

# Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı

Ayla UYSAL<sup>1\*</sup>, Y. Dilşad YILMAZEL<sup>2</sup>, Göksel N. DEMİRER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta

<sup>2</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

## Özet

*Bu çalışmada, kentsel nitelikli anaerobik çürütülmüş çamurdan strüvit formunda nütrient geri kazanımı potansiyeli araştırılmıştır. Çürütülmüş çamurun katı fazından fosforun geri kazanımı için, katı faza fosfor çözündürme prosesinin uygulanması gerekmektedir. Çalışmada, çürütülmüş çamur katı fazına asidik koşullarda fosfor çözündürme prosesi uygulanması ile mevcut fosfor ortofosfata dönüştürülmüştür. Asidik koşullarda çözündürme prosesi ile oldukça yüksek nütrient içeriğine sahip (1085±4.95 mg/L NH<sub>3</sub>-N ve 840±21.21 mg/L PO<sub>4</sub>-P) fosforca zengin sıvı fazı elde edilmiştir. Asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84'ü çözüldürülmüştür. Fosfor çözündürme prosesinin strüvit çöktürmesi için başlangıç adımı olarak kullanılabilceği görülmüştür. Strüvit çöktürmesi testlerinde, Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. pH 8.5'da, Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>3</sub>-N giderim verimleri %99.84 ve 40.19 olarak elde edilmiştir. Bu durumda, strüvit çöktürmesi ile PO<sub>4</sub>-P'nin büyük bir kısmının NH<sub>4</sub>-N'nin ise belirli bir kısmının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması sonucu fosforun yanı sıra serbest kalan metal iyonları, strüvit çöktürmesi sonucunda metal fosfatlar olarak çöktürülmüştür. Çalışmada, asidik çözündürme sonrası sıvı fazda mevcut bulunan Ca, Al, Fe ve Zn metallerinin yüksek konsantrasyonlarından dolayı, giderilen PO<sub>4</sub>-P'nin tamamı magnezyum amonyum fosfat olarak strüvit formunda giderilmemiştir. Bu durum strüvit katı fazında yapılan XRD analizi ile desteklenmiştir. XRD analizi sonucu, strüvite ek olarak diğer metal bileşiklerinin de mevcut olduğu görülmüştür.*

**Anahtar Kelimeler:** Fosfor çözündürülmesi, çürütülmüş çamur, nütrient geri kazanımı, strüvit çöktürmesi.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayla UYSAL. auysal@mmf.sdu.edu.tr; Tel: (246) 211 12 80.

Makale metni 13.06.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 17.03.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Uysal, A., Yılmazel, Y.D., Demirer, G.N., (2011) 'Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 25-32" şeklinde atıf yapılabilir.

## Nutrient recovery from anaerobically digested sewage sludge by struvite precipitation

### Extended abstract

*The recovery of nutrients from the anaerobically digested waste stream is a potential source of revenue. There is an increasing awareness of limited natural resources and importance is given to the sustainable treatment activities; that is why control over the sources of N and P shifted from removal to recovery. This can be explained by the dependency of modern agriculture on P derived from phosphate rock. Phosphorus is an essential nutrient for all forms of life. Phosphorus consumption in the world in year 2006 was around 142 million tons of phosphate rock concentrate, which is annihilating economically extractable phosphate rocks. Therefore, the reliance on phosphate rocks should be stopped and sustainable ways to use phosphorus should be researched. A sustainable way to use phosphorus can be recovery of phosphorus from digested sewage sludge since almost all the removed phosphorus accumulates in treatment sludge in a conventional wastewater treatment plant whether phosphorus in wastewater is removed by biological phosphorus removal or by chemical phosphorus removal. Since mineral fertilizers account for approximately 80% of phosphates used worldwide, it would be beneficiary to recover phosphorus from digested sludge as a fertilizer. On the other hand, as a basic building block of plant protein; nitrogen is an essential element for agriculture and there is a growing demand for the nitrogenous fertilizer in the world. One of the most popular nutrient recovery applications in this sense is converting nutrients from digested sludge into magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite). Struvite is a slow releasing fertilizer.*

