

**K-STRUVİT ÇÖKTÜRMESİNİN UYGULAMA
ESASLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZ
Müh. Sezen KUŞÇUOĞLU
(501051721)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Işık KABDAŞLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Semiha ARAYICI (İ.Ü.)
Prof.Dr. İsmail TORÖZ (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca engin bilgileri ile bana yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY a teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığımız çalışmada bize yardımcı olan, başta GYTE hocalarından Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA olmak üzere Uzm. Adem ŞEN ve Uzm. Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden desteğini esirgemeyen ve en az benim kadar bu tezde emeği geçen çok sevdiğim hocam Araş. Gör. Dr. Tuğba ÖLMEZ' e teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi desteğini benden esirgemeyerek yüksek lisans yapmamı teşvik eden nişanım Mak.Yük. Müh. Barış KÖKSAL'a ve her zaman yanımda olan ve bana inanan çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca birlikte çalıştığım, kader arkadaşım Asuman KELEŞ başta olmak üzere değerli arkadaşlarım Emine METİN ve Evrim İNCE'ye teşekkür ederim.

Haziran 2008

Sezen KUŞÇUOĞLU

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Amaç ve Kapsam	1
2. KRİSTALİZASYON VE KİMYASAL ÇÖKTÜRME	3
2.1 Çöktürme Prosesinin Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri	4
2.1.1 Kimyasal denge	4
2.1.2 Aşırı doyunluk	5
2.1.3 Endüksiyon periyodu	7
2.1.4 Ortak iyon etkisi	8
2.1.5 Kompleks oluşumu	9
2.1.6 Çöktürme diyagramları	9
2.2 Kristalizasyon ve Kimyasal Çöktürme Adımları	11
2.2.1 Çekirdek oluşumu	11
2.2.1.1 Birincil çekirdeklenme	12
2.2.1.2 İkincil Çekirdeklenme	18
2.2.2 Kristal büyümesi	18
2.2.3 Yaşlanma ve olgunlaşma	19
2.3 Kristalizasyona Etki Eden Parametreler	20

2.3.1 Aşırı doygunluğun derecesi	21
2.3.2 Karıştırma şiddeti	22
2.3.3 Yabancı iyonların mevcudiyeti	22
2.3.4 Sıcaklık	23
3. K-STRUVİT ÇÖKTÜRME	24
3.1 K-struvit Kimyası	24
3.2 K-struvit Çöktürmesine Etki Eden Parametreler	25
3.2.1 pH	25
3.2.2 Kristal yapı	26
3.2.3 Kullanılan kimyasallar ve dozajları	28
3.2.4 Sıcaklık	29
3.2.5 Oluşan katı faz	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	32
4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	32
4.2 Deneysel Çalışma Düzeni	33
4.2.1 Materyal ve metot	33
4.2.2 Deneyin yürütülüşü	34
4.3 Deneysel Çalışmanın Sonuçları ve Değerlendirme	37
4.3.1 K-struvit çöktürmesine pH'nın etkisi	37
4.3.2 K-struvit çöktürmesine sıcaklığın etkisi	40
4.3.3 Yeniden çözme deneyleri	41
4.3.4 K-struvit çöktürmesine dozajın etkisi	42
4.3.4.1 K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü potasyum dozlaması	42
4.3.4.2 K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlaması	43
4.3.5 Katı faz analizleri	44

4.3.6 K-struvit çöktürmesinin uygulanabilirliği	47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR	53
EKLER	55
ÖZGEÇMİŞ	59

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Kristalizasyon ve çöktürme prosesleri	4
Tablo 3.1. K-struvitin kristal yapısı	25
Tablo 3.2. K-struvitin çözünürlük çarpımı ve çöken diğer katı fazlar	27
Tablo 3.3. Sentetik olarak hazırlanmış idrar numunesi bileşimi	28
Tablo 3.4. Sera atıksularının kimyasal bileşimi.....	30
Tablo 3.5. $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ve $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ için infrared spektro sonuçları.....	31
Tablo 4.1. K-struvit çöktürmesinin stokiyometrik olarak incelendiği sistemleri	35
Tablo 4.2. Stokiyometri üstü potasyum dozlaması ile K-struvit çöktürmesi	36
Tablo 4.3. Stokiyometri üstü magnezyum ve fosfor dozlaması ile K-struvit çöktürmesi.....	36
Tablo 4.4. Hazırlanan sentetik idrar çözeltisi bileşimi	37
Tablo 4.5. Sentetik olarak hazırlanmış idrar örneğinde incelenen sistemler.....	37
Tablo 4.6. K-struvit çöktürmesine pH'ın etkisi (Giriş dozajı: 250 mM).....	38
Tablo 4.7. K-struvit çöktürmesine zamanın etkisi.....	39
Tablo 4.8. K-struvit çöktürmesine pH'ın etkisi (Giriş dozaj: 100 mM).....	39
Tablo 4.9. K-struvit çöktürmesine pH'ın etkisi (Giriş dozaj: 10 mM).....	40
Tablo 4.10. K-struvit çöktürmesine sıcaklığın etkisi.....	41
Tablo 4.11. Katı fazın yeniden çözülmesi deneyi.....	41
Tablo 4.12. Stokiyometri üstü potasyum dozlaması durumunda K-struvit çöktürmesi	42
Tablo 4.13. K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlaması.....	43
Tablo 4.14. K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlaması.....	44
Tablo 4.15. Sentetik idrar örneğinde elde edilen K-struvit sonuçları.....	48
Tablo 4.16. Farklı stokiyometrilere gerçekleştirilen K-struvit çöktürmesi	49

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kimyasal çöktürme boyunca aşırı doygunluk oranının değişimi	7
Şekil 2.2 : Çözelti konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi	8
Şekil 2.3 : Kimyasal çöktürme diyagramları.....	10
Şekil 2.4 : Kimyasal çöktürme sınırları.....	11
Şekil 2.5 : Çekirdek için serbest enerji değişimi.....	14
Şekil 2.6 : Partikül büyüklüğünün çözünürlüğe etkisi	20
Şekil 2.7 : Aşırı doygunluğun çekirdeklenme hızı üzerine etkisi	21
Şekil 3.1 : Farklı magnezyum kaynaklarına ve Mg:P oranlarına bağlı olarak fosfor giderim verimi	29
Şekil 4.1 : 250/250/250 mM (K/Mg/P) pH 9 çöktürmesi sonucu elde edilen katının SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.2 : 100/100/100 mM (K/Mg/P) pH 10 çöktürme sonucu elde edilen katının SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.3 : 125/250/250 mM (K/Mg/P) pH 10 çöktürme sonucu elde edilen katının SEM görüntüleri.....	47

K-STRUVİT ÇÖKTÜRMESİNİN UYGULAMA ESASLARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) çöktürmesi endüstriyel atıksulardan azot gideriminde yüksek verimler elde edilmesi ve azotun yanı sıra organik madde gideriminin de gerçekleşmesi nedenlerinden dolayı alternatif yöntem olarak son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. İnsan ve hayvan idrarı örneğinde olduğu gibi ortamda yüksek konsantrasyonda potasyum (K^+) bulunması durumunda K^+ un, NH_4^+ ile yer değiştirerek $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (K-struvit) yapısını da oluşturabileceği literatürde belirtilmektedir. K-struvit çöktürmesi ile atıksularda hem potasyum hem de fosfor giderimi gerçekleştirilmektedir. Çöktürme sonrası oluşan katı, potasyum bakımından zengin olduğu için gübre olarak kullanılabilir.

Literatürde potasyum ve fosfat gideriminde etkin olarak kullanılabilen K-struvit çöktürmesi üzerine yapılan çalışmalar yok denilecek kadar azdır. Sınırlı sayıda bulunan bu çalışmalar K-struvitin yapısı hakkında yetersiz kalmakta ve pH a bağlı olarak K-Struvit çözünürlüğü hakkında tam olarak bir bilgi vermemektedir. Sentetik numune kullanılarak gerçekleştirilecek olan bu çalışmada, K-struvit çöktürmesi deneysel olarak araştırılıp, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar çerçevesinde kullanılacak çöktürme pH' sı, farklı potasyum, magnezyum ve fosfat konsantrasyonları gibi değişkenlerin çöktürme prosesi üzerine etkileri tanımlanmıştır. Ayrıca K-struvit uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla, sentetik olarak hazırlanan idrar numuneleri kullanılarak dozlamanın çöktürme verimine etkisi incelenmiştir.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölüm de çöktürme ve kristalizasyon prosesleri açıklanarak, çöktürme aşamalarından ve etki eden faktörlerden bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümde ise K-struvitin yapısı açıklanarak, K-struvit hakkında literatürde yer alan çalışmalardan bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde ise K-struvit çöktürme prosesinin uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla yürütülen deney sonuçları verilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Beşinci bölümde deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

DETERMINATION OF K-STRUVITE PRECIPITATION APPLICATION

SUMMARY

Currently, struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precipitation has started to be used because of high removal efficiency of ammonia and organic substance. It is commonly applied to industrial wastewater and urine. K^+ can replace with NH_4^+ in case of existing of K^+ like human and animal urine. Therefore K-struvite (MgKPO_4) occurs. K-struvite precipitation provide removal of both potassium and phosphate. Also obtained sludge, can be used as fertilizer since it has much potassium and phosphate.

Although, a lot of information can be found about struvite, there are few knowledge about K-struvite structure in literature. Issued studies are not sufficient to explain kinetics and thermodynamic of K-struvite and they don't give information about solubility of K-struvite depending on pH. In this study, conducted with synthetic sample, precipitation of K-struvite was researched with experiments and was examined in terms of kinetics and thermodynamic. According to experimental research, More detailed information is defined about variables like pH, concentration of magnesium, potassium and phosphate and kind of Mg source at this study. In order to investigate the applicability of K-struvite, effect of dosage on precipitation efficiency was examined by using synthetic urea samples.

The first section the aim and the scope of the study were explained.

In the second section, crystallization and precipitation process was explained. Precipitation steps and effects of parameters were discussed.

In the third section, K-struvite structure were explained and literature investigation about K-struvite were given.

In the fourth section, the results of K-struvite experiments were given and assessed.

In the fifth section, the evaluation of experimental results was presented.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Struvit (MAP-magnezyum amonyum fosfat hekza hidrat) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ yapısına sahip bir bileşiktir. MAP çöktürmesi endüstriyel atıksulardan azot gideriminde yüksek verimler elde edilmesi ve azotun yanı sıra organik madde gideriminin de gerçekleşmesi nedenlerinden dolayı alternatif yöntem olarak son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır özellikle insan idrarından struvit çöktürmesiyle amonyak giderimi ve geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artmıştır. MAP katı fazı magnezyum (Mg^{2+}), amonyum (NH_4^+), fosfat (PO_4^{3-}) iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Ancak struvit çöktürmesinden önce insan idrarındaki ürenin hidroliz ile amonyağa dönüştürülmesi gerekmektedir. Hayvan idrarı örneğinde olduğu gibi ortamda yüksek konsantrasyonda potasyum (K^+) bulunması durumunda K^+ un, NH_4^+ ile yer değiştirerek $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (K-struvit) yapısını da oluşturabilmektedir. K-struvit, Mg^{2+} , K^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının 1:1:1 oranında birleşmesi ile meydana gelmektedir. K-struvit çöktürmesi ile atıksularda hem potasyum hem de fosfor giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu uygulama struvit çöktürmesindeki hidroliz adımını gerektirmemekte ve çöktürme sonrası oluşan katı potasyum ve fosfat bakımından zengin olduğu için gübre olarak kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Yapılan literatür derlemesinde K-struvit çöktürmesi ile ilgili çalışmaları kısıtlı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu konudaki bilgi eksikliğinin giderilmesi ihtiyacı önem taşımaktadır.

1.2 Amaç ve Kapsam

Literatürde, MAP çöktürmesi teorik ve deneysel olarak ayrıntılı olarak incelenmiş ve endüstriyel atıksulardaki uygulamalarının esasları belirlenmiştir. Bununla birlikte potasyum ve fosfat gideriminde etkin olarak kullanılabilme potansiyeli olan K-struvit çöktürmesi üzerine yapılan çalışmalar yok denilecek kadar azdır. Literatürde sınırlı sayıda bulunan bu çalışmalar K-struvitin yapısı hakkında yetersiz kalmakta ve pH a bağlı olarak K-struvit çözünürlüğü hakkında tam olarak bir bilgi vermemektedir. Bu

Çalışma ile K-struvit çözünürlüğü, yapısı ve çöktürme koşulları hakkında daha detaylı bilgiye ulaşılması hedeflenerek ileride yapılabilcek olan K-struvit çöktürme prosesinin araştırıldığı çalışmalara ışık tutacağı düşünölmüştür. Bu amaç doğrultusunda yürütölen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölüm de çöktürme ve kristalizasyon prosesleri açıklanarak, çöktürme aşamalarından ve etki eden faktörlerden bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümde, K-struvit çöktürmesi hakkında literatür de yer alan çalışmalardan bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde ise K-struvit çöktürme prosesinin uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla yürütölen deney sonuçları verilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Beşinci bölümde deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. KRİSTALİZASYON VE KİMYASAL ÇÖKTÜRME

Kristalizasyon, homojen bir çözeltilen kristal yapının oluşmasını sağlayan, katı-sıvı ayırımının yapıldığı kimyasal bir proses olarak tanımlanmaktadır. Bu proses sonucunda çözelti içerisindeki çözülmüş madde ayrılarak katı kristal fazı oluşturmaktadır (Ohlinger ve diğ., 1999).

Kristalizasyon için gerekli olan itici güç ($\Delta\mu$) aşırı doymunluğa bağlı olarak, aşırı doymun çözeltilenin kimyasal potansiyeli ile oluşan kristalin kimyasal potansiyeli arasındaki fark;

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \quad (2.1)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada;

μ_1 : aşırı doymun durumdaki kimyasal potansiyel,

μ_2 : kristal durumdaki kimyasal potansiyel

olarak ifade edilmektedir (Ohlinger ve diğ., 1999). Kristalizasyonun meydana gelebilmesi için $\Delta\mu < 0$ olması gerekmektedir. (Mullin ve Söhnel, 1987).

Çöktürme prosesi ise temel olarak sıvı içinde çözülmüş formda bulunan bir anyon ve katyonun, güç çözünen katı fazı oluşturması olarak tanımlanabilmektedir. Sıvı içerisindeki çözülmüş katı, birbirini takip eden çekirdeklenme, büyüme ve olgunlaşma adımlarından sonra kararlı hale gelerek katı fazı oluşturur. Çöktürme prosesi sonucunda oluşan katı tekrar çözünebilir niteliktedir ve çözünen kısmın aşırı doymunluk olduğu sürece tekrar çökelebileceği bilinmektedir (Mullin, 2001).

Eğer çözelti yüksek aşırı doymunluğa sahip ise çekirdeklenme çöktürme prosesinde büyük rol oynayabilmektedir. Bu durumda oluşan kristaller küçüktür. Oluşan partiküllerin çok sayıda ve küçük olması sistemin kararlı hale gelmesini geciktirebilir (Myerson, 1999). Ayrıca küçük partiküller büyük partiküllere göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduklarından, küçük partiküllerle dengeye ulaşan çözeltilenin konsantrasyonu daha yüksektir. Bundan dolayı da küçük ve büyük partiküllerin varolduğu bir sistemde; çözelti büyük partiküllere göre hala aşırı doymun

olduğundan, büyük partiküllerin büyümesi devam edecektir. Büyük partiküllerin büyümesi sonucunda da çözeltinin konsantrasyonu azalacağı için küçük partiküller çözünecektir. Çünkü bu durumda çözelti konsantrasyonu, küçük partiküllerin doygunluk değerinin altında kalmaktadır. Bu tür çözeltilerde dengenin oluşmaması, çöken maddenin denge sabitinin belirlenmesinde güçlük yaratmaktadır (Snoeyink ve Jenkins, 1980).

Çöktürme prosesi kinetiği, çözünebilir materyalin kristalizasyonu ile karşılaştırıldığında anlaşılması daha güç ve tam olarak araştırılmamış bir konudur. Bu yüzden kristalizasyon ve çöktürme prosesi arasında belirgin bir ayırım yapılamamaktadır. Çöktürme prosesi daha çok çözeltideki kimyasal ve fiziksel değişimler sonucu oluşan hızlı kristalizasyon prosesi olarak tanımlanabilmektedir. Tablo 2.1'de kristalizasyon ve çöktürme proseslerinin özellikleri verilmektedir (Tavare, 1995).

Tablo 2.1. Kristalizasyon ve Çöktürme Prosesleri

Özellik	Kristalizasyon	Çöktürme
Tanım	Katı-faz ayrımı	Hızlı kristalizasyon
Çözünebilirlik	Geniş aralık	Dar aralık
Aşırı doygunluğun meydana gelmesi	Tüm koşullarda	Seyrelme ve reaksiyon
Göreceli aşırı doygunluk	Düşük	Yüksek
Ürün yapısı	Tanımlanabilir	İyi tanımlanamaz
Ürün boyutu	Büyük	Küçük
Çekirdeklenme mekanizması	İkincil	Birincil
Çekirdeklenme hızı	Düşük	Yüksek
Çekirdeklenme derecesi	Düşük	Yüksek
Büyüme hızı	Geniş aralık (0.005-0.5 μ m/s)	Düşük (0.005-0.5 μ m/s)
Kontrol edilebilirlik	Kontrol edilebilir	Kontrol edilmesi güç

2.1 Çöktürme Prosesinin Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

2.1.1 Kimyasal denge

Çöktürme, çözelti içerisindeki çözülmüş katının kararlı katı fazı oluşturduğu proses olarak tanımlanmaktadır. Bu proseste temel mekanizma en basit haliyle;



reaksiyonu uyarınca gerçekleşebilir. Bu reaksiyonda A^{y+} ve B^{z-} çözeltilde çözünmüş halde bulunan iyonları ve $A_z B_{y(k)}$ ise reaksiyon sonucu oluşan katı fazı temsil etmektedir. Çöktürme prosesi boyunca bu reaksiyon iki taraflı gerçekleşmektedir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli süre tanımıp, çözelti içerisindeki ürün ve reaktanların konsantrasyonları değişmediği durumda çözeltinin dengeye ulaştığı sonucuna varılabilmektedir. Bu durumdaki A^{y+} , B^{z-} ve $A_z B_{y(k)}$ konsantrasyonları denge konsantrasyonları olarak adlandırılmaktadır. Denge durumunda her iki yönde reaksiyon devam etmekle birlikte oluşan madde miktarı tüketilen madde miktarına eşit olduğundan denge hali bozulmamaktadır. Denge durumunda ;

$$K_{\text{Ç}} = \frac{\{A^{y+}\}^z \{B^{z-}\}^y}{\{A_z B_{y(k)}\}} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3 ile denge sabiti belirlenmektedir (Snoeyink ve Jenkins, 1980). Myerson (2002), çöktürülen bileşiğin diğer bir ifade ile katı fazın çözünürlüğünün, reaksiyon için gerekli olan itici gücün belirlenmesi için bilinmesi gerektiğini belirterek, bu katı fazların çözelti ile dengede olduğunda çözünürlük çarpımının hesaplanabileceğini belirtmiştir.

