çamur miktarının 7 Milyon ton kuru katının (DS) üzerinde olduğunu gösterirken, küresel olarak 1,3 Milyon ton P/yıl dünya çapındaki AAT'lerde arıtılmaktadır.

Hayvan gübresi üretimi, P içeren bir diğer önemli atık kaynağıdır. Evsel atıksuya kıyasla gübredeki P miktarı, büyük ölçüde gübre kaynağına ve türüne bağlıdır. Hayvan gübresinin sıvı fraksiyonu yaygın o-fosfat konsantrasyonları 50-1200 mg/l gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. Bununla birlikte, yüksek askıda ve çözünmüş organik madde, P geri kazanım seçeneğinin seçiminde dikkate alınmalıdır.

Dünyada her yıl yaklaşık 380 milyar metreküp atıksu üretiliyor ve 2030 ve 2050'ye kadar sırasıyla %24 (470 milyar $\text{m}^3/\text{yıl}$) ve %51'lik (574 milyar $\text{m}^3/\text{yıl}$) artışlar öngörülmektedir. Atıksulardaki başlıca besinler yıllık olarak fosfor (3 milyon metrik ton), azot (16,6 milyon metrik ton) ve potasyum (6,3 milyon metrik ton) içerir.

Evsel atıksulardaki ortalama besin konsantrasyonları azot (43,7 mg/L), fosfor P_2O_5 (7,8 mg/L) ve potasyum K_2O (16,5 mg/L) olarak tespit edilmiştir.

AB ülkelerinde üretilen atıksulardaki kişi başına potansiyel P kaynağı olan ortalama 10 mgrP/L konsantrasyonla günde yaklaşık 200 L atık su üretir. 1,8-2,5 g P/gün veya yıllık ~1 kg P olduğu tahmin edilmektedir.

Avrupa'da yıllık 4,5-5,5 milyon ton fosfat geri kazanım potansiyeli (P_2O_5 olarak) vardır.

Her birey günde 2 g fosforu dışkı ve idrar yolu ile atıksuya deşarj ediyor. Avrupa ülkelerinde her yıl atıksularda 250.000 ton fosfor üretildiği tahmin edilmektedir.

Türkiye'de her yıl dışkı ve idrar yolu ile üretilen fosfor miktarı 62 bin 50 tondur.

Fosfor, yüzeysel su kaynaklarında ötrofikasyona neden olur ve bu da belediye yetkililerinin doğal su kütlelerine fosfor deşarjı konusunda katı düzenlemeler getirmesine yol açar.

Sucul ortamda sadece ~0,02 mg P/L'lik konsantrasyonların ötrofikasyona neden olduğu kabul edilebilir, alg büyümesinin hipoksiye ve alg toksinlerinden olumsuz etkilere neden olabileceği olumsuz ekolojik etkilere sahiptir.

Fosfor sınır değerlerin üzerinde alıcı su ortamında ötrofikasyon gibi aşırı yıkıcı etkiye sahiptir.



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Ekosistemlerde aşırı P birikmesinin neden olduğu olumsuz etkiler, ülkelerin sulardaki P konsantrasyonunu sınırlamasına neden olmuştur.

Yıllık ortalama olarak, alıcı ortamın hassasiyetine ve atıksu arıtma tesisinin büyüklüğüne bağlı olarak atıksu arıtma ve anaerobik çürütme arıtılmış atıksu içindeki toplam P konsantrasyonlarının 1 mg P/lt'nin altında olması ile ilgili limit getirilmiş veya P konsantrasyonun %80 oranında azaltılması gerekmektedir.

Su Çerçeve Direktifi (2000) (WFD), su kütlesinin kendisinde 0,5 – 1,0 mgP toplam/lt'lik limitler belirtmiştir. 0,5 mgP toplam/lt limit değeri için %90 oranında fosforun (P) azaltılması gerekir.

Avusturya, Almanya ve İsviçre gibi ülkeler artık belediye kanalizasyon çamurundan P geri kazanımını zorunlu hale getirmiştir.

Fosfor, yüksek konsantrasyonlarda bulunmasından kaynaklanan çevre sorunlarına rağmen tarımda kullanılan gübrelerin ana bileşenlerinden biridir. Kullanılan fosforun çoğu fosfat kaya madenlerinde bulunan doğal birikintilerden gelir. Bununla birlikte, bu birikintiler yalnızca gezegenin bazı bölgelerinde bulunur. Tarım alanlarında fosfatlı gübrelere olan talep önemli ölçüde artmıştır.

Azot, fosfor ve potasyum bakımından zengin olan anaerobik çürütme fermente ürün fraksiyonunun gübre potansiyelinden yararlanmak için toprağa doğrudan fermente uygulaması yapılabilir. Fermente ürünün tarım alanlarında kullanımını arıtılmamış atıksu ve ticari gübre ile karşılaştırılmış ve bitkiler (mısır, amaranth ve sorgum) tarafından diğer gübrelerden daha yüksek bir P Emilimi yaptığı bulunmuştur.

Anaerobik çürütme tesislerinden sıvı fermente ürünlerin tarım arazilerine taşınması işletme maliyetini artırmakta ve işlemleri zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, bu besin maddesinin katı bir forma dönüştürülmesi ve ardından sindirimden ayrılması avantajlı olabilir çünkü taşınacak hacmi önemli ölçüde azaltılır. Bu anlamda, ikinci nesil gübre olarak adlandırılan bir gübre olarak daha sonra kullanılmak üzere sıvı gübreden fosforun özellikle struvit olarak alınması sürdürülebilir bir çözümdür.

P'nin struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) formunda geri kazanımı genellikle AAT'lerinde çamur susuzlaştırma sıvısı, anaerobik çürütücüde susuzlaştırma sıvı fermente ürünü ve çöp depolama alanı sızıntı suyu gibi P açısından zengin atık akışları aracılığıyla elde edilir.

Fosfor çöktürme veya alıkoyma işlemleri kimyasal, fiziksel ve biyolojik yapılır. Çıkarılan fosfor hemen hemen tüm işlemlerde katı bir fraksiyona dönüştürülür ve P içeriğindeki saflık prosese ve arıtılmış atıksu bileşimine bağlıdır.

Fosforu sindirimden uzaklaştırmak için kullanılan ana işlemler, temel özelliklerini karşılaştıran **Tablo 1.2'**de özetlenmiştir. Böylece fosfor sıvı fazdan katı geçirilir.



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Tablo 1.2. Sıvı Fermente Üründen Fosfor ve Amonyum Giderme Ana Proseslerinin Karşılaştırılması

Arıtma	Optimum pH	Avantajlar	Dezavantajlar
Kristalizasyon			
Sönmüş kireç	> 9.0	• Göreli olarak ucuz • Gübre olarak veya endüstride kullanılmak üzere P geri kazanımına izin verir • Patojenlerin inaktivasyonuna izin verir	• Yüksek pH gerektirir • Ek nötralizasyon adımı gerekebilir • Nispeten yüksek üretilen çamur hacmi
Struvit	7.5– 9.0	• P ile birlikte N'nin aynı anda giderilmesi	• Mg ilavesi genellikle gereklidir
Fe	> 7.0	• Göreli olarak ucuz • P çökmesinde etkili	• Gübre olarak kullanılmaya uygun olmayan çökelti
Al	> 6.3	• P çöktürmede etkili • Biyolojik süreç pH 6'da Al çökmesi ile ilişkilendirilebilir	• Pahalı süreç • Gübre olarak kullanılmaya uygun olmayan çökelti
Fiziksel prosesler			
		• İyi P giderme verimliliği	• Az çalışılmış gübre olarak kullanın • Pahalı süreç
EBPR			
Gelişmiş Biyolojik Fosfor Giderimi		• Kristalizasyon işlemleriyle ilişkili olarak kullanılır (struvit ve sönmemiş kireç) • Sürdürülebilir süreç • Çok az kimyasal madde eklenmesini gerektirir veya hiç gerektirmez	• Diğer proseslere kıyasla daha yüksek çalışma koşulları kontrolü gerektirir • Tesislerin karmaşıklığı • Daha fazla fiziksel alan gerektirir