*Nutrient recovery from anaerobically digested sewage sludge is a viable option because digested sewage sludge is rich in nutrients. Moreover, most of the studies in literature focused on the removal/recovery of the readily available nutrients in the anaerobic digester effluents and little attempt were given on the extraction of the nutrients present in the solid phase of the anaerobic digester effluents. Therefore, this study focused on the removal and recovery of nutrients as struvite from solid phase effluents of a full-scale sewage sludge anaerobic digester. Nutrient recovery from the solid phase was achieved by the adoption of a novel phosphorus dissolution pro-*

*cess. The recovery of nitrogen and phosphorus can only be done by using the dissolved fraction, but most of the nutrients are located in solid form. For this purpose, the solid phase was subjected to phosphorus dissolution process, thereby obtaining phosphorus-enriched liquid phase. The use of acidic phosphorus dissolution process was applicable to the solid phase of the full-scale sewage sludge anaerobic digester and can be used as a preliminary step of struvite precipitation experiments to obtain a nutrient rich solution.*

*The dissolution of phosphorus from digested sludge consists of the following steps: Dissolution of the sludge using acids and separation of the phosphorus-enriched liquid phase from the remaining solid phase. The use of acidic phosphorus dissolution process led to the transformation of available phosphates into the orthophosphate. In this study the phosphorus-enriched liquid phase with considerably high concentrations of nutrients ( $1085 \pm 4.95$  mg/L of  $\text{NH}_3\text{-N}$  and  $840 \pm 21.21$  mg/L of  $\text{PO}_4\text{-P}$ ) was obtained. More than 80% phosphorus dissolution can be achieved at pH 2.0. In addition to the increase of orthophosphate concentration, acidic dissolution resulted in the release of the metals which were normally integrated in organic complex molecules into the liquid phase. Metals can be incorporated into the crystal lattice or sorbed to the surface of struvite. The phosphorus-enriched liquid phase was analyzed for the metals and heavy metals. In the struvite precipitation experiments conducted with the phosphorus-enriched liquid phase, the effects of molar concentration ratio of Mg:N:P and molar concentration ratio of Mg:P were investigated, separately. In the experiments conducted with the phosphorus-enriched liquid phase of digested sewage sludge by the addition of external phosphorus and magnesium, high recovery efficiencies ( $>99.7\%$ ) of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and partial recovery of (up to 40%)  $\text{NH}_3\text{-N}$  was observed. Whereas in the experiments conducted by the addition of only magnesium, almost complete recovery (99.9%) of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and partial recovery of (only 5%)  $\text{NH}_3\text{-N}$  was attained. The obtained results of the experiments indicated that struvite precipitation process can be used to recover  $\text{PO}_4\text{-P}$  only or both  $\text{NH}_3\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$ . The results from XRD analysis for the struvite precipitate collected from the reactor containing phosphorus-enriched solution indicated a struvite formation.*

**Keywords:** Phosphorus dissolution, digested sewage sludge, nutrient recovery, struvite precipitation.

## Giriş

Arıtma çamurlarında bulunan azot ve fosforun ekonomik değerlerinden dolayı, bu maddelerin geri kazanılması gittikçe önem kazanmaktadır. Endüstriyel kullanım amaçlı ekonomik değeri olan nütrientlerin geri kazanımı için en yaygın uygulanan yöntem kimyasal çöktürmedir. Nütrientlerin, magnezyum amonyum fosfat (strüvit) katı fazı olarak çöktürülerek giderim ve geri kazanımı olasıdır.