Denklem 2.2 deki y^+ ve z^- çözeltildeki iyonların değerliğidir. Dengede olan bir çözelti için ;

$$(c_+)^x (c_-)^y = \text{sabit} = K_{\text{Ç}} \quad (2.4)$$

çözünürlük çarpımı, $K_{\text{Ç}}$, tanımlanmaktadır. Burada;

c_+ : A^{y+} 'nin mol/L olarak iyonik konsantrasyonunu

c_- : B^{z-} 'nin mol/L olarak iyonik konsantrasyonunu

ifade etmektedir. Çözünürlük çarpımı genel olarak pK olarak verilmektedir. pK değeri " $-\log K_{\text{Ç}}$ " değerine eşittir (Myerson 2002).

2.1.2 Aşırı doyunluk

Çöktürme prosesinin gerçekleşebilmesi için çözeltildeki aşırı doyunluğun sağlanmış olması gerekmektedir. Aşırı doyun çözelti, denge halinden daha fazla çözünmüş madde konsantrasyonuna sahip olan çözelti olarak tanımlanmaktadır. Katı fazın sıvı

içerisinde çözünmesiyle oluşan çözelti, termodinamik açıdan dengede iken, doygun haldedir. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için ise; belirli şartlarda, çözeltinin içindeki çözünen maddenin denge halindeki konsantrasyonunu aşması gerekmektedir. Termodinamik olarak dengede olmayan bu çözelti aşırı doygun olarak tanımlanmaktadır. Doygun (dengede) olan bir çözeltiyi aşırı doygun hale getirmek için kullanılan metotların başlıcaları; sıcaklığın değişimi, pH değişimi ve çözücünün buharlaştırılması olarak sıralanmaktadır. Ayrıca Çözeltideki aşırı doygunluk derecesi, çekirdeklenme, büyüme ve olgunlaşma gibi mekanizmaların gerçekleşme hızını da etkileyebilmektedir (Myerson, 2002) .

Aşırı doygunluk, kristalizasyonun gerçekleşmesi için temel itici güçtür. Bu yüzden aşırı doygunluk, katı formun oluşabilmesi için önem taşımaktadır. Çözelti için aşırı doygunluk konsantrasyonu;

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.5)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada;

ΔC : aşırı doygunluk konsantrasyonu,

C : çözeltinin gerçek konsantrasyonu,

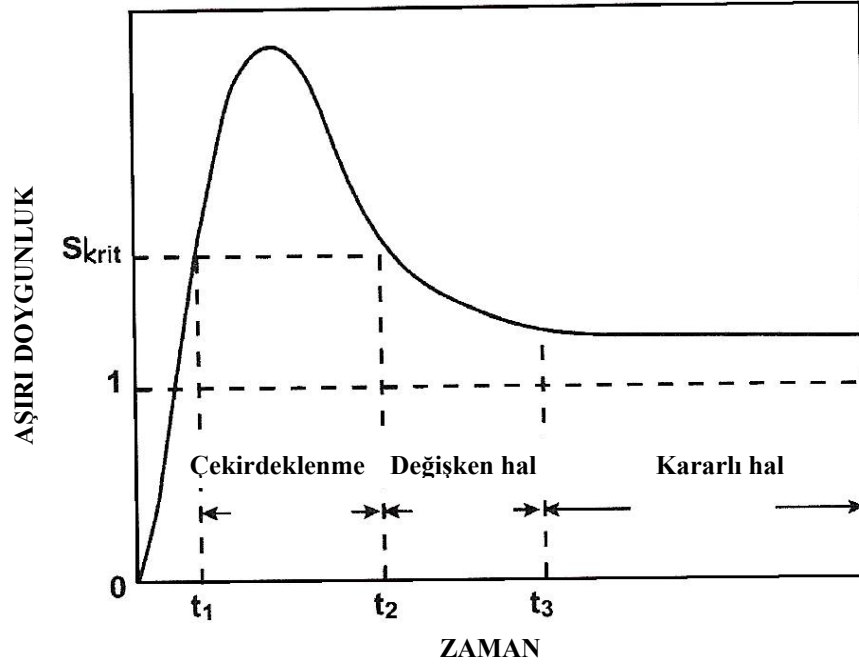
C^* : verilen çözeltinin doygunluk konsantrasyonu,

olarak ifade edilmektedir . Aşırı doygunluk oranı, S ise;

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.6)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir (Shall ve diğ., 2004).

Kristalizasyon ve çöktürmenin gerçekleşebilmesi için çözeltinin aşırı doygun olması gerekmektedir. Çözeltideki aşırı doygunluk konsantrasyonu (ΔC) sıfır olduğunda katı sıvı sistemi dengeye ulaşarak kristalizasyon prosesi tamamlanmaktadır (Ohlinger ve diğ., 1999). Şekil 2.1 de, çöktürme prosesi esnasında zamana bağlı olarak aşırı doygunluğun değişimi görülmektedir.



Şekil 2.1 : Kimyasal Çöktürme Boyunca Aşırı Doymunluk Oranının Değişimi
(Myerson, 2002)

2.1.3 Endüksiyon periyodu

Endüksiyon periyodu, çöktürülecek maddeleri içeren çözeltilerin karıştırılmasından sonra, çökmenin oluştuğunu gösteren ilk gözlenebilir veya ölçülebilir belirtinin oluşmasına kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Atalay, 2006). Endüksiyon periyodu sıcaklık, aşırı doymunluk, ortamda inhibitör işlevi gören anyon ve kationların mevcudiyeti ve iyonik güç gibi faktörlere bağlıdır (Shall, 2004).

Mullin (2001) aşırı doymunluğun sağlanması ve kristal oluşumu arasındaki geçen süreyi endüksiyon periyodu olarak tanımlayarak endüksiyon periyodunu üç bölümde incelemiştir. Şekil 2.2' de aşırı doymunluğa bağlı olarak endüksiyon periyodu tanımlanmıştır. Endüksiyon periyodu;

$$t_{\text{end}} = t_r + t_n + t_g \quad (2.7)$$

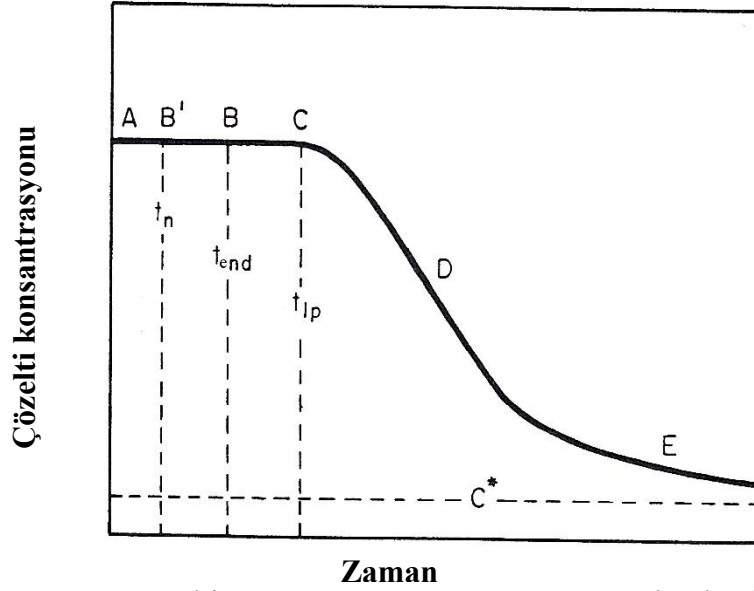
olarak tanımlanmaktadır. Burada;

t_r : durgunluk zamanı,

t_n : stabil çekirdek oluşumu için geçen süre,

t_g : çekirdeğin gözlenebilir olması için geçen süre,

olarak isimlendirilmektedir. Bu üç zaman dilimini birbirinden ayırmak oldukça zordur. Çekirdek oluşum süresi, t_n , aşırı doymunluğa bağılı olarak değışmektedir. Çekirdeğin gelişmesi için geçen süre, t_g ise çekirdeğin büyüklüğünden etkilendiğı gibi aşırı doymunluktan da etkilenmektedir.



Şekil 2.2 : Çözelti Konsantrasyonunun Zamana Bağılı Olarak Değışimi

Şekil 2.2 ye göre $t=0$ da çözelti aşırı doymunluğa ulaşmaktadır. Endüksiyon periyoduna karşı gelen B noktası, çekirdeklenmenin gerçekleşip oluşan çekirdeğin fark edilebilir boyuta ulaştığı zamandır. B' ise çekirdeklenmenin başladığı nokta olarak tanımlanabilir. Şekil 2.2 de de görüldüğü gibi C noktasından sonra aşırı doymunluk azalmaktadır. Bu noktadan sonra yani D kristal büyüme mekanizması görülmektedir. E bölgesinde ise sistem dengeye ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra sistem dengeye ulaştığı için çözelti konsantrasyonunda değışim görülmemektedir (Mullin, 2001).

Endüksiyon periyodu aşırı doymunluk ile ters orantılıdır. Buna göre daha fazla aşırı doymun olan çözelti, diğerine göre daha kısa endüksiyon periyoduna ihtiyaç duymaktadır (Myerson, 2002).

2.1.4 Ortak iyon etkisi

Çözünürlüğe etki eden diğerk bir faktör ortak iyon etkisidir. Eğer doymun bir çözeltiliye çöken tuzun iyonlarından birinin aşırısı eklenirse, bu tuzun sudaki çözünürlüğü azalacaktır. Ancak bu ani çökme esnasında denge şartları sağlanmayabilmektedir.

Kararlı çökelti, doyumluk konsantrasyondan çok daha yüksek miktarda iyonun sistemde bulunması yani aşırı doyumluk ile elde edilebilmektedir.

Ortamda bulunan ortak iyonlar oluşan katı fazın çözünürlüğünü azaltırken, bunun tersi olarak da ortamda bulunan ortak olmayan iyonlar da iyonik güçteki artış nedeniyle katı fazın çözünürlüğünü artırmaktadır (Mullin, 2001).

2.1.5 Kompleks oluşumu

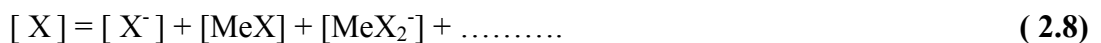
Çözeltide varolan veya çöktürme prosesi esnasında oluşan kompleks bileşikler, katı fazın çözünürlüğünü artırarak çöktürme verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Kompleks bileşikler bir veya daha fazla merkezi atoma ligand adı verilen iyon veya moleküllerin atomu kuşatarak bağlanması ile oluşmaktadır (Tünay, 1996).

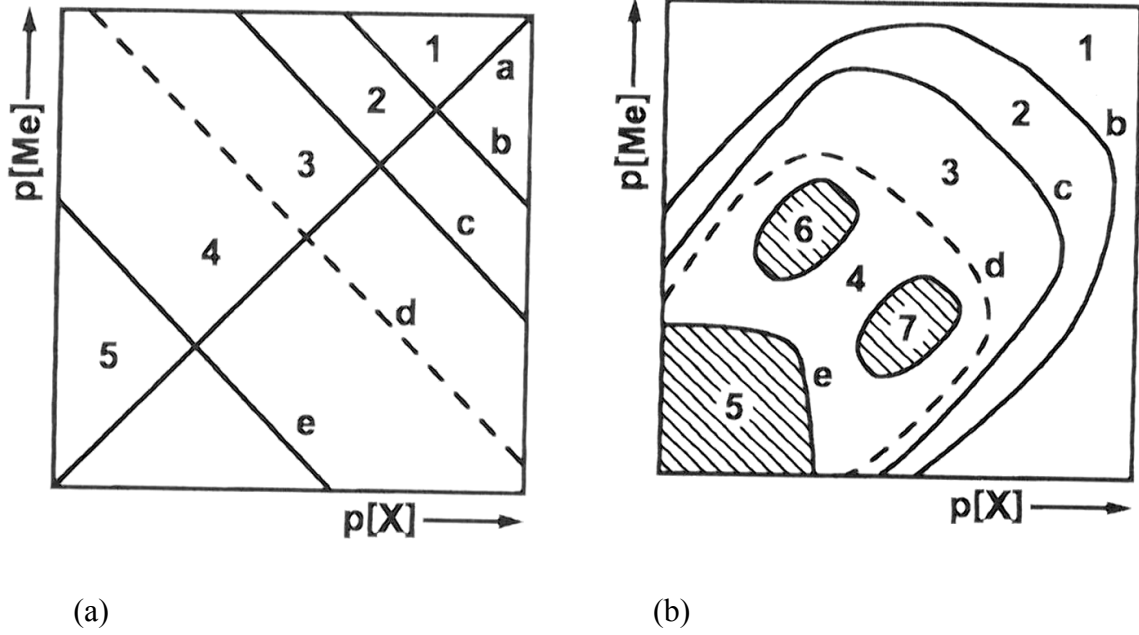
Sulu çözeltilerde ise serbest metal iyonları su ile kompleks yaparak kompleks bileşik oluşturabilmektedir. Bu oluşum metallerin hidrasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu şekilde kompleks oluşumu çöken katı fazın çözünürlüğünü artırmaktadır. Buna bağlı olarak da ortamda kuvvetli kompleks yapıcı inorganik ve organik iyonların bulunması, çöktürme verimini etkileyebilmektedir (Tünay, 1996).

2.1.6 Kimyasal çöktürme diyagramları

Çöktürme adımları çöktürme diyagramları kullanılarak daha detaylı şekilde açıklanabilmektedir. Myerson (2002) yaptığı çalışmada Şekil 2.3 deki diyagramı kullanarak çöktürme prosesini açıklamıştır. Şekil 2.3.(a) ideal çöktürme diyagramını göstermektedir. Kimyasal çöktürme prosesi Denklem 2.2 de gösterildiği gibi suda çözülmüş olarak bulunan anyon ve katyonların birleşerek katı fazı oluşturduğu reaksiyon ile gerçekleşmektedir.

Ancak birçok durumda kimyasal çöktürme prosesi Denklem 2.2 de belirtildiği gibi basit stokiyometrik reaksiyon ile gerçekleşmeyebilmektedir. Eğer Denklem 2.8 deki gibi iyon kompleks türlerin oluşumu bölgelerdeki sınırlar Şekil 2.3.(b) da gösterildiği gibi değişebilmektedir.





Şekil 2.3: Kimyasal Çöktürme Diyagramları (Myerson, 2002).

Şekil 2.3 de verilen çöktürme diyagramlarında;

$[Me^+]$: kation konsantrasyonu, $p[Me^+] = -\log [Me^+]$

$[X^-]$: anyon konsantrasyonu, $p[X^-] = -\log [X^-]$

a: denge halini,

b: çözünürlüğü,

c: metastabil bölge sınırını,

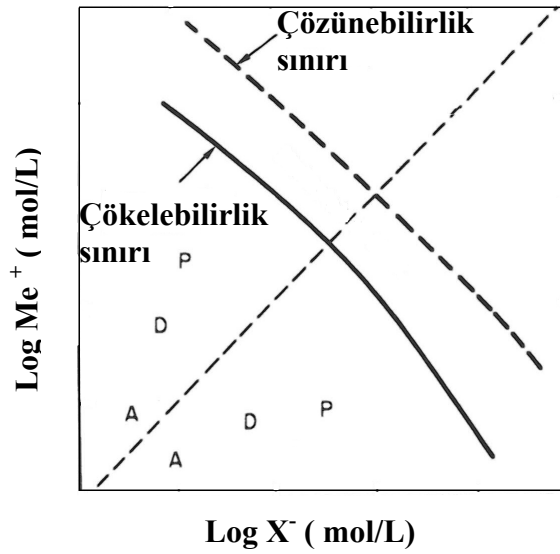
d: heterojen çekirdeklenme sınırını,

e: homojen çekirdeklenme sınırını

göstermektedir. Şekil 2.3.a da diyagramı düz olarak bölen açı ortay çizgi, eşitlik çizgisi olarak isimlendirilmekte ve MeX için stokiyometrik bileşimi göstermektedir. Metastabil bölge ise kararlı halin bulunmadığı ancak değişimin yavaş gözlemlendiği alan olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b de görülen 1. Bölge çöktürmenin gerçekleşebilmesi için yeterli miktarda iyonun bulunmadığı doymamış bölgeyi, 2. Bölge ise doymuş çözeltideki metastabil bölgeyi, 3. ve 4. Bölgeler ise de heterojen çekirdeklenme bölgelerini göstermektedir. Homojen çekirdeklenme bölgesi ise 5. bölge olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.3 de görüldüğü gibi çözelti doymunluğa ulaşmadan çekirdeklenme adımı gerçekleşmemektedir. Aşırı doymun bir çözeltide heterojen çekirdeklenme ise daha kolay meydana gelmektedir. Şekil 2.3.b da ise

Bölge 5 hareketli oluşumu, 6 pozitif yüklenmiş stabil bölgeyi, 7 ise negatif yüklenmiş stabil bölgeyi göstermektedir.

Mullin (2001) ise Şekil 2.4 de ki çözelti diyagramını ile kimyasal çöktürme prosesinin açıklanabileceğini belirtmiştir. Çöktürme sınırı belli bir periyottan sonra görülmektedir. İki sınır arasında kalan alan ise karalı halin oluşmadığı bölgeyi göstermektedir. Ayrıca şekilde çekirdeklenme (P), büyüme (D) ve olgunlaşma (A) bölgeleri de görülmektedir.



Şekil 2.4: Kimyasal Çöktürme Sınırları (Mullin 2001).

2.2 Kristalizasyon ve Kimyasal Çöktürme Adımları

Kristalizasyon ve çöktürme prosesi birbirini takip eden üç temel adımda gerçekleşmektedir. Birbirini takip eden bu adımlar;

- çekirdek oluşumu,
- kristal gelişimi,
- yaşlanma ve olgunlaşma.

olarak sıralanmaktadır. Her bir adım ile ilgili özet bilgi aşağıda verilmiştir.

2.2.1 Çekirdek oluşumu

Smith (2001), yaptığı çalışmada faz ayrımı ya da kristal oluşumunu çekirdeklenme olarak tanımlamıştır. Çekirdek oluşumu, kristal embriyoları oluşturmak için iyonların bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir. Çözeltideki çözünen moleküller bir araya

gelerek ve uygun koşullarda birleşerek kararlı hale gelip çekirdeği oluşturmaktadır (Ohlinger ve diğ., 1999).