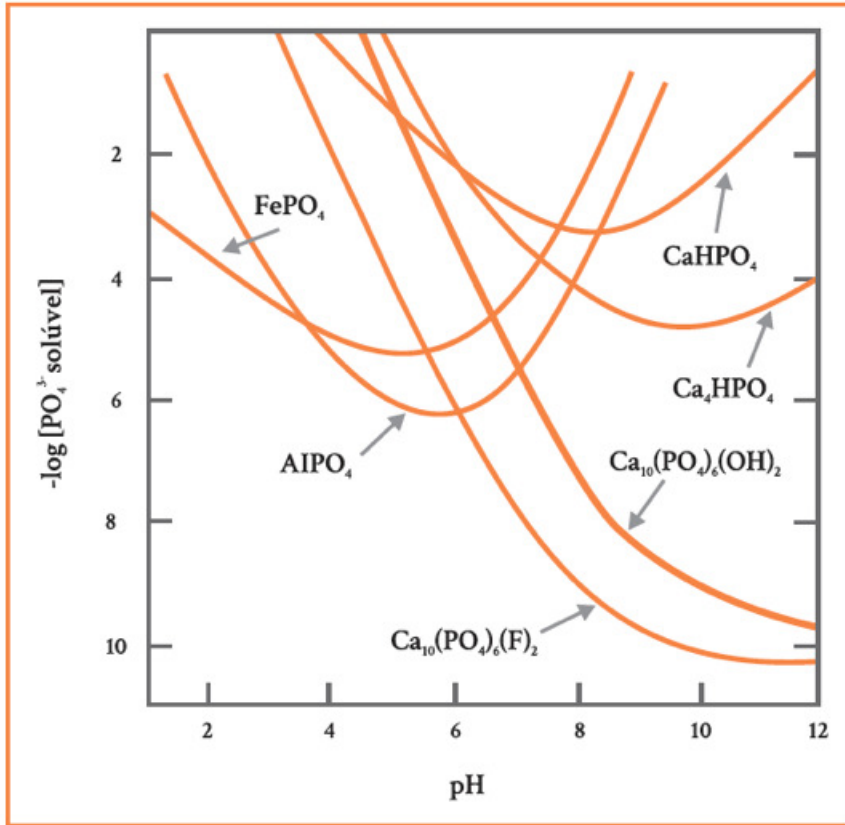
Düşük maliyetleri, kurulum ve işletme kolaylığı ve yüksek verimlilikleri nedeniyle kimyasal işlemlerle anaerobik çürütmeden fosfor geri kazanımı ve giderimi için en uygundur. En çok kullanılanı kalsiyum fosfat ve struvit formundaki çökeltme işlemlerinden oluşur. Bazı çöktürme işlemlerinde demir ve alüminyum tuzları kullanılır. EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal) olarak da bilinen biyolojik süreçler, yüksek karmaşıklık ve operasyonel zorluklar kullanımlarını zorlaştırır da, süreç sürdürülebilirliği açısından fosfor geri kazanımı için en uygun olanlardır. Genel olarak, işlem maliyetleri genellikle yüksek olmasına rağmen, fiziksel işlemler iyi bir fosfor giderme verimliliği sunmaktadır.

Tüm anaerobik çürütme ve atıksu arıtma tesislerinde susuzlaştırma sonrası sıvıda fosfor kazanma zorunlu olmalıdır.



2. Kimyasal İşlemlerle Fosfor Giderimi

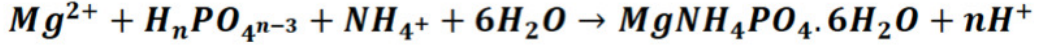
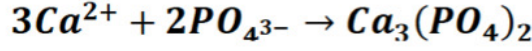
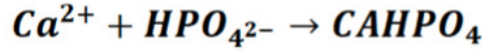
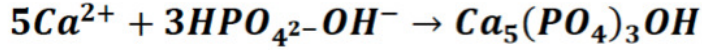
Anaerobik çürütme tesislerinde çürütme sonucu oluşan fermente ürün susuzlaştırıldıktan sonra sıvı fermente üründe çözünür halde bulunan fosforun çoğu, çözünür orto-fosfat formundadır. Orto-fosfatlar, kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum gibi metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturarak suda kristalleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesine izin verir. Bu kristalizasyon reaksiyonları, **Şekil 2-1'**de gösterildiği gibi pH'a bağlıdır. Bu nedenle, daha yüksek oranda P çöktürme verimliliği elde etmek için proseste pH ayarlaması yapılması esastır.



Şekil 2-1. pH'a Bağlı Olarak Fe, Al ve Ca Fosfat Çözünürlüğü

Fosfor çöktürme ürününü uzaklaştırmak için kullanılan ana kristalizasyon prosesleri, aşağıdaki reaksiyonlara göre alkali pH'ta kalsiyum ile reaksiyon ve struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oluşumu ile meydana gelmektedir.

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma



Burada;

n = 1, 2, 3, etc. corresponds to the solution pH

2.1. Karıştırma Hızı

Karıştırma durumları, kendiliğinden çekirdeklenme oranını etkileyen, kristal sayısı, ürün boyutu ve boyut dağılımının yanı sıra morfoloji ve bileşimde bir değişiklik ile sonuçlanan ayrışma ve yıpranma yaratabilir, indüksiyon süresinin karıştırma yoğunluğundan önemli ölçüde etkilendiğini gözlemlemiştir. 50 rpm'lik daha düşük bir karıştırma hızında ikincil çekirdeklenmenin indüksiyon süresi 10 dakikaydı; ancak bu, 100 ve 120 rpm karıştırma ile yaklaşık 1 dakikaya düştü. Daha yüksek bir karıştırma hızı, kristallerin birikmesi için kristal kristal, kristal çekirdek ve kristal kristalleştirici arasında artan yüzey çarpışmaları ile daha yüksek sıvı hızları yaratır, bu da daha yüksek bir ikincil çekirdeklenme oranı ile sonuçlanır.

Detay çalışma pıhtılaştırma ve yumaklaştırma çalışmasında verilmiştir.

2.2. Kalsiyumla Çökeltme ile Fosfor Geri Kazanımı

Kalsiyum bileşikler ile fosfor giderimi, kalsiyum kaynağı olarak sönmüş kirecin kullanılmasında fazla zorluk çekmeden uygulanabilen nispeten düşük maliyetli bir işlemdir. Ayrıca oluşan çamurun gübre olarak kullanım potansiyeli de bulunmaktadır. P'nin uzaklaştırılmasına ek olarak, sönmüş kireç kullanımı, eğer pıhtılaşma/yumaklaştırma yapabilen partikül malzemeye sahipse, atıksuyu arıtmak için de çalışır.

Söndürülmüş kireçle yapılan işlem, ilave bir hacim (çamur) artışı oluşturur ve amonyumu gidermek mümkün olmaz. Dikkatli olmak gerekir.

P (ortofosfatlar) çökmesi için gerekli $Ca(OH)_2$ çözeltisi ilavesiyle pH 8,5'de fosfor giderim verimi %90'ın üzerinde ve pH 9'da ise %96'nın üzerindedir. Bu çalışmada, çıkış suyuna sönmüş kireç ile arıtma uygulanmıştır. Bir anaerobik çürütme (UASB) reaktöründe kirlilik yükü yüksek atıksu veya hayvansal gübre anaerobik çürütme işlemine tabi tutulmuş, ardından bir nitrifikasyon reaktöründe işlem görmüştür. Sönmüş kireç ilavesiyle yapılan işlem, tatmin edici fosfor giderimine izin verdiği ve nihai atıksuyun pH'ının ayarlanması gerekmeyeceği için avantajlıdır. Bu atıksu, örneğin tesislerin temizlenmesi ve sulama (yeniden kullanım suyu) için kullanılmasını sağlayan özelliklere sahiptir.

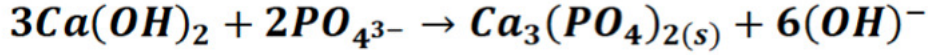


Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Fosfor giderimi için sönmüş kireç ile çöktirme kullanmanın bir başka avantajı, pH'daki artıştan kaynaklanan patojenlerin etkisiz hale getirilmesidir. Bu etki, pH 10'da E. coli, Salmonella ve P. circovirus tip 2'nin tamamen inaktif olduğu tespit edilmiştir.

2.2.1. Sönmüş Kireç ile Fosfor Giderme İşlemine Müdahale Eden Faktörler

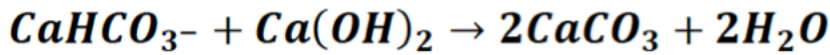
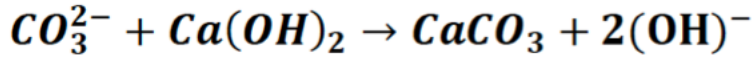
P'nin ortofosfat formunda olduğu göz önüne alındığında ve aşağıdaki reaksiyona göre:



İki mol fosfat (PO_4^{3-}) için, yani 1.5 Ca/P oranı için, üç mol Ca^{+2} gereklidir.

Kalsiyumun PO_4^{3-} ile reaksiyonu, artan çözünürlük sırasına göre, hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], trikalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$], oktakalsiyum fosfat [$Ca_8(HPO_4)_2 2(PO_4)4.5H_2O$], dikalsiyum fosfat [$CaHPO_4$] ve kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat [$CaHPO_4.2H_2O$] dahil olmak çeşitli bileşikler oluşturabilir.

Kristal yapılı bu bileşiklerin oluşumuna ek olarak, amorf kalsiyum fosfat olarak bilinen, yaklaşık formülü $Ca_3(PO_4)_2.xH_2O$ olan, trikalsiyum fosfata benzer amorf bir bileşik oluşturulabilir. Ca/P molar oranı, tüm bu bileşikler için 1,3 ila 2 arasında değişir. Bununla birlikte, fermente ürün genellikle karbonat ve bikarbonat iyonlarından dolayı yüksek alkaliniteye sahiptir. Bu iyonlar ayrıca aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi Ca^{+2} ile reaksiyona girerek Ca/P molar oranı ile hesaplanandan daha yüksek sönmüş kireç tüketimine neden olur.