Arıtma çamurlarının stabilizasyonu genellikle anaerobik çürütülme ile gerçekleştirilmektedir. Çamurun anaerobik olarak çürütülmesi sonucu oluşan yüksek  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ve  $PO_4^{3-}$  konsantrasyonları, strüvit oluşumu için önemli bir potansiyele sahiptir (Speece, 1996). Anaerobik çürütme ve çürütme sonrası proseslerinin ekipman yüzeyleri ve boru iç yüzeylerinde strüvit birikimi, boru ve reaktörlerin kullanılabilir hacimlerini azalttığından dolayı atıksu arıtma tesislerinde sorunlara yol açabilmektedir (Mohajit vd., 1989; Ohlinger vd., 1998; Doyle vd., 2000). Diğer yandan, araştırmalar kompozisyonu ve düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı strüvit mineralinin yüksek kalitede bir gübre olduğunu kanıtlamıştır (Goto, 2001). Oluşan çökeltinin ticari değeri yüksek olan gübre olarak değerlendirilmesi hem proses maliyetini düşürmekte, hem de doğal kaynakların korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

Strüvit çöktürmesi, anaerobik çürütülmüş çamurdan nütrientlerin giderimi ve geri kazanımı için uygun bir yaklaşımdır. Bununla beraber, literatürde strüvit çöktürmesi ile nütrient gideriminin araştırıldığı çalışmaların çoğu anaerobik çamur çürütücü çıkış suyunda yapılmıştır (Uysal vd., 2010; Pastor vd., 2008; Britton vd., 2005; Jaffer vd., 2002; Münch ve Barr, 2001). Anaerobik çürütülmüş çamurun katı fazında mevcut nütrientlerin strüvit çöktürmesi ile giderimi ve geri kazanımı ile ilgili ise literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Weideler vd., 2005; Güney vd., 2008). Bu sebeple, bu çalışmada anaerobik çürütülmüş çamurun katı fazında strüvit çöktürmesi ile nütrient giderimi ve geri kazanımı araştırılmıştır.

Anaerobik çürütülmüş çamurdan nütrientlerin geri kazanımı için uygulanan prosedür aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır:

- Toplam fosforun, asidik ortamda çözündürülmesi ile fosfor yönünden zengin suyun elde edilmesi
- Fosforca zengin sıvı fazın kaba filtreden süzülme ile ayrılması
- Fosforca zengin sıvı fazdaki nütrientlerin strüvit formunda çöktürülmesi ve oluşan çökeltinin ayrılması

## Materyal ve yöntem

### Fosfor çözündürme prosesi

Çürütülmüş çamurdaki fosforun çözündürülmesi %37'lik HCl asit kullanılarak, pH'ın 2'ye getirilmesi ile yapılmıştır. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması esnasında numune Heidolp marka MR Hei-Mix L model manyetik karıştırıcısında 250 rpm hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. pH ayarı yapıldıktan sonra, numune 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Asidik çözündürme işlemi sonrasında, fosforca zengin sıvı fazın ayrılması için santrifüj işlemi ya da kaba filtreden süzme işlemi uygulanmaktadır (Weideler vd., 2005; Güney vd., 2008). Çalışmada 2 saat sonunda numune kaba filtreden süzümüştür. Ayrılan fosforca zengin sıvı fazın karakterizasyonu belirlenmiştir.

### Strüvit çöktürmesi

Fosforca zengin sıvı fazda strüvit çöktürmesi deneyleri 150 mL örnek hacminde, manyetik karıştırıcıda 250 rpm hızda sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmiştir. Behere alınan örnek, homojenize olması için yaklaşık 15 dakika karıştırılmış ve başlangıç pH değeri, Hanna Instruments marka HI 8314 membran model pH metre ile ölçümüştür. Magnezyum kaynağı olarak  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ve fosfor kaynağı olarak %85'lik  $H_3PO_4$  kullanılmıştır. Strüvit oluşumu için eklenmesi gereken magnezyum ve fosfor (%21.25'lik  $H_3PO_4$ ) kaynakları, hesaplanan miktarlarında eklenmiş ve örneğin pH değeri sürekli olarak izlenmiştir. pH değeri sabitlendikten ve eklenen kimyasalların çözünmesinden sonra, örneğin pH değeri %20'lik ve %5'lik NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen seviyeye getirilmiş ve pH'ın ayarlanan seviyede kalması sağlanmıştır