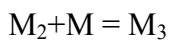
Çözeltinin aşırı doygunluğa ulaşmasından sonra, yeni katı fazın oluşması çekirdeklenme olarak tanımlanabilmektedir. Çekirdek oluşum prosesi, birincil ve ikincil çekirdeklenme olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır. Birincil çekirdeklenme, çözelti içerisinde çekirdeklenmenin gerçekleşeceği kristal bir yüzeyin bulunmaması durumunda gerçekleşmektedir (Myerson, 2002). Çekirdek, çöktürülecek maddenin molekül grupları veya iyon çiftlerinin bir araya gelmesinden oluşabileceği gibi, sudaki, kimyasal yapı olarak çöken madde ile ilgisi olmayan ancak kristal yapısı olarak bu maddeye benzerlik gösteren yabancı maddelerden oluşabilmektedir. Eğer çekirdek çöken maddelerden oluşuyorsa çöktürme başlangıcı homojen çekirdek oluşumu, diğer maddelerden oluşuyorsa heterojen çekirdek oluşumu olarak adlandırılmaktadır (Tünay, 1996). Homojen çekirdeklenme sadece temiz ve/veya aşırı doygun çözeltilerde meydana gelmektedir. Heterojen çekirdek oluşumu ise atıksu arıtma proseslerinde baskın çekirdek oluşumu mekanizmasıdır. İkincil çekirdeklenmede ise çözeltide önceden mevcut olan kristaller sayesinde çekirdek oluşumu gözlenmektedir (Ohlinger ve diğ., 1999).

2.2.1.1 Birincil çekirdeklenme

Çöktürmenin gerçekleşeceği ortamda kristal bir yüzey bulunmuyor ise ya da çekirdek oluşumu çözeltide mevcut olan kristal haldeki katı fazın varlığından etkilenmiyor ise oluşan çekirdeklenme mekanizması birincil çekirdeklenme olarak isimlendirilmektedir. Birincil çekirdeklenme, aşağıda verildiği gibi homojen ve heterojen çekirdek oluşumu olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır (Othaki, 1998).

Homojen çekirdeklenme

Temel çekirdek oluşum prosesi homojen proses kabulü üzerine kurulmuştur. Bu teoriye göre bütünü oluşturacak iyonlar kristal embriyo çekirdeğini oluşturmak için birleşmektedir. Embriyo çekirdeğini oluşumu için moleküllerin bir araya gelme mekanizması;



.

$$M_{n-1} + M = M_n \quad (2.9)$$

olarak tanımlanmaktadır (Othaki, 1998).

Çekirdek oluşumu için enerji bariyerinin aşılması gerekmektedir. Bu enerji bariyeri Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile ifade edilmektedir (Mullin, 2001). Mullin (2001), Othaki (1998) ve Myerson (1999) çekirdek oluşumu için gerekli olan Gibbs serbest enerjisi değişimi, $\Delta G'$ yi, yüzey serbest enerjisindeki değişim, ΔG_s , ve hacim serbest enerjisindeki değişim, ΔG_v ' nin toplamı olarak tanımlamışlardır. M_n çekirdeğinin oluşumu için gerekli olan Gibbs serbest enerjisi değişimi;

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.10)$$

olarak ifade edilmektedir. Yüzey serbest enerjisi yeni bir yüzey oluşumu için sisteme verilmektedir ve büyüklüğü r^2 ile orantılı olduğu için pozitif bir değer almaktadır. Hacim serbest enerjisi ise r^3 ile orantılı olup negatif bir büyüklüktür. Buna göre serbest enerji değişimi;

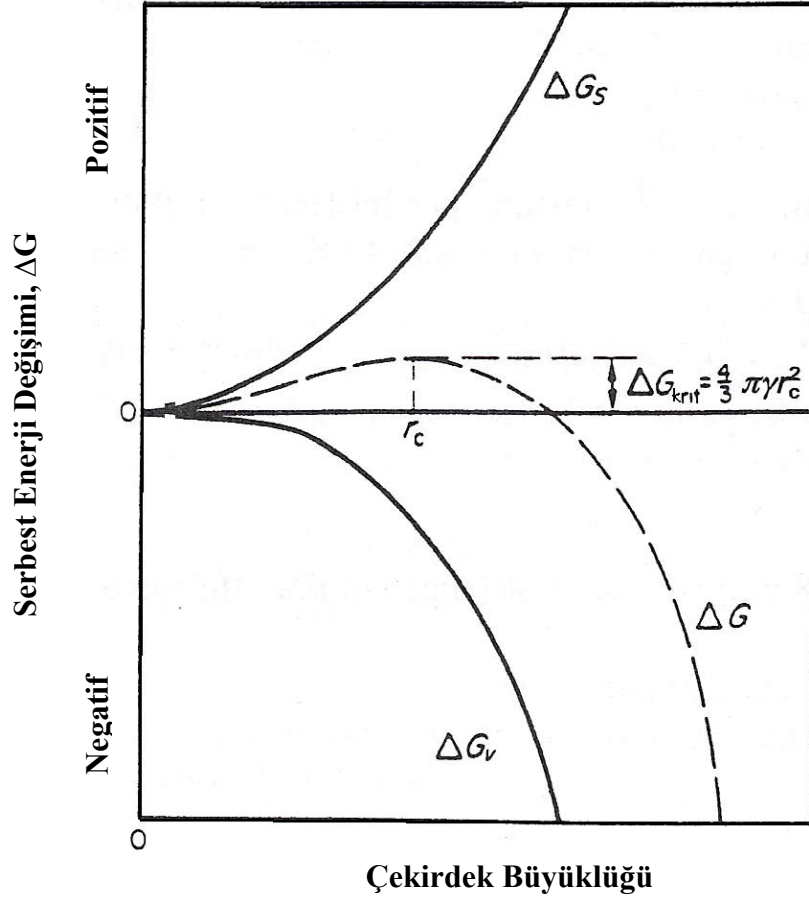
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2\gamma + 4/3 \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.11)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

ΔG_v : birim hacim başına meydana gelen dönüşümün serbest enerjisi,

γ : yüzey enerjisi,

olarak tanımlanmaktadır. Çekirdeğin büyüklüğüne bağlı olarak serbest enerji değişimi Şekil 2.5' de gösterilmektedir. Mersmann (2001) ve Mullin (2001) tarafından yapılan çalışmalarda, Şekil 2.5 de görüldüğü gibi Gibbs serbest enerjisi değişimi, $\Delta G'$ nin maksimumdan geçtiği nokta kritik çekirdek büyüklüğü için gerekli olan enerji değişimi olarak tanımlanmıştır. Kritik çekirdek büyüklüğüne kadar artan çekirdek büyüklüğünde, serbest enerji değişimi artmakta, kritik çekirdek büyüklüğünden sonra ise serbest enerji değişimi azalmaktadır. Gibbs serbest enerjisi değişimi, $\Delta G'$ nin artması, çözünme hızının büyüme hızından daha büyük olduğunu ve bunun sonucunda da oluşan çekirdeklerin parçalanabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.5 : Çekirdek İçin Serbest Enerji Değişimi

Bu yüzden kritik çekirdek büyüklüğü kararlı çekirdek oluşumu için gerekli olan minimum değer olarak tanımlanmıştır (Mersmann, 2001). Kritik büyüklük küresel çekirdek için;

$$r_{kritik} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.12)$$

denklemleri ile hesaplanabilmektedir. Kritik çekirdeklenme için gerekli olan enerji bariyerini temsil eden Gibbs serbest enerjisindeki değişim ise küresel çekirdek oluşumu için;

$$\Delta G_{kritik} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma^2 r_{kritik}^2}{3} \quad (2.13)$$

olarak verilmektedir (Atalay, 2006).

Çekirdek oluşumu için gerekli olan itici güç ($\Delta\mu$) aşırı doymunluğa bağlı olarak, aşırı doymun çözeltinin kimyasal potansiyeli ile oluşan kristalin kimyasal potansiyeli

arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Buna göre elde edilen denklem kimyasal potansiyel tanımı ile birleştirilirse;

$$\frac{-\Delta\mu}{RT} = \nu \ln S_a \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilerek itici güç hesaplanabilmektedir. Burada;

R: genel gaz sabiti,

T: mutlak sıcaklık,

ν : molekül başına düşen iyon sayısı,

S_a : aktivite (aşırı doyum oranına bağlı),

olarak ifade edilmektedir.

Struvit için S_a ;

$$S_a = \left[\frac{[\{ Mg^{2+} \} \{ NH_4^+ \} \{ PO_4^{3-} \}]_{Baslangic}}{K_\zeta} \right]^{1/3} = \left[\frac{Q}{K_\zeta} \right]^{1/3} \quad (2.15)$$

Burada Q ile iyonların aktivitelerinin çarpımı gösterilmektedir. Homojen çekirdek oluşum oranı, J ise;

$$J = \Omega \exp \left[\frac{-\beta \nu^2 (\gamma^S)^3}{k_B T (-\Delta\mu)^2} \right] \quad (2.16)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

Ω : eksponansiyal faktör [$(D/ d^5 N^*) (4\Delta G^*/3\pi k_B T)^{1/2}$],

D: difüzyon katsayısı,

d: kristal kafes arasındaki mesafe,

N^* : bir çekirdekteki molekül sayısı,

ΔG^* : Gibbs serbest enerjisi,

k_B : Boltzmann sabiti,

β : geometrik faktör [$4k_a^3/27k_v^2$],

k_a : şekil faktörü,

ν : moleküler hacim,

γ^S : yüzey enerjisi,

olarak tanımlanmaktadır. Endüksiyon periyodu boyunca çekirdek oluşumu süresinin kristal büyüme için gerekli zaman periyodundan daha büyük olduğunu kabul ederek ($t_{\text{ç}} \gg t_b$) ve çekirdek oluşumunun istatistiksel kavramı kullanılarak ;

$$t_{\text{end.}} = \frac{1}{J} \quad (2.17)$$

elde edilmektedir. Denklem 2.16 nin birleşimi ile homojen çekirdeklenme için gerekli olan endüksiyon periyodu;

$$t_{\text{end.}} = \frac{1}{\Omega} \exp \left[\frac{\beta v^2 (\gamma^s)^3}{(2.3k_B T)^3 v^2 (\log S_a)^2} \right] \quad (2.18)$$

olarak elde edilmektedir (Ohlinger ve diğ., 1999).

Heterojen çekirdek

Heterojen çekirdek oluşumu, çökecek olan maddenin sadece kristal kafes yapısına benzer özellikler taşıyan yabancı bir maddenin sebep olduğu çekirdeklenme olarak tanımlanmaktadır (Atalay, 2006). Aşırı doymun bir çözeltide bulunan yabancı maddeler çekirdek oluşumu için gerekli olan enerji miktarını azaltmaktadır. Heterojen sistemlerde çekirdeklenme, homojen sistemlere göre, daha az aşırı doymun çözeltilerde görülebilmektedir. Çünkü heterojen çekirdeklenmede, homojen çekirdek oluşumuna göre daha az enerji harcanmaktadır. Heterojen sistemlerde çekirdeklenme için gerekli olan serbest enerji bariyeri daha düşüktür (Myerson, 2002). Heterojen çekirdeklenme yabancı patiküllerin çözelti içinde bulunabilme derecesine ve kimyasal özellikler göstermelerine bağlıdır. Yabancı katı fazın kristal yapısı, kristalizasyon sonucunda elde edilecek olan ürünün kafes yapısına ne kadar benzer olursa heterojen çekirdeklenme o kadar daha kolay meydana gelmektedir (Atalay, 2006). Heterojen çekirdek oluşumu için gerekli olan kritik Gibbs enerji değişimi ($\Delta G'_{\text{kritik}}$), homojen çekirdek oluşumundaki kritik enerji (ΔG_{kritik}) değişimine bağlı olarak ifade edilmektedir. Myerson (2002), heterojen çekirdeklenme için kritik Gibbs enerji değişimini;

$$\Delta G'_{\text{kritik}} = \Delta G_{\text{kritik}} \Phi \quad (2.19)$$

$$\phi = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (2.20)$$

olarak tanımlamıştır. $\theta = 180^\circ$ iken; $\cos \theta = -1$ ve $\Phi = 1$ olacağından kritik Gibbs enerji değişimi;

$$\Delta G'_{\text{kritik}} = \Delta G_{\text{kritik}}, \quad (2.21)$$

θ' nin alabileceği değerler 0 ila 180 arasında değişmektedir. Bu durumda $\theta < 1$ olacaktır. Dolayısıyla;

$$\Delta G'_{\text{kritik}} < \Delta G_{\text{kritik}} \quad (2.22)$$

olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Mullin (2001), Denklem 2.22 de de belirtildiği gibi heterojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için gerekli serbest enerjinin daha az olduğunu vurgulayarak heterojen çekirdeklenmenin daha kolay gerçekleşeceğini belirtmiştir.

Çekirdek oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerjisi homojen çekirdek oluşumunda daha fazla olduğu için, heterojen çekirdek oluşumunda endüksiyon periyodunun eşitliği elde edilirken düzeltme faktörü kullanılmalıdır. Homojen çekirdeklenme için Denklem 2.18 tanımlanan eşitliğe düzeltme faktörü eklenerek logaritması alınır;

$$\log t_{\text{end.}} = \frac{A}{(\log S_a)^2} - B \quad (2.23)$$

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitlikte;

$$A = \beta(\gamma^S)^3 v^2 f(\theta) / [(2.3k_B T)^3 v^2]$$

$$B = \log \Omega [f(\theta) = 1]$$

$$\log \Omega_{\text{het}} [f(\theta) < 1] \quad (2.24)$$

$f(\theta) =$ heterojen çekirdeklenme için düzeltme faktörü $[(2-3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/4]$,

θ : sıvının katıyı ıslatma açısı,

Ω_{het} : eksponansiyel faktör ($\Omega_{\text{het}} < \Omega$),

olarak tanımlanmaktadır. Heterojen çekirdeklenme için endüksiyon periyodu eşitliği elde edilir. Denklem 2.24 deki endüksiyon periyodu modeli aşırı doygun bir çözeltideki katının hem homojen hem de heterojen çekirdeklenme için uygulanabilmektedir (Ohlinger ve diğ., 1999).

2.2.1.2 İkincil Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözeltide, ikincil çekirdeklenme mekanizması, çözeltide var olan kristallerden yeni çekirdeklerin oluşumu ile gerçekleşmektedir. Çözeltide bulunan kristaller katalizör görevi görerek, çekirdeklenmeyi daha kolay gerçekleştirdiği için daha düşük aşırı doymunluk derecesinde çekirdeklenme olayı gözlenebilmektedir. Literatürde ikincil çekirdeklenme üzerine yapılmış birçok çalışma olmasına rağmen, henüz mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Katı-sıvı arasında buluna kristal yüzey, ikincil çekirdeklenmede önemli rol oynamaktadır. Yapılan araştırmalara göre, ikincil çekirdeklenme mekanizması endüstriyel uygulamalarda büyük rol oynamaktadır (Tavare, 1995). Genel olarak ikincil çekirdeklenme oluşumu, kristal-kristal, kristal-karıştırıcı ve kristal-kristalizör duvarı olmak üzere üç çeşit temas şekli ile meydana gelmektedir. Bu tür çekirdeklenme mekanizması bekletme süresinin bir fonksiyonu olarak meydana gelmektedir. Çözelti içerisinde tamamlanmamış kristal parçaların bulunması ve kristal büyüklüğü ikincil çekirdeklenme mekanizması üzerinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin büyük boyuta sahip kristallerin çarpma ve temas etme kapasiteleri daha büyük olduğundan, küçüklere oranla daha etkili olmaktadır (Mullin, 2001).

2.2.2 Kristal büyümesi

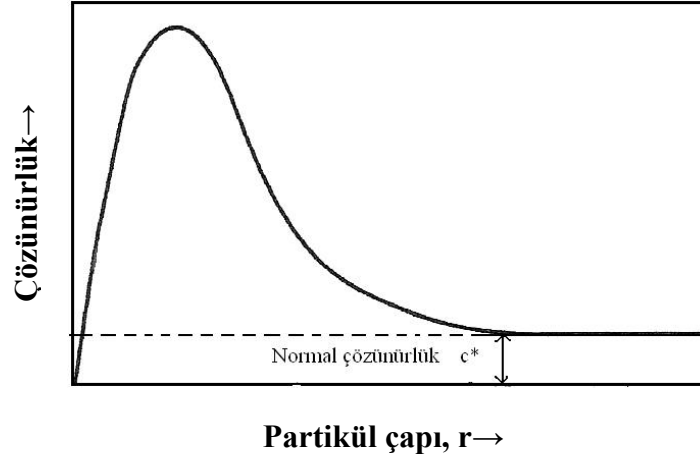
Kristalizasyon prosesinde, çekirdek oluşumunu takiben kristal büyümesi aşaması gerçekleşmektedir. Kristal gelişimi, çözeltideki çözünen moleküllerin bir araya gelerek ve uygun koşullarda birleşerek çekirdeği oluşturmasından sonra oluşan çekirdek üzerine çöken maddenin birikimi ile gerçekleşmektedir (Tünay, 1996). Bu adımda oluşan çekirdekte büyüme meydana gelmektedir. Kristal büyümesi endüksiyon periyodu boyunca ve endüksiyon periyodundan sonra, çözelti dengeye ulaşınca kadar devam eden bir adımdır. Büyüme hızını birçok mekanizma etkilemektedir. Eğer sistemdeki çoklu mekanizmalar paralel çalışırsa en hızlı mekanizma, seri olarak çalışırlarsa en yavaş mekanizma kontrolü sağlamaktadır. Her mekanizmanın göreceli etkisi aşırı doymunluk ve kristal büyüklüğü gibi fiziksel değişimler ile bağlantılı olarak zaman içinde değişebilmektedir. Literatürde, farklı maddelerin kristal büyümesi hakkında birçok çalışma bulunmaktadır (Ohlinger ve diğ., 1999).

Çözeltilerde aşırı doymunluk mevcut iken çekirdek oluşumu ve büyüme eş zamanlı olarak meydana gelebilmektedir. Çözeltide çekirdek oluşumu ve büyüme hızı aşırı doymunlukla artmaktadır. Çekirdek oluşumu ya da büyüme, şartlara bağlı olarak diğerinden daha baskın olabilmektedir. Bunun sonucunda kristaller farklı büyüklük ve şekilde oluşabilmektedir.

2.2.3 Yaşlanma ve olgunlaşma

Çöktürme prosesinde, çekirdek oluşumu ve kristal gelişiminden sonra yaşlanma ve olgunlaşma görülmektedir. Çöktürme sonucu oluşan termodinamik olarak stabil olmayan ilk katıda çökecek maddenin kristal yapısı stabil faza dönüşüncüye kadar değişim meydana gelmektedir. Söz konusu durum beraberinde ilave bir çöktürmeyi getirebilmektedir. Çünkü stabil olarak oluşan faz ilk olarak oluşan katı faza göre daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Snoeyink ve Jenkins (1980) kristal yapıdaki değişimleri yaşlanma olarak tanımlamışlardır. Olgunlaşma ise çöken maddenin kristal büyüklüğü arttıkça meydana gelmektedir. Küçük partiküller büyük olanlara göre daha fazla yüzey enerjine sahip olduklarından, çözeltinin denge konsantrasyonu da daha büyüktür. Çözelti içinde büyük ve küçük partiküllerin karışık halde bulunması durumunda büyük partiküller çözelti içinde büyümeye devam etmektedir. Çünkü çözelti büyük maddeler için hala aşırı doymun haldedir. Büyük partiküllerin büyümesi sırasında çözelti konsantrasyonu düşmeye devam edecek ve böylece küçük partiküllerin çözünmesi söz konusu olacaktır. Çözelti konsantrasyonu küçük partiküllerin doymunluk konsantrasyonundan daha düşüktür (Snoeyink ve Jenkins, 1980). Ayrıca Mullin (2001) tarafından partiküllerin çözünebilirlik üzerine etkisi tanımlanmıştır. Şekil 2.6 da görüldüğü gibi partikül çapına bağlı olarak çözünürlük değişmekte, ancak belli bir büyüklükten sonra sabit hale gelmektedir. Şekil 2.6 daki c^* maddenin çözelti içerisindeki denge halinde çözünürlüğünü vermektedir.