$CaCO_3$ çöktirmesinin çözünürlük ürün sabiti (K_{sp}) reaksiyon ($K_{sp}=3.36 \times 10^{-9}$), $Ca_3(PO_4)_2$ çöktirme reaksiyonunun ($K_{sp}=2.07 \times 10^{-33}$) K_{sp} 'sinden daha yüksektir, yani bu yönüyle karbonat iyonu çöktirmesinin ancak toplam PO_4^{3-} çöktirmesinden sonra gerçekleşeceği varsayılabilir. Ancak $Ca(OH)_2$ ile bikarbonat arasındaki reaksiyonun pH 9,5'in üzerinde tamamlandığı, $Ca(OH)_2$ ile PO_4^{3-} arasındaki reaksiyonun ise pH 7'nin üzerinde başladığı ve pH, 9'un altında reaksiyonun çok yavaş olduğu bilinmektedir. Bikarbonat iyonlarının (HCO_3^+) karbonat iyonlarına (CO_3^{+2}) dönüşümü 9'dan daha yüksek bir pH'larda gerçekleşir, bu da kalsiyum karbonatın çökmesine ve serbest Ca^{+2} iyonlarında bir azalmaya neden olur. Bu nedenle, karbonat ve bikarbonat iyonlarının çökmesi, P'yi gidermek için sönmüş kireç kullanan işlemler için 9'dan daha yüksek bir pH'a kadar sönmemiş kireç ilavesi gerektiğinde aynı anda meydana gelir.

Ca-P kristalizasyonu için optimal pH koşulunun hafif alkali bir ortam (yaklaşık olarak pH = 9) olduğu tespit edilmiştir. pH değeri 8,5'ten 9,5'e yükseldikçe, P uzaklaştırma oranı önemli ölçüde %65,1'den %95,8'e yükselmiştir. Daha yüksek bir pH, tipik olarak, Ca-P kristallik derecesini azaltan ve CO_3^{-2} ve Ca^{+2} arasındaki iyon çiftlerinin oluşumu yoluyla HAP oluşumunu engelleyen kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) oluşumu ile ilişkilidir. Bu sadece kimyasal arıtmanın



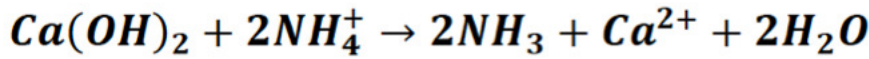
Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

maliyetini artırmakla kalmaz, aynı zamanda nihai ürünlerin P içeriğini azaltır ve çamur hacmini artırır.

Kalsiyum ile sıvı fermente üründen fosfor çöktürme;

- Nispeten ucuzdur.
- Ca-P çökeltileri kaya-P'ye benzer formda olabilir ve endüstride kullanıma uygundur.
- Gübre olarak potansiyel kullanıma sahiptir.
- Dezavantajı yüksek miktarda çamur oluşmasıdır.

Fermente üründe bulunan amonyak varlığı, Ca(OH)_2 tüketiminde artışa neden olan bir diğer faktördür. NH_4^+ iyonları, reaksiyona göre Ca(OH)_2 ile reaksiyona girer:



Bu nedenle, ortofosfatların çökelme reaksiyonu tamamlanana kadar pH'ı yükseltmek için daha fazla miktarda sönmemiş kireç gerekir.

Ayrıca, fermente ürünündeki yüksek karbon konsantrasyonu, organik maddenin bir kısmının birlikte çökmesine neden olarak çamurun saflığını ve sonuç olarak gübre veya diğer ürünler olarak yeniden kullanım için katma değerini azaltabilir.

Alkalinite, amonyak ve organik madde etkileşimleri göz önüne alındığında, özellikle alkalinite tüketimi de bu süreçte meydana geliyorsa, sönmüş kireç ile çöktürme kullanılarak fermente üründen fosforun uzaklaştırılması işlemi, önemli besi maddesi amonyak azot giderme işleminden sonra uygulanmalıdır.

pH yükselmesiyle birlikte amonyak azotunun sıvı ortamdan gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşması önemli bir besi maddesi kaybına neden olabilir.

2.3. Strüvit Üreterek Fosfor Geri Kazanımı

Strüvit formunda fosfor çökmesi, Mg^{+2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} kimyasal türlerinin konsantrasyonları sırasıyla 1:1:1 molar oranda mevcut olduğunda ve çözünürlük ürün sabitini aştığında meydana gelir.

Çöktürme işlemi ile çamur susuzlaştırma sıvısındaki ve anaerobik çürütme süssüzleştirme sıvı fermente üründeki hem NH_4^+ hem de PO_4^{-3} katı faza geçirilir ve elde edilen ürün azot ve fosfor besi elementi bakımından zengindir.

Struvit çökmesi, magnezyum, amonyum ve fosfat iyonlarının konsantrasyonlarının çözeltinin pH'ından etkilenebilmesi için struvit bileşenlerinin türleşmesiyle sınırlanan bir pH değeri aralığında meydana gelebilen fiziko-kimyasal bir süreçtir.

Struvit, eşit molar magnezyum, amonyum ve fosfattan oluşan mineral kristalli bir maddedir ve potansiyel olarak tarım ve bahçecilikte sayısız potansiyel kullanıma sahip mükemmel bir yavaş salımlı gübre olabilir.



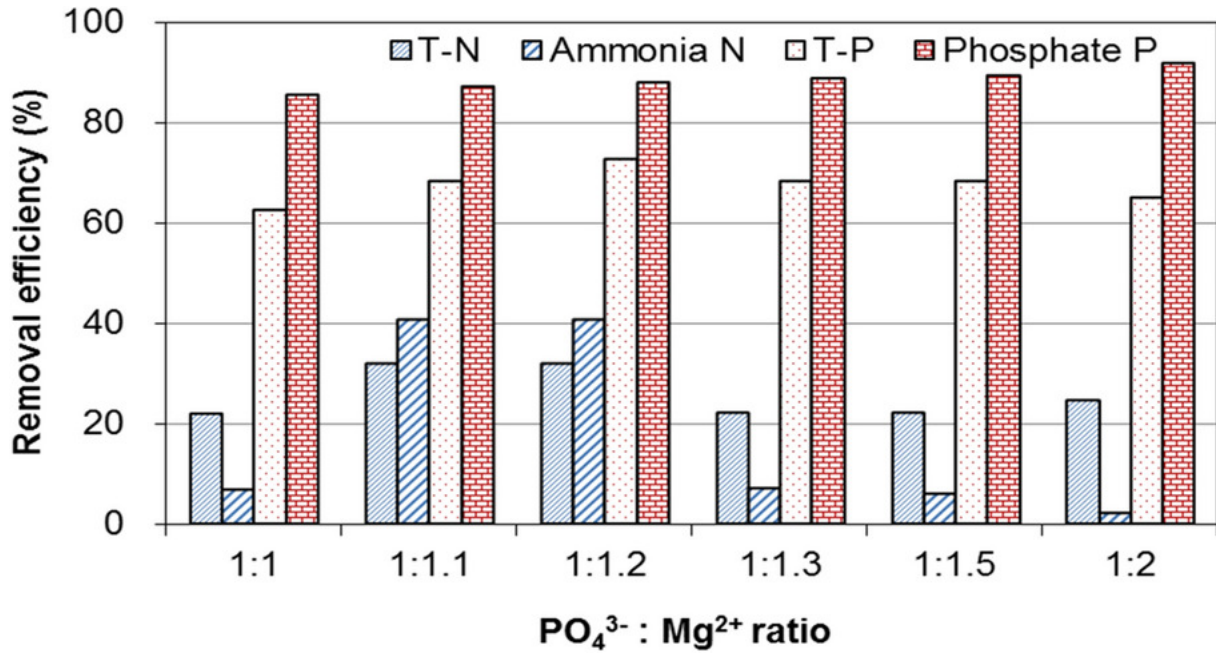
Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Çöp depolama sahası sızıntı suları önemli miktarda fosfor ve amonyum içerir ve benzer fosfor giderme işlemi uygulanabilir.

Çöp depolama sahası sızıntı suyundan potansiyel P geri kazanımı için optimum $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{+3}$ molar oranı (1.15 (1.3):1:1(=9)) olarak önerilmektedir. **Şekil 2-2'**de görüldüğü gibi ideal $PO_4^{+3}: Mg^{+2}$ oranı 1:1,1 ila 1:1,2 arasında değişmektedir.

Çöp sızıntı suları anaerobik çürütme sonucu oluştuğu için fosfat ve amonyumu, $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{+3}$ olarak geri kazanmak mümkündür. Bu tüm çöp sızıntı sularına fosfat ve amonyum geri kazanma işlemi uygulanabilir.

Anaerobik çürütme sıvı fermente ürünler için optimum molar oranlar ve pH aralığı jar test deneyi ile belirlenebilir.



Şekil 2-2 Anaerobik Olarak Çürütülmüş Atıkla Aktifleştirilmiş Çamurdan Struvit Geri Kazanımı

Tam bir amonyum geri kazanımı amaçlanıyorsa fosfat ve ilave magnezyumun eklenmesi gerekebilir. Tabi ki sıvı fermente üründe magnezyum, fosfor ve amonyum konsantrasyonu önce belirlenerek uygun dozlama oranları belirlenir.