(Uludag-Demirer, 2008). Strüvit oluş um deneyi sonrasında pH seviyesinin yaklaşık 30 dakika boyunca de ğ işmedi ğ i gözlemlenirken sonra, karış tırma iş lemi sonlandırılmış ve reaksiyon sonucu oluş an katı maddelerin çökelti oluş turmaları için 1 saat beklenilmiştir. Daha sonra beher içeri ğ i kaba filtreden süzölmüştür. Kaba filtre üzerinde kalan katı madde, 35 °C sıcaklıkta bir gün boyunca bekletilmiş ve daha sonrasında tartılarak, analiz için saklanmıştır. Toplanan süzöntüde gerekli ölçümler (NH<sub>3</sub>-N, ve PO<sub>4</sub>-P) hemen yapılmıştır. PO<sub>4</sub>-P ve metal/a ğ ır metal analizleri öncesi 0.45 µm membran filtreden süzme iş lemi gerçekleştirilmiştir.

### Metot

Toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM) ve amonyak azotu (NH<sub>3</sub>-N) (standart kodu:4500-NH<sub>3</sub> C) analizleri Standart Metotlar kullanılarak yapılmıştır (APHA, 2005). PO<sub>4</sub>-P analizi kolorimetrik olarak, Aqualytic marka PC Multi Director model mikrofotometre cihazı ile yapılmıştır. PO<sub>4</sub>-P analizi 0.45 µm membran filtreden süzölen örneklerde gerçekleştirilmiştir. Potasyum (K) ve sodyum (Na) analizleri Standart Metot izlenerek Jenway marka PFP7 model Alev Fotometresi cihazı ile yapılmıştır. Alüminyum (Al), arsenik (As), civa (Hg), kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn) analizleri Standart Metotlar izlenerek Perkin Elmer marka AAnalyst 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Strüvit çöktürmesi deneyleri sonucu oluş an katı faz kurutulduktan sonra, bileşim SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda, Philips marka X Pert Pro MPD model X-Işını Difraktometresi cihazında yapılan X-ışını difraksiyon (XRD) analizi ile belirlenmiştir. Datalar 0.05° basamak aralığında 5-75° iki theta aralığı üzerinden toplanmıştır.

### Deneysel çalışma sonuçları

#### Anaerobik çürütölmüş çamurun karakterizasyonu

Anaerobik çürütölmüş çamur, Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'nin

anaerobik çamur çürütücü çıkışından temin edilmiştir. Strüvit çöktürmesi deneyleri öncesinde anaerobik çamur çürütücü çıkışı, sıvı-katı faz ayırımını gerçekleştirebilmek için 4000 rpm'de 15 dakika süresince Hettich marka Rotofix 32 A model santrifüj cihazı ile santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi ile ayrılan katı fazın karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir. Katı-sıvı ayırma prosesi sonrasında elde edilen katı fazın, toplam katı madde içeri ğ i %5'tir (Tablo 1).

Tablo 1. Katı fazın karakteristi ğ i

Parametre	Katı faz
TKM (%)	5
TUKM (%)	2.4
TP (mg P/L)	1002.1±46.2
pH	7.4

Tablo 1'den görölece ğ i üzere katı faz, fosfor yönünden oldukça zengin bir içeri ğ e sahiptir. Bununla beraber, fosforun geri kazanımı sadece çözünmüş fraksiyonları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla, katı faza fosfor çözdürme prosesi uygulanması gerekli olmaktadır. Muller ve diğ erleri (2004), çamur hücrelerinin düşük veya ortam sıcaklığında asidik veya alkali arıtma ile çözdürölebilece ğ ini belirtmişlerdir. Weideler ve diğ erleri (2005)'nin yaptıkları çalışmada, asidik ve alkali çözdürme farklı arıtma çamuru için karşılaştırılmış ve asidik çözümlenin verimliliğinin alkali çözdürmeden daha yüksek oldu ğ u belirtilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada fosforun çözdürölmesi için asidik koşullarda çözdürme prosesi uygulanmıştır. Uygulanan asidik fosfor çözdürme prosesi, mevcut fosforun ortofosfata dönüşümüne neden olmaktadır. Bu durum, hücre duvarlarının parçalanmasına ve mikrobiyal hücrelerin mineralizasyonuna dayandırılabilir. Benzer sonuçlar çeşitli çalışmalarda da belirtilmiştir (Neyens vd., 2003; Weideler vd., 2005). Uygulanan fosfor çözdürme prosesi sonrası, süzölme ile ayrılan fosforca zengin sıvı fazında ortofosfat konsantrasyonu 840.00±21.21 mg P/L olarak elde edilmiştir (Tablo 2). Bu durumda asidik çözümlenmenin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84'ü çözümlenmiştir.