Bir katı fazın yaşlanma ve olgunlaşması denge sabitlerinin seçiminde güçlük doğurmaktadır. Zira bir katı fazın taze ve olgunlaşmamış halleri için verilen denge sabitleri farklı değerler almaktadır. Bunun nedeni ise partikül büyüklüğünün etkisi ve yaşlanmanın yanı sıra kompleks oluşumu, kristal kafese saf olmayan maddelerin adsorbe edilmesi ve katı karışımların oluşumu örnek verilebilmektedir (Atalay, 2006).



Şekil 2.6: Partikül Büyüklüğünün Çözünürlüğe Etkisi

Çöktürme verimini arttırmak için oluşan kristal kararlı yapıda olmalıdır. Kristal oluştuğu ilk anda termodinamik olarak en kararlı yapıda olan kristal değildir. Kristal yapısı maddelerin çözünürlüğünü de etkilemektedir. Kristal yapı kararlı hale geldikçe çözünürlük azalmakta, çöktürme verimi artmaktadır. Kristal büyüdükçe olgunlaşma olayı hız kazanmaktadır. Olgunlaşma, büyük partikül çapına sahip olan kristallerin yüzey enerjilerinin daha az olması ve çözeltide daha düşük konsantrasyon ile dengede bulunması sonucu oluşmaktadır (Tünay, 1996). Çöktürme sonucunda istenilen verimin elde edilmesi için koloidal sistemlerin gelişimi göz önünde bulundurulmalıdır. Genelde partiküllerin oluşması ve buna bağlı olarak kararlılığı katı partiküller arasındaki güç tarafından belirlenmektedir. Partiküller arasındaki bu güç kararlılığı olumlu (çekici kuvvet) ya da olumsuz (itici kuvvet) yönden etkileyebilir. İtici kuvvetler partiküllerin etrafını saran yüklü tabakaların elektromanyetik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Çekici kuvvetler ise birbirine yaklaşan atomların arasındaki Van der Waals kuvveti sonucu oluşmaktadır (Myerson 2002).

2.3 Kristalizasyona Etki Eden Parametreler

Kristalizasyon prosesine etki eden parametreler;

- aşırı doymunluğun derecesi
- karıştırma şiddeti
- çözeltide yabancı iyonların mevcudiyeti
- sıcaklık

olarak sıralanabilmektedir. Bu her bir etki aşağıda özetlenmiştir.

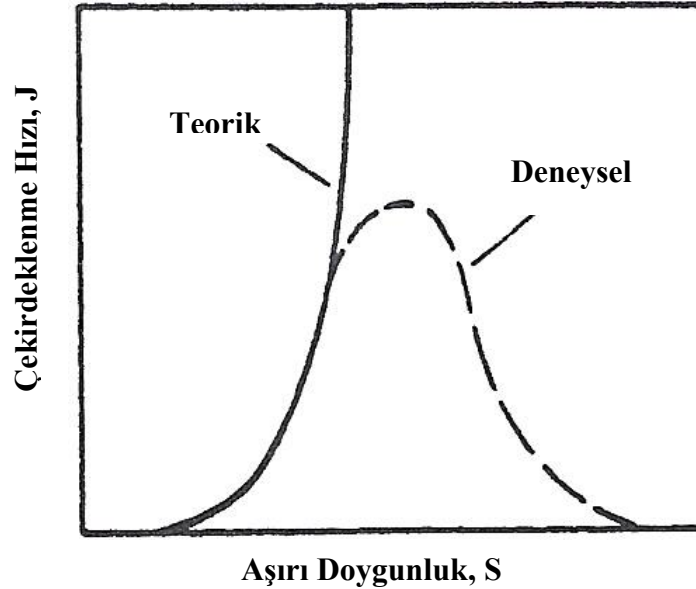
2.3.1 Aşırı doyunluğun derecesi

Kristalizasyon ve kimyasal çöktürmenin gerçekleşebilmesi için çözeltilde aşırı doyunluğun sağlanması gerekmektedir. Aşırı doyunluğun sağlanması için ise çözünen madde, çözelti içerisinde denge halindeki konsantrasyonundan daha fazla bulunmalıdır. Aşırı doyunluk kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli olan itici güç olduğundan, katı formun oluşabilmesi için önem taşımaktadır.

Ayrıca çözeltildeki aşırı doyunluk derecesi, çekirdeklenme, büyüme ve olgunlaşma gibi mekanizmaların gerçekleşme hızını da etkileyebilmektedir (Myerson, 2002). Örneğin aşırı doyunluğa bağlı olarak, homojen çekirdek oluşum hızı, J, Mullin (2001) tarafından;

$$J = A \exp \left[- \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.25)$$

olarak tanımlanmıştır. Denklem 2.25 e göre aşırı doyunluktaki artış, çekirdeklenme hızında artışa sebep olmaktadır. Ancak Şekil 2.7 de görüldüğü gibi optimum aşırı doyunluk veya kritik aşırı doyunluğa ulaşılmadan sonra, aşırı doyunluktaki artış çekirdeklenme hızını olumsuz yönde etkilemektedir (Mullin, 2001).



Şekil 2.7 : Aşırı Doyunluğun Çekirdeklenme Hızı Üzerine Etkisi

2.3.2 Karıştırma şiddeti

Katı maddenin çöktürülmesi kimyasal bir reaksiyon sonucu meydana gelmektedir. Çözelti içerisindeki reaktanların daha çabuk karşılaşarak birleşerek çökelmeleri karıştırma ile sağlanabilmektedir. Karıştırma sayesinde çekirdeklenme hızı artabilmektedir. Eğer çözelti içerisinde tam karışım sağlanamazsa çöktürme prosesi olumsuz etkilenebilmektedir. Örneğin A ve B reaktanın eklendiği bir proseste lokal aşırı doyumluk stokiometrik olmayan ve farklı pH a sahip bölgelerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Bu da çöktürme prosesinin verimini düşürebilmektedir. (Mullin, 2001).

Ayrıca kristalizasyonun gerçekleştiği hacimde, lokal aşırı doyumlukların oluşmaması için, üniform bir dağılımın sağlanması için karıştırma işlemi büyük önem taşımaktadır. Gerçekleşecek kristalizasyon prosesine göre uygun karıştırma hızı ve karıştırma ihtiyacı değişmektedir. (Atalay, 2006).

2.3.3 Yabancı iyonların mevcudiyeti

Çöktürme prosesinde safsızlık olarak da tanımlanabilen, çökecek maddeler dışındaki yabancı iyonların varlığı çekirdek oluşumunu engelleyici ve ya yavaşlatıcı etki yapabilmektedir. Safsızlık, çözeltinin denge konsantrasyonuna ve aşırı doyumluk konsantrasyonuna etki ettiği için, çekirdek oluşumunu etkileyebilmektedir. Çözelti içerisinde jelatin gibi koloidal maddeler ve katyonlar çekirdek oluşumunu üzerinde olumsuz rol oynayabilmektedir. Yüksek değerlikli katyonların çekirdek oluşumuna inhibitör etkisi daha fazladır (örneğin; $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Na^+$). Literatürde Cr^{3+} ve Fe^{3+} gibi iyonik safsızlıkların endüksiyon periyodunun uzamasına neden olduğu da belirtilmiştir (Atalay, 2006).

Safsızlık kristal büyümenin gerçekleşebilmesini bir çok yönden etkileyebilmektedir. Çözeltinin yapısal özelliklerini değiştirdiği gibi, denge konsantrasyonunu ve aşırı doyumluğu üzerinde de rol oynayabilmektedir. Ayrıca kristal-çözelti ara yüzündeki adsorpsiyon tabakasının karakterini de değiştirebilmektedir. Kristallere adsorbe olarak onların büyüme hızını geciktirebilmektedir (Mullin, 2001) veya kristal sayısında azalmaya neden olabilmektedir (Atalay, 2006).

Ayrıca çözelti içerisindeki yabancı iyonlar merkezi bir metale bağlanarak kompleks oluşturabilmektedir. Oluşan komplekslerde çözünürlüğü arttırarak çöktürme prosesini olumsuz yönde etkileyebilir (Mullin, 2001).

2.3.4 Sıcaklık

Sıcaklık hem çöktürme prosesinin denge sabitini hem de reaksiyon hızını değiştirerek çözünürlüğü değiştirmektedir. Reaksiyon hız sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi;

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.26)$$

ile ifade edilmektedir. Burada;

k: reaksiyon hız sabiti,

E: reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi,

T: mutlak sıcaklık (°K),

olarak verilmektedir. Denklem 2.26 de verilen Arrhenius denklemine göre reaksiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır (Atalay, 2006).

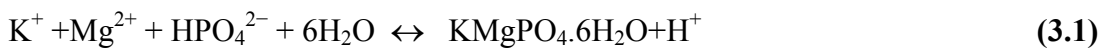
3. K-STRUVİT ÇÖKTÜRMEİ

Struvit genel olarak $MgMPO_4.6H_2O$ yapısına sahip bir bileşiktir. Bu bileşikteki M^+ kasyonu K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ NH_4^+ olabilmektedir. Struvit magnezyum ve fosfat iyonlarının belirtilen metal kasyonlarından biri ile 1:1:1 oranında birleşmesiyle oluşmaktadır (Banks ve diğ., 1974). Literatürde struvit üzerine yapılan çalışmaların çoğu $MgNH_4PO_4.6H_2O$ (MAP- magnezyum amonyum fosfat hekza hidrat) yapısı üzerine olan incelemeleri kapsamaktadır. Bu çalışmalarda MAP' in kristal yapısı, çözünübilirliği ve bu katı fazın çözünübilirliğini etkileyen faktörler incelenmiştir. Literatürde MAP' in çözünürlük çarpımı $10^{-12.6}$ ila $10^{-13.6}$ arasında bir değer olarak verilmektedir (Atalay, 2006).

Ortamda yüksek konsantrasyonlarda potasyum (K^+) bulunması durumunda K^+ un, NH_4^+ ile yer değiştirerek $MgKPO_4.6H_2O$ (potasyum magnezyum fosfat hegza hidrat; K-struvit) yapısının da oluştuğu belirtilmiştir. K-struvit çöktürmesi ile atıksulardan hem potasyum hem de fosfor giderimi gerçekleştirilmektedir. Çöktürme sonrası oluşan katı faz, potasyum ve fosfor içeriği bakımından zengin olduğu için tarımda gübre olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Literatürde struvit katı fazı üzerine yapılan bir çok çalışma bulunmasına karşın, potasyum ve fosfat gideriminde etkin olarak kullanılabilme potansiyeli olan K-struvit çöktürmesi ile ilgili araştırmalar yok denilecek kadar azdır. Sınırlı sayıda bulunan bu çalışmalar K-struvitin oluşumu, çözünürlüğü ve kristal yapısı hakkında yeterli bilgi vermemektedir.

3.1 K-struvit Kimyası

K-struvit $KMgPO_4.6H_2O$ yapısına sahip bir bileşiktir. K-struvit katı fazı, potasyum (K^+), magnezyum (Mg^{2+}) ve fosfat (PO_4^{3-}) iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesiyle;

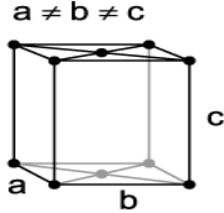


denklemleri uyarınca oluşmaktadır.

K-struvitin çözünürlük çarpımı, meydana geldiği ortamdaki potasyum, magnezyum ve fosfat iyonlarının aktivitelerinin çarpımı olarak elde edilebilmektedir. Literatürde, K-struvit'in çözünürlüğü üzerine yapılmış tek bir çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada; K-struvit için çözünürlük çarpımı, $2.4 \cdot 10^{-11}$ olarak verilmiştir (Taylor ve diğ., 1963).

Ayrıca, Banks ve diğ. (1974) ve Mathew ve diğ. (1979) tarafından, K-struvit kristal kimyası üzerine yapılan çalışmalarda bu katı fazın MAP'a benzer şekilde ortorombik yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Ortorombik yapının boyutları $a = 6.873$, $b = 6.160$ ve $c = 11.087$ olarak verilmiştir. Tablo 3.1 de ortorombik yapının genel özellikleri verilmiştir (Mullin, 2001)

Tablo 3.1. K-struvitin Kristal Yapısı

kristal yapı	diğer adlar	kenar uzunlukları	açı
ortorombik	rombik prizmatik izoklinik trimetrik	$a \neq b \neq c$ 	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

3.2 K-struvit Çöktürmesine Etki Eden Parametreler

3.2.1 pH

Çöktürme prosesi verimini etkileyen önemli parametrelerden biri çöktürmenin gerçekleştirildiği pH değeridir. Çöktürmede yüksek verim elde edebilmek için katı fazın çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığında çalışılmalıdır (Tünay, 1996).

Literatürde MAP çöktürmesi için yürütülen çalışmalarda pH'nın proses verimi üzerine etkisi hem NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının çözeltideki konsantrasyonlarındaki değişim nedeniyle hem de struvit dışındaki diğer katı fazların çökme olasılığı şeklinde açıklanmaktadır. Artan pH ile NH_4^+ konsantrasyonu azalırken PO_4^{3-} konsantrasyonu artmaktadır. Diğer taraftan azalan pH ile MgHPO_4 ($\text{pH} < 5$) ve artan pH ile de $\text{Mg}_3(\text{PO})_4$ veya $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katı fazlarının MAP ile birlikte çöktürülme

olasılığı söz konusu olabilmektedir (Kolçak, 1996). Bu etkiler nedeniyle MAP çöktürmesi için proses veriminin yüksek olduğu pH 9-9,5 aralığı optimum pH olarak verilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2004). Literatürde K-struvit çöktürmesi için bir optimum pH tanımlanmamakla birlikte yapılmış olan bir çalışmada pH 9.4 de yüksek fosfor gideriminin elde edildiği rapor edilmiştir (Wilsenach ve diğ., 2007). Nutrient geri kazanımı amacıyla akım ayırımı yapılarak insan idrarının ayrı toplandığı hali temsil etmek üzere sentetik olarak hazırlanmış numune üzerinde yürütülen K-struvit çöktürmesi uygulamasında sürekli ve kesikli düzende çalıştırılan bir kristalizör kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada farklı magnezyum ve fosfor dozajlarında yürütülen K-struvit çöktürmesinde maksimum fosfor gideriminin (% 95) pH 9.4 de elde edildiği pH nın 8.2 ye düştüğü durumlarda fosfor giderim veriminde (% 75) belirgin bir düşüş meydana geldiği belirtilmiştir.

Çözünürlük çarpımının ve çöken katı fazların belirlenmesi amacıyla Taylor ve arkadaşları (1963) tarafından yürütülen çalışmada ise K-struvitin oluştuğu pH 10.5 civarı olarak rapor edilmiştir. Tablo 3.2 den de görüldüğü üzere pH 10.42 – 10.87 aralığında yürütülen analizlerde K-struvit ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ve/veya $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ katı fazlarının da çöktüğü belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada K-struvit katı fazı için çözünürlük çarpımı da $pK=10.47-10.88$ aralığındaki değerler olarak elde edilmiştir.

Yi ve diğerleri (2003) sera atıksuları üzerine yaptıkları çalışmada, pH= 7.5 -9.5 aralığında numunenin yüksek miktarda kalsiyum içeriğinden dolayı K-struvitin çökmediğini, ana çöken maddenin $Ca_5(PO_4)_3OH$ (HAP) olduğunu belirlemişlerdir.

3.2.2 Kristal yapı

K-struvit, Denklem 3.1 de belirtildiği gibi; potasyum, magnezyum ve fosfat iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Taylor ve diğ. (1963), K-struvit yapısını incelemişler ve teorik olarak %9.13 Mg , %14.67 K, ve %11.62 P içermesi gereken katı fazın, deneysel inceleme sonucunda %9.1 Mg , %14.7 K ve %11.6 P içerdiği sonucuna varmışlardır.

Tablo 3.2. K-struvit in Çözünürlük Çarpımı ve Çöken Diğer Katı Fazlar

PH	Konsantrasyon ($M \cdot 10^{-3}$)				iyonik güç	pKç			Katı faz*
	Mg	K	P	Cl		MgHPO ₄	Mg ₃ (PO ₄) ₂	MgKPO ₄	
10.63	0.075	35.1	13.9	2.5	0.049	7.23	22.83	10.47	TM22, TM8
10.53	0.055	36.9	15.5	2.5	0.052	7.36	23.47	10.68	TM8
10.51	0.070	39.4	16.2	2.5	0.055	7.24	23.15	10.55	TM8
10.87	0.13	10.0	3.84	2	0.015	7.12	21.62	10.64	TM22
10.82	0.058	30.2	12.0	2	0.043	7.35	22.78	10.47	TM8
10.63	0.053	33.5	13.6	2	0.047	7.37	23.26	10.63	TM22, TM8
10.64	0.058	35.3	14.2	2	0.049	7.33	23.13	10.56	TM8
10.70	0.09	10.5	5.20	0.0	0.016	7.21	22.36	10.88	TM22
10.67	0.058	33.7	13.9	0.0	0.047	7.33	23.07	10.55	TM8
10.42	0.053	35.6	15.8	0.0	0.051	7.35	23.68	10.80	TM8
10.42	0.074	37.9	16.5	0.0	0.054	7.20	23.25	10.63	TM8

*tüm karışımlarda MgKPO₄.6H₂O katısı mevcuttur, TM22 : Mg₃(PO₄)₂22H₂O, TM8 : Mg₃(PO₄)₂8H₂O

Banks ve diğerleri (1974) , struvit türlerinin MgMPO₄6H₂O (M⁺ = K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ NH₄⁺) kristal yapısını infrared spectra ve X-ray cihazları kullanarak incelemişlerdir. İncelenen struvit türlerinin ortorombik yapıya sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Ancak yapılan çalışmalarda K⁺ ve Rb⁺ bileşiklerinin zamanla bozulduğu, ortorombik yapılarında gerilme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak da K⁺ ve Rb⁺ tuzlarında PO₄³⁻ iyonlarının yapısının bozulduğu sonucuna varmışlardır.