Struvit kristalizasyonu, fosfor geri kazanımı ve yeniden kullanımı için önemli olan düşük bir safsızlık içeriğine sahiptir. Struvitin kendiliğinden çökmesi için minimum 100 mg PO_4^{3-}/L 'nin gerekli olduğu rapor edilmiştir. Bu değer, evsel atıksuyunun tipik değerlerinden 10 kat daha yüksektir. Struvit yoluyla P geri kazanımının, pH ayarlaması ve kristal çekirdeklenmesi için tohumlama ile desteklendiğinde, yalnızca 50 mg/L'nin üzerindeki P konsantrasyonlarında ekonomik olarak uygulanabilir olduğu öne sürülmüştür.

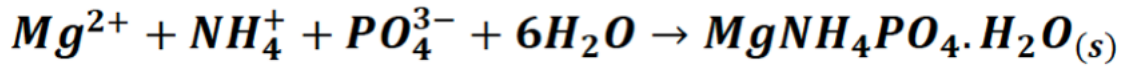
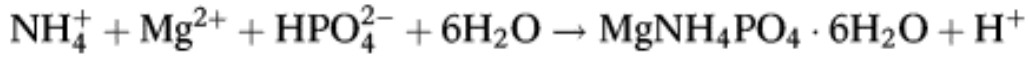
Diğer yandan yapılan bir çalışmada, seçilen mikroorganizmaların $PO_4^{3-} \geq 19,7$ mg/L içeren atık suda görünür biyo-strüvit kristalleri üretme kabiliyetini göstermiştir; bu, strüvit kimyasal çökeltme için PO_4^{3-} 'den (pH ayarlaması ile 62,4 mg/L) çok daha azdır. B. antiquum, başlangıçtaki besin konsantrasyonları ve struvite'den bağımsız olarak nispeten istikrarlı P

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

giderme verimliliği (%68-97) ile diğer dört mikrobiyal suştan ayrılmış ve PO_4^{-3} konsantrasyonunu 5,4 mg/L'den 1 mg/L'nin altına düşürmüştür. İncelenen aralıkta, P giderme verimliliği için önemli bir başlangıç PO_4^{-3} konsantrasyonu 19,7 mg/L ve biyo-strüvit üretimi ve kristal boyutu için 33,9 mg/L idi.

Atıksu arıtma tesislerinde yüksek P konsantrasyonunun gerekliliği, kimyasal struvit uygulamasını sınırlamaktadır. Çünkü yalnızca P açısından zengin atık konsantrasyonları (örneğin, anaerobik çürütücüden gelen sıvı fermente ürün, çamur susuzlaştırma santrifüjünden elde edilen konsantre sıvı) ekonomik olarak faydalı olmuştur. Bu arada, pH ayarlaması için kimyasal kullanımı, struvitin gübre olarak potansiyel faydalarını en aza indiren çevresel sorunlara yol açabilir.

Aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi, bu durumda aynı anda fosfor ve amonyak giderimi gerçekleşir, bu da bazı atıksu türleri için avantajlı olabilir.



Çoğu atıksudaki Mg^{+2} konsantrasyonu, struvit kristalizasyonu için gerekenden çok daha düşüktür ve bu nedenle, normalde magnezyum klorür veya magnezyum hidroksit veya magnezyum sülfat gibi kimyasallar ilave edilmesi gerekebilir.

$MgSO_4$, $Mg(OH)_2$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gibi tuzları suda oldukça çözünür olup, oldukça saf bir struvit çöktürmesinin geri kazanılmasına imkan sağlar.

Magnezyum hidroksit, magnezyum klorüre göre çok daha ekonomiktir.

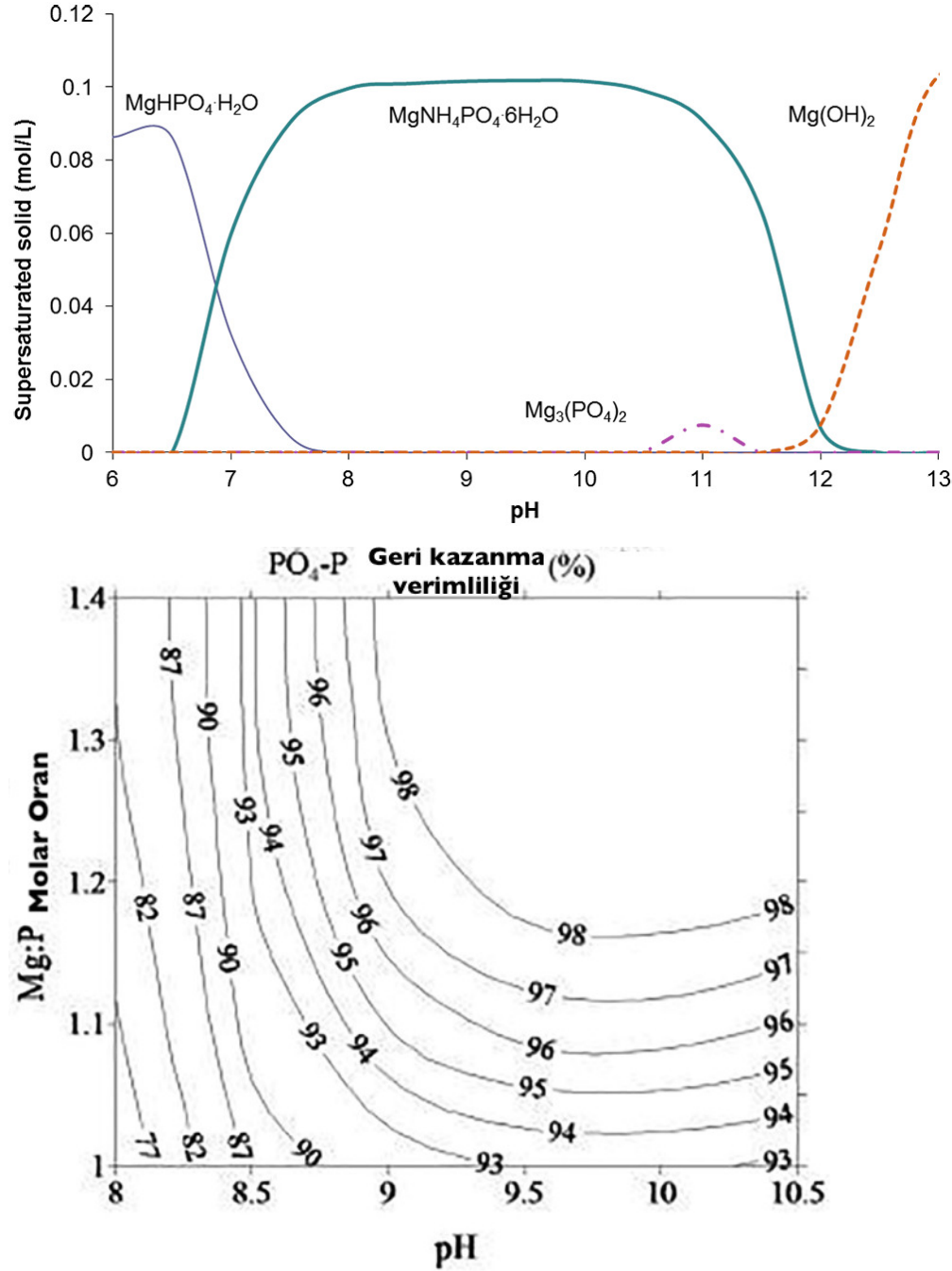
Etkili pH aralığı 8-9'dur. pH 7-7,5 civarında, %95'lik bir struvit içeriği elde edilir; bu da nötre yakın pH'ın da struvit üretebileceğini gösterir.

Struvit çökmesi, reaktör tipi, pH, sıcaklık, Mg:P oranı, eklenen kimyasallar, reaksiyon süresi ve çözeltideki kalsiyum gibi diğer iyonların varlığından etkilenir.

pH'ın artmasıyla strüvit çözünürlüğü azalır, ancak pH, 9'un üzerine çıktığında çözünürlük artmaya başlar; Bunun nedeni amonyum iyon konsantrasyonunun azalması nedeniyle struvit çökmesi engellenebilir. Ayrıca çözeltideki fosfat iyonları da önemli ölçüde artar.



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma



Şekil 2-3. pH ve Mg:O Molar Oranına Bağlı Olarak Struvit Çökmesi

Struvit kristalleştirme yaklaşımı, P'nin %90'ından fazlasının geri kazanılmasına yardımcı olabilir.

Anaerobik çürütmede susuzlaştırılmış fermente ürünün pH'sının 8'den 10'a çıkarılması, sentetik çözeltilerde ortalama struvit boyutunu 5 kat azalttığı tespit edilmiştir. Magnezyum amonyum fosfat (MAP) kristalizasyonu, fermente ürünün pH değerinden önemli ölçüde etkilenen karmaşık dengelere sahip tersinir reaksiyonlardır.

Hayvan gübresindeki çözünür formdaki P konsantrasyonu normalde magnezyum iyonununkinden çok daha yüksektir, ancak amonyum azotundan çok daha düşüktür, bu da

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

magnezyum iyonunun gübreden struvit çökeltmesi için sınırlayıcı bileşen haline gelmesine neden olur.