dürülmüştür. Güney ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2008), pH 1.8-1.9 aralığında iken %90'dan fazla fosfor çözündürülerek sıvı faza geçişinin gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması ortofosfat konsantrasyonu artışına ilave olarak, normalde organik kompleks moleküllerine birleşik olan metallerin serbest kalmasına sebep olmaktadır (Neyens vd., 2003). Metaller strüvitin yüzeyine tutunabildiğinden (Ronteltalp vd., 2007), strüvit testlerinin uygulanacağı suların metal ve ağır metallerin konsantrasyonunu bilinmesi önemlidir. Bu sebeple, fosforca zengin sıvı fazın metal ve ağır metal içeriği analiz edilmiştir. Tablo 2'de fosforca zengin sıvı fazında mevcut metallerin konsantrasyonu görülmektedir.

Tablo 2. Fosforca zengin sıvı fazın karakterizasyon sonuçları (pH=2)

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
PO <sub>4</sub> -P	840±21.2
NH <sub>3</sub> -N	1085±5
Ca	2705.2±336
K	137.13±2.1
Na	280.24±0.6
Mg	247.7±8.3
Al	73.8±0.32
Fe	491.4±17
Mn	16.96±0.08
As	0.002±0.0003
Hg	< 0.003
Cd	0.15±0.005
Co	< 0.03
Cr	23.88±0.6
Cu	< 0.01
Ni	1.7±0.1
Pb	1.44±0.01
Zn	109.5±2

#### Fosforca zengin sıvı fazda strüvit çöktürmesi

Fosforca zengin sıvı fazda mevcut Mg, NH<sub>3</sub>-N ve PO<sub>4</sub>-P mol oranları Tablo 3'te verilmiştir. Çözündürme sonrası strüvit oluşumunda gerekli iyonların molar oranı 1:7.6:2.7 (Mg:N:P) olarak elde edilmiştir.

Strüvit çöktürmesi üzerine Mg:N:P molar oranı ve Mg:P molar oranının etkisi incelenmiştir. Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının kalan PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonları ile, giriş değerleri-

ne göre PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>3</sub>-N giderim verimleri üzerine olan etkisi Tablo 4'de verilmiştir. Mg:N:P molar oranında, Mg molar oranı 1'den 2'ye artırıldığında, NH<sub>3</sub>-N giderim verimi %11.9'dan, %26.7'ye yükselmiştir. Magnezyum molar oranı artışının kalan PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı Tablo 4'te görülmektedir. Mg:N:P molar oranı 2:1:1 durumunda pH'ın etkisi incelendiğinde, pH 9.0'da kalan PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonu 1.05 mg/L, NH<sub>3</sub>-N giderim verimi %15.8 olmuştur. Artan P kaynağının etkisi Mg:N:P molar oranı 2:1:1.3 olduğu durumda incelendiğinde, NH<sub>3</sub>-N giderim verimi %40.2 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçtan, amonyak giderimi üzerine artan magnezyum konsantrasyonuna göre ortofosfat konsantrasyonu artışının daha etkili olduğu görülmektedir. Bazı şartlar altında, NH<sub>3</sub>-N giderim verimini magnezyuma göre eklenen ortofosfat konsantrasyonunun daha fazla etkilediği Ryu ve diğerlerinin (2008) yaptıkları çalışmada da vurgulanmıştır. Mg:P molar oranında, magnezyum molar oranı 1'den 1.5'a artırıldığında NH<sub>4</sub>-N giderim veriminde belirgin bir değişiklik görülmemiş ve sadece %5.5 olarak düşük bir giderim verimi elde edilmiştir. Uygulanan bütün farklı molar oranlarında %99'un üzerinde PO<sub>4</sub>-P giderim verimi elde edilmiştir (Tablo 4). Asidik koşullarda çözündürme uygulaması ortofosfat konsantrasyonu artışına ilave olarak, normalde organik kompleks moleküllerine birleşik olan metallerin serbest kalmasına sebep olmaktadır (Neyens vd., 2003). Serbest kalan metal iyonları, strüvit çöktürmesi için pH ayarı yapılırken pH 4'ün üzerinde metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir (Jaffer vd., 2002; Weideler vd., 2005). Bu sebeple, çalışmamızda asitlendirme sonrası suda mevcut bulunan Ca, Al, Fe ve Zn metallerinin yüksek konsantrasyonlarından dolayı (Tablo 2), giderilen PO<sub>4</sub>-P'in tamamının magnezyum amonyum fosfat formunda çöktürülemediği düşünülmektedir.