K-struvitin kristal yapısının incelendiği bir diğer çalışma ise Mathew ve diğerleri (1979) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, K-struvit kristal yapısını MAP (amonyum struvit) ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Elde edilen verilere göre K⁺ nın struvitin genel yapısındaki NH₄⁺ ile yer değiştirerek K-struvit'i oluşturduğu, her iki yapıda da bağların aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma sonuçlarında Banks ve diğerlerinin (1974) rapor ettiklerinin aksine PO₄³⁻ iyonlarının yapısında MAP a kıyasla önemli bir bozulma tespit edilmemiştir. Dolayısıyla bu çalışmada K⁺ iyonlarının NH₄⁺ iyonları ile yer değiştirerek oluşturdukları K-struvitin MAP ile benzer kimyasal yapıya sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Ayrıca incelenen K-struvit kristallerinin ortorombik bir yapıya sahip oldukları ve yapının boyutlarının a = 6.873, b = 6.160 ve c = 11.087 olduğunu belirtmişlerdir.

3.2.3 Kullanılan kimyasallar ve dozajları

Wilsenach ve diğ. (2007) insan idrarına benzeştirmek üzere üre kullanarak sentetik olarak hazırladıkları numuneler üzerinde K-struvit ve MAP'ın çöktürme uygulamalarını kesikli ve sürekli reaktörlerde incelemiştir. Söz konusu çalışma ile akım ayırımı yapılmış hali temsil etmek üzere sentetik olarak hazırlanmış insan idrarından struvit struvit çöktürmesi ile nutrient giderimi ve geri kazanımı için yeni bir sistem dizaynı amaçlanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış numunenin içeriği Tablo 3.3 de verilmiştir. Ancak K-struvit çöktürmesinde kullanılan numunede başlangıç konsantrasyonu 460 mg P/L ve amonyak başlangıç konsantrasyonu 40 mg N/L olacak şekilde ayarlanmış ve söz konusu numuneye üre ilavesi yapılmamıştır.

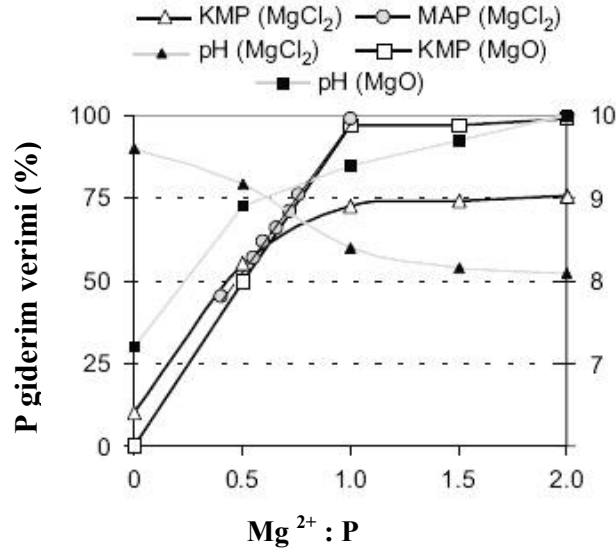
Tablo 3.3. Sentetik Olarak Hazırlanmış İdrar Numunesi Bileşimi

Tuz	g/L	mM
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.65	4.4
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.65	3.2
NaCl	4.60	78.7
Na ₂ SO ₄	2.30	16.2
Na ₃ sitrat.2H ₂ O	0.65	2.6
Na ₂ -(COO) ₂	0.02	0.15
KH ₂ PO ₄	4.2	30.9
KCl	1.6	21.5
NH ₄ Cl	1.00	18.7
NH ₂ CONH ₂ (üre)	25.0	417
C ₄ H ₇ N ₃ O(keratin)	1.10	9.7

Bu çalışmada farklı Mg:P oranlarında ve iki farklı magnezyum kaynağı (MgO ve MgCl₂) kullanılarak, karıştırma hızının ve bekletme süresinin, MAP ve K-struvit çöktürmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Magnezyum kaynağına bakılmaksızın, Şekil 3.1 de görüldüğü gibi kesikli reaktörde; Mg:P/1:1 iken ortamda bulunan fosfatın hemen hemen tamamının MAP ya da K-struvit olarak çöktürülmüştür.

Çöktürme prosesi sonucunda MAP'ın daha düşük çıkış fosfat konsantrasyonuna sahip olduğu, fakat MAP ve K-struvit çöktürmesine bakılmaksızın ortalama % 95 fosfor giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır. Yapılan çöktürme deneyinde magnezyum kaynağı olarak MgCl₂ kullanıldığında (Mg/P = 1 iken) pH nın başlangıçta 8.2 olduğu ve bu pH değerinde fosfor gideriminin, % 75 civarında kaldığı rapor edilmiştir. Ancak pH yı artırmak amacıyla reaktöre NaOH ekleyerek, Mg/P =1 iken % 95 fosfor giderimi elde edilmiştir. Magnezyum kaynağı olarak MgO kullanıldığında ise ilave baz eklemeye gerek duyulmamıştır. Bu denemelerde Mg/P

=1 iken pH 9 da yeterli verim sağlanmıştır. Bu çalışmada K-struvit çöktürme prosesinde, istenilen pH değerine ulaşıldığı için, MgO' nun giderim veriminde daha etkin olduğu Mg:P oranının 1' den büyük olması halinde giderim veriminde artış görülmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca katı-sıvı ayırımın her iki struvit türü içinde etkili olduğu, fakat K-struvit katısının sıkıştırılmasının MAP katısına göre daha zor olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 3.1: Farklı Magnezyum Kaynaklarına ve Mg:P Oranlarına Bağlı Olarak Fosfor Giderim Verimi

3.2.4 Sıcaklık

Sıcaklık çözelti içerisindeki çöktürülecek katyon ve anyonun kristalizasyonunun oluşumunu etkileyebildiği gibi reaksiyon hızını da değiştirerek çöktürme üzerinde etkili olabilmektedir. Literatürde K-struvit üzerine yapılan çalışmalarda sıcaklığın çöktürme prosesi üzerine etkisi incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Wilsenach ve diğerleri (2007) insan idrarına benzeştirmek üzere üre kullanarak sentetik olarak hazırladıkları çözeltilerle yaptıkları K-struvit çöktürmesini inceledikleri çalışmayı ve Taylor ve diğerleri (1963) tarafından yapılan K-struvit çözünürlüğünü araştırdıkları çalışmayı oda sıcaklığında (24-25 ° C) yürütmüşlerdir.

3.2.5. Oluşan katı faz

Taylor ve diğerleri (1963), sentetik olarak hazırladıkları çözeltileri kullanarak MAP ve K-struvit çözünürlüklerini incelemiştir. Yürütülen bu çalışmada MAP ve K-struvit için hazırlanmış çözeltiler kullanılarak çöktürme esnasında oluşan katı

fazların cinsleri ve miktarları tespit edilmiştir. K-struvit çöktürmesinin incelendiği çözeltilerin yedi günde dengeye ulaştığı rapor edilmiştir. Tablo 3.2 de pH değişimine bağlı olarak çöktürme sonucunda oluşan katı fazlar ve bunların konsantrasyonu verilmiştir (Taylor ve diğ., 1963). İncelenen çözeltilerin hepsinde $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ katısı ve bazılarında da $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ve $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ katılarının varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre K-struvit katısının %9.1 Mg , %14.7 K ve %11.6 P (teorik olarak %9.13 Mg , %14.67 K, %11.62P) içerdiği rapor edilmiştir. Bu denemeler sonunda ölçülen magnezyum, potasyum ve fosfor konsantrasyonları kullanılarak K-struvit katısının çözünürlük çarpımı $2.4 \cdot 10^{-11}$ olarak hesaplanmıştır.

Yi ve diğerleri (2003) yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum, magnezyum ortofosfat ve potasyum içeren sera atıksuları üzerinde K-struvit çöktürmesi ile fosfat geri kazanımını incelemiştir. Tablo 3.4 de sera atıksularının kimyasal bileşimi verilmektedir.

Tablo 3.4. Sera Atıksularının Kimyasal Bileşimi (Yi ve Diğ; 2003).

Parametreler	Birim	Ortalama	Minimum	Maksimum
pH		6.65	6.5	6.8
$PO_4\text{-P}$	mg/L	63.10	37.86	93.57
Ca	mg/L	432.34	359.59	496.90
Mg	mg/L	75.84	54.00	92.30
K	mg/L	173.80	160.70	200.10
Ca/Mg	mol/mol	3.32	3.14	4.00
Ca/ PO_4	mol/mol	16.04	11.47	23.04
Mg/ PO_4	mol/mol	4.97	3.56	5.77
K/ PO_4	mol/mol	6.16	4.71	7.53

Yürütülen çöktürme denemeleri sonucunda çöken katı fazın K-struvit olmadığı sadece $Ca_5(PO_4)_3OH$ (HAP) olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada artan pH ve Ca/Mg oranına bağlı olarak fosfor gideriminin arttığı tespit edilerek %90 fosfor giderim verimi elde edilmiştir. Ancak oluşan katı faz içerisinde potasyum miktarının %1 den az olduğu saptanmıştır. Aşırı miktarda magnezyum ilavesinin K-struvit oluşumunu arttırmadığı ve kalsiyum fosfatın oluşumunu da engellediği sonucuna varılmıştır.

Yang ve diğerleri (2004) tarafından yapılan çalışmada ise yeni bir fosfat birleşimi, $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$, tanımlanarak bu katı fazın kristal yapısı incelenmiştir. Bu yapının laboratuvar şartlarında siyonobakterler tarafından oluşturulduğu tespit

edilmiştir. İnfrared spektra ve X-ray analizleriyle tanımlanan kristalin K-struvite benzer ortorombik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Oluşan kristalin en önemli özelliği ayrı ayrı altı H₂O molekülü ile birleşen, iki farklı Mg²⁺ molekülü bulunmasıdır. Ayrıca oluşan katının yapısında birbirinden bağımsız ve simetrik iki tane P⁵⁺ katyonu bulunmaktadır. Deneysel çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında, Mg₂KNa(PO₄)₂.14H₂O ve MgKPO₄.6H₂O' in yapıları karşılaştırılmıştır. Her iki kristal yapıda da potasyum katyonu altı oksijen atomuna bağlanmaktadır. Bununla birlikte altı K-O bağları arasındaki ortalama uzaklık, Mg₂KNa(PO₄)₂.14H₂O için 2.918Å iken, MgKPO₄.6H₂O için 3.034 Å olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışma sonucu elde edilen Mg₂KNa(PO₄)₂.14H₂O ve MgKPO₄.6H₂O infrared spektra sonuçları karşılaştırılarak, iki yapının da hemen hemen aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 3.5 de MgKPO₄.6H₂O ve Mg₂KNa(PO₄)₂.14H₂O için infrared spektro sonuçları görülmektedir.

Tablo 3.5. MgKPO₄.6H₂O ve Mg₂KNa(PO₄)₂.14H₂O İçin İnfrared Spektro Sonuçları (Yang ve diğ., 2004).

MgKPO ₄ .6H ₂ O	Mg ₂ KNa(PO ₄) ₂ .14H ₂ O	Yoğunluk
3700-2500	3700-2500	dayanıklı,geniş
3450	3500	
2950	3000	
2350	2380	zayıf
1630	1630	zayıf,geniş
1070		
1040	1040	dayanıklı- dar
1015	990	dayanıklı- dar
900	860	zayıf
	820	
730	750	zayıf

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Deneysel çalışma, literatürde sınırlı sayıda bulunan, K-struvit çöktürmesi hakkında daha detaylı bilgi elde edebilmek üzere planlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda K-struvit çöktürmesi deneysel olarak araştırılarak, pH ile çözünürlüğü incelenmiştir. Bununla birlikte sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarla farklı giriş potasyum, magnezyum ve fosfat konsantrasyonları gibi değişkenlerin K-struvit çöktürmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca K-struvitin uygulanabilirliğini incelemek amacıyla sentetik olarak hazırlanan insan idrarı örneğinde çöktürme prosesi uygulanarak farklı magnezyum ve fosfor dozlamalarının etkileri incelenmiştir.

Literatürde yer alan bilgiler ışığında, çöktürme prosesi pH 6- 9 aralığında incelenerek pH' ya bağlı olarak çözünürlük incelenmiştir. Taylor ve diğ.(1963), Wilsenach ve diğ. (2007) tarafından belirlenen değerler ve yapılan gözlemler sonucunda maksimum verimin sağlandığı pH 9.4 optimum koşul olarak seçilerek, sentetik idrar çöktürmesi sırasında bu pH değerinde çalışılmıştır.

Bölüm 3 de bahsedildiği üzere literatürde yer alan K-struvit çöktürme koşullarının incelendiği çalışmalarda magnezyum klorür ve potasyum fosfat kullanılmıştır. Bu çalışmada stokiyometrik oranın çöktürülebilirlik üzerine etkisini belirleyebilmek amacıyla incelemeler yapılmıştır. Stokiyometrik dozlamada potasyum ve fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 , magnezyum kaynağı olarak ise $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Stokiyometri üstü dozlamalarda ise yürütülen çöktürme deneylerinde potasyum kaynağı olarak KOH, fosfor kaynağı olarak NaH_2PO_4 ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürde yer alan K-struvit çöktürmesi uygulanabilirliğinin incelendiği çalışmalar ise özellikleri Tablo 3.4 de verilen sera atıksuları ve Tablo 3.3 de verilen sentetik idrar numuneleri üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmada ise K-struvitin uygulanabilirliği incelenirken Tablo 3.3 de ki belirtilen miktarlardan farklı olarak, insan idrarında

amonyağın giderilmiş halini temsil etmek için üre kullanılmamıştır. Hazırlanan numunenin içeriği Tablo 4.4 de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan çözelti içeriği K-struvit çöktürme prosesine stokiyometrinin etkisini inceleyebilmek için, farklı Magnezyum ve fosfat dozajlarında çalışmalar yapılmıştır.

Taylor ve diğ. (1963) ve Wilsenach ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmalarda çöktürme prosesinde 7 gün sonunda dengeye ulaşıldığı belirtilmiştir. Literatürde yer alan bu çalışmalar ve gerçekleştirilen uygulamalar ışığında tüm sistemler pH kontrolü ile 7 gün boyunca karıştırılmıştır.

Hazırlanan çözeltiler üzerinde pH'nın ve stokiyometrinin etkisi dışında sıcaklığın çöktürme prosesi üzerine etkisi de incelenmiştir. Literatürde K-struvit çöktürme prosesi oda sıcaklığında yapılan deneyler sonucu gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada ise sıcaklığın kristal oluşumu üzerinde etkisini belirleyebilmek için oda sıcaklığı dışında, daha yüksek sıcaklığı temsil etmek için uygulanan çöktürme deneyleri 30° C sabit sıcaklıkta ve 90°C de su banyosunda çalışılmıştır.

4.2 Deneysel çalışma düzeni

4.2.1 Materyal ve metot

Deneysel çalışmada sentetik olarak hazırlanmış numuneler kullanılmıştır. Hazırlanan tüm numunelerde kullanılan su Sartorius marka distilasyon cihazından geçirildikten sonra CO₂' sinin sıyırılması amacıyla kaynatılmıştır. Daha sonra söz konusu distile su hava geçirmez kapaklı şişelere aktarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

K-struvit çöktürme prosesi 250 ml lik şilifli cam erlenlerde, CO₂ girişini engellemek için ağzı kapalı olarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen sistemlerde homojen karışımın sağlanması için numuneler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar; stokiyometrik oranlarda ([K]/[Mg]/[P]:1/1/1) yapılan çalışmalarda potasyum ve fosfor kaynağı olarak KH₂PO₄, magnezyum kaynağı olarak ise MgCl₂6H₂O ve stokiyometri üstü dozlamalar da ise potasyum kaynağı olarak KOH, fosfor kaynağı olarak NaH₂PO₄ ve magnezyum kaynağı olarak MgCl₂6H₂O stok çözeltileri kullanılarak hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür.

K-struvit çöktürmesinde pH ayarlamaları standardize edilmiş 10, 1 ve 0.1 N NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümlerinde ise 0.001 duyarlılıklı Orion marka 720 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

Çöktürme prosesinin gerçekleştiği erlenler 7 gün boyunca pH kontrolü ile karışıktan sonra, karışımlar 0.45µ Satorious marka filtreden geçirildikten sonra analiz edilmiştir. Yapılan tüm analizler Standart yöntemlere (1998) uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Fosfor ölçümünde scinco marka spektrometri kullanılmıştır. Potasyum ölçümünde ise Jenway marka alev fotogreometri cihazı kullanılmıştır. Katı faz analizleri X-ışınları Kırınım Cihazı (Rigaku D_{max} 2200) ve taramalı (scanning) Elektron Mikroskobu, SEM, Philips XL30 SFEG ile yapılmıştır.

Çöktürme prosesine sıcaklığın etkisinin belirlendiği denemelerde sıcaklık kontrollü (30° C) yellow line marka karıştırıcı kullanılmıştır. Daha yüksek sıcaklığı temsil etmek için uygulanan çöktürme denemeleri ise 90° C su banyosu kullanılarak yürütülmüştür.

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

4.2.2 Deneyin yürütülüşü

K-struvit çöktürme prosesi için yapılan deneylerde karışımlar, stok çözeltilerden seyreltilerek, istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Deneyler stokiyometrik, stokiyometri üstü potasyum ve stokiyometri üstü fosfor ve magnezyum dozajlarında kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

K-struvitin pH a bağlı olarak çözünürlüğünü incelemek amacıyla geniş pH (6-11) aralığında çalışılmış, istenilen pH değeri başlangıçta ayarlanarak, 7 gün boyunca sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Bu deneysel çalışma kapsamında stokiyometrik olarak tasarlanan sistemler ve konsantrasyonları Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. K-struvit Çöktürmesinin Stokiyometrik Olarak İncelendiği Sistemler

pH	K	P	Mg	Kullanılan Kimyasallar
	(mM)	(mM)	(mM)	
8	10	10	10	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9	10	10	10	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
10	10	10	10	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
8	50	50	50	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9	100	100	100	KOH, NaH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
10	100	100	100	KOH, NaH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9	250	250	250	KOH, NaH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
6	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
7	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
8	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
10	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
11	250	250	250	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9 (24°C)	333	333	333	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9 (30°C)	333	333	333	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O
9 (90°C)	333	333	333	KH ₂ PO ₄ , MgCl ₂ 6H ₂ O

Ayrıca K-struvit çöktürmesine ilave edilen çöktürme vasıtalarının dozajlarının etkisini incelemek amacıyla farklı potasyum, magnezyum ve fosfor dozlarında deneyler yürütülmüştür. Stokiyometrik üstü dozlama ile K-struvit çöktürmesinin incelendiği sistemlerde potasyum kaynağı olarak KOH, fosfor kaynağı olarak NaH₂PO₄, ve magnezyum kaynağı olarak da MgCl₂6H₂O kullanılmıştır. Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 de bu sistemler ile ilgili giriş koşulları verilmiştir. Tablo 4.2 de stokiyometri üstü K dozlaması ile gerçekleştirilen sistemler görülmektedir.