Struvit çökeltme yoluyla fosfat giderme verimliliğini artırmak için daha fazla Mg^{+2} ilave etmek gerekli olacaktır.

Sıcaklık, çözünürlükleri ve hızları belirlemede önemli bir rol oynar.

Çalışmalar, struvit oluşumu için en uygun aralığın 25-35 °C civarında olduğunu göstermektedir; 30 °C, struvitin minimum çözünürlüğe ulaştığı sıcaklıktır.

Özellikle anaerobik çürütme tesislerinde oluşan struvit, sıvı fermente ürününü taşıyan boru hatlarında, reaktörlerde ve çeşitli ekipmanlarda istenmeyen şekilde çökebilir. Bu da borularda, tanklarda ve diğer çeşitli mekanik ekipmanlarda birikerek bakım için maliyetli aksama sürelerine yol açacaktır.

Yapılan bir çalışmada, orta büyüklükteki bir arıtma tesisi (95 bin m³/gün) için struvit tortusunun iyileştirilmesine yönelik yıllık maliyetin 100.000 ABD Dolarını aşabileceğini tahmin etmiştir.

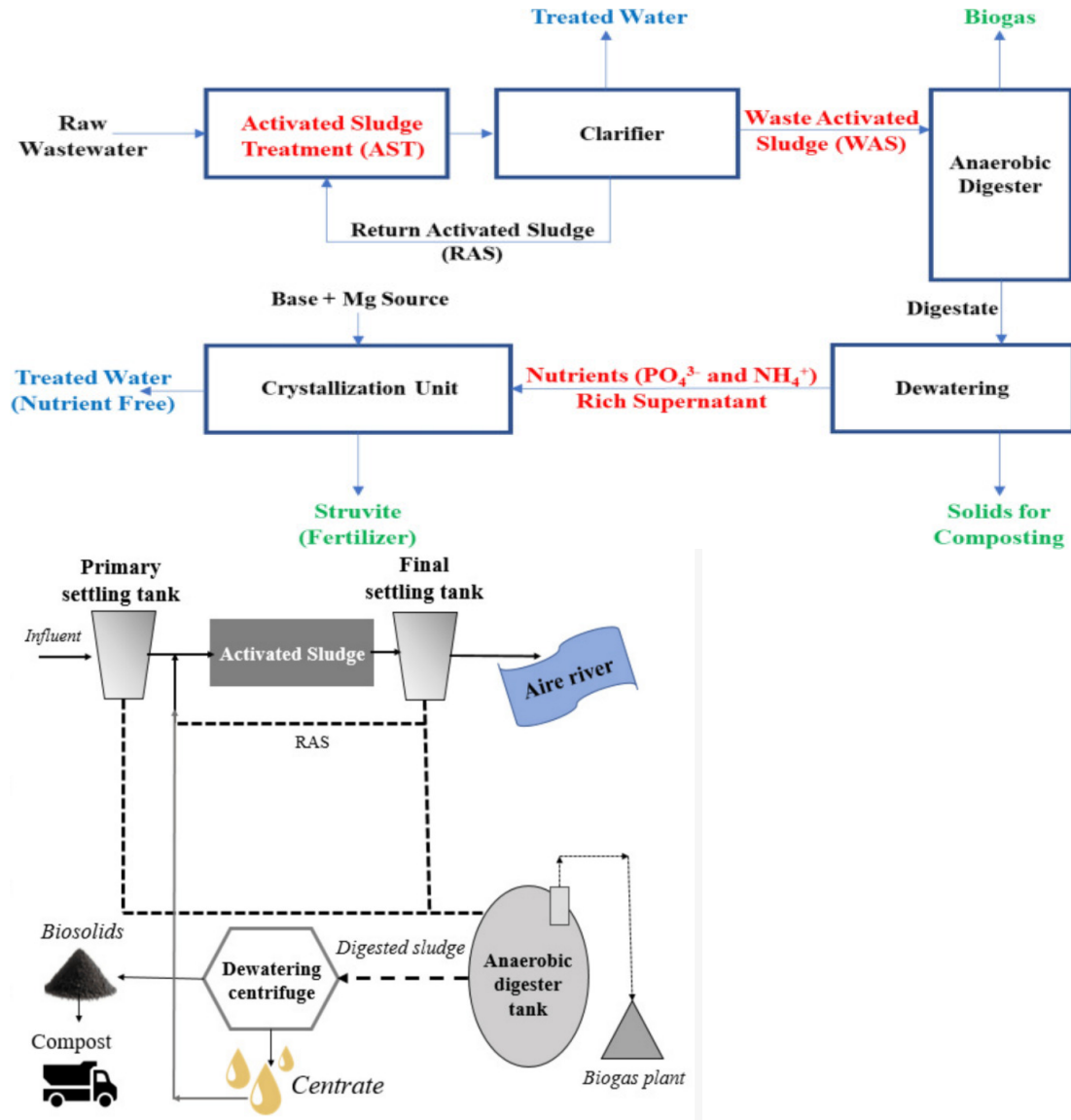


Şekil 2-4. Borularda Oluşan MAP

Borularda bunun oluşmasını önlemek için atıksuyun taşıma hattında sabit kalması önerilmez. Organik asidik bir ortamda (örneğin, muriatik asit, sitrik asit, laktik asit ve oksalik asit) yıkanması, çözünmesine ve ardından blokajın açılmasına katkıda bulunacaktır.

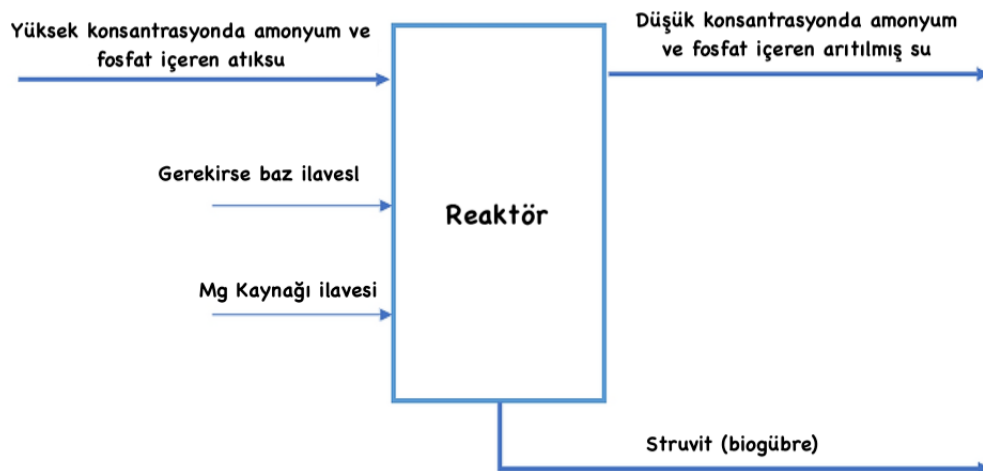
Şekil 2-5'de görüldüğü gibi evsel atıksu klasik arıtma yöntemi ile arıtılır, çöktürme havuzunda duru fazdaki sınır değerlerini sağlayan arıtılmış su alıcı ortama deşarj edilir. Çamur ise anaerobik çürütücüye verilir. Anaerobik çürütücüde çürütülen fermente ürün, susuzlaştırma ünitesine verilir. Susuzlaştırma ünitesinde katı ve sıvı faz ayrılır. Katı fermente ürün doğrudan toprak iyileştirici ve su tutma kapasitesini artırıcı olarak kullanılabilir, daha sonra sıvı fermente ürün içindeki fosforun geri kazanılması işlemi yapılır. Sıvı fazdaki fosfor, magnezyum gibi bazı kimyasal katı forma dönüştürülerek (çöktürerek) struvite üretilir. Böylece sıvı fermente üründe fosfor ve amonyum sınır değerlerinin altında kalacaktır.

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma



Şekil 2-5. Anaerobik Çürütme Sonrası Susuzlaştırma İşlemi ve Sıvı Fazdaki Fosfat ve Amonyumun Kazanılması İşlem

Arıtılmış atıksu için alıcı ortama toplam fosfor deşarj sınır değeri maks. 1 mg/lt olmalıdır.