Tablo 3. Fosforca zengin sıvı fazında Mg:N:P molar oranları

Parametre	mmol (mM)
NH <sub>3</sub> -N	77.46
PO <sub>4</sub> -P	27.12
Mg	10.19
Mg:N:P	1:7.6:2.7

Tablo 4. Farklı Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının kalan PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonu ile PO<sub>4</sub>-P ve NH<sub>3</sub>-N giderim verimleri üzerine etkisi

pH	Molar oranı	Kalan PO <sub>4</sub> -P konsantrasyonu (mg/L)	PO <sub>4</sub> -P giderim verimi (%)	Kalan NH <sub>3</sub> -N konsantrasyonu (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N giderim verimi (%)
8.5	Mg:N:P 1:1:1	2.25±0.21	99.7	959	11.9
8.5	Mg:N:P 1.5:1.1	1.13±0.028	99.9	961	20.9
8.5	Mg:N:P 2:1:1	1.163±0.053	99.9	798	26.7
9.0	Mg:N:P 2:1:1	1.05±0.042	99.9	917	15.8
8.5	Mg:N:P 2:1:1.3	1.32±0.042	99.8	651	40.2
8.5	Mg:P 1:1	0.151±0.002	99.9	1036	4.8
8.5	Mg:P 1.5:1	0.257±0.018	99.9	1029	5.5

pH 8.5’da Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda strüvit çöktürmesi sonrası çıkış suyunda ölçülen metal/ağır metal konsantrasyon değerleri Tablo 5’te verilmiştir. Mg:N:P molar oranının ayarlanmasından sonra eklenen miktarına göre, magnezyum giderim verimi %75.1 olarak elde edilmiştir. Uygulanan bu molar oranında Al, As, Cd, Cr, Pb ve Zn konsantrasyonları ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Tablo 5). Asidik çözündürme sonucu toplam fosforun yanı sıra serbest kalan metal ve ağır metal iyonları, strüvit oluşumu için pH’ın ayarlanması ile mevcut fosfor ile reaksiyona girerek, pH 4.0’ün üstünde metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir (Jaffer vd., 2002; Weideler vd., 2005). Bu sebeple strüvit oluşumu öncesindeki suda mevcut ana metal konsantrasyon değerlerinin (Tablo 2), strüvit oluşumu sonrasında azaldığı görülmektedir (Tablo 5). Bu durum, magnezyum amonyum fosfat formundaki mevcut fosfor konsantrasyonunun azalmasına sebep olmaktadır (Güney vd., 2008).

Yukarıda da açıklandığı üzere, asitlendirme ile serbest kalan metallere dolaylı (Tablo 2) mevcut bulunan ortofosfatın metal fosfatlar olarak çöktürülmesi olasıdır. Bu durumu yapılan XRD analizi doğrulamaktadır. pH 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda kuru strüvit katı fazında yapılan XRD analizi sonucunda (Şekil 1), strüvit oluşumu yanında demir bileşiklerinin de olduğu görülmüştür.