Tablo 4.2. Stokiyometri Üstü potasyum Dozlaması ile K-struvit Çöktürmesi

pH	GİRİŞ (mM)		
	K	P	Mg
9	180	150	150
9	180	125	125
9	250	187	187

Tablo 4.3 de ise stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlaması ile çöktürme deneyi uygulanan sistemler verilmektedir.

Tablo 4.3. Stokiyometri Üstü magnezyum ve Fosfor Dozlaması ile K-struvit Çöktürmesi

pH	GİRİŞ (mM)		
	K	P	Mg
9	180	188	188
9	180	250	250
9	125	250	250
10	125	250	250
10	100	200	200
9	50	100	100
10	50	100	100
10	25	50	50
10	12.5	25	25
10	6.25	12.5	12.5

K-struvit çöktürmesinin insan idrarında uygulanabilirliği Tablo 4.4 de reçetesi verilen ve sentetik olarak hazırlanan idrar örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu reçetede amonyağı giderilmiş hali temsil etmek üzere üre ilavesi yapılmamış ve amonyak konsantrasyonu azaltılmış numuneler kullanılmıştır.

Tablo 3.3 de belirtilen miktarlarda kullanılan tuzlarla hazırlanan sentetik idrar örneğinde K-struvit çöktürme prosesini incelemek için farklı magnezyum ve fosfor dozlamaları yapılmıştır. İncelenen sistemlerin giriş koşulları Tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.4. Hazırlanan Sentetik İdrar Çözeltisi Bileşimi

Tuz	g/L	mM
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.65	4.4
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.65	3.2
NaCl	4.60	78.7
Na ₂ SO ₄	2.30	16.2
Na ₃ sitrat.2H ₂ O	0.65	2.6
Na ₂ -(COO) ₂	0.02	0.15
KH ₂ PO ₄	1.41	10.32
KCl	1.6	21.5
NH ₄ Cl	0.2	3.71
C ₄ H ₇ N ₃ O(keratin)	1.10	9.7

Tablo 4.5. Sentetik Olarak Hazırlanmış İdrar Örneğinde İncelenen Sistemler

pH	K:Mg:P	GİRİŞ (mM)		
		K	P	Mg
9.4	3/1/0.5	31.82	10.32	5.16
9.4	3/1/1	31.82	10.32	10.32
9.4	3/1/1.3	31.82	10.32	13.41
9.4	3/1/1.5	31.82	10.32	15.48
9.4	1/1/1	31.82	31.82	31.82
9.4	0.5/1/1	31.82	63.64	63.64
10	0.5/1/1	31.82	63.64	63.64

4.3 Deneysel Çalışmanın Sonuçları ve Değerlendirme

4.3.1 K-struvit çöktürmesine pH'nın etkisi

K-struvit çöktürmesinde pH'nın proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH 6-11 gibi geniş bir pH aralığında stokiometrik potasyum, fosfat ve magnezyum dozajlarında (250 mM) yürütülen deney sonuçları Tablo 4.6 da verilmiştir. Bu deneylerde potasyum ve fosfat kaynağı olarak KH₂PO₄ ve magnezyum kaynağı olarak MgCl₂6H₂O kullanılmıştır. Tablo 4.6 da verilen deney sonuçları değerlendirildiğinde K-struvit çöktürme uygulamasının yürütüldüğü tüm pH değerlerinde (6-11) magnezyum ve potasyumun yüksek verimlerle ortamdan uzaklaştırıldığı söylenebilmektedir. Buna karşın pH 6 da yürütülen çöktürme

deneyinde potasyum konsantrasyonunun azalmadığı ve pH 7 de %21 verim ile ancak 7772 mg/L' ye indirilebildiği görülmüştür. pH 8 ve üzerindeki denemelerde ise potasyum konsantrasyonları 5000 mg/L ler mertebesinde ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle pH 8 ve üzerindeki değerlerde (pH 8-11) yürütülen K-struvit çöktürmelerinde potasyum gideriminin çöktürme pH sından fazla etkilenmediği söylenebilmektedir. Bu pH değerlerinde özellikle pH 8, pH 9 ve pH 10 da hem maksimum fosfat ve magnezyum giderimleri elde edilmiş hem de en düşük potasyum çıkış konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki çöktürme deneylerinin pH 8-10 aralığında yürütülmesine karar verilmiştir.

Tablo 4.6. K-struvit Çöktürmesine pH' ın Etkisi (Giriş dozajı: 250 mM)

pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
		K	P	Mg	K	P	Mg
6.06	mM	250	250	250	248	16	16
	mg/L	9775	7750	6076	9714	520	390
7.03	mM	250	250	250	198	18	5
	mg/L	9775	7750	6076	7772	553	134
7.99	mM	250	250	250	138	7.5	8
	mg/L	9775	7750	6076	5399	232	200
9.14	mM	250	250	250	132	5	1.5
	mg/L	9775	7750	6076	5366	148	34
10.01	mM	250	250	250	144	6	1.5
	mg/L	9775	7750	6076	5645	189	27
11.00	mM	250	250	250	147	6	0.9
	mg/L	9775	7750	6076	5763	197	24

Literatürde K-struvit katı fazının çözünürlüğünün ve sistemde oluşan katı fazların araştırıldığı çalışmada prosesin 7 günde dengeye ulaştığı rapor edilmiştir (Taylor ve diğ., 1963). Bu çalışmada yürütülen çöktürme deneyleri de bu süre dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte kontrol amacıyla 1 ay süreli 250 mM giriş potasyum, fosfat, magnezyum konsantrasyonunda ve pH 9 da K-struvit çöktürmesi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu deneyden elde edilen sonuçlar 7 gün süreyle yürütülen deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7 de verilmiştir. Tablo 4.7 de görüldüğü üzere çöktürme prosesinin 1 aya uzatılmış sürede gerçekleştirilmesi

giderim verimleri üzerinde belirgin bir değişime neden olmamıştır. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle ve literatürde belirtildiği üzere 7 günlük bir reaksiyon süresinin sistemin dengeye ulaşması için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla bu çalışmada tüm K-struvit çöktürme deneylerinin 7 günde sonlandırılmasına karar verilmiştir.

Tablo 4.7. K-struvit Çöktürmesine Zamanın Etkisi

pH	Zaman	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
			K	P	Mg	K	P	Mg
9.02	7 gün	mM	250	250	250	216	2.1	0.6
		mg/L	9774	7750	6076	8469	65	15
9.01	1 Ay	mM	250	250	250	210	1.7	0.2
		mg/L	9774	7750	6076	8210	53	5

pH 9 ve pH 10 da giriş konsantrasyonu 100 mM potasyum, fosfat ve magnezyum ilaveli sitemlerde yürütülen K-struvit çöktürmesi deney sonuçları Tablo 4.8 de verilmiştir. Bu deneylerde potasyum kaynağı olarak KOH, fosfat kaynağı olarak NaH_2PO_4 ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Tablo 4.8 den de görüldüğü üzere yürütülen bu K-struvit çöktürmesi deneylerinde de magnezyum ve fosfat konsantrasyonu yüksek verimlerle ortamdaki uzaklaştırılırken potasyum ancak % 28 verim ile çöktürülebilmektedir.

Tablo 4.8. K-struvit Çöktürmesine pH' ın Etkisi (Giriş dozajı: 100 mM).

pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
		K	P	Mg	K	P	Mg
9.03	mM	100	100	100	75	1.3	1.3
	mg/L	3910	3100	2431	2937	41	32
10.05	mM	100	100	100	72	0.2	0.6
	mg/L	3910	3100	2431	2812	7	16

Düşük giriş potasyum, fosfat ve magnezyum konsantrasyonlarını temsil etmek üzere 10 mM dozajlarında pH 8-10 aralığında yürütülen K-struvit çöktürmesi deney sonuçları Tablo 4.9 de verilmiştir. 10 mM başlangıç konsantrasyonunda K-struvit çöktürme prosesinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çöktürme

uygulamasının gerçekleştiği tüm pH larda (8-10) magnezyumun ortamdan tamamen uzaklaştığı, buna karşın fosfat ve potasyum giderme verimlerinde belirgin azalmaların meydana geldiği söylenebilmektedir. 100mM ve 250mM başlangıç giriş konsantrasyonlarında yürütülen deneylerde fosfat % 98 verimlerle gideriliyor iken bu uygulamada pH 10 da fosfat giderimi % 72, pH 9 da % 65 e pH 8 de ise % 50 ile sınırlı kalmıştır. Potasyum giderimi ise aynı koşullarda % 20 mertebelerinden % 6 mertebelerine düşmüştür.

Tablo 4.9. K-struvit Çöktürmesine pH' ın Etkisi (Giriş dozaj:10 mM)

pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
		K	P	Mg	K	P	Mg
8.08	mM	10	10	10	9.5	4.9	3.5
	mg/L	391	310	243	373	154	80
9.10	mM	10	10	10	9.3	3.4	3
	mg/L	391	310	243	367	106	72
10.00	mM	10	10	10	9.3	2.8	2
	mg/L	391	310	243	363	88	48

4.3.2 K-struvit çöktürmesine sıcaklığın etkisi

Stokiyometrik dozajlarda farklı giriş konsantrasyonlarında yürütülen K-struvit çöktürmelerinden elde edilen sonuçlar ışığında magnezyum ve fosfatın yüksek konsantrasyonlarda giderilmesine karşın düşük potasyum giderme verimlerinin elde edilmesi K-struvit çöktürme prosesinde bir kristal büyüme problemini gündeme getirmiştir. K-struvit çöktürme prosesinde bu düşük potasyum giderme verimini aşmak için, kristal büyümesi adımını hızlandırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda bir seri K-struvit çöktürme uygulaması gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığı (24°C , 30°C ve 90°C de pH 9 da 333 mM stokiyometrik potasyum, fosfat ve magnezyum başlangıç dozajlarında yürütülen bu deney sonuçları Tablo 4.9 da verilmiştir. Bu çöktürme deneylerinde potasyum ve fosfat kaynağı olarak KH_2PO_4 ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Tablo 4.9 incelendiğinde ulaşılan tüm çıkış konsantrasyonlarının birbirine çok yakın değerler olması nedeniyle sıcaklığın K-struvit çöktürme prosesinde ve özellikle kristal büyümesi adımında önemli rol oynamadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.10. K-struvit Çöktürmesine Sıcaklığın Etkisi

pH	T (°C)	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
			K	P	Mg	K	P	Mg
9.09	24	mM	333	333	333	184	7	1.5
		mg/L	13020	10323	8094	7217	206	38
9.00	30	mM	333	333	333	188	6	0.5
		mg/L	13020	10323	8094	7361	205	11
9.10	90	mM	333	333	333	184	7	0.4
		mg/L	13020	10323	8094	7213	217	9

4.3.3 Yeniden çözme deneyleri

Katı fazın yapısını belirleyebilmek amacıyla gerçekleştirilen yeniden çözme deneylerinde stokiyometrik (250 mM) oranda potasyum, fosfat ve magnezyum ilaveleriyle pH 9 da yürütülen K-struvit çöktürmesinden elde edilen katı faz kullanılmıştır. Söz konusu katı fazın 2 gramı 250 ml distile suda asidik pH koşullarında tamamen çözülmüştür. Çözünmenin tam olarak gerçekleştiği bu numunede potasyum, fosfat, magnezyum ve sodyum ölçümleri yapılmıştır. Bu deneyden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11 da verilmiştir.

Tablo 4.11. Çöktürülen Katı Fazın Yeniden Çözülmesi Deneyi

Birim	ÇIKIŞ			
	K	PO ₄	Mg	Na
mM	6.5	19	19	7
mg/L	254	614	484	167

Ölçülen konsantrasyonlar birbirleriyle karşılaştırıldığında katı fazın bünyesinde potasyuma eşdeğer miktarda sodyumunda bulunduğu saptanmıştır. Katı fazın bünyesinde bulunan fosfat ve magnezyum molar konsantrasyonlarının ise potasyum konsantrasyonuna göre 3 katı olduğu Tablo 4.11 da da görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan potasyum esas alınarak bir oranlama yapıldığında;

$$K/Mg/P/Na = 1 / 2.9 / 2.9/1.01 \quad (4.1)$$

olarak hesaplanmaktadır. Bu oran ise K-struvitin,

$$K/Mg/P = 1 / 1 / 1 \quad (4.2)$$

stokiyometrisinden oldukça farklıdır. Aynı zamanda çöken katı faz bünyesinde önemli miktarda Sodyum da bulunmaktadır. Bu noktadan hareketle K-struvit' e benzer yapıda bir katı fazın çöktüğü görüşü önem kazanmaktadır. Son yıllarda literatürde yayımlanan bir makalede $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ katı fazının oluşumunda söz edilmiştir. Bu çalışmada yürütülen çöktürme ve yeniden çözme deneyinden elde edilen sonuçlar ışığında çöken katı fazdaki anyon ve katyonların stokiyometrisinin $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ katı fazıninkine daha yakın olduğu görüşü kuvvet kazanmaktadır. Ancak magnezyum ve fosfat stokiyometrisinin ikinin üzerinde bir değer alması, $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ katı fazı ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2$ katı fazının çöktüğünü işaret etmektedir. Stokiyometrik oranda yürütülen tüm deneylerde $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ katı fazına yakın stokiyometrinin elde edilmesi de bu görüşü desteklemektedir.

4.3.4 K-struvit çöktürmesine dozajın etkisi

4.3.4.1 K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü potasyum dozlaması

K-struvit çöktürme prosesi incelemelerinde dozlamamanın etkisini inceleyebilmek için stokiyometri üstü potasyum eklenerek çalışmalar yapılmıştır. Stokiyometri üstü potasyum dozlaması ve pH 9 da yürütülen K-struvit çöktürmesi deneyleri sonuçları Tablo 4.12 de verilmiştir. Bu deneylerde potasyum kaynağı olarak KOH, fosfat kaynağı olarak NaH_2PO_4 ve magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. % 20, % 34 ve % 44 oranlarında stokiyometri üstü potasyum dozlamalarıyla yürütülen deney sonuçları değerlendirildiğinde proses veriminde bir iyileşmenin olmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 4.12. Stokiyometri Üstü Potasyum Dozlaması Durumunda K-struvit Çöktürmesi

pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
		K	P	Mg	K	P	Mg
9.02	mM	180	150	150	121	1.65	1.6
	mg/L	7038	4650	3646	4731	50	40
9.02	mM	180	125	125	112	2.4	1.3
	mg/L	7038	3875	3038	4379	74	32
8.99	mM	250	187	187	190	2.2	0.9
	mg/L	9775	5797	4545	7429	68	22

4.3.4.2 K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlaması

Potasyuma göre stokiyometrik üstü magnezyum ve fosfat dozajları ile yürütülen K-struvit çöktürme sonuçları Tablo 4.13 de verilmiştir. Deneyle sırasında potasyum kaynağı olarak KOH, fosfat kaynağı olarak NaH_2PO_4 ve magnezyum kaynağı olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bu deney sonuçlarının genel bir değerlendirmesi yapıldığında öncelikle çöktürme prosesi ile ortamdan uzaklaşan potasyum yüzdelerinde önemli ölçüde bir iyileşme olduğu söylenebilmektedir. % 40 stokiyometrik üstü fosfat ve magnezyuma karşılık gelen Sistem 2' de potasyum % 50 verim ile çöktürülürken Sistem 3 ile Sistem 6 arasında %70 lerin üzerinde potasyum çöktürme verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar ise 4.3.3.1 de ki değerlendirmeyi desteklemektedir. pH 10 da yürütülen Sistem 4 ve Sistem 6 ise, potasyum için en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle stokiyometrinin % 100 fazlası fosfat ve magnezyum dozajlarında ve farklı giriş potasyum konsantrasyonlarında pH 10 da bir seri çöktürme deneyi gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 4.14 de verilmiştir.

Tablo 4.13. K-struvit Çöktürmesinde Stokiyometri Üstü Magnezyum ve Fosfat Dozlaması

Sistem	K:P:Mg	pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
				K	P	Mg	K	P	Mg
1	1/1.04/1.04	9.09	mM	180	187.5	187.5	135	1.9	1.4
			mg/L	7038	5813	4557	5278	59	34
2	1/1.39/1.39	9.07	mM	180	250	250	90	0.4	4
			mg/L	7038	7750	6076	3519	12	97
3	1 / 2 / 2	9.07	mM	125	250	250	41	0.9	3
			mg/L	4887	7750	6076	1603	28	73
4	1 / 2 / 2	10.03	mM	125	250	250	38	3	0.6
			mg/L	4887	7750	6076	1486	93	15
5	1 / 2 / 2	9.00	mM	50	100	100	17	1.9	2
			mg/L	1955	3100	2431	686	59	51
6	1 / 2 / 2	10.02	mM	50	100	100	11	0.2	1.4
			mg/L	1955	3100	2431	441	6	34

Tablo 4.14 den de görüldüğü üzere 12.5 mM'ın üzerindeki potasyum giriş konsantrasyonlarında % 70' in üzerinde potasyum çöktürme birimleri elde edilmiştir. 12.5 ve 6.25 mM potasyum konsantrasyonlarında ise çöktürme verimlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan pH 10 un çöktürme için optimum pH olduğu ve % 100 stokiyometrik fazlası fosfat ve magnezyum dozlamalarıyla hem potasyumun hem de magnezyum ve fosfatın etkin bir şekilde ortamdan çöktürme uygulamasıyla uzaklaştırılabildiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.14. K-struvit Çöktürmesinde Stokiyometri Üstü Magnezyum ve Fosfat Dozlaması

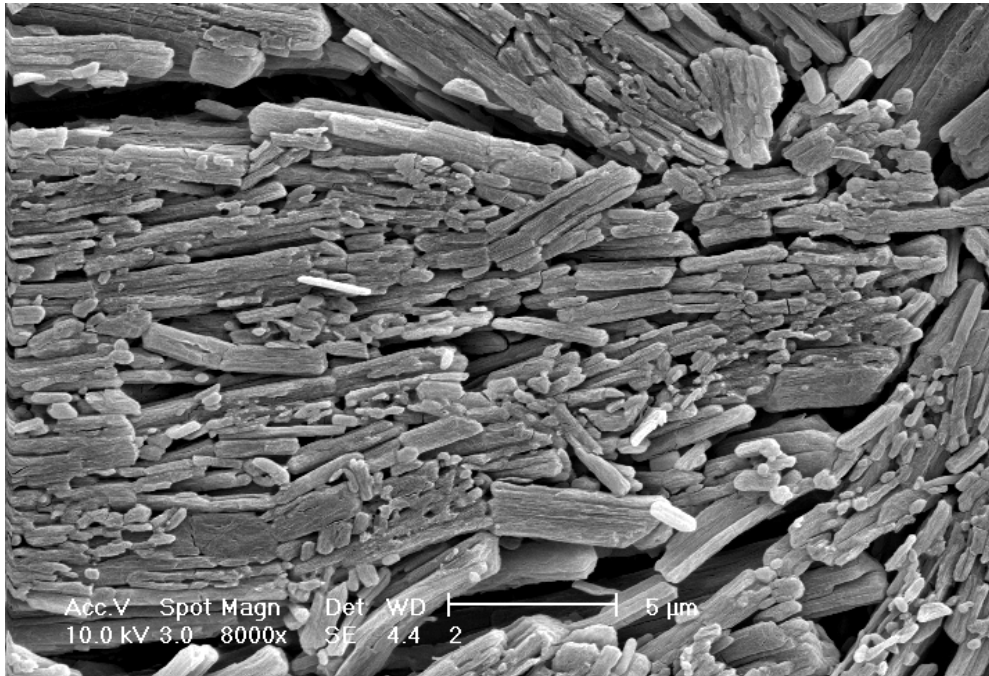
pH	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
		K	P	Mg	K	P	Mg
10.03	mM	125	250	250	38	3	0.6
	mg/L	4887	7750	6076	1486	93	15
10.02	mM	100	200	200	15	0.2	1.5
	mg/L	3901	6200	4861	578	8	36
10.02	mM	50	100	100	11	0.2	1.4
	mg/L	1955	3100	2430	441	7	34
10.11	mM	25	50	50	7	0.8	1.3
	mg/L	977	1550	1215	276	24	32
10.08	mM	12.5	25	25	6	1	1.2
	mg/L	489	775	608	254	31	29
10.12	mM	6.25	12.5	12.5	5	1.9	1.2
	mg/L	244	387	303	176	57	30