Şekil 2-6. Basitleştirilmiş Struvit Çökeltme İşlemi

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Tablo 2.1. Struvit Kristalleşmesini Etkileyen Faktörler

	Optimum aralık	Parametre artışıyla olumlu etki	Negatif etki
pH	8-10,5	Daha yüksek P giderme verimliliği (9'un üzerinde), büyüme oranı (9,5)	Safılık (9'un üzerinde), kristal boyutu (10,5), çözünürlük, Zeta potansiyeli
Sıcaklık ve karıştırma	15-35°C, 160 rpm	Büyüme hızı (50°C), değiştirilmiş kristal yapı, doyma indeksi, çözünürlük, P giderimi, çekirdeklenme hızı	Safılık, boyutlar, pK sp, bulanıklık, indüksiyon süresi
Magnezyum ilavesi	Mg:P molar oranı 1-2	P giderme, boyut, aşırı doygunluk	Dozaj maliyetlerinde artış
Tohumlama	Farklı tohumların düşük-yüksek konsantrasyonu	Kristal büyümesi, boyutu, P giderimi ve kristalleşme hızı	Sedimentasyon, indüksiyon süresi
Yabancı iyonlar	Ca:Mg 0,5	P giderimi, indüksiyon süresi, P dağılımı, boyut, kristalleşme hızı	Boyut, safılık, doğurganlık indüksiyon süresi, P giderimi

Tablo 2.2. Hayvan Gübresinde Anaerobik Çürütme (AD) Çıkış Suyunun Strüvit Çökeltmesinde NH_4^- ve PO_4^{3-} Kristalleşmesini Etkileyen İşletme Parametreleri

Livestock Manure	Initial Concentration (mg/L)		Sources of Mg & P	pH	Molar Ratio of Ions	Mixing Intensity (rpm)	Reaction Time (min)	Removal (%)		Reactor Types
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$						$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	
Swine manure	589-607	21-22	MgSO ₄ Fermented super-phosphate	9.5 ¹	n.a. ²	200	30	55	64	Batch
Swine manure	2974-3907	1120-1468	MgCl ₂ ·6H ₂ O	8.8	Mg:PO ₄ ³⁻ = 1.5:1.0	100	60	40	89	Batch
Swine manure	1725-1825	226-216	MgCl ₂ ·6H ₂ O KH ₂ PO ₄	9.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.2:1.0:1.0	n.a.	10	95	97	CSTR ³
Swine manure	2511-3771	54-68	MgCl ₂ ·6H ₂ O Sewage sludge ash	10.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.2:1.0:1.0	400	60	92	100	Batch
Dairy manure	255-519	n.a.	MgCl ₂ ·6H ₂ O Na ₂ HPO ₄	n.a.	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 2.2:1.0:4.8	n.a.	n.a.	95	n.a.	Batch
Swine manure	234	42	MgCl ₂ ·6H ₂ O KH ₂ PO ₄	9.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.0:1.0:1.0	500	60	71	97	Batch
Swine manure	296	64	MgCl ₂ ·6H ₂ O KH ₂ PO ₄	9.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.2:1.0:1.2	500	900	71	97	Batch
Poultry manure	4495-4729	163	MgCl ₂ ·6H ₂ O 75% H ₃ PO ₄	8.5	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.5:1.0:1.0	250	30	97	32	Batch
Cattle manure & food waste	1060	450	Bittern Bone meal	9.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.3:1.0:1.3	300	15	91	99	Batch
Swine manure	1660	209	MgSO ₄ Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	9.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.3:1.0:0.8	250	n.a.	78	6	Batch
Cattle manure	100-700	10-60	MgCl ₂ Na ₂ HPO ₄	10.0	Mg:NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ = 1.6:1.2:1.0	n.a.	n.a.	90	100	CSTR
Swine manure	800	10-30	MgSO ₄	9.0	n.a.	n.a.	1440	n.a.	75	Batch
Cattle manure	3000	183	MgCl ₂	9.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	44	CSTR

¹ Bold values indicate optimal values in the studies; ² n.a., not available; ³ CSTR, continuous stirred tank reactor.

Struvitin kuru gübre olarak geri kazanılması, tarım alanlarında uygulanması, depolanması ve taşınması oldukça uygundur.

Struvit, değerli bir yavaş salınımlı bir gübredir.

Çalışmalar, struvitin ticari olarak kullanılan fosforlu gübrelerden daha etkili olduğunu göstermiştir.

Üretilen struvit çökeltinin kimyasal özellikleri nedeniyle sebze ve bitki büyümesi için değerli, çok besinli, yavaş salınımlı bir gübre sunar. Farklı pH aralıkları struvitten farklı davranışlara neden olur. pH, 7 veya üzerindeyse ve ortam nötr ila bazik ise struvit çok yavaş çözünür.



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Bitkiler besin maddelerine ihtiyaç duyduğunda, struvitteki fosfor, nitrojen ve magnezyum yakındaki bitki köklerini yavaşça çözer ve alım için uygun hale gelir. Sonuç olarak, tarımda fosfor kaynağı olarak kullanıldığında struvit toprakta yavaş salınım özelliğine sahiptir.

Struvit çökeltisi, kentsel atık suyun arıtılmasından elde edilen tahmini yıllık 15.000 ton üretim oranıyla Avrupa'daki pilot ve operasyonel tesislerde en çok geri kazanılan bileşiktir. Endüstriyel atıksular ve hayvan gübresi potansiyel struvit kaynakları olarak değerlendirilmektedir.

Dünya çapında hayvan gübresinden 12-14 milyon ton P üretilebilir.

Struvitin çamur bertarafı üzerindeki etkisi çok önemlidir, çünkü fosfor geri kazanımı üretilen çamur hacmini %49 oranında azaltabilir.

MAP'ın çim, ağaç fideleri, dekoratif bitkiler, sebzeler, çiçekler ve çim bahçeleri gibi dekoratif bitkileri beslemek için uygun olduğu zaten bilinmektedir.

MAP'ın sınırlı suda çözünürlüğü (7.59×10^{-14} Ksp değeri) nedeniyle, aynı zamanda uzun bir süre boyunca bitki besin maddelerinin istikrarlı bir şekilde tedarik edilmesini sağlayabilen doğal bir yavaş salınımlı gübredir. Besin maddesi salınımı, bitki kullanım oranıyla eşleşen toprak mikrobiyolojisi ve fiziksel özelliklerinden önemli ölçüde etkilenebilir ve düzenlenebilir.

Struvit, toprağın kalitesine, mevsime ve ürün alımına bağlı olarak toprağa P ve N sağlamak için genellikle 100 kg/ha oranında uygulanır. Kalıcı otlaklar, tahıl üretimi için tahıllar, kök bitkileri ve ekilebilir arazilerden yeşil olarak hasat edilen bitkiler için bölgeye göre özellikle tavsiye edilir. Ürün üst gübreleme uygulaması için çok uygundur.

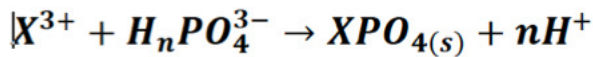
2.4. Fe ve Al İyonları ile Kristalizasyon Yoluyla Fosfor Geri Kazanımı

Hem Fe^{+3} hem de Al^{+3} tuzları (çözelti halinde sülfat ve klorür tuzları), fosfor giderimi için pıhtılaşma için yaygın olarak kullanılır ve %95 oranında fosfor giderilir.

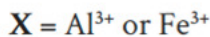
Alüminyum tuzları, genellikle anaerobik koşullarda demir tuzlarından daha iyi performans gösterir, çünkü demirin bir kısmı, anaerobik şartlardaki pıhtılaşmada daha az etkili olan demir (2)'e indirgenebilir.

Yapılan bir uygulamada demir klorür, demir sülfattan daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi $FePO_4$ ve $AlPO_4$ oluşturmak üzere fosfat ile reaksiyona girerler.



Burada:



Demir ve alüminyum bileşikleri, pıhtılaştırma/flokülasyon yoluyla partikül maddelerin uzaklaştırılması için topaklaştırıcı olarak özelliklerinden dolayı atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosfatlarla ilgili olarak, çökeltme reaksiyonundan sonraki faz ayrımı, flokülasyon ve çökeltme işleminden sonra gerçekleştirilir. Fe veya Al kullanımı ile elde edilen



Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

fosfor giderme verimi yüksek kabul edilir. Genellikle demir veya alüminyum sülfat veya klorür kullanılır. Fosfor gideriminde Fe ve Al kullanmanın bir başka avantajı, geniş uygulama aralığıdır, çünkü çökelme, strüvit oluşum sürecinde meydana gelenden farklı olarak, herhangi bir fosfor konsantrasyonu aralığında meydana gelir.

Pıhtılaştırma işlemi sadece fosfat formundaki fosforu değil, aynı zamanda pıhtılaşmaya meyilli olan çözünmüş organik maddeleri, kolloidleri ve partikülleri de giderir.

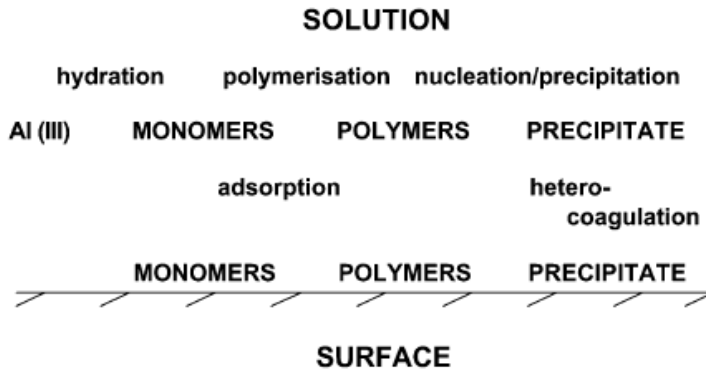
Düşük maliyeti nedeniyle Fe^{+3} kullanılmıştır. Kullanım için ideal pH, Fe^{+3} iyonlarının sayısı 7'nin üzerindedir. $FePO_4$ 'ün kolloidal özelliği, kolloidal çökelti oluşumu için fazla Fe^{+3} gerektirir ve bu da diğer $FePO_4$ kolloidlerini toplayacak ve diğer kimyasal P türlerini adsorbe edecektir.