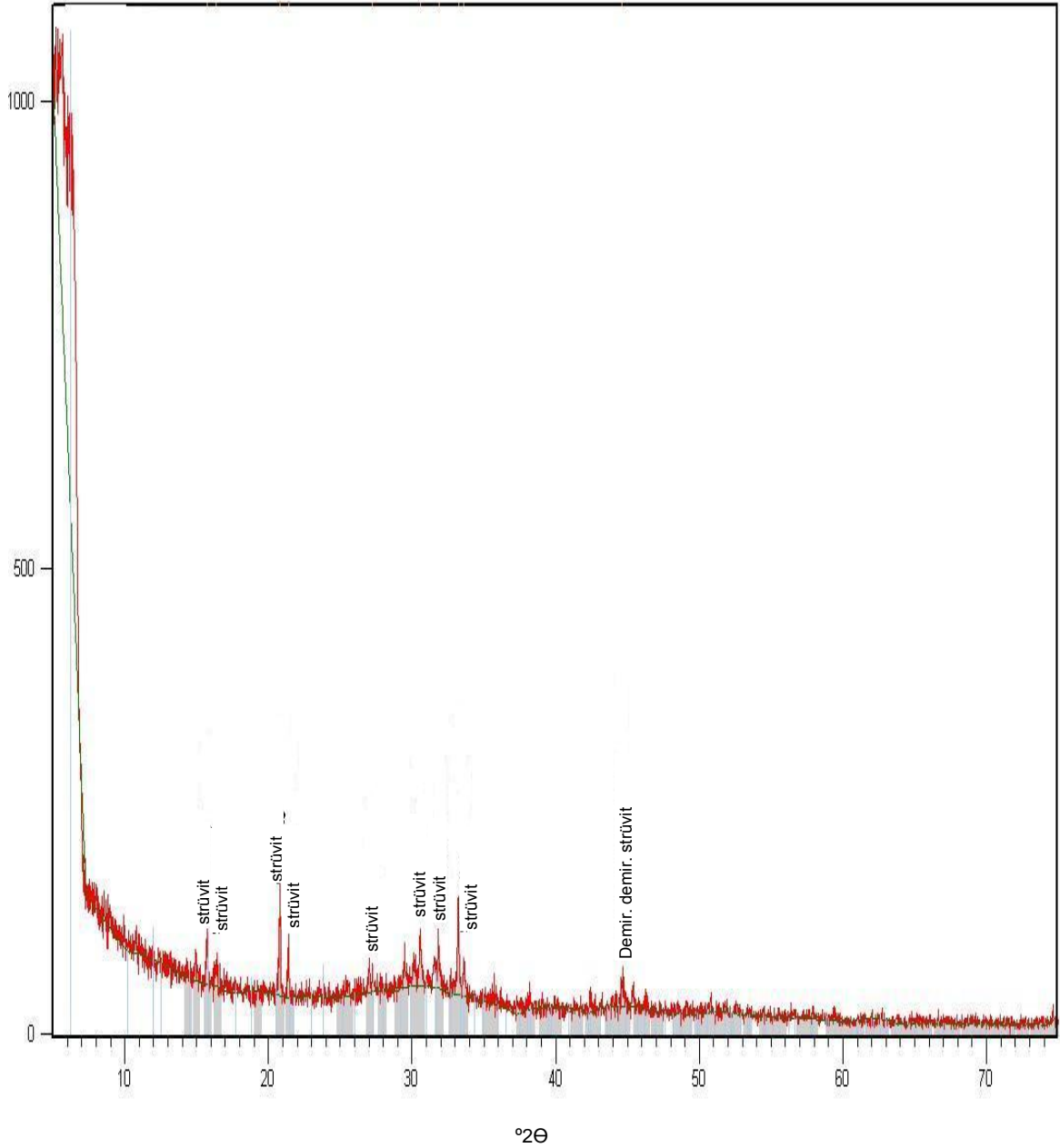
Tablo 5. Strüvit çökelmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyon değerleri (Mg:N:P molar oranı 2:1:1, pH=8.5)