4.3.3.2 Katı faz analizleri

Deneysel çalışmalara ek olarak katı faz analizleri yapılarak oluşan kristallerin yapısı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan XRD sonuçları incelendiğinde, yürütülen deneyler sonucu elde edilen katı fazlarda K-struvit' in varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca K-struvit katısı ile birlikte başta $Mg_3(PO_4)_2$ olmak üzere farklı katı fazlarında proses sonucunda çöktürüldüğü görülmüştür. Ek-A ve Ek-B de 250 mM stokiyometrik dozda potasyum, magnezyum ve fosfor dozlaması ile sırasıyla pH 9 ve pH 10' da gerçekleştirilen ve Ek-C ise 100 mM stokiyometrik potasyum, magnezyum ve fosfor dozlamalarıyla pH 10 da yürütülen çöktürme

prosesi sonucu elde edilen katı fazların X ışınları kırınımı (XRD) sonuçları verilmektedir. Ek-A ve Ek-B pH 9 ve pH 10 da K-struvit' in tek başına çöktüğü görülmektedir. Taylor ve diğerleri (1963) tarafından pH 10.5-10.9 aralığında yapılan çalışmalarda K-struvitin $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ve/veya $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ile birlikte çöktüğü tespit edilmiştir. Ancak bu çalışma kapsamında 250 mM potasyum, fosfor ve magnezyum dozlamalarıyla gerçekleştirilmiş çöktürme sonrasında elde edilen katı fazların XRD sonuçları $Mg_3(PO_4)_2$ 'ün ortamda bulunmadığını göstermektedir. Diğer taraftan Ek-C de verilen XRD sonuçlarında K-struvit ile birlikte $Mg_3(PO_4)_2$ katısında çöktüğü görülmektedir. Bu sonuç ise Taylor ve diğerleri tarafından yapılmış çalışma ile uyumludur.

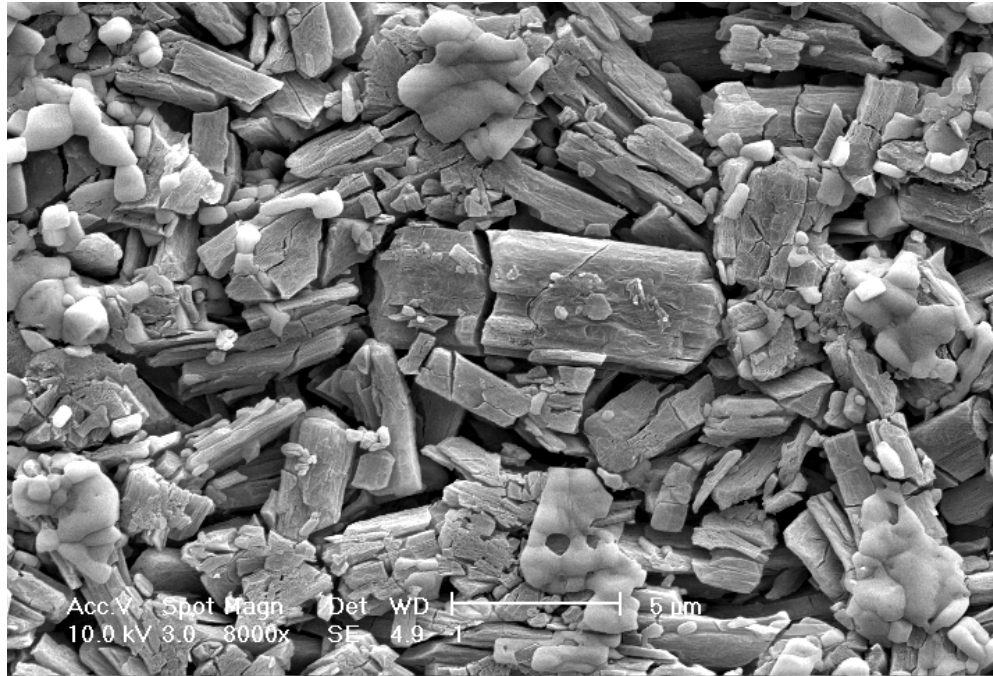
ph 10 da, stokiyometri üstü (125/250/250:K/Mg/P) magnezyum ve fosfor kullanımı ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen katının XRD sonuçları Ek-D de verilmiştir. Ek-D de verildiği üzere çöktürme prosesi sonucunda elde edilen katı incelendiğinde katı fazın yapısında $Mg_3(PO_4)_2$ katısına rastlanmamıştır. Ancak oluşan katı içerisinde sodyumunda bulunduğu tespit edilmiştir. Katı faz içerisinde sodyumunda bulunması Yang ve diğerleri (2004) tarafından yapılan çalışmada tanımlanan $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ yapısının varolabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.1 250/250/250 mM (K/Mg/P) pH 9 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katının SEM görüntüleri

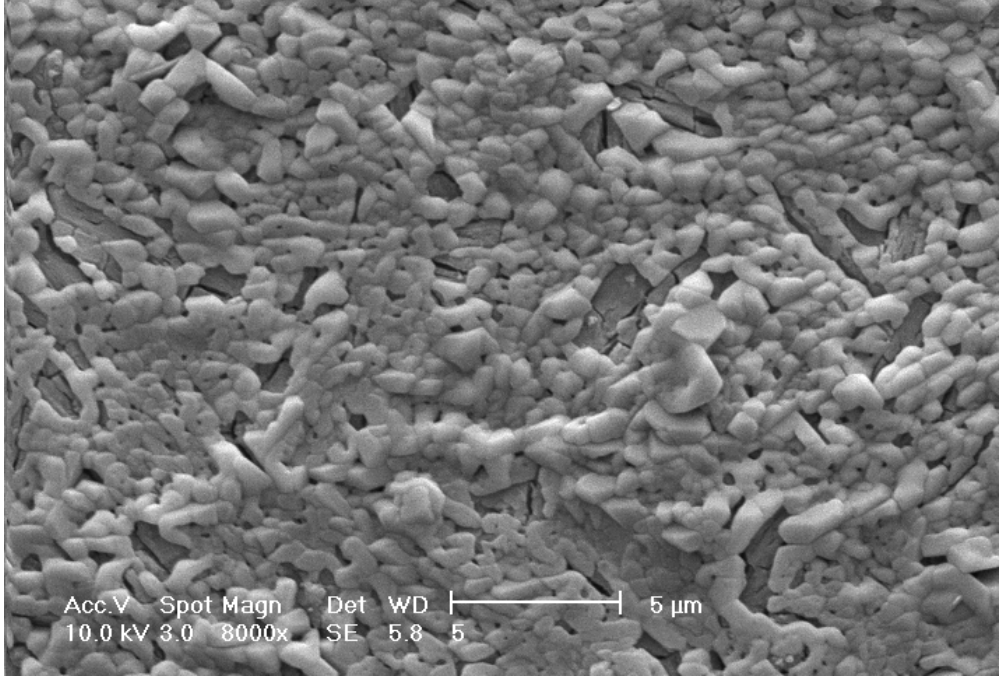
Elde edilen katı fazların kristal morfolojisi hakkında bilgi edinmek üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 de pH 9 da 250mM stokiyometrik potasyum, magnezyum ve fosfor dozlamaları sonucunda elde edilen katının SEM sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde K-struvitin struvit'e ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) benzeyen ince uzun kristal yapıda olduğu görülmüştür.

100 mM stokiyometrik dozda, pH 10 da gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katının SEM sonuçları ise Şekil 4.2 de verilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deney sonucu incelenmesi ile K-struvit ve $MgPO_4$ katılarının birlikte çöktüğü görülmüştür. SEM görüntülerinde ise ince uzun K-struvit katısının yanında yuvarlak yapıları da yer almaktadır.



Şekil 4.2 100/100/100 mM (K/Mg/P) pH 10 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katının SEM görüntüleri

Ayrıca pH 10, 125/250/250 potasyum, magnezyum ve fosfor dozlaması sonucu gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katının SEM sonuçları Şekil 4.3 de verilmiştir. Şekil 4.3, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 ile karşılaştırıldığında elde edilen kristal morfolojisinin diğerlerinden farklı olduğu görülmektedir. Diğerlerine göre Şekil 4.3 de belirtilen katının daha fazla sayıda ve birbirinden farklı kristal şekillerinde bir karışıma sahip olduğu gösterdiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.3 125/250/250 mM (K/Mg/P) pH 10 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katının SEM görüntüleri

4.3.5 K-struvit çöktürmesinin uygulanabilirliği

K-struvit çöktürmesi ile insan idrarından fosfat, potasyum ve magnezyum geri kazanımına yönelik yürütülmüş olan bir çalışmada optimum çöktürme pH sı 9.4 olarak rapor edilmiştir (Wilsenach ve diğ., 2007). Farklı stokiometrik oranlarda yürütülen literatürde yer alan bu çalışmada potasyum ölçümleri yapılmamış sadece magnezyum ve fosfat analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere dayanarak da ortamda çöken katı fazın K-struvit katı fazı olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde yer alan bu çalışmanın kontrolü amacıyla aynı deneysel koşullarda yürütülen K-struvit çöktürmesi sonuçları Tablo 4.15 de verilmiştir. Bu deneylerde Wilsenach ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada yer alan idrar kompozisyonunda esas olarak hazırlanan sentetik idrar numunesi (SİN) kullanılmıştır.

Tablo 4.15 den de görüldüğü üzere pH 9.4 de çalışılan tüm dozajlarda fosfat yüksek verimlerde çöktürülürken potasyumun aynı stokiometrik oranda giderilmediği söylenebilmektedir. Ancak literatürde yer alan bu çalışmada daha öncede belirtildiği gibi potasyumun ölçülmemiş olması çöken katı fazın yapısı hakkında bir bilgi vermemektedir.

Tablo 4.15. Sentetik İdrar Örneğinde Elde Edilen K-struvit Sonuçları

pH	K:P:Mg	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ	
			K	P	Mg	K	P
9.40	3/1/0.5	mM	31.82	10.32	5.16	23	3,44
		mg/L	1244	319	125	920	106
9.42	3/1/1	mM	31.82	10.32	10.32	24	0,99
		mg/L	1244	319	251	954	29
9.39	3/1/1.3	mM	31.82	10.32	13.41	24	0,36
		mg/L	1244	319	326	953	11
9.44	3/1/1.5	mM	31.82	10.32	15.48	25	0,14
		mg/L	1244	319	376	988	4

Bu tez kapsamında yürütülen deneylerde çöktürülen katı fazın K-struvit' e benzer yapıda buna karşın bünyesinde sodyumu ve potasyumu birlikte bulunduran çözünürlüğü az olan bir tuz olduğu görüşü önem kazanmıştır. Bu nedenle aynı deney koşullarında fakat stokiyometri değiştirilerek bir seri K-struvit çöktürmesi deneyi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.16 da verilmiştir. pH 10 da stokiyometrinin %100 fazlası fosfor ve magnezyum dozlamalarıyla yürütülen deneyde %87 potasyum ve %93 fosfat giderme verimleri elde edilmiştir. Aynı dozajlarda pH 9.4 de yürütülen deneylerde ise potasyum giderme veriminde %13 lük fosfat giderme veriminde ise %9 luk bir azalma meydana gelmiştir. pH 9.4 de fosfat %100 verim ile tamamen giderilirken potasyum ancak % 21 verim ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle pH 10 ve K/Mg/P = 0.5/1/1 stokiyometri oranları SİN örneği için optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.16. Farklı Stokiyometrilere Gerçekleştirilen K-struvit Çöktürmesi

pH	K:P:Mg	Birim	GİRİŞ			ÇIKIŞ	
			K	P	Mg	K	P
9.48	1/1/1	mM	31.82	31.82	31.82	25	0,01
		mg/L	1244	986	773	989	1
9.44	0.5/1/1	mM	31.82	63.64	63.64	11	9,67
		mg/L	1244	1972	1547	441	300
10.04	0.5/1/1	mM	31.82	63.64	63.64	4	4,78
		mg/L	1244	1972	1547	167	147

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Atıksuların ve atık ayırımının yapıldığı akımların bünyelerinde bulunan potasyum ve fosfat K-struvit çöktürmesi ile hem etkin bir şekilde arıtılabilmekte hem de bu uygulama sonrası tarımsal faaliyetlerde gübre olarak kullanım potansiyeli yüksek güç çözünen bir katı faz oluşturulabilmektedir. Ancak literatürde K-struvit katı fazının yapısı, pH a bağlı çözünürlüğü ve özellikle çöktürme prosesi için uygun işletme koşulları hakkında yeterli bilgi birikimi bulunmamakta ve bu eksikliklerin giderilmesi amacıyla araştırma yapma ihtiyacı gündeme gelmektedir. Söz konusu ihtiyaç doğrultusunda bu çalışmada K-struvit katı fazının pH ya bağlı çözünürlüğü incelenmiş ve başlangıç madde konsantrasyonlarına bağlı olarak çöktürme vasıtası kimyasalların farklı stokiyometrilere doajları deneyerek K-struvit çöktürme verimini artırmak yönünde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmadan elde edilen bu veriler ışığında hem K-struvit çöktürmesi için uygun reaksiyon koşulları tanımlanmış hem de çöken katı fazın kimyasal içeriği belirlenmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda K-struvit çöktürmesinin akım ayırım yapıldığı durumu temsil etmek üzere insan idrarına uygulanabilirliği araştırılmıştır.

K-struvit çöktürmesinde pH nın proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH 6-11 gibi geniş bir pH aralığında stokiyometrik potasyum, fosfat ve magnezyum doajlarında incelemeler de belirtilen pH aralığında magnezyum ve fosforun yüksek verimlerle ortamdan uzaklaştırıldığı buna karşın potasyum için aynı seviyelerde verimleri elde edilemeyeceği belirlenmiştir. Potasyumun incelenen şartlarda ancak pH 7 den sonra çöktüğü saptanmıştır. pH 8-11 aralığında hemen hemen aynı verimler elde edildiği için incelenen koşullardaki K-struvit çöktürmesinde potasyum gideriminin pH 8-11 aralığında çöktürme pH sından fazla etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

Düşük giriş potasyum, fosfat ve magnezyum konsantrasyonlarını temsil etmek üzere yürütülen 100 mM ve 10 mM stokiyometrik doajlarda K-struvit çöktürmesi deney sonuçlarında ise magnezyum ve fosfatın yüksek verimler ile giderildiği, ancak bu uygulamalarda potasyum giderme veriminin % 40' lardan % 6 lara düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle potasyum giderim veriminin, stokiyometrik

potasyum, magnezyum ve fosfat dozlamalarında azalan konsantrasyon ile birlikte azaldığı görüşüne varılmıştır.

Farklı giriş konsantrasyonlarında stokiyometrik dozajlarda yürütülen K-struvit çöktürmelerinden elde edilen sonuçlar ışığında magnezyum ve fosfatın yüksek konsantrasyonlarda giderilmesine karşın düşük potasyum giderme verimlerinin elde edilmesi K-struvit çöktürme prosesinde bir kristal büyüme problemini gündeme getirmiştir. Bu noktadan hareketle kristal büyümesi adımını hızlandırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda bir seri K-struvit çöktürme uygulaması gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın K-struvit çöktürme prosesinde özellikle kristal büyümesi adımında önemli rol oynamadığı sonucuna varılmıştır.

Çöken katı fazın yapısını belirlemek amacıyla asidik koşullarda gerçekleştirilen çözüldürme deneyinde katı fazın bünyesinde potasyum, magnezyum, fosfat ile birlikte sodyum da bulundurduğu ve stokiyometrik oranın $K/Mg/P/Na=1/2.9/2.9/1.01$ olduğu tespit edilmiştir. Bu verilerden hareketle incelenen koşullarda K-struvit yerine $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ ve $Mg_3(PO_4)_2$ katı fazlarının birlikte çökmüş olacağı görüşü önem kazanmıştır. Ayrıca yapılan katı faz analizlerinde K-struvitin varlığı tespit edilmiş fakat bazılarında $Mg_3(PO_4)_2$ katısına rastlanmamıştır. Bununla birlikte çöktürülen katılarda sodyumunda bulunduğu görülmüştür. Katı içerisinde sodyumun bulunması $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$ yapısının katıda varolabileceğini işaret etmektedir.

K-struvit çöktürmesinde stokiyometri üstü potasyum dozlamasının proses veriminde bir iyileşmeye neden olmadığı tespit edilmiştir.

Stokiyometri üstü magnezyum ve fosfat dozlamaları ile gerçekleştirilen K-struvit çöktürmelerinde potasyum giderim verimin önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. pH 8-10 aralığında stokiyometrinin % 100 fazlası magnezyum ve fosfatın dozlandığı K-struvit çöktürmesi denemelerinde maksimum potasyum giderim verimi (% 70) pH 10 da yürütülen uygulamada elde edilmiştir. Elde edilen bu verilerden pH 10 un çöktürme için optimum pH olduğu ve % 100 stokiyometrik fazlası fosfat ve magnezyum dozlamalarıyla hem potasyumun hem de magnezyum ve fosfatın etkin bir şekilde ortamdan uzaklaştırılabildiği sonucuna varılmıştır.