Kullanıldığında pH 7,5'e kadar tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

Al^{+3} , $AlPO_4$ oluşum reaksiyonu için ideal pH yaklaşık 6.3 olmasına rağmen, çoğu durumda işlem den önce çürütücünün pH'ını ayarlama ihtiyacını ortadan kaldırır.

Fe veya Al ile fosfor çöktürmesinin ana dezavantajı fosforun yeniden kullanım olasılığı ile ilgilidir. Oluşan bileşikler fosforun toprakta çözünmesini engelleyerek bitkiler tarafından kullanılamamasına neden olduğundan gübre olarak kullanılmaya uygun değildir. Pıhtılaşma yardımcısı olarak doğal bir polimer olan tanenin kullanımı, çöktürmelerin çökelme hızını artırabilir ve ayrıca üretilen çamurun gübre olarak yeniden kullanılmasını sağlayabilir.

Pıhtılaşma/flokülasyondaki gerçek mekanizmaların karmaşık olduğu ve hidroliz, kompleksleşme, kristalleşme, çökelme, adsorpsiyon gibi diğer süreçlerin neden olduğu etkileri içerebileceği öne sürülmektedir.



Şekil 2-7. Alüminyum Türleri Tarafından Yük Nötralizasyonunun Şematik Gösterimi

Fermente ürünler için optimum konsantrasyonlar jar test deneyi ile belirlenebilir.

Fe ve Al iyonları ile kristalizasyon işlemi ile fosfor %95 oranında katı faza geçirilir.

Bu işlemlerde olumsuz olan besi maddesi amonyum azotunun geri kazanılamamasıdır.

3. Kimyasal Fosfor Geri Kazanımında Kullanılan Reaktör Tipleri Süreçler

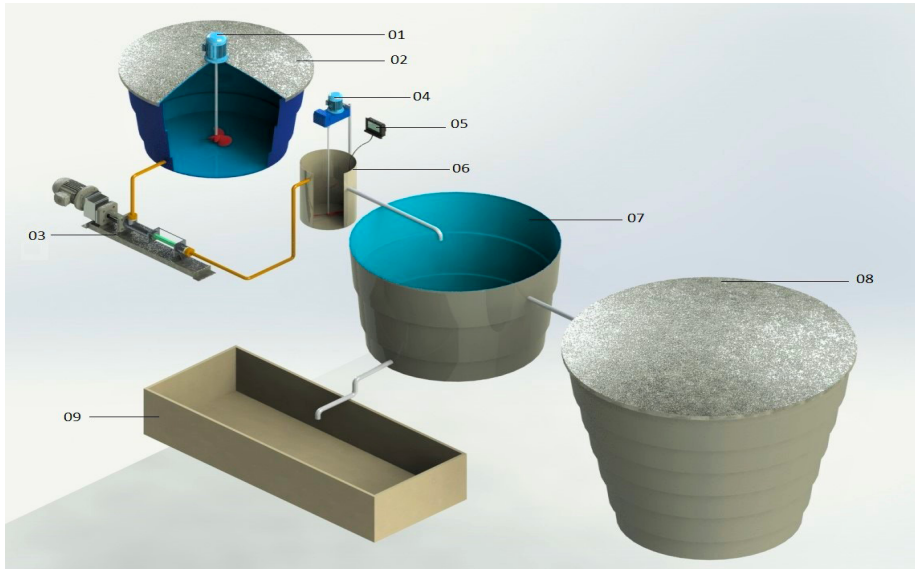
Ortofosfatın metal iyonları ile kristalizasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde meydana gelir ve bu nedenle normal olarak bir karıştırma sistemi ile donatılmış hızlı karıştırma, sürekli veya kesikli reaktörler kullanılır.

Reaksiyon hızına bağlı olarak karıştırma süresi büyük ölçüde azalır, ancak tam bir homojenizasyon sağlanmalıdır. Bu nedenle, arıtılacak fermente ürün ile gerçekleştirilecek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi arasındaki karışım için bir dakikalık bir hidrolik tutma süresi yeterlidir.

Sönmüş kireç ile kristalizasyon için eklenen reaktif hacmi, pH'ın kontrol edilmesiyle belirlenebilir, yani pH'ı 9'un üzerinde tutarak kristalleşme ve dolayısıyla çökeltme meydana gelecektir.

pH ana kontrol parametresi olmasına rağmen, alkalitesi 300 mg/L'nin altında olan bir nitrifikasyon reaktöründen çıkan çıkış suyunda %10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinin 7,3 mL/L'sinin kullanıldığını göstermiştir. CaCO_3 , fosfor giderimini %90'ın üzerinde tutabilmiştir. Bu nedenle, arıtılacak atıksuyun litresi başına 8 mL çözelti enjeksiyonu, düşük alkalinite ve amonyak içeren atıklar için güvenli bir şekilde belirtilebilir.

Fazların ayrılması (çamur ve süpernatant) **Şekil 3-1'**de gösterildiği gibi yavaş karıştırma ünitesinde veya hatta hızlı karıştırma ünitesinden sonra kurulabilen bir çöktürücüde yapılabilir. Fosforun çöktürülmesi ve çıkış suyunda bulunabilecek çeşitli patojenlerin ortadan kaldırılması için aşamalar yeterlidir.



Source: Adapted from Suzin (2016).

Şekil 3-1. Bir Fosfor Giderme Sisteminin Temsili. 1 ve 4: Mekanik Karıştırıcı; 2: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Çözeltisinin Hazırlanması İçin Tank; 3: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Dozaj Pompası; 5: pH Kontrolörü; 6: Hızlı Karıştırma Ünitesi; 7: Yerleşimci; 8: Su Deposunu Yeniden Kullanın; 9: Çamur Kurutma

4. Doz Hesaplama

Sönmüş kireç dozajı, Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonları arasındaki reaksiyonun $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'yi oluşturmasının stokiyometrisinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle, 2 mol PO_4^{-3} çöktirmek için 3 mol Ca^{+2} gerekir. Böylece, bu kimyasal türlerin atomik kütlelerini ve ortofosfat iyonu ile değil, P konsantrasyonu ile çalıştığımızı göz önünde bulundurarak, 3 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 222 \text{ g}$ ve 2 mol P = 62 g. %10'de (100 g/L'e eşdeğer) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dozajı hesaplanabilir:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ dosage } \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left(\frac{\frac{\text{mass 3 moles}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot [\text{P}_{\text{effluent}}]}{\text{mass 2 moles}_\text{P}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

Equation 17

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ dosage } \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left(\frac{\frac{222 \text{ g} \cdot 0.0466 \text{ g}}{62 \text{ g}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ dosage } \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = 1.7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}$$

Sönmüş kireç dozajı, %90 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saflığı göz önünde bulundurularak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için günlük ihtiyacın hesaplanmasını sağlar.

$$\text{Daily Ca}(\text{OH})_2 \text{ requirement } \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{Q_{\text{inlet-P removal}} \cdot [\text{solution}] \cdot \text{dosage}}{\text{purity}}$$

Equation 18

$$\text{Daily Ca}(\text{OH})_2 \text{ requirement } \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 10\% \cdot 1.7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}}{0.9}$$

$$\text{Daily Ca}(\text{OH})_2 \text{ requirement } \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1.7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}^3}{1000 \text{ L}}}{0.9}$$

$$\text{Daily Ca}(\text{OH})_2 \text{ requirement } \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = 38.91 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

Fosforun (P) su ortamına atıksu yoluyla deşarjı, su kirliliği olaylarına yol açabilir, çünkü P ötrofikasyonu hızlandırabilir ve sudaki yaşam ile evsel ve endüstriyel su temini için zararlı sonuçlar doğurabilir. Fosfor aynı zamanda mevcut gıda üretim ve tüketim sisteminde gübrede de önemli bir bileşendir. P'nin ana kaynağı fosfat (PO_4^{+3}) kayasıdır, PO_4^{+3} 'ün artan kullanımı ve

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

doğal P döngüsü boyunca tortulaşmanın bir sonucu olarak hızla tükenen yenilenemeyen bir kaynaktır.

Küresel nüfus artışı, gıda üretimi için artan bir talep ve sonuç olarak tarımsal faaliyeti desteklemek için artan bir P ihtiyacı ile sonuçlanmıştır. En erişilebilir ve yüksek kaliteli PO_4^{+3} kayaları tükenmekte olduğundan, yüksek düzeyde safsızlık, düşük P içeriği ve maliyet-fayda oranı açısından zayıf erişilebilirlik içeren düşük dereceli mineraller giderek daha fazla kullanılmaktadır. Sonuç, yüksek kaliteli minerallerin kullanımına kıyasla daha yüksek madencilik ve üretim maliyetleridir. Alternatif ve yenilenebilir P kaynaklarına acil ihtiyaç vardır. Büyük miktarda P içeren atıksu, böyle bir potansiyel kaynaktır.

Benzer çalışma diğer kimyasallar (Mg, Al ve Fe) içinde yapılabilir.