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
Ca	1396.60±215.2
K	115.70±8.8
Na	8272.20±913.3
Mg	937±26.2
Al	< 0.1
Fe	1.77±0.03
Mn	0.572±0.004
As	< 0.001
Cd	< 0.002
Cr	< 0.02
Ni	0.511±0.02
Pb	< 0.05
Zn	< 0.005

## Sonuçlar

Çalışmada anaerobik çürütülmüş çamurdan strüvit formunda nütrient geri kazanımı potansiyeli araştırılmıştır. Çürütülmüş çamurun katı fazından nütrient geri kazanımı için, asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84’ü çözümlenmiştir. pH’ın 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda, NH<sub>3</sub>-N giderim verimi %26.7, Mg giderim verimi %75.13 ve kalan PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonu 1.163±0.053 mg/L olarak elde edilmiştir. pH’ın 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda, NH<sub>3</sub>-N giderim

Şiddet



Şekil 1. Kuru strüvit katı fazında XRD analizi (Mg:N:P molar oranı 2:1:1.3, pH 8.5)

verimi %40.2 ve kalan PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonu 1.32±0.042 mg/L olarak elde edilmiştir. Amonyak giderimi üzerine artan magnezyum konsantrasyonuna göre ortofosfat konsantrasyonu artışının daha etkili olduğu görülmüştür.

Asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile toplam fosfor yanında metaller de çözülmüştür. Asitlendirme sonucu çözünen metallerden dolayı, mevcut bulunan ortofosfat metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir. pH 8.5 ve Mg:N:P mo-

lar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda kuru strüvit katı fazında yapılan XRD analizi sonucu, strüvit oluşumu yanında demir bileşiklerinin de mevcut olduğu görülmüştür.

### Teşekkür

Bu çalışma 107Y231 numaralı proje ile TÜBİTAK ile Alman Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF) arasındaki işbirliği çerçevesinde "Intensified Cooperation-IntenC" programı kapsamında desteklenmiştir.

## Kaynaklar

- APHA, AWWA, WEF, (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., Washington, DC.
- Britton, A., Koch, F.A., Mavinic, D.S., Adnan, A., Oldham, W.K. ve Udala, B., (2005). Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant, *Journal of Environmental Engineering Science*, **4**, 265-277.
- Doyle, J.D., Philp, R., Churchley, J. ve Parsons, S.A., (2000). Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors, *Process Safety Environmental Protection*, **78**, 480-488.
- Goto, I., (2001). *Fertiliser value of recovered struvite*, Scope Newsletter, No. 42, Centre Européen d'Etudes sur les Polyphosphates (CEEP), Brüssel.
- Güney, K., Weideler, A. ve Krampe, J., (2008). Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation, *Water Research*, **42**, 4692-4698.
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. ve Parsons, S.A., (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Research*, **36**, 1834-1842.
- Mohajit, X., Bhattarai, K.K., Taiganides, E.P. ve Yap, B.C., (1989). Struvite deposits in pipes and aerators, *Biological Wastes*, **30**, 133-147.
- Muller, J.A., Winter, A. ve Stunkmann, G., (2004). Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 97-104.
- Münch, E.V. ve Barr, K., (2001). Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Research*, **35**, 151-159.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemas, M. ve De Heyder, B., (2003). Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 1-3, 275-293.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. ve Schroeder, E.D., (1998). Predicting struvite formation in digestion, *Water Resources*, **32**, 12, 3607-3614.
- Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A. ve Seco, A., (2008). Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants, *Bioresource Technology*, **99**, 4817-4824.
- Ronteltap, M., Mauer, M. ve Gujer, W., (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine, *Water Research*, **41**, 9, 1859-1868.
- Ryu, H.D., Kim, D. ve Lee, S.I., (2008). Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 163-169.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Nashville, TN: Archae Press.
- Uludag-Demirer, S., (2008). A study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments, *Environmental Engineering Science*, **25**, 1, 1-10.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D. ve Demirer, G.N., (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 248-254.
- Weideler, A., Brechtel, K., Maier, W., Krampe, J. ve Rott, U., (2005). Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP, IWA/WISA Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment. 9-12 August, Johannesburg, South Africa.