K-struvit çöktürmesi ile insan idrarından fosfat, potasyum ve magnezyum geri kazanımını araştırmaya yönelik yapılan çalışmalar önceden yapılmış bir çalışmaya

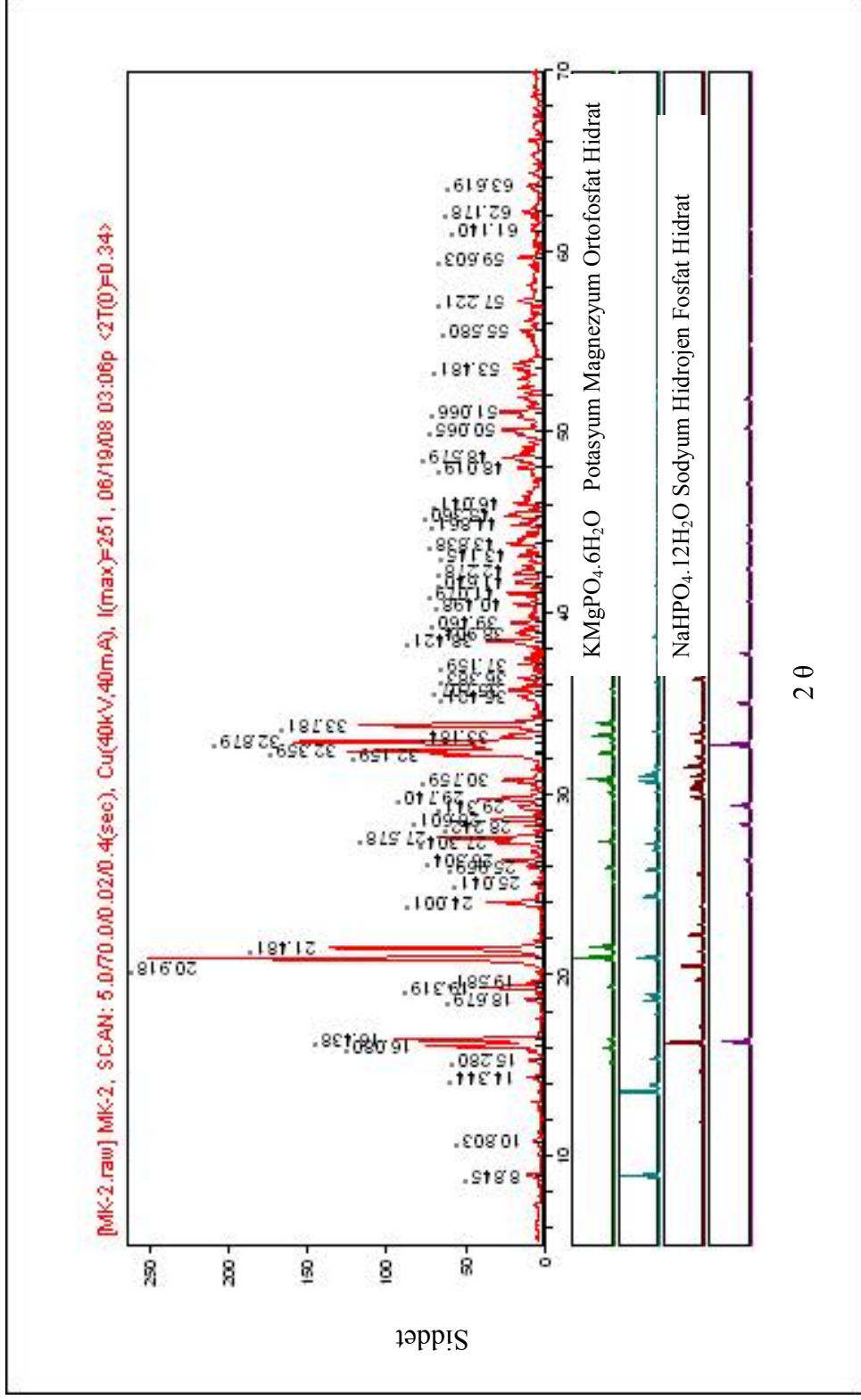
paralel olarak gerçekleştirilmiştir. pH 9.4 ve pH 10 da ve farklı magnezyum, fosfat dozlarında yurütölen deneyler sonucunda literatürde yer alan çalışmada belirtildiğinin aksine, potasyumun çökmediği tespit edilmiştir. Ancak bu çalışma kapsamında stokiyometrinin %100 fazlası fosfor ve magnezyum dozlamalarıyla % 87 potasyum ve % 93 fosfat giderimi sağlanmıştır.

Bu alışma hem K-struvit çöktürmesinin uygulamasıyla ilgili bilgi eksikliklerini ortadan kaldırmak hem de K-struvit çöktürmesinin insan idrarına uygulanabilirliğini araştırmak üzere planlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın potasyum konsantrasyonu oldukça yüksek büyük baş hayvan idrarı üzerinde gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

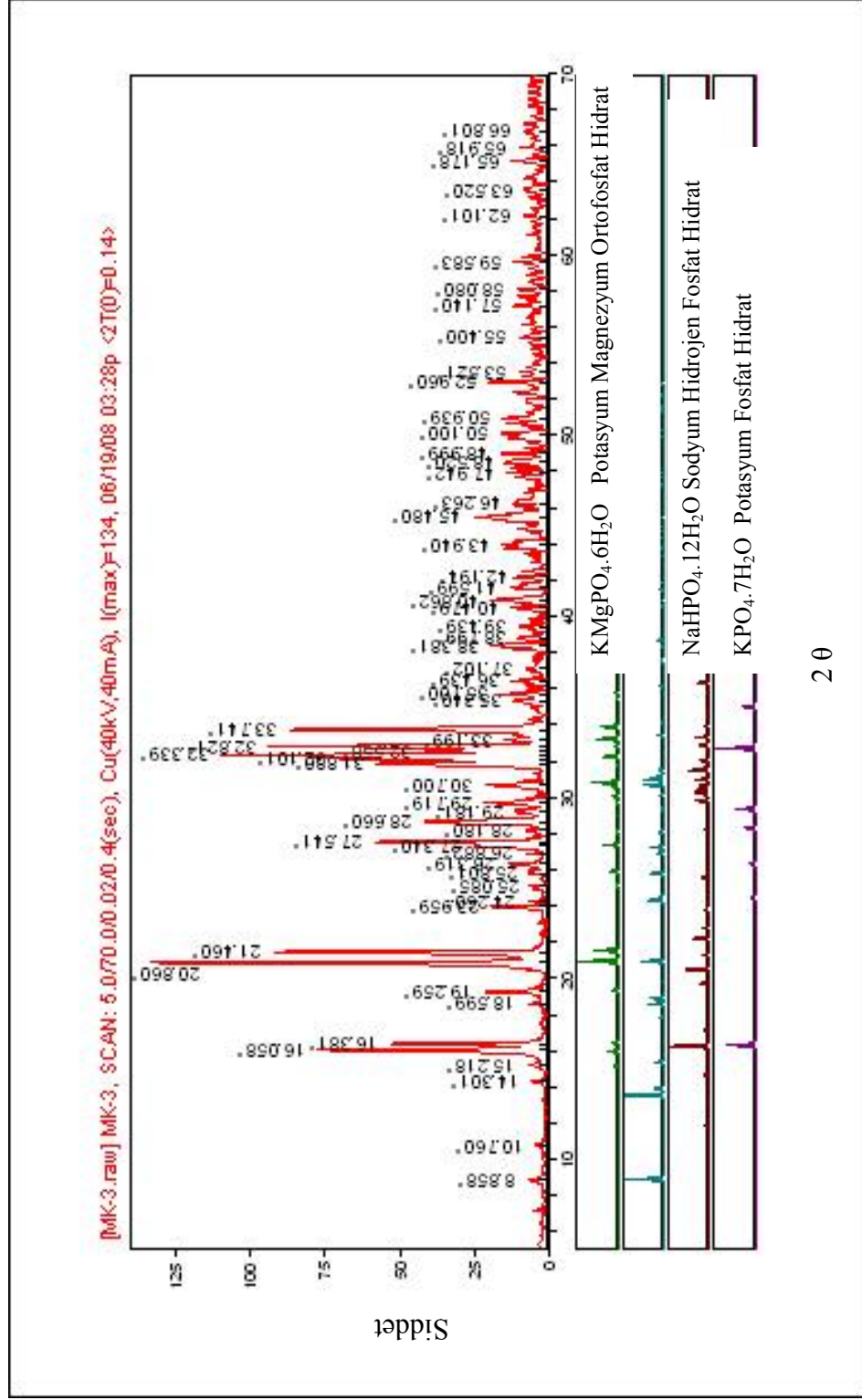
KAYNAKLAR

- APHA**, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, USA.
- Atalay, Zeynep.**, 2006. Yabancı İyonların Struvit Çöktürmesi kinetiği Üzerine Etkilerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Banks, E., Chiannelli., Korenstein, R.**, 1975. Crystal Chemistry of Struvite Analogs of the Type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$), *Inorganic Chemistry.*, **14**, 1634- 1639.
- Kabdaşlı, I., Nkansah, D. and Parsons, S. A.**, 2004. Struvite nucleation: the key stage in understanding scaling and recovery, *Process Environ. Tech.*
- Kolçak, S.**, 1999. Atıksulardan kimyasal çöktürme ile azot giderimi ve deri endüstrisinde bir uygulama *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mathew.M., Schroeder.L.W.**, 1978. Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, *Acta Cryst. B* **35**, 11-13.
- Mersmann, A.**, 2001. *Crystallization Technology Handbook* Second Edition, Marcel Dekker, New York.
- Mullin, J.W.**, 2001. *Crystallization*, Butterworth-Heinemann Press, Oxford.
- Myerson, A.S.** 2002. *Handbook of industrial Crystallization*, Oxford.
- Myerson, A.S.** 1999. *Handbook of industrial Crystallization*, Cambridge.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder E.D.**, 1999. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J. Environmental Engineering.*, **125**, 737- 730.
- Ohtaki, H.**, 1998. *Crystallization Processes*, John Wiley and Sons, New York.
- Smith, D.**, 2001. Investigating the growth of struvite crystals, *M.Sc. Thesis* , James Cook University School of Engineering, UK.
- Snoeyink, V.L. and Jenkins, D.**, 1980. *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.

- Söhnel, O. and Mullin, W.J.**, 1987. Interpretation of crystallization Induction periods, *J. Colloid and Interface Science*, **123**, 43-50
- Tavare, N.,S.**, 1995. *Industrial Crystallization*, New York.
- Tatlı, M. B**, 2006., Sıvı İnsan Atıklarında Struvit Çöktürmesi İle Azot Geri Kazanımının Uygulama esasları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tünay,O.**, 1996. Çevre mühendisliğinde kimyasal prosesler, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul
- Taylor, W.A. , Frazier, W.A. , Gurney, E.L.** 1963. , Solubility Products of Magnesium Potassium Phosphates. , *Journal of solid stateChemistry.*, **177**, 2991-2997
- Yang, H., Sun, H.**, 2004. Crystal structure of a new phosphate compound, $Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$.
- J.A.Wilswnach, C.A.H.Schuurbiers, M.C.M. Van Loosdrecht**, 2006. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Wat. Res.*, **41**, 458-466.
- Wei-gang Yi , Kwang Victor Lo**, 2003. Phosphate recovery from greenhouse wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, **B38**, 501-509.

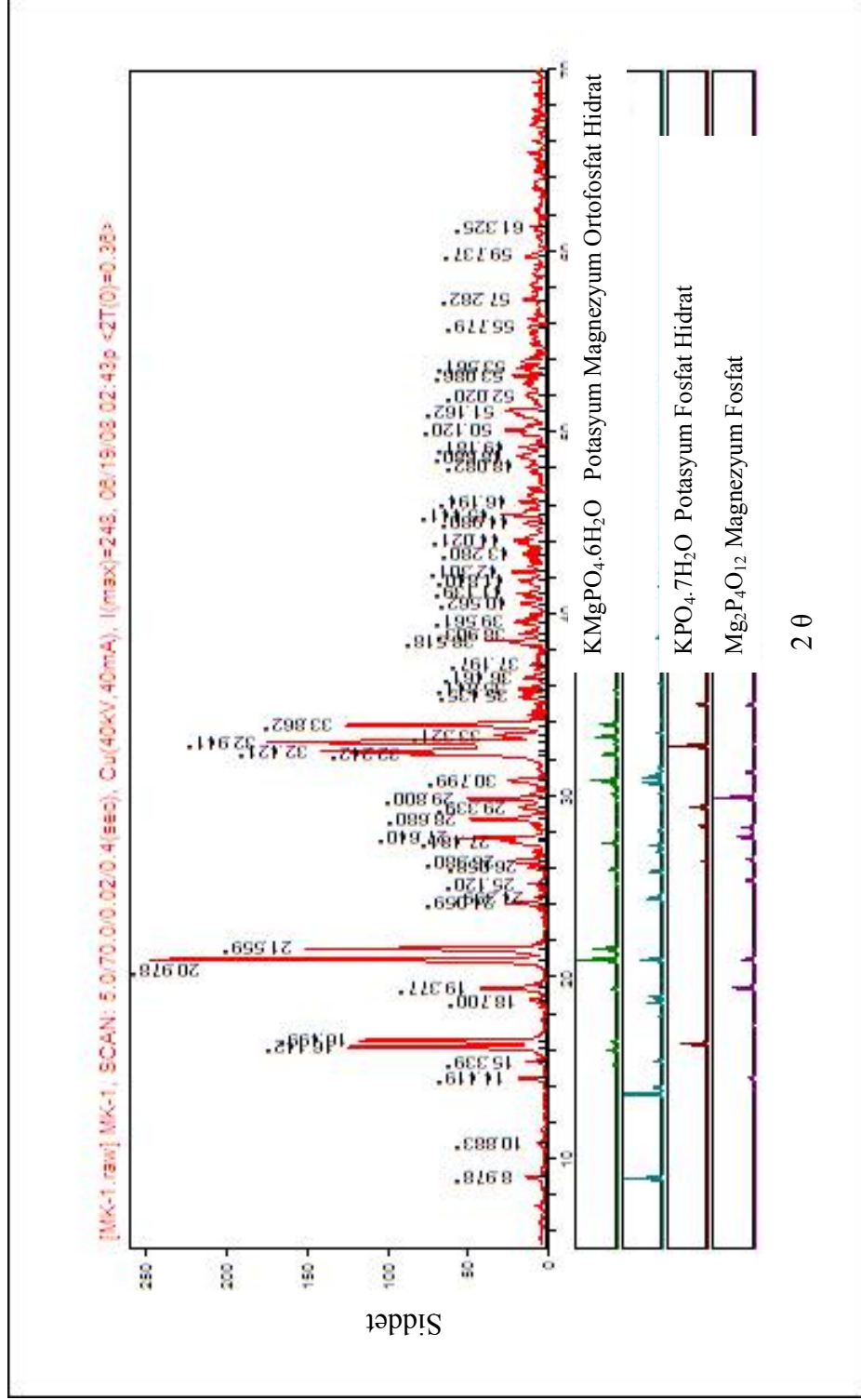


Ek-A 250/250/250 mM (K/Mg/P) pH 9 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katı Faz XRD Sonuçları

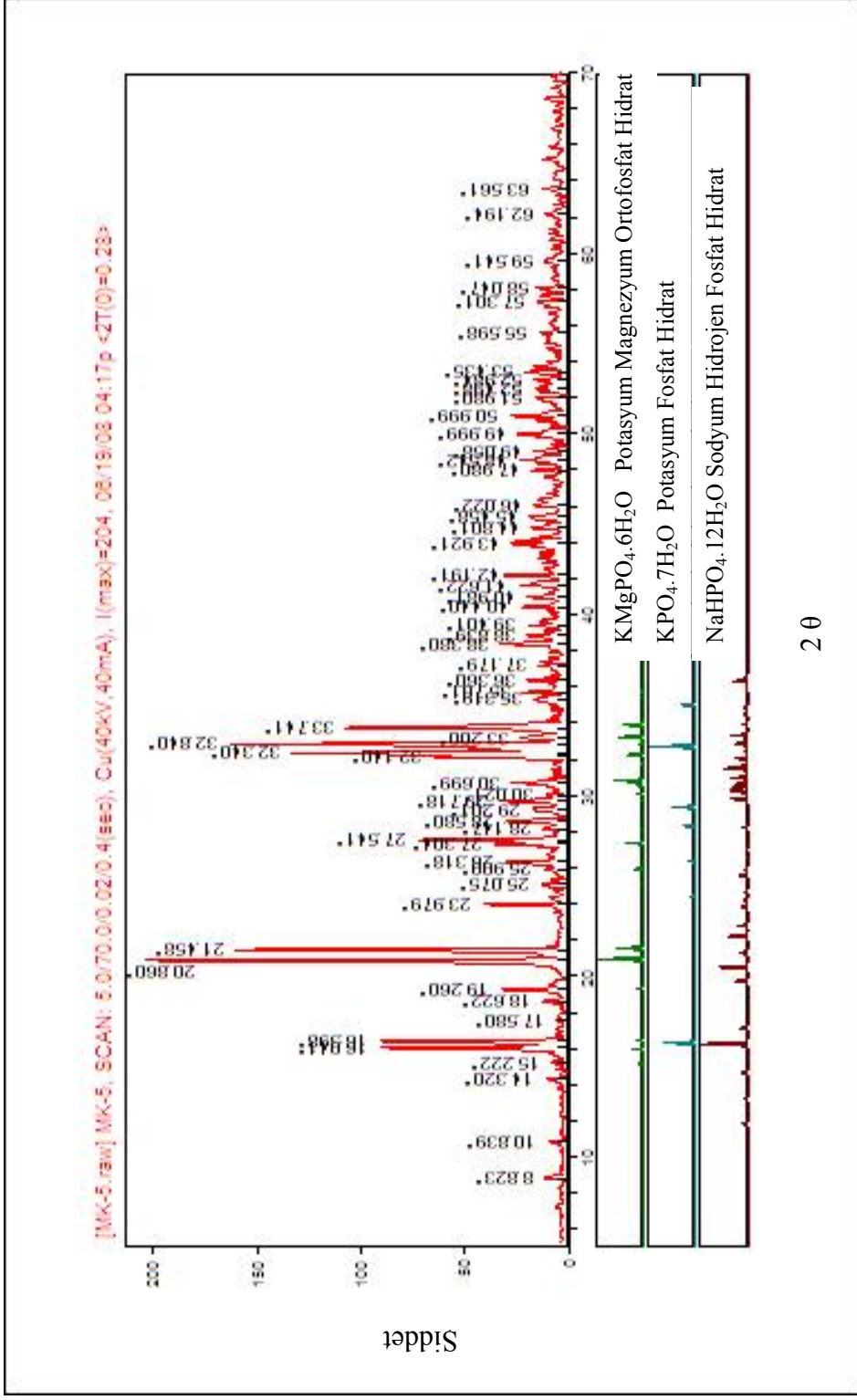


2 θ

Ek-B 250/250/250 mM (K/Mg/P) pH 10 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katı Faz XRD Sonuçları



Ek-C 100/100/100 mM (K/Mg/P) pH 10 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katı Faz XRD Sonuçları



Ek-D 125/250/250 mM (K/Mg/P) pH 10 Çöktürmesi Sonucu Elde Edilen Katı Faz XRD Sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Sezen Kuşcuoğlu 1983 yılında İzmir’ de doğdu. Lise öğrenimini Yeşilköy 50. Yıl Lisesinde tamamladı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdikten sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.