Mg, Al, Fe ve Ca ile fosfat, %95 oranında giderilebilir ve nihai P konsantrasyonu 0,5 mg/l't altına düşürülebilir.



5. Sonuç

Fermente ürünlerde sönmüş kireç, alüm, demir 3 klorür ve magnezyum klorür bileşikleriyle orijinal bazda jar test çalışması yapılmalı. Burada optimum fosfor giderme verimliliği belirlenmelidir.

Fermente ürünlerde Şekil 2-1'deki pH değerleri ayarlaması yapılarak yukarıda sıralanan bileşiklerle jar test deneyi tek tek yapılır. Buna göre optimum fosfor giderimi belirlenir.

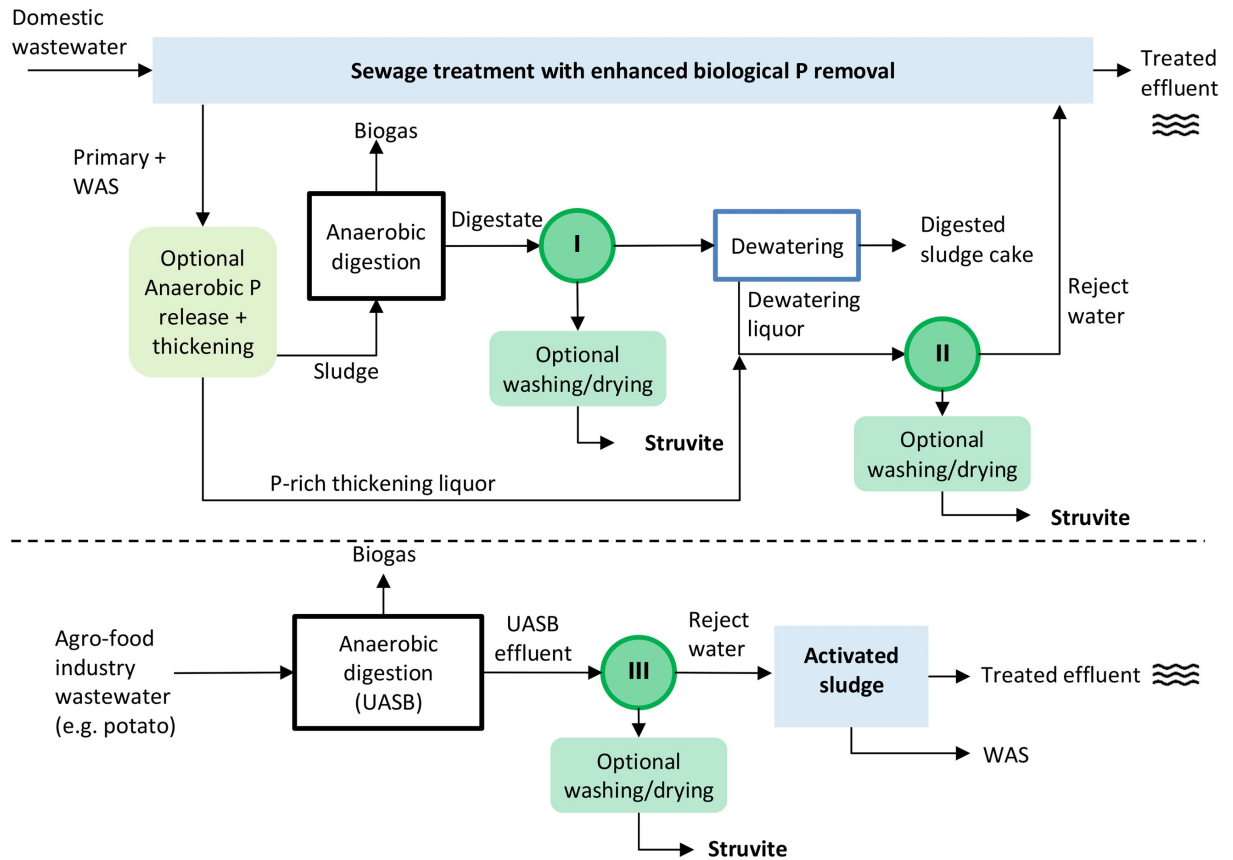
Sonuç olarak pH ayarlamasında tüketilen kimyasallar ve maliyetleri ortaya konur. Ve en ekonomik giderme modeli ortaya konur.

Sönmüş kireç, alüm, demir 3 klorür ile geri kazanma işleminde sadece fosfor geri kazanılabilir. Önemli bir besin maddesi olan amonyumun geri kazanılması mümkün olmaz.

Magnezyum klorür ile jar test deneyleri yapılmadan önce fermente ürün içindeki magnezyum miktarı mutlaka belirlenmeli. Buna göre fermente ürün içindeki magnezyumun ne kadar amonyumu ve fosfatı çöktüreceği ortaya konmalı.

Katı faz toprakta kullanılacaksa alüm yerine demir gibi diğer kimyasalların kullanımı tercih edilebilir.

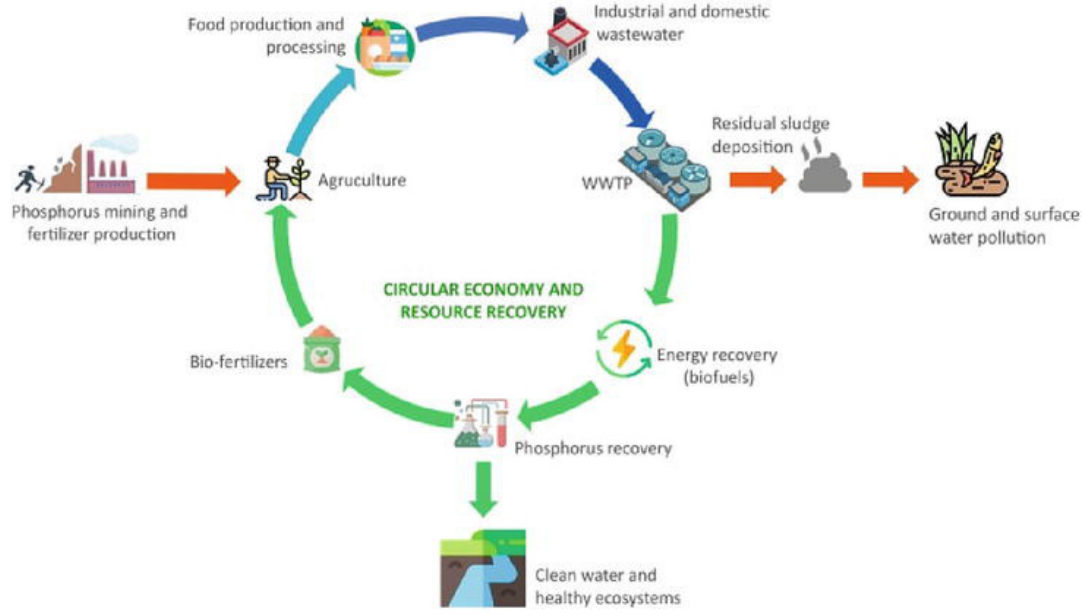
27-AB'de tahminlere göre, 2030 yılında geri kazanılan fosfat tuzlarının yaklaşık %60'ı evsel atıksular ile hayvan gübresinden ve %39'u kimyasal gübreden elde edilecektir.



Şekil 5-1 Avrupa'daki Struvit Geri Kazanım Süreçlerinin Sınıflandırılabilirliği Üç Kategori

Anaerobik Fermente Üründen Fosfor Kazanma

Son söz, fosfor üretimi, tüketimi ve geri dönüşümünde döngüsel ekonomisi ve geri kazanılması **Şekil 5-2'**de verilmiştir.



Şekil 5-2 Fosfor Döngüsel Ekonomisi ve Kaynak iyileştirme

Atıksu arıtma çamuru susuzlaştırılmış çamuru çimento tesislerinde alternatif yakıt olarak yakıldığında fosfor içeriğine dikkat edilmelidir. Portland çimentosu klinkerinde %1-2 aralığında fosfor varlığı çimentonun sertleşme hızını yavaşlatır. Uzmanlar, klinkerdeki fosfor içeriği arttıkça erken mukavemetin düştüğünü buldular. P_2O_5 ağırlıkça %2,25'e ulaştığında çimento İngiliz standardı gerekliliklerini karşılayamaz hale gelir.

6. Kaynaklar

1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095758202300006X>
2. <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/20/8574>
3. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758202300006X?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=85c96bbf9e5b7212
4. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1477-8947.12187>
5. <https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-023-01108-4>
6. <https://environmentalevidencejournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13750-020-00211-x>
7. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9275867/#:~:text=It%20is%20estimated%20that%2025%2C000,additional%20significant%20source%20of%20P.>
8. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9275867/#:~:text=It%20is%20estimated%20that%2025%2C000,additional%20significant%20source%20of%20P.>
9. <https://www.mdpi.com/2297-8739/10/10/539>
10. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21655979.2022.2077894>
11. <https://iwaponline.com/washdev/article/11/5/706/83264/Phosphorus-recovery-by-struvite-precipitation-a>
12. <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=109423>
13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343722020814>
14. <https://www.intechopen.com/chapters/87278>
15. <https://sci-hub.ru/10.1007/s11356-019-05378-